



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**INGENIERÍA- INGENIERÍA QUÍMICA**

**ACTIVIDAD SUPERFICIAL DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN  
LA INTERFASE AGUA-HIDROCARBURO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

Mario Alberto Martínez Vitela

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Jesús Gracia Fadrique, Facultad de Química, UNAM

COMITÉ TUTOR

Dr. Luis Olguín Contreras, Facultad de Química, UNAM

Dr. Milton Medeiros, Facultad de Química, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, julio de 2020



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.

# Índice general

<b>1. Termodinámica de interfases</b>	<b>8</b>
1.1. Energía de superficie . . . . .	9
1.2. Ecuación de Gibbs-Duhem . . . . .	11
1.3. Ecuación de adsorción de Gibbs . . . . .	11
1.4. Ecuación de estado superficial de Langmuir . . . . .	13
1.5. Ecuación de estado superficial de Langmuir-Gibbs . . . . .	17
1.5.1. Potencial químico de bulto ideal. Disolución perfecta . . . . .	18
1.5.2. Potencial químico de bulto no ideal . . . . .	22
1.5.3. Sistemas diluidos. Tensoactivos . . . . .	26
1.6. Ecuación de estado superficial de Langmuir-Gibbs. Sistemas ternarios . . . . .	33
<b>2. Cinética de adsorción</b>	<b>36</b>
2.1. Tensión superficial dinámica . . . . .	36
2.2. Modelo difusional de Ward-Tordai . . . . .	36
2.3. Adsorción de tensoactivos iónicos . . . . .	38
2.4. Adsorción entre fases líquidas . . . . .	39
2.5. Reología interfacial . . . . .	40
<b>3. Equilibrio líquido-líquido</b>	<b>43</b>
3.1. Sistemas con solubilidad limitada . . . . .	43
3.2. Coeficientes de actividad . . . . .	50
3.3. Microemulsiones . . . . .	52

<b>4. El estado crítico</b>	<b>60</b>
4.1. Equilibrio líquido-vapor, un componente . . . . .	61
4.2. Equilibrio líquido-líquido, dos componentes . . . . .	63
4.3. Equilibrio líquido-líquido, tres componentes . . . . .	65
4.4. Exponentes críticos . . . . .	66
4.5. Correlaciones empíricas.	
Equilibrio líquido-líquido . . . . .	67
4.6. Correlaciones empíricas. Tensión superficial . . . . .	67
4.7. Correlación de propiedades críticas . . . . .	70
<b>5. Líquidos iónicos</b>	<b>76</b>
5.1. Propiedades fisicoquímicas de líquidos iónicos . . . . .	80
5.2. Líquidos iónicos con actividad superficial . . . . .	81
5.3. Líquidos iónicos con actividad superficial	
en la interfase agua-hidrocarburo . . . . .	85
5.4. Líquidos iónicos en microemulsiones . . . . .	86
5.5. Ecuación de Langmuir-Gibbs en líquidos iónicos . . . . .	87
<b>6. Metodología</b>	<b>91</b>
6.1. Materiales . . . . .	91
6.2. Técnicas . . . . .	92
6.2.1. Densidad . . . . .	92
6.2.2. Tensión superficial dinámica . . . . .	92
6.2.3. Tensión interfacial dinámica . . . . .	97
6.2.4. Reología interfacial . . . . .	97
<b>7. Resultados</b>	<b>99</b>
7.1. Densidad de [DMIM][Cl]. Disoluciones binarias y ternarias . . . . .	100
7.2. Tensión superficial dinámica de [DMIM][Cl]-Agua . . . . .	101
7.3. Mecanismo de adsorción . . . . .	103
7.3.1. Modelo difusional de Ward Tordai . . . . .	103
7.3.2. Modelo dinámico de Langmuir-Frumkin . . . . .	111
7.4. Tensión interfacial dinámica de Hexano-[DMIM][Cl]-Agua . . . . .	119
7.5. Reología interfacial Hexano-[DMIM][Cl]-Agua . . . . .	122

<b>8. Conclusiones</b>	<b>125</b>
<b>9. Apéndices</b>	<b>128</b>
9.1. Apéndice A. Análisis vectorial de un diagrama ternario . . . . .	128
9.2. Apéndice B. Descripción de un sistema ternario a partir de los correspon- dientes sistemas binarios . . . . .	132
9.3. Apéndice C. Curva maestra de un diagrama ternario . . . . .	138
9.4. Apéndice D. Critical constants correlation from van der Waals equation .	140
9.5. Apéndice E. The Langmuir-Gibbs surface equation of state . . . . .	160
9.6. Apéndice F. Lista de símbolos . . . . .	180

# Agradecimientos

A la Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA-UNAM)  
con el proyecto PAPIIT-IN 113918.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) Reg. 245913.

# Introducción

El estudio de la cinética de adsorción y de las propiedades interfaciales es fundamental para el entendimiento, diseño, simulación y operación de procesos de extracción, mojado, detergencia y adsorción. El valor de la tensión interfacial se emplea para mejorar la movilidad de un fluido, propiciar el mojado sobre una superficie, disminuir o uniformar el tamaño de las gotas de una emulsión o para garantizar la solubilidad de líquidos inmiscibles.

La investigación acerca de los equilibrios de fases y las propiedades interfaciales se han desarrollado independientemente y son escasas las publicaciones donde se reportan ambos temas. [72, 73, 136] Es la razón por la cual este trabajo tiene como propósito establecer las relaciones mutuas entre el equilibrio de fases y las propiedades interfaciales en sistemas líquidos con solubilidad limitada, a través del conocimiento de tensiones interfaciales y superficiales, con énfasis en los valores de tensión ultrabajos.

Los líquidos iónicos han sido objeto de estudio durante las últimas tres décadas y se ha encontrado que la mayoría tiene baja volatilidad, alta polaridad, estabilidad térmica y química. Las aplicaciones de los líquidos iónicos han aumentado en los campos de catálisis, procesos electroquímicos, reacciones orgánicas y en biomedicina, incluso un grupo de ellos está clasificado como una nueva clase de tensoactivos iónicos. Uno de los aspectos en los que se centra este trabajo es el desempeño de los líquidos iónicos como solubilizantes y tensoactivos, evaluado mediante la medición de las tensiones interfaciales asociadas en sistemas ternarios y cuaternarios.

## **Objetivo**

Determinar la actividad interfacial dinámica y de equilibrio del líquido iónico cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio en medio acuoso, para conocer los mecanismos de transporte bulto-superficie y la estructura de la interfase con énfasis en las condiciones termodinámicas de las fases volumétricas conjugadas.

## **Hipótesis**

La naturaleza iónica y anfifílica del cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio determina el mecanismo en la cinética de adsorción en las interfases aire-agua e hidrocarburo-agua.



# Capítulo 1

## Termodinámica de interfases

La interfase es una región de transición, donde las propiedades de las fases volumétricas muestran un cambio gradual. Este cambio se puede considerar un cambio abrupto, si la interfase se modela como un plano matemático (Figura 1.1), según la propuesta de Gibbs en sus trabajos fundacionales de la fisicoquímica de interfases. [38]

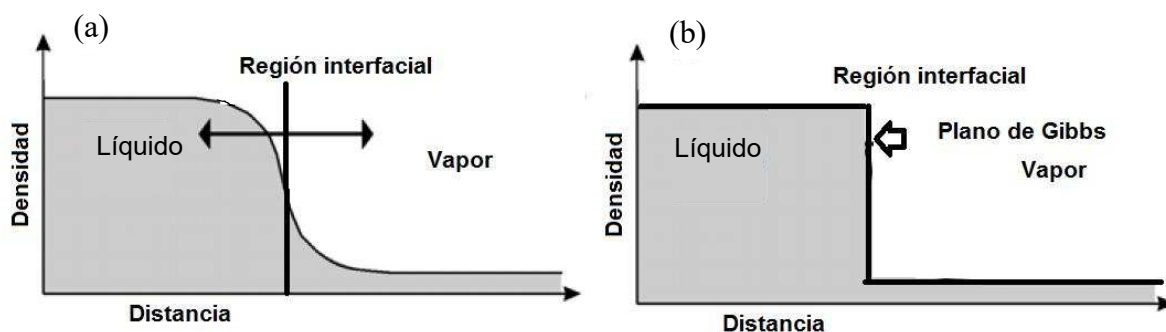


Figura 1.1: Región inhomogénea entre dos fases volumétricas. Perfil de densidad en función de la distancia a la interfase. En a) Región interfacial real, se puede aproximar mediante distintos modelos; b) La región interfacial se asume como un plano.

La descripción termodinámica de la interfase implica asignarle todas las propiedades fisicoquímicas que tendría una fase volumétrica, en consecuencia, la interfase es una fase adicional en el sistema. Dichas propiedades se denotarán en adelante con un asterisco. En las siguientes secciones se define la principal propiedad energética asociada a la superficie, la tensión superficial.

Los cambios de tensión superficial se relacionarán con la concentración en las fases volumétricas a través del equivalente de las ecuaciones de estado, ahora aplicadas a la interfase.

## 1.1. Energía de superficie

Las expresiones para el cambio de los potenciales termodinámicos en un proceso reversible de un sistema multicomponente con dos fases y dividido por una superficie son las siguientes:

$$dU = TdS - PdV + \sigma d\omega + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.1)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sigma d\omega + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.2)$$

$$dG = -SdT - VdP + \sigma d\omega + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.3)$$

$$dH = TdS + VdP + \sigma d\omega + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.4)$$

donde  $U$  es la energía interna,  $T$  la temperatura absoluta,  $S$  es la entropía,  $P$  es la presión,  $V$  es el volumen,  $\sigma$  es una variable intensiva asociada al área  $\omega$ ,  $\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$ ,  $n_i$  es el número de moles del componente  $i$ ,  $F$  es la energía libre de Helmholtz,  $G$  es la energía libre de Gibbs y  $H$  es la entalpía.

La variación de la energía interna de superficie es la que se presenta a continuación:

$$dU^* = \left( \frac{\partial U^*}{\partial S^*} \right)_{V,\omega,n} dS^* - \left( \frac{\partial U^*}{\partial V^*} \right)_{S,\omega,n} dV^* + \dots \\ \dots + \left( \frac{\partial U^*}{\partial \omega} \right)_{V,S,n} d\omega + \sum_i \left( \frac{\partial U^*}{\partial n_i^*} \right)_{V,S,\omega} dn_i^* \quad (1.5)$$

La ecuación (1.5) se simplifica en:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma d\omega + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (1.6)$$

La derivada parcial de la energía interna con respecto al área es un potencial de superficie llamado tensión superficial ( $\sigma$ ):

$$\sigma \equiv \left( \frac{\partial U^*}{\partial \omega} \right)_{V,S,n} \quad (1.7)$$

La tensión superficial es la energía necesaria para extender una superficie en una unidad de área. Tiene unidades de energía por unidad de área,  $J/m^2$ . Las unidades de miliNewton/metro  $mN/m$  son utilizadas también. En el caso de dos fases líquidas en contacto, la energía de superficie es la tensión interfacial (Figura 1.2). La tensión superficial es una de las variables empleadas para cuantificar la adsorción de un soluto en una interfase, donde la adsorción es un proceso de retención de moléculas o iones en una superficie.

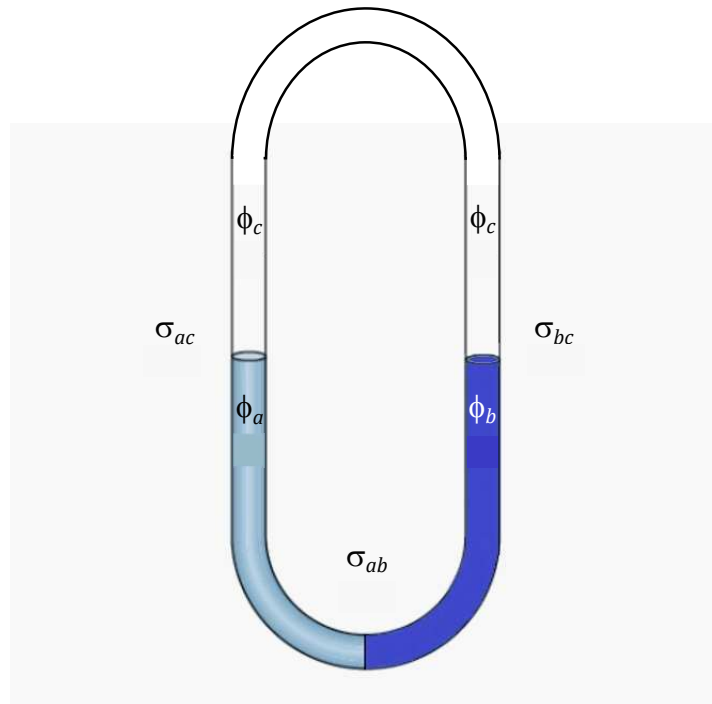


Figura 1.2: Representación de dos fases líquidas  $\phi_a$  y  $\phi_b$  en contacto con una fase vapor  $\phi_c$ . Entre las fases  $\phi_a$  y  $\phi_b$  se define la tensión interfacial  $\sigma_{ab}$ . Entre las fases  $\phi_a$  y  $\phi_c$  y  $\phi_b$  y  $\phi_c$  se definen las tensiones superficiales  $\sigma_{ac}$  y  $\sigma_{bc}$

## 1.2. Ecuación de Gibbs-Duhem

La integración de la energía interna en la ecuación (1.1) desde cero hasta un estado final finito, con la temperatura, la presión, la tensión superficial y el potencial químico constantes, define la energía interna referida a la superficie para una sustancia  $i$ :

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma\omega + \sum_i \mu_i n_i^* \quad (1.8)$$

La diferencial de la ecuación (1.8) es:

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sigma d\omega + \omega d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad (1.9)$$

Las ecuaciones (1.6) y (1.9) conducen a:

$$S^*dT - V^*dP + \omega d\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (1.10)$$

La ecuación (1.10) es la ecuación de Gibbs-Duhem y muestra la dependencia de las variables intensivas  $T$ ,  $P$ ,  $\sigma$  y  $\mu_i$  con las variables extensivas  $S^*$ ,  $V^*$ ,  $\omega$  y  $n_i^*$ .

## 1.3. Ecuación de adsorción de Gibbs

En un sistema de  $i$  componentes, a temperatura constante y la interfase considerada como un plano,  $V^* = 0$ , la ecuación de Gibbs-Duhem (1.10) para dos fases está a continuación:

$$\omega d\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (1.11)$$

La concentración en la superficie ( $\Gamma$ ) del componente  $i$  se obtiene al dividir el número de moles de  $i$  entre el área  $\omega$

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{\omega} \quad (1.12)$$

Se obtiene la ecuación de adsorción de Gibbs al sustituir  $\Gamma_i$  en (1.11)

$$d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.13)$$

La ecuación de adsorción de Gibbs relaciona los cambios en tensión superficial como consecuencia de cambios en la concentración del soluto. Es posible derivar distintas expresiones proponiendo funciones para el potencial químico, ya sea para una mezcla ideal o una expresión en función de actividades para el caso de una solución real. Es además el enlace de isotermas de adsorción con cambios de tensión superficial, lo que hace a la ecuación de adsorción de Gibbs una función generadora de ecuaciones de estado en la superficie.

La ecuación (1.13) para un sistema de dos componentes, un disolvente (1) y un soluto (2), es la siguiente:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.14)$$

La convención de Gibbs indica que  $\Gamma_1 = 0$ , esto es la concentración del disolvente en la superficie. Más adelante en este trabajo se abordará una nueva manera de asignar la concentración del disolvente. Al omitir los subíndices en (1.14), se obtiene:

$$d\sigma = -\Gamma d\mu \quad (1.15)$$

Al definir la presión superficial ( $\pi$ ) como la diferencia entre la tensión superficial del disolvente puro  $\sigma^0$  y la tensión superficial de la disolución  $\sigma$ :

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (1.16)$$

El potencial químico ideal en el seno del líquido  $\mu^b$  en el régimen diluido tiene la forma

$$\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln x \quad (1.17)$$

La diferencial de la ecuación (1.17) está a continuación:

$$d\mu^b = RT d \ln x \quad (1.18)$$

Al combinarse con la ecuación (1.16):

$$d\pi = \Gamma RT d \ln x \quad (1.19)$$

A continuación se obtiene una expresión que relaciona cambios de presión en la superficie en función de la concentración en el seno del líquido a una temperatura constante. La

derivada de  $\pi$  con respecto a  $x$  revela distintos regímenes en el proceso de adsorción de un compuesto en una superficie.

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi}{d\ln x} \right)_T \quad (1.20)$$

En función de la derivada de  $\pi$  con respecto a  $x$  la expresión (1.20) se torna en:

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left( \frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (1.21)$$

Cuando la derivada  $(d\pi/d\ln x)$  es máxima en la ecuación (1.20), en el intervalo en que la concentración va de la región diluida a la región de saturación en la superficie, la presión superficial  $\pi$  también es máxima y se alcanza la concentración de saturación en la superficie  $\Gamma_s$ :

$$\left. \frac{d\pi}{d\ln x} \right|_{\max} = \Gamma_s RT \quad (1.22)$$

La ecuación (1.22) describe el régimen donde la pendiente  $(d\pi/d\ln x)$  es máxima y para materiales que presentan concentración micelar crítica al llegar a la región de saturación.

## 1.4. Ecuación de estado superficial de Langmuir

En el estudio de la adsorción de gases y vapores en superficies sólidas o la adsorción de materiales insolubles en superficies líquidas, la cantidad de material adsorbido se determina experimentalmente con métodos volumétricos o un balanza para película delgadas. La cuantificación de la adsorción de anfifilos, moléculas solubles que disminuyen la tensión superficial del solvente, demanda el uso simultáneo de una isoterma y la ecuación de adsorción de Gibbs para la construcción de ecuaciones de estado de la superficie (EES) y, en consecuencia, la apropiada descripción de las tensiones y presiones superficiales en función de la concentración volumétrica del anfifilo.

Una ecuación de estado de la superficie puede provenir de una ecuación volumétrica y ser escrita para dos dimensiones, como es el caso de la ecuación del gas ideal o la ecuación de van der Waals o ecuaciones empíricas como las ecuaciones de Szyskowski o de Frumkin.

Langmuir demostró que la primera de las constantes empíricas de la ecuación de Szyszkowski está relacionada con el área mínima, y la segunda con la regla de Traube, mediante el análisis de cerca de cuarenta sistemas líquidos. Langmuir también demostró que esta correlación empírica contiene la isoterma que él propuso y que a dilución infinita se reduce a la ecuación ideal bidimensional. [64, 104]

El modelo de adsorción de Langmuir contiene tres postulados:

- La superficie es ocupada por las moléculas formando una monocapa.
- Las moléculas tienen la misma probabilidad de ocupación en la superficie.
- Las moléculas en la superficie no interactúan entre sí.

La isoterma de Langmuir opera sobre una monocapa sin interacciones entre las moléculas en la superficie y se deriva del equilibrio dinámico, donde la rapidez de adsorción  $v_{ads}$  es igual a la rapidez de desorción  $v_{des}$

$$v_{ads} = k_{ads}(1 - \theta)x \quad (1.23)$$

$$v_{des} = k_{des}\theta \quad (1.24)$$

donde  $k_{ads}$  y  $k_{des}$  son las constantes respectivas del proceso de adsorción-desorción. La igualdad en condiciones de equilibrio de la rapidez de adsorción  $v_{ads}$ , con la rapidez de desorción  $v_{des}$  resulta en

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (1.25)$$

donde  $\beta$  es el parámetro de Langmuir para el efecto liofóbico, la variable  $\theta$  representa la fracción de espacios ocupados en la superficie, definida también como el cociente de la concentración de superficie  $\Gamma$  entre el valor máximo  $\Gamma_s$

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (1.26)$$

Se define al término  $\beta = k_{ads}/k_{des}$ , donde  $\beta$  cuantifica el efecto liofóbico del soluto, dado que la tendencia del soluto a establecerse en la interfase provoca que la rapidez de adsorción sea mayor que la de desorción y en consecuencia  $\beta > 1$ . Los solutos con tendencia a permanecer en el seno del líquido tienen una mayor rapidez de desorción, con  $\beta < 1$ .

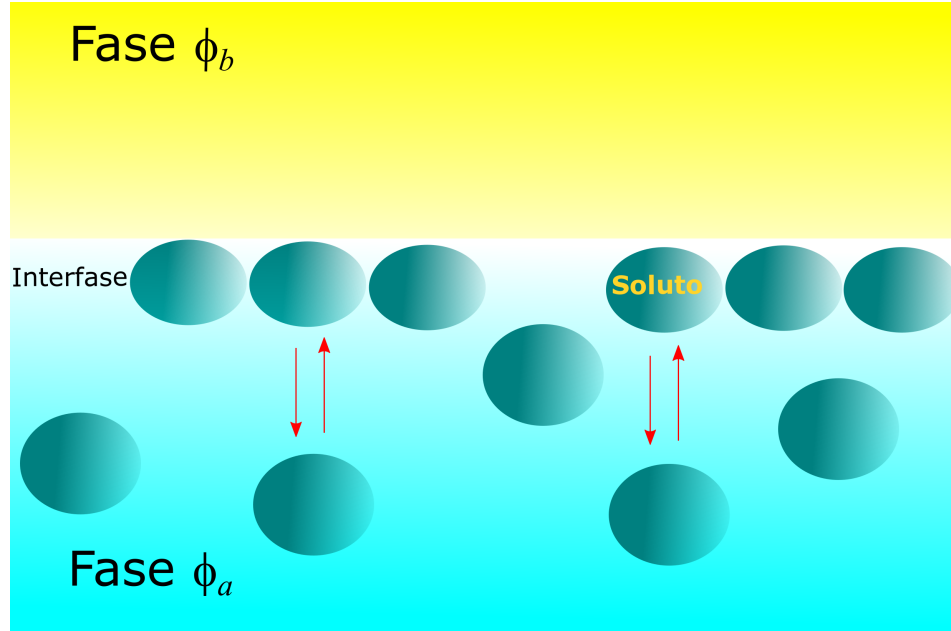


Figura 1.3: El modelo de adsorción de Langmuir considera el equilibrio entre la velocidad de adsorción y la velocidad de desorción de soluto en la interfase creada entre dos fases fluidas  $\phi_a$  y  $\phi_b$ . La velocidad de adsorción  $v_{ads}$  es proporcional a la concentración  $x$  de soluto en el seno del líquido y al número de espacios disponibles en la superficie, la velocidad de desorción  $v_{des}$  es proporcional al número de espacios ocupados en la superficie.

La combinación de la isoterma de Langmuir con la ecuación de adsorción de Gibbs (1.21) resulta en una ecuación de estado de la superficie que establece la dependencia de las variables de la interfase con las del seno del líquido:

$$\frac{\beta x}{1 + \beta x} = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left( \frac{d\pi}{dx} \right) \quad (1.27)$$



La integral definida de (1.27) es:

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x \frac{\beta}{1 + \beta x} dx \quad (1.28)$$

Con esto se obtiene la ecuación de estado de Langmuir en función de la presión superficial y de la fracción mol:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (1.29)$$

La representación de  $\pi$  en función de  $x$  permite un ajuste no lineal de los parámetros  $\beta$  y  $\Gamma_s RT$ , los cuales son propios de cada combinación soluto-disolvente.

Si  $x$  tiende a cero, el término  $\ln(1 + \beta x)$  se reduce a  $\beta x$  mediante una expansión en series de Taylor alrededor de  $x = 0$ , con ello la ecuación (1.29) es

$$\pi = \Gamma_s RT \beta x \quad (1.30)$$

la cual es una expresión que comulga con la ecuación ideal bidimensional. La ecuación (1.30) multiplicada por  $RT$  y en términos del logaritmo natural

$$RT \ln \left( \frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = RT \ln(\Gamma_s RT) + RT \ln \beta \quad (1.31)$$

$$-\Delta G_{ads}^o = RT \ln \left( \frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = RT [\ln(\Gamma_s RT) + \ln \beta] \quad (1.32)$$

La energía estándar de adsorción del tensoactivo  $-\Delta G_{ads}^o$  describe el proceso espontáneo de traslado de moléculas desde el seno del líquido hasta la superficie.

## 1.5. Ecuación de estado superficial de Langmuir-Gibbs <sup>1</sup>

Es posible la modificación a la rapidez de desorción con el término  $(1 - x)$  [44], el cual toma en cuenta la concentración de soluto en el bulto: si  $(1 - x) \rightarrow 1$ , no hay resistencia a la desorción, mientras que  $x \rightarrow 1$  la población en el bulto se opone a la desorción. Esta modificación es de la forma

$$v_{des} = k_{des}\theta(1 - x) \quad (1.33)$$

De nuevo, en condiciones de equilibrio, ahora con las ecuaciones (1.23) y (1.33) de donde se obtiene la isoterma de Langmuir ampliada

$$\theta = \frac{\beta x}{1 - x + \beta x} \quad (1.34)$$

$$1 - \theta = \frac{1 - x}{1 - x + \beta x} \quad (1.35)$$

Para medios diluidos  $(1 - x) \rightarrow 1$  y la ecuación (1.34) se reduce a la isoterma de Langmuir (1.25). De manera adicional, nótese que cuando  $x = 1$ ,  $\theta = 1$ ; condición de frontera que no contiene la ecuación (1.25).

Considere la ecuación de adsorción de Gibbs para un sistema binario

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.36)$$

---

<sup>1</sup>El contenido de esta sección fue publicado en la revista *Fluid Phase Equilibria* Vol. 506 (ISSN: 0378-3812) con el título “The Langmuir-Gibbs surface equation of state” (DOI: 10.1016/j.fluid.2019.112372) [71], el cual se encuentra en el Apéndice E de este trabajo.

El subíndice 1 corresponde al solvente y el subíndice 2 al soluto. Las áreas molares parciales son similares a saturación

$$A_1 \simeq A_2 = A_s \quad (1.37)$$

$$A_s = 1/\Gamma_s \quad (1.38)$$

Y la ecuación de desorción de Gibbs toma la forma

$$d\pi = \Gamma_s (\theta_1 d\mu_1 + \theta_2 d\mu_2) \quad (1.39)$$

Donde los términos  $\theta = \theta_2$  y  $\theta_1 = 1 - \theta$ , se identifican con las ecuaciones (1.34) y (1.35), respectivamente.

### 1.5.1. Potencial químico de bulto ideal. Disolución perfecta

Considere los potenciales químicos de bulto en una disolución perfecta, esto es, ideal en todo el intervalo de concentración [26]

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i \quad i = 1, 2 \quad (1.40)$$

donde  $x_2 = x$  para el soluto o anfífilo,  $x_1 = 1 - x$  para el disolvente. En el intervalo  $0 < x < 1$  las expresiones diferenciales de (1.40) para los dos componentes son

$$d\mu_2 = RT \frac{dx}{x} \quad (1.41)$$

$$d\mu_1 = -RT \frac{dx}{1-x} \quad (1.42)$$

Substituyendo las ecuaciones (1.34, 1.35, 1.41 y 1.42) en la ecuación (1.39)

$$d\pi = \Gamma_s RT \left( \frac{1-x}{1-x+\beta x} \frac{-dx}{1-x} + \frac{\beta x}{1-x+\beta x} \frac{dx}{x} \right) \quad (1.43)$$

Al simplificar y establecer los límites de integración (ecuación 1.44), se obtiene una nueva expresión (1.45), que en adelante toma el nombre de ecuación de estado superficial Langmuir-Gibbs (EES LG)

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x d\ln(1-x+\beta x) \quad (1.44)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1-x+\beta x) \quad (1.45)$$

Con la notación de subíndices para el disolvente (1) y el soluto (2) se obtiene la forma definitiva de la EES LG (Ec. 1.45)

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(x_1 + \beta x_2) \quad (1.46)$$

La nueva ecuación (1.45) es válida en las regiones saturada y diluida y opera bajo los postulados de Langmuir. En disoluciones acuosas y no acuosas de anfífilos de baja masa molar, cuando  $x_2 \rightarrow 1$ ;  $\pi \rightarrow \pi^0$  ( $\pi^0$  es la diferencia entre tensión superficial de los componentes puro  $\pi^0 = \sigma_1 + \sigma_2$ ), la ecuación 1.46 en condiciones de saturación se reduce a

$$\pi^0 = \Gamma_s RT \ln \beta^o \quad (1.47)$$

$$\ln \beta^o = \frac{\pi^0 A_s}{RT} = z^o \quad (1.48)$$

donde  $z^o$  corresponde al coeficiente de compresibilidad bidimensional en condiciones de saturación. La Figura 1.4 muestra el comportamiento de la presión superficial en función de la fracción mol del soluto para sistemas binarios perfectos que cumplen con la ecuación (1.45) en todo el intervalo de composición.

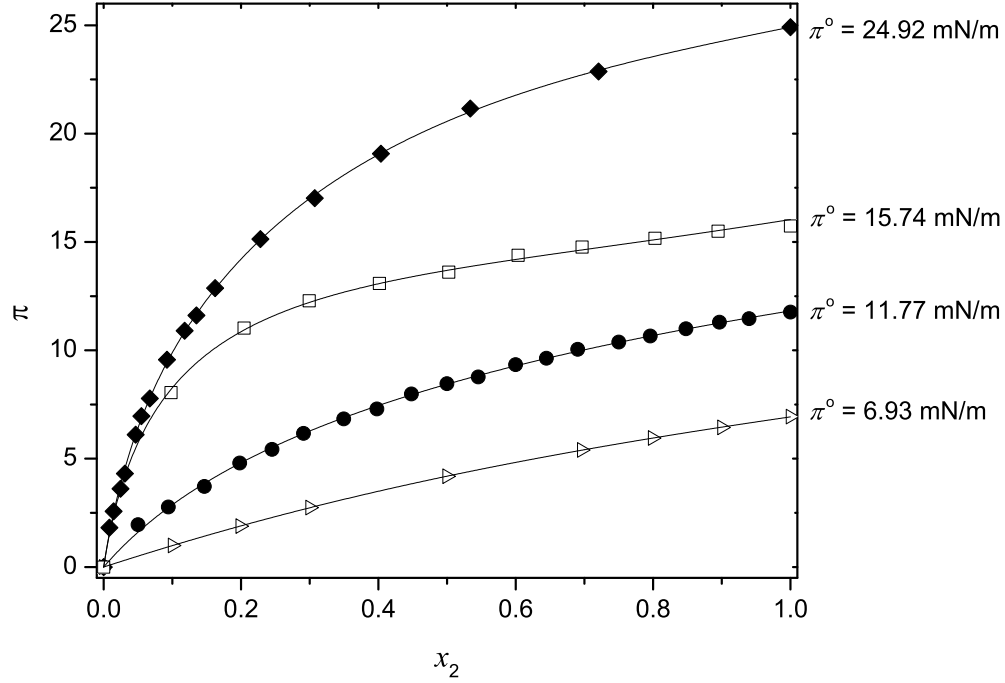


Figura 1.4: Presión superficial  $\pi$  en función de la fracción mol de soluto  $x_2$ . Las líneas continuas corresponden a la ecuación (1.45). Los símbolos representan los puntos experimentales.

◆ Agua (1) + Etilenglicol (2) a 303.15 K [81] □ Etilenglicol (1) + Ciclopentanol (2) a 298.15 K [5] ● *N-N* dimetilformamida (1) + Acetato de pentilo (2) a 293.15 K [92] ▷ Acetonitrilo (1) + Etanol (2) a 293.15 K [115]

La ecuación (1.45) en términos de la presión superficial reducida  $\pi^* = \pi/\pi^o$ :

$$\pi^* = \frac{\Gamma_s RT}{\pi^o} \ln(1 - x + \beta^o x) \quad (1.49)$$

$$\pi^* = z^{o-1} \ln(1 - x + \beta^o x) \quad (1.50)$$

La nueva ecuación se reduce a un sólo parámetro y permite comparar  $\beta$  del ajuste con el pronóstico de  $z^o$  (ec. 1.48). La Tabla 1.1 enlista sistemas de líquidos simples con los parámetros de ajuste de la ecuación (1.45) y la comparación de los valores de  $\beta$  y  $\beta^o$  mediante la ecuación (1.45) y la ecuación (1.48), respectivamente.

Tabla 1.1: Parámetros de sistemas binarios perfectos (Ec. 1.45).

Sistema	T	$\Gamma_s RT$	$\pi^o$	$\beta$	$\beta^o$	R	R
Solvente (1) + Solute (2)	(K)	(erg/cm <sup>2</sup> )	(mN/m)	(Ec. 1.45)	(Ec. 1.48)	(Ec. 1.45)	(Ec. 1.48)
agua (1) + etilenglicol (2) [81]	303.15	7.6	24.92	28.11	26.55	0.99964	0.99639
etilenglicol (1) + ciclopentanol (2) [5]	298.15	6.5	15.74	11.96	11.43	0.99951	0.99739
<i>N-N</i> -dimetil formamida (1) + acetato de pentilo (2) [92]	298.15	6.1	11.77	7.05	6.97	0.99972	0.99955
1, 4 dioxano (1) + acetato de pentilo (2) [92]	298.15	5.0	7.58	4.50	4.55	0.99944	0.99944
acetonitrilo (1) + etanol (2) [115]	293.15	8.4	6.93	2.22	2.28	0.99996	0.99997
1, 4-dioxano (1) + 1-propanol (2) [19]	293.15	13.87	9.37	1.963	1.965	0.99984	0.99986
ciclohexano (1) + 2,2,4 trimetilpentano (2) [42]	298.15	4.194	6.5	4.69	4.71	0.99986	0.99928

### 1.5.2. Potencial químico de bulto no ideal

La ecuación (1.45) se obtuvo a partir del potencial químico de disolución perfecta en el bulto (ecuación 1.40). A continuación se verá el desarrollo con el potencial químico no ideal.

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad i = 1, 2 \quad (1.51)$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i x_i \quad i = 1, 2 \quad (1.52)$$

donde  $a_i$  es la actividad del componente  $i$  y  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad de  $i$ . Bajo la convención simétrica

$$\gamma_i \rightarrow 1; x_i \rightarrow 1$$

$$\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty; x_i \rightarrow 0$$

La ecuación (1.45) bajo la distinción de disolvente (1) y soluto (2) es

$$\pi = \Gamma_s RT \ln (x_1 + \beta x_2) \quad (1.53)$$

que en términos de no idealidad demanda intercambiar la fracción mol por la actividad del disolvente y del soluto

$$\pi = \Gamma_s RT \ln (a_1 + \beta a_2) \quad (1.54)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln (x_1 \gamma_1 + \beta x_2 \gamma_2) \quad (1.55)$$

Considérese para los coeficientes de actividad la ecuación de dos sufijos propuesta por Margules, en consonancia con el artículo de Bermudez [9]

$$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2 \quad (1.56)$$

$$\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2 \quad (1.57)$$

donde

$$\ln \gamma_2^\infty = A_{21} \quad (1.58)$$

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12} + A_{21} \quad (1.59)$$

La Figura 1.5 muestra la dependencia de la presión superficial con la fracción mol en sistemas no ideales alcohol-agua. La ecuación de Langmuir-Gibbs (1.55) es capaz de representar los datos en todo el intervalo de composición. La Tabla 1.2 enlista los parámetros obtenidos del ajuste de la ecuación (1.55) para distintos sistemas binarios.

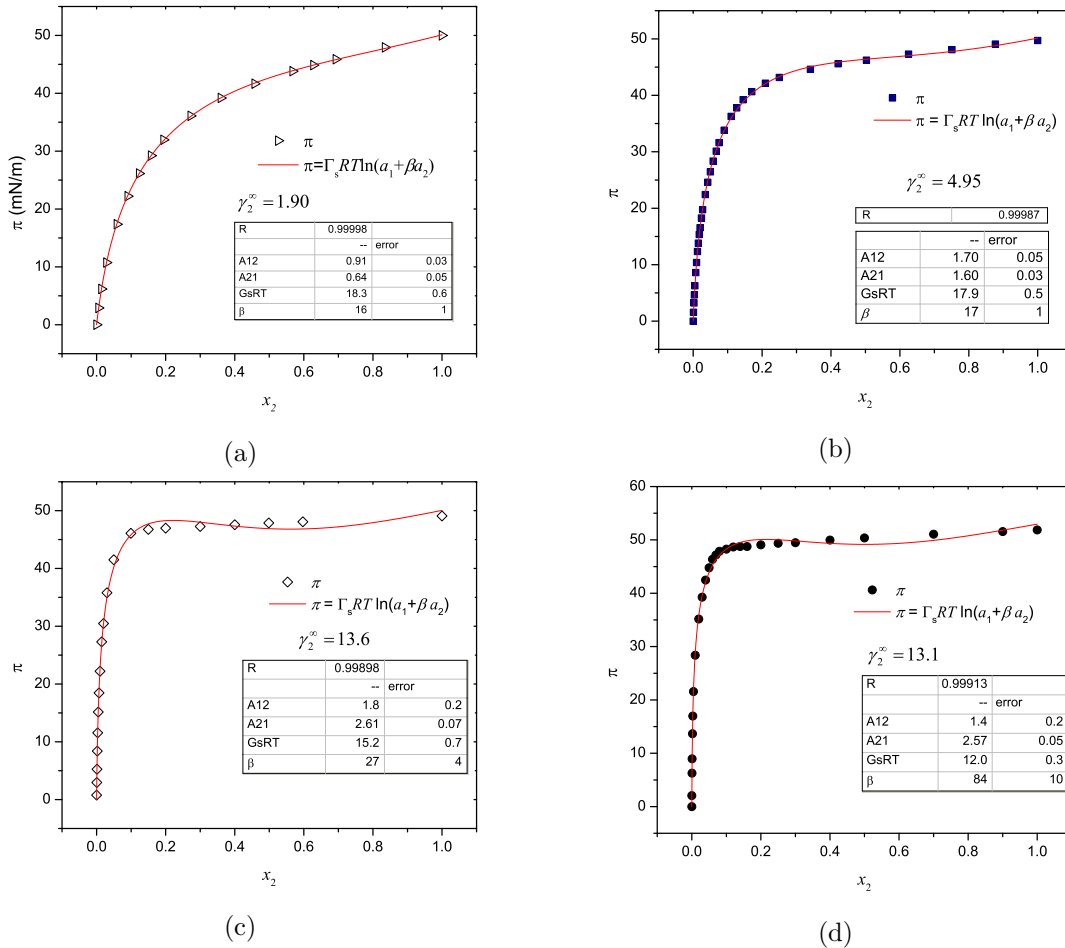


Figura 1.5: Presión superficial  $\pi$  en función de la fracción mol de soluto  $x_2$ . Datos selectos. Ecuación (1.55). ▷ Agua (1) + Metanol (2) a 303.15 K [67] ■ Agua (1) + Etanol (2) a 293.15 K ◇ Agua (1) + Propanol (2) a 293.15 K [113] ● Agua (1) + Tert-butanol (2) a 293.15 K [41]



Tabla 1.2: Parámetros para sistemas no ideales (Ec. 1.55).

Sistema	T (K)	$\Gamma_s RT$ (Ec. 1.55) (erg/cm <sup>2</sup> )	$\pi^o$ (mN/m)	$\beta$ (Ec. 1.55)	$\gamma_{2LG}^\infty$ (Ec. 1.55)	R (LG)	$\gamma_{2GI}^\infty$ [9]	R (GI)	$\gamma_{2VL}^\infty$ [9]
agua (1) + metanol (2) [67]	303.15	18.3	49.5	16	$1.9 \pm 0.1$	0.99996	$1.5 \pm 0.1$	0.99986	1.72
agua (1) + etanol (2) [113]	298.15	17.9	49.72	17	$5.0 \pm 0.1$	0.99987	$4.44 \pm 0.04$	0.99911	4.26, 4.80, 4.31
agua (1) + 1-propanol (2) [113]	298.15	15.2	48.47	27	$13.6 \pm 0.9$	0.99898	$13.20 \pm 0.03$	0.99751	13.7, 13.33, 14.3
agua (1) + ácido fórmico (2) [67]	303.15	12.6	34.74	16.1	$1.2 \pm 0.2$	0.99989	$0.8 \pm 0.5$	0.99989	0.71
agua (1) + ácido acético (2) [45]	298.15	12.8	50	49	$3.7 \pm 0.1$	0.99983	$3.00 \pm 0.06$	0.99963	3.53, 2.97
octano (1) + 1-heptanol (2) [105]	298.15	5.6	5.3	2.6	$1.24 \pm 0.03$	0.99998	$0.48 \pm 0.05$	0.99934	
etanol (1) + hexano (2) [86]	298.15	2.7	3.95	4.3	$1.6 \pm 0.1$	0.99987	$0.1 \pm 0.3$	0.9993	5.7, 11.9
etanol (1) + heptano (2) [86]	298.15	1.7	2.16	3.5	$3.0 \pm 0.2$	0.99939	$0.3 \pm 0.3$	0.99891	12.3

En un artículo previo, [9] se probó exitosamente el cálculo de los coeficientes de actividad mediante tensión superficial empleando la región saturada  $x^{LI} < x < 1$ , donde  $LI$  es el límite inferior en el cual comienza la región saturada, esto es  $\Gamma_s \simeq \Gamma_2$ , y su correspondiente comparación con datos de equilibrio líquido-vapor (Figura 1.6). A partir de la ecuación de adsorción de Gibbs para un sistema binario

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.60)$$

en condiciones de saturación  $\Gamma_1 \rightarrow 0$ ,  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_s$ , y bajo el potencial químico no ideal con el modelo de Margules de tres sufijos

$$d\pi = \Gamma_s RT (d\ln x + d\ln \gamma) \quad (1.61)$$

$$\int_{\pi^{LI}}^{\pi^o} d\pi = \Gamma_s RT \left[ \int_{x^{LI}}^{x=1} d\ln x \int_{x^{LI}}^{x=1} d\ln \gamma \right] \quad (1.62)$$

$$\pi^* = \frac{\Gamma_s RT}{\pi^o} [\ln x + (A_{21} + 2A_{12}x)(1-x)^2] + 1 \quad (1.63)$$

donde  $A_{21} = \ln \gamma_2^\infty$  y  $A_{21} + A_{12} = \ln \gamma_1^\infty$ . La nueva ecuación que presentamos en este trabajo (Ec. 1.55) permite extender el cálculo de  $\gamma_i$  en todo el intervalo de composición.

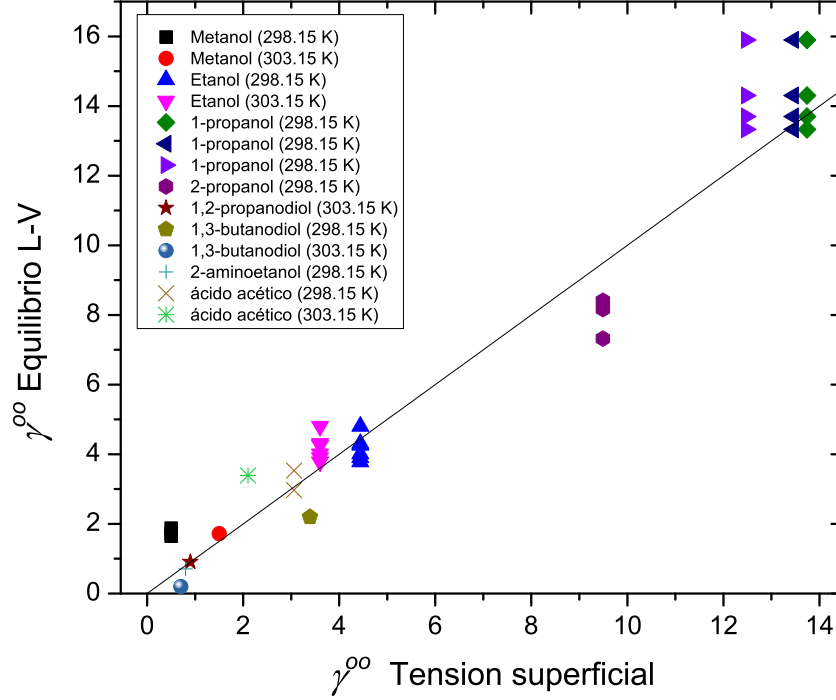


Figura 1.6: Coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos mediante equilibrio líquido-vapor  $\gamma_{LV}^{\infty}$  y obtenidos por tensiometría  $\gamma_{TS}^{\infty}$  [9]

### 1.5.3. Sistemas diluidos. Tensoactivos

Para el caso de sistemas diluidos como los tensoactivos en agua en el intervalo  $x \leq x_{cmc}$  es conocido que la ecuación de estado de la superficie de Langmuir es satisfactoria en la condición de frontera  $x_1 \rightarrow 1$ ;  $\gamma_1 \rightarrow 1$ ,  $x_2 \rightarrow 0$ ;  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^{\infty}$  [129]. Así la ecuación (1.55) se reduce a

$$\pi = \Gamma_s RT \ln (1 + \beta^S \gamma_2^{\infty} x_2) \quad x_2 \leq x_{cmc} \quad (1.64)$$

La expresión (1.64) comulga con la ecuación de estado de Szyzkovski- Langmuir (1.29), donde  $\beta = \beta^S \gamma_2^{\infty}$  y  $\beta^S$  es equivalente a  $\beta^o$  en la ecuación (1.48). La expresión (1.64) evaluada en la concentración micelar crítica  $x_{cmc}$  es como

$$\pi (x_{cmc}) = \Gamma_s RT \ln (1 + \beta^S \gamma_2^{\infty} x_{cmc}) \quad (1.65)$$

De condiciones de equilibrio entre el monómero en disolución y la micela constituida sólo por tensoactivo se obtiene [22, 129]

$$x_{cmc} = (\gamma_2^\infty)^{-1} \quad (1.66)$$

de donde la ecuación (1.65) se reduce

$$\pi^s = \pi(x_{cmc}) = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta^S) \quad (1.67)$$

donde  $\pi_s$  es la presión de saturación en la superficie. Para tensoactivos iónicos y no iónicos, el parámetro  $\beta^S$  es del orden de  $10^3 - 10^6$ , con ello  $\beta^S \gg 1$ ;  $1 + \beta^S \simeq \beta^S$  y la ecuación (1.67) es

$$\pi^s = \Gamma_s RT \ln \beta^S \quad (1.68)$$

$$\ln \beta^S \simeq \frac{\pi^s}{\Gamma_s RT} \quad (1.69)$$

La ecuación (1.69) es equivalente a la ecuación (1.48) tratándose de líquidos simples. La energía libre de Gibbs ( $-\Delta G_{ads}^o$ ) expresada en función de la conecentración micelar crítica  $x_{cmc}$  es

$$-\Delta G_{ads}^o = RT \ln \Gamma_s RT + RT \ln \beta^S - RT \ln x_{cmc} \quad (1.70)$$

La ecuación (1.70) en función de la energía libre de micelización  $\Delta G_{mic}^o$

$$-\Delta G_{ads}^o = RT \ln \Gamma_s RT + RT \ln \beta^S - \Delta G_{mic}^o \quad (1.71)$$

La ecuación (1.71) en función de  $\pi_s$  lleva a la expresión que relaciona  $\Delta G_{ads}^o$  y  $\Delta G_{mic}^o$  por medio del factor de compresibilidad bidimensional  $z_s$

$$-\Delta G_{ads}^o = -RT \ln z_s + RT \ln \pi_s + RT \ln \beta^S - \Delta G_{mic}^o \quad (1.72)$$

**Justificación teórica de la Regla de Traube**

Se muestra en esta sección la construcción de la Regla de Traube a través de la ecuación de Langmuir-Gibbs. Tanto en líquidos simples como en tensoactivos a dilución infinita, por la convención simétrica ( $x_1 \rightarrow 1, \gamma_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0, \gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$ ) las ecuaciones (1.55) y (1.64) son ambas de la forma

$$\left(\frac{\pi}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = \Gamma_s RT \beta \gamma_2^\infty \quad (1.73)$$

$$\ln \left(\frac{\pi}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = \ln \Gamma_s RT + \ln \beta + \ln \gamma_2^\infty \quad (1.74)$$

$$\ln \left(\frac{\pi}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = \ln \pi^o - \ln z^o + z^o + \ln \gamma_2^\infty \quad (1.75)$$

Al definir la presión reducida  $\pi^*$  como el cociente  $\pi^* = \frac{\pi}{\pi^o}$  para líquidos simples y  $\pi^* = \frac{\pi}{\pi^s}$  para tensoactivos, la ecuación (1.74) adquiere la forma

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = -\ln z^o + \ln \beta + \ln \gamma_2^\infty \quad (1.76)$$

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = -\ln z^o + z^o + \ln \gamma_2^\infty \quad (1.77)$$

donde  $z^o$  es para líquidos simples y  $z^s$  para tensoactivos.

Para disoluciones de series homólogas de compuestos orgánicos, como los n-alcoholes y ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, el término  $z^o$  es constante [4]

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = \text{cte} + \ln \gamma_2^\infty \quad (1.78)$$

La Figura 1.7 muestra la representación de la ecuación (1.78) para n-alcoholes.

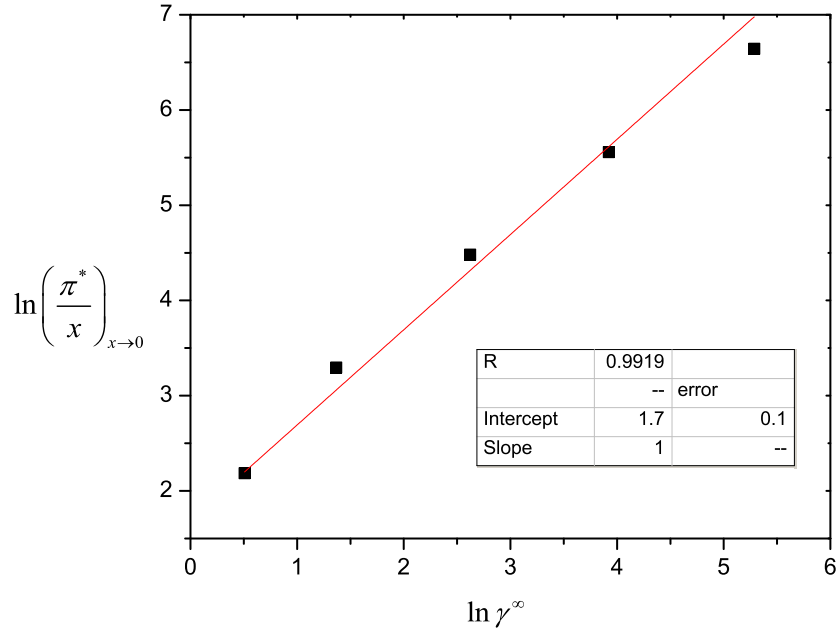


Figura 1.7: Dependencia de  $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0}$  con los coeficientes de actividad a dilución infinita para los primeros cinco n-alcoholes [44]. Todos los datos a 298.15 K. Ecuación (1.78) con la pendiente impuesta como 1 en el ajuste lineal

La energía de adsorción  $-\Delta G^o$  en términos de la relación  $\pi/x$  y obtenida por la igualdad de potenciales químicos en el bulto y en la superficie en el régimen diluido es [100]

$$-\Delta G^o = RT \ln \left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \tag{1.79}$$

Entre las conclusiones más importantes indicadas por Traube [119] destaca que la relación  $\left(\frac{\pi}{x}\right)$  para disoluciones diluidas de familias homólogas, aumenta en un factor de tres por cada grupo  $\text{CH}_2$  incorporada a la cadena hidrocarbonada de una molécula. Langmuir [64] demostró que las conclusiones de Traube se expresan como la ecuación  $\lambda = \lambda_o + 625N_c$ , donde  $\lambda$  es el trabajo para llevar una mol de moléculas desde el bulto hasta la superficie,  $\lambda_o$  es una constante propia de cada serie homóloga y  $N_c$  es el número de carbonos en la cadena. Langmuir señala también que las conclusiones de Traube podrían extraerse de la ecuación empírica propuesta por Szyszkowski en régimen diluido de donde obtuvo la relación para n-alcoholes:

$$RT \ln \left( \frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = RT \ln \left( \frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0}^o + 625N_c \tag{1.80}$$

Langmuir dedica en su artículo [64] una disertación no conclusiva sobre la ordenada al origen de la ecuación (1.80) y le asigna valores a distintas familias homólogas.

Sea una serie homóloga con  $N_c$  y  $N_{c-1}$  carbonos en la cadena hidrofóbica. La ecuación (1.74) conduce a las ecuaciones (1.81) y (1.82)

$$\ln \left( \frac{\pi}{x} \right)_{N_{c-1}} = \ln \Gamma_s RT + z^o + \ln \gamma_{N_{c-1}}^\infty \quad (1.81)$$

$$\ln \left( \frac{\pi}{x} \right)_{N_c} = \ln \Gamma_s RT + z^o + \ln \gamma_{N_c}^\infty \quad (1.82)$$

Para una serie homóloga los términos  $\Gamma_s RT$  y  $z^o$  son practicamente constantes [64]. La diferencia entre las ecuaciones (1.81) y (1.82) es

$$\ln \frac{\left( \frac{\pi}{x} \right)_{N_c}}{\left( \frac{\pi}{x} \right)_{N_{c-1}}} = \ln \frac{\gamma_{N_c}^\infty}{\gamma_{N_{c-1}}^\infty} \quad (1.83)$$

Por la Regla de Traube se tiene

$$\frac{\left( \frac{\pi}{x} \right)_{N_c}}{\left( \frac{\pi}{x} \right)_{N_{c-1}}} = \frac{\gamma_{N_c}^\infty}{\gamma_{N_{c-1}}^\infty} \simeq 3 \quad (1.84)$$

El desarrollo anterior muestra una nueva forma de enunciar la Regla de Traube en función de los coeficientes de actividad a dilución infinita  $\gamma^\infty$  que indica que la pendiente de la relación lineal  $\ln \gamma^\infty$  vs  $N_c$  es la misma del enunciado en la Regla de Traube, siendo Rizzi [98] uno de los primeros en reportar dicha relación lineal

$$\ln \gamma^\infty = \text{cte} + 1.1 N_c \quad (1.85)$$

donde  $N_c$  es el número de carbonos. La Figura 1.8 presenta la dependencia de los coeficientes de actividad a dilución infinita de n-alcoholes en disolución acuosa con el número de carbonos en la cadena.

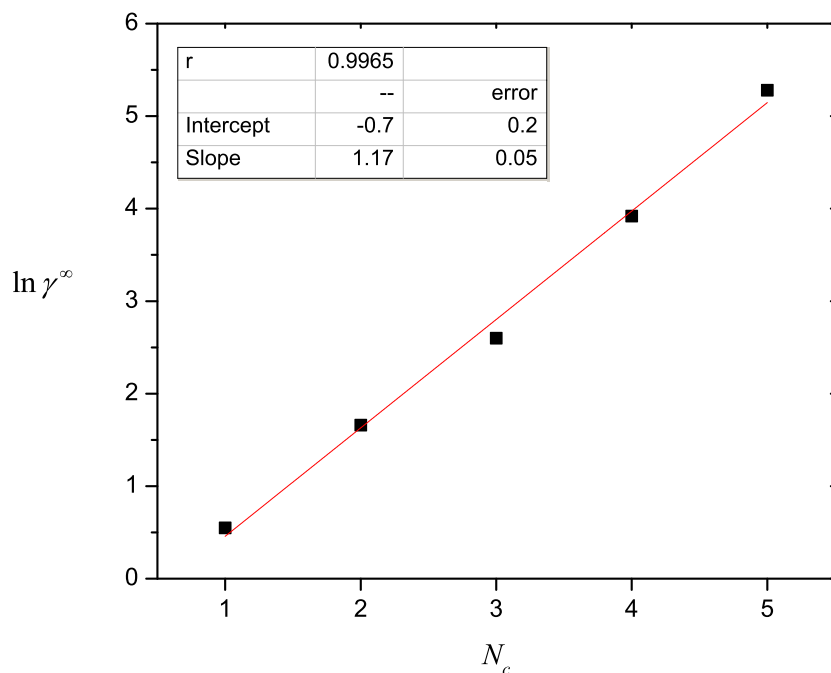


Figura 1.8: Coeficientes de actividad a dilución infinita en función del número de carbonos para n-alcoholes [17]. Datos a 298.15 K. Ecuación (1.85)

La relación de  $\ln\gamma^\infty$  con el número de carbonos  $N_c$  se reporta en distintas fuentes. Para Gracia-Fadrique et al. [44] los n-alcoholes (C1-C5) en agua tiene la representación lineal  $\ln\gamma^\infty = -0.89 + 1.39N_c$ . Rizzi [98] reporta también para los n-alcoholes C1-C5  $\ln\gamma^\infty = -1.64 + 1.38N_c$ , mientras que para Cheng [23]  $\ln\gamma^\infty = -1.5 + 1.36N_c$ . Para los n-alcoholes de C1 a C8, López-Cervantes obtiene  $\ln\gamma^\infty = -1.1 + 1.3N_c$  [68].

La ecuación (1.85) tiene como ventaja la posibilidad de descomponer el coeficiente de actividad a dilución infinita por grupos, por tanto, la pendiente indica la contribución hidrofóbica por cada grupo  $-\text{CH}_2-$  de la cadena y la ordenada al origen, que resulta negativa, representa la contribución hidrofílica del grupo o grupos con esta característica [130].



Al sustituir la ecuación (1.85) en la ecuación (1.74) en régimen diluido

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln\Gamma_s RT + z^o + \text{cte} + 1.1N_c \quad (1.86)$$

Sumando y restando  $\ln\pi^o$

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = -\ln z^o + z^o + \ln\pi^o + \text{cte} + 1.1N_c \quad (1.87)$$

En el caso de los n-alcoholes (C1-C3)  $\pi^o$  es una constante y el factor de compresibilidad bidimensional  $z^o$  es constante ( $\pi^o \approx 50$  mN/m y  $z^o \approx 2.8$ , datos de la Figura 1.5) con lo que la ecuación (1.87) se reduce a la ecuación propuesta por Langmuir [64]

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \text{cte}_z + 1.1N_c \quad (1.88)$$

La  $\text{cte}_z$ , a la cual Langmuir dedica una amplia discusión, se explica por la suma de constantes de la ecuación (1.87). La Figura 1.9 muestra la dependencia de  $\ln\frac{\pi}{x}$  vs.  $N_c$ .

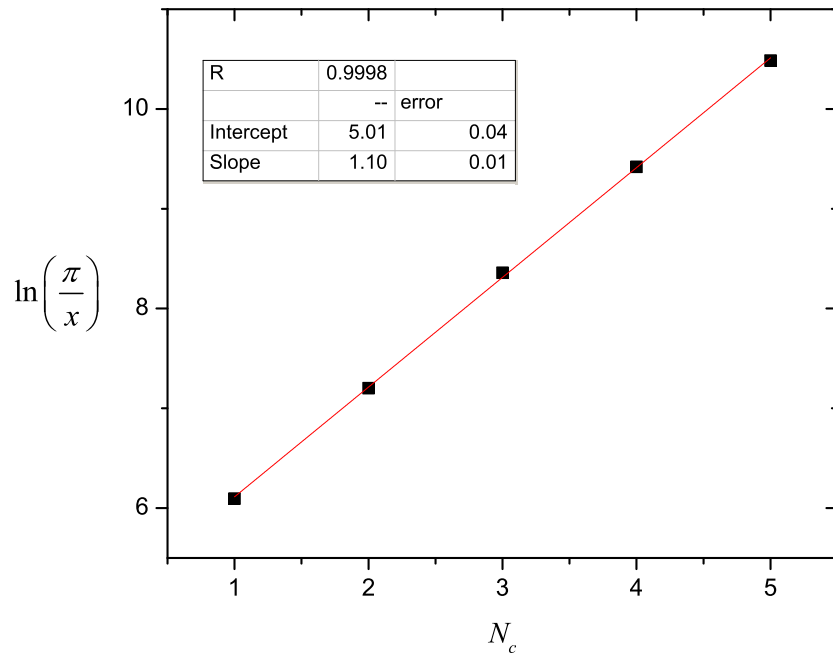


Figura 1.9: Dependencia de  $\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)$  con el número de carbonos para los primeros cinco n-alcoholes, a 298.15 K[24]. Ecuación (1.88)

## 1.6. Ecuación de estado superficial de Langmuir-Gibbs. Sistemas ternarios

Las ecuaciones de estado de la superficie se han utilizado para representar e interpretar la adsorción de moléculas mediante datos de tensión superficial en sistemas binarios: sistemas líquidos de agua con ácidos, ésteres, proteínas, tensoactivos, o mezclas de líquidos orgánicos. Las ecuaciones de estado son capaces de representar superficies y fases volumétricas no ideales. Se propone el tratamiento de los datos de tensión interfacial en sistemas ternarios mediante la aplicación de la ecuación de estado superficial de Langmuir-Gibbs.

La ecuación (1.13) en términos de la presión superficial para un sistema ternario es:

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + \Gamma_3 d\mu_3 \quad (1.89)$$

donde los componentes 1 y 2 son un par inmiscible y el componente 3 es un solubilizante. En la interfase entre una fase orgánica y una fase acuosa, el componente que causa el cambio en la tensión interfacial es el tercer componente o solubilizante, que puede ser un alcohol, un ácido o un tensoactivo, con lo cual la ecuación (1.89) se simplifica:

$$d\pi = \Gamma_3 d\mu_3 \quad (1.90)$$

La definición de la presión  $\pi$  debe ajustarse a la configuración del sistema, en este caso una interfase líquido-líquido. En una interfaz líquido-vapor, la presión superficial está definida como la diferencia de la tensión superficial del líquido puro menos la tensión superficial de la disolución. Para la interfase líquido-líquido del sistema ternario, la diferencia de la tensión interfacial de los dos líquidos inmiscibles menos la tensión interfacial de la disolución ternaria se definirá como presión interfacial, es decir:

$$\pi = \sigma_{ab} - \sigma \quad (1.91)$$

La ecuación de estado de Langmuir-Gibbs para un sistema ternario constituido por un par inmiscible (1)-(2) y un solubilizante (3) es:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln [(1 - x_3) \gamma_{12} + \beta x_2 \gamma_2] \quad (1.92)$$

donde  $\pi$  es la presión interfacial  $\pi = \sigma_{ab} - \sigma$ ,  $\beta$  es un parámetro liofóbico de tipo Langmuir,  $\gamma_{12}$  es el coeficiente de actividad del par inmiscible. La ecuación (1.92) permite representar en todo el intervalo de concentración el comportamiento de la presión interfacial y acoplar modelos de coeficientes de actividad.

La ecuación (1.92) se utilizó en sistemas del tipo agua-hidrocarburo-solubilizante que reportasen datos de equilibrio para las fases acuosa y orgánica y además contaran con valores de tensión interfacial, esto es, la tensión interfacial de líneas de unión. Esta búsqueda demandó una importante cantidad de tiempo, los datos con estas características son escasos. La publicación más útil y representativa es de Li y Fu [65] donde miden la tensión superficial e interfacial de las fases saturadas de composiciones localizadas dentro de la curva de solubilidad de sistemas ternarios agua-alcohol-hidrocarburo.

Los datos de composición del solubilizante en la fase acuosa  $x_3^{ac}$  y en la fase hidrocarbonada  $x_3^{hc}$ , tensión interfacial y presión interfacial del sistema agua (1) -ciclohexano (2) - propanol (3) se enlistan en la Tabla 1.3. La tensión interfacial del binario agua-ciclohexano de 50 mN/m se considera la tensión de referencia para la presión interfacial en las disoluciones ternarias, donde aumenta la concentración de propanol. Los resultados del ajuste de la ecuación Langmuir-Gibbs con la concentración de propanol en la fase acuosa se muestran en la Figura 1.10 y en la Figura 1.11 se observa el ajuste para la fase orgánica.

Tabla 1.3: Datos de composición y de tensión interfacial de las líneas de unión y del sistema agua (1)-ciclohexano (2)-propanol(3) [65]

$x_3^{hc}$	$x_3^{ac}$	$\sigma$ (mN/m)	$\pi$ (mN/m)
0.0181	0.0126	16.8	33.2
0.0464	0.0605	5.6	44.1
0.0601	0.1577	2.6	47.4
0.0674	0.2599	1.5	48.5
0.0734	0.4124	0.7	49.3

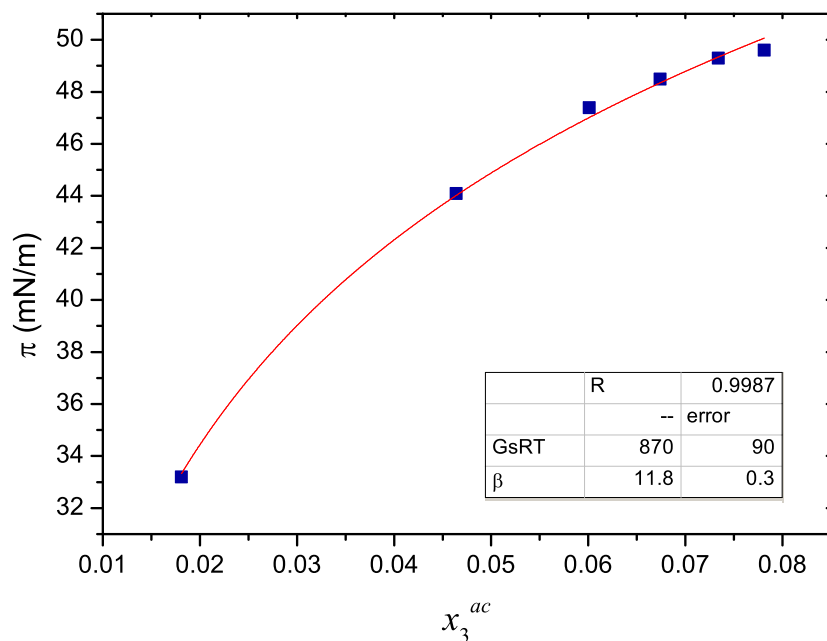


Figura 1.10: Presión interfacial en función de la fracción mol de propanol para la fase acuosa del sistema agua (1)-ciclohexano (2)-propanol (3). Ecuación (1.92). Datos de Li [65]

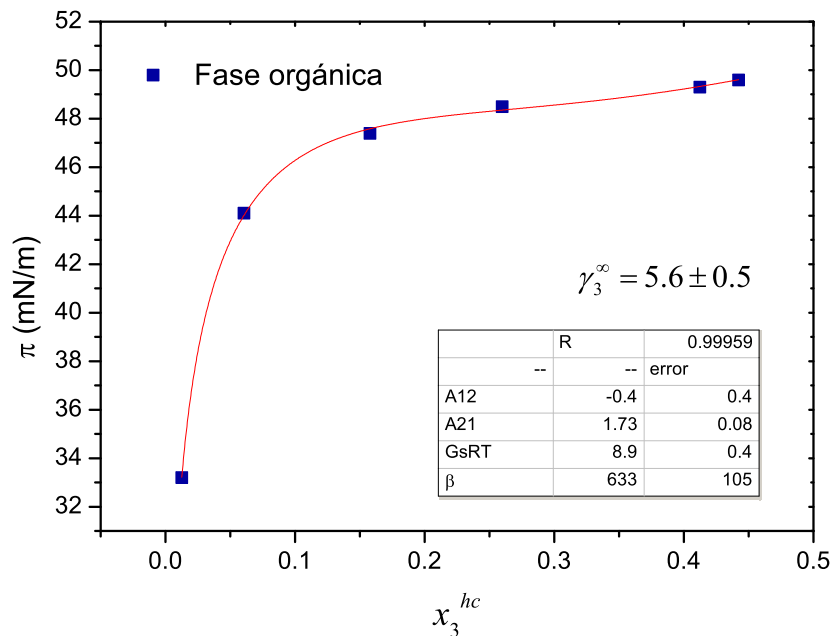


Figura 1.11: Presión interfacial en función de la fracción mol de propanol para la fase orgánica del sistema agua (1)-ciclohexano (2)-propanol (3). Ecuación (1.92). Datos de Li[65]

# Capítulo 2

## Cinética de adsorción

### 2.1. Tensión superficial dinámica

Una superficie recién creada en una disolución de tensoactivo presenta una diferencia de concentración entre el seno del líquido y la interfase. La tensión superficial de la disolución disminuye a consecuencia del arribo de moléculas de tensoactivo a la superficie, provenientes del seno del líquido. La adsorción de tensoactivos es un proceso dinámico en el que se establece un flux de masa hacia la interfase. La superficie en el equilibrio tiene una concentración de tensoactivo  $\Gamma_{eq}$ , donde la velocidad de adsorción y desorción son iguales.

### 2.2. Modelo difusional de Ward-Tordai

Ward y Tordai construyeron un modelo difusional que considera la difusión de las moléculas desde el líquido hacia la superficie y la difusión hacia el seno del líquido cuando la interfase se ha poblado. [134] Crean el concepto de sustrato, una región frontera inferior a la superficie y se utiliza para establecer las condiciones de adsorción. El proceso de adsorción inicia al formarse la superficie, después las moléculas de soluto se difunden desde el seno del líquido hacia el sustrato y el equilibrio se establece instantáneamente entre la superficie y el sustrato. Cada molécula que llega a la superficie ocupa un lugar y se adsorbe, al transcurrir el tiempo la superficie se satura y disminuyen los lugares vacíos, de manera que las moléculas se acumularán en el sustrato. [28]

Cuando la concentración  $c$  en el sustrato es sensiblemente distinta de cero se considera la existencia de una contradifusión desde el sustrato hacia el seno del líquido. La ecuación de Ward-Tordai es resultado de aplicar la ley de Fick al problema transporte por difusión sobre una sola coordenada, con las condiciones iniciales y límite de concentración y posición  $z$  con respecto a la interfase, la cual se ubica en  $z = 0$  [75]

$$\begin{aligned} t = 0; \quad \Gamma &= 0 \\ t \rightarrow \infty; \Gamma &= \Gamma_{eq} \\ z \rightarrow \infty; \quad c &\rightarrow C^\infty \end{aligned}$$

El modelo de Ward-Tordai describe la transferencia de soluto entre el seno del líquido y la superficie, expresa a la concentración de superficie  $\Gamma$  en función del tiempo y del coeficiente de difusión  $D$ :

$$\Gamma(t) = 2 \left( \frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} \left[ C^\infty t^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} C^o d(t - \lambda)^{1/2} \right] \quad (2.1)$$

donde  $C^\infty$  es la concentración de tensoactivo en el seno del líquido,  $C^o$  es la concentración de moléculas en el sustrato,  $\Pi$  es 3.14 y  $\lambda$  es una variable de integración. La integral representa a la contradifusión de las moléculas adsorbidas. Las alternativas para resolver el término integral son un método numérico, una correlación empírica o emplear soluciones asintóticas, para tiempos cortos y tiempos largos.

Para describir la adsorción del líquido iónico cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio ([DMIM][Cl]) en la superficie del agua se utilizarán las aproximaciones de la ecuación de Ward-Tordai. La aproximación a tiempos cortos no considera al término de contradifusión, con lo que la ecuación (2.1) se simplifica:

$$\Gamma(t) = 2C^\infty \left( \frac{Dt}{\Pi} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

La aproximación a tiempos cortos (2.2) escrita en términos de la presión superficial  $\pi$  es:

$$\pi(t) = 2RTC^\infty \left( \frac{Dt}{\Pi} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

En la ecuación de Ward-Tordai bajo la aproximación a tiempos largos la concentración en el sustrato  $C^o$  tiende a la concentración en el seno del líquido  $C^\infty$ , mientras que la variable de integración  $(t - \lambda)^{-1/2}$  tiende a  $t^{-1/2}$ . La aproximación a tiempos largos de la ecuación de Ward-Tordai en términos de la presión superficial dinámica es:

$$\pi(t) = \pi_{eq} - \frac{RT\Gamma_{eq}^2}{2C^\infty} \left( \frac{\Pi}{D} \right)^{1/2} t^{-1/2} \quad (2.4)$$

donde  $\pi_{eq}$  es la presión superficial de equilibrio.

### 2.3. Adsorción de tensoactivos iónicos

Una interfase donde haya iones es distinta de una interfase sin carga. La teoría de la doble capa eléctrica es de los modelos más frecuentes para describir la adsorción en este tipo de interfases. Fainermann [33] establece algunas bases para la descripción de tensoactivos iónicos a través de dos enfoques distintos.

1. Modelos moleculares con detallada descripción de la doble capa eléctrica. Se considera un modelo molecular para una monocapa cargada, en donde hay una repulsión mutua entre los iones de cadena larga del tensoactivo y con ello se genera una presión superficial adicional de carácter eléctrico; dicha presión se calcula mediante la teoría de Gouy-Chapman para la formación de una doble capa eléctrica. Posteriormente, se han hecho consideraciones acerca de la unión de contraiones en una capa adyacente de tipo Stern-Helmholtz no difusa. Este tipo de teoría arroja seis parámetros para caracterizar al sistema: el potencial eléctrico, la constante de Faraday, la carga iónica, la constante de equilibrio, la concentración de saturación en la superficie y el parámetro de interacción de Frumkin. Es usual que se calculen presiones superficiales más elevadas que el experimento.

Las ecuaciones de estado para una superficie sin carga se adaptan para considerar la presencia de iones con un término que refleje el trabajo necesario para crear la doble capa eléctrica. La teoría de Gouy Chapman se ha usado para calcular esta aportación; se considera a los contraiones como cargas puntuales y que todos los iones del tensoactivo están en la monocapa. Como consecuencia de esas consideraciones, las ecuaciones de estado sobreestiman las contribuciones eléctricas a la presión superficial de la monocapa. La unión de los contraiones con los iones activos en la superficie, es decir, el grado de ionización, se ha usado como parámetro de ajuste en este modelo.

2. Modelos termodinámicos con el concepto del plano de Gibbs. Definir la interfase como el plano de Gibbs implica que los iones sólo se adsorben en combinaciones electroneutras. La superficie se coloca de manera que ambos excesos, disolvente y iones, sean positivos. El término de repulsión eléctrica no es considerado en las ecuaciones de estado. Los efectos de cada ión se consideran desviaciones a la idealidad.

Para tensoactivos no iónicos la evidencia muestra que la adsorción es limitada por difusión. En la adsorción de tensoactivos iónicos se crea de manera progresiva un potencial electrostático de superficie mientras avanza la adsorción. Este potencial actúa como una barrera de adsorción para moléculas de tensoactivo adicionales y crea un comportamiento no dominado por difusión. [97]

## 2.4. Adsorción entre fases líquidas

Para la descripción de la adsorción de tensoactivos entre fases líquidas se emplean las mismas ecuaciones que en una adsorción aire-disolución, lo cual puede no ser adecuado en todos los casos. Se han desarrollado propuestas para considerar los cambios energéticos de una adsorción de tensoactivos en una interfase hidrocarburo/disolución, donde se evita que contribuciones energéticas sean descartadas o no visibles en parámetros de adsorción aire/agua.



Los tensoactivos iónicos se consideran menos solubles en hidrocarburos que los tensoactivos no iónicos, se han desarrollado modelos que describen la competencia de adsorción entre las moléculas de hidrocarburo y los cationes activos en la superficie. Mucic *et al.* [80] abordan las propiedades dinámicas del tensoactivo catiónico bromuro de hexadecil trimetil amonio (CTAB) en una interfase agua/hidrocarburo, a través del ajuste de datos de tensión interfacial dinámica empleando el modelo de Langmuir y el modelo de Frumkin, con hexano como hidrocarburo.

## 2.5. Reología interfacial

La reología interfacial estudia la deformación de las superficies bajo un campo de fuerzas. Mediante determinaciones de área y tensión interfacial, se evalúa la deformación de las interfases con material adsorbido. La viscoelasticidad refleja las propiedades de flujo y elásticas de una interfase sujeta a esfuerzos de dilatación y es útil para conocer el mecanismo de adsorción cinético de un tensoactivo y del proceso en la monocapa. [94]

La relación que existe entre la adsorción al equilibrio y el mecanismo que controla la cinética de adsorción es la demostración de las características de un tensoactivo [80]. Los procesos de relajación en la capa interfacial son el objeto de estudio de la reología interfacial. Miller *et al.* [76] consideran determinante a la composición de una película interfacial para la forma y tamaño de la respuesta a la deformación. Las cantidades mecánicas asociadas a la deformación son la elasticidad y la viscosidad.

Los desarrollos históricos de la reología interfacial comienzan con Ascherson en 1840 que reporta una película en la interfase de una disolución acuosa de proteína y un aceite [85]. Hagen en 1845 propone una viscosidad de la interfase, distinta a la del seno del líquido. [48] Plateau en 1869 diseña el primer experimento de reología interfacial con el amortiguamiento de una aguja magnética oscilante sumergida en un líquido. [88]

La deformación en la interfase puede ser mediante una expansión-compresión donde se tiene una forma constante y hay un cambio de área. Si hay deformación por corte, se tiene un área constante y cambio en la forma. El modelo de Maxwell funciona para describir los extremos del comportamiento viscoelástico.

Un extremo es el resorte ideal, que sigue la ley de Hooke. El otro extremo es el comportamiento ideal viscoso, bajo la ley de Newton, donde la viscosidad es constante.

En una interfaz elástica ideal la tensión interfacial responde inmediatamente al cambio de área, sin retraso. Los procesos de relajación ralentizan la respuesta y se presenta un desfase entre ambas variables. El cambio de tensión interfacial puede ser descrito por una ecuación integral de convolución, que se simplifica por un cambio de área relativo. Así, el módulo dilatacional  $E$  es igual al cambio de tensión superficial  $\sigma$  con respecto al área  $A$

$$E = \frac{d\sigma}{d \ln A} \quad (2.5)$$

En interfases elásticas ideales, el cambio de tensión con respecto al área es inmediato, no hay retrasos. El módulo dilatacional  $E$  en amplitudes bajas puede representarse como un número complejo dependiente de la frecuencia

$$E = E' + E'' \quad (2.6)$$

donde  $E'$  es el módulo de almacenamiento. La parte real del número  $E$  representa la energía elástica almacenada. El término imaginario  $E''$  es el módulo de pérdida y representa la energía disipada en el proceso de relajación, relacionada con la contribución de viscosidad. Como es un número imaginario,  $E''$  puede representarse como  $i$  multiplicado por  $\omega_d \eta_d$

$$E'' = \omega_d \eta_d \quad (2.7)$$

donde  $\omega_d$  es la rapidez angular, que se relaciona con la frecuencia  $f$  mediante  $\omega_d = 2\pi f$ , y  $\eta_d$  es la viscosidad dilatacional. [1, 13, 39]

Los líquidos iónicos con actividad superficial en la interfase aire-agua y agua-hidrocarburo han sido objeto de estudio bajo el método de gota oscilante para determinar las características dilatacionales de este tipo de materiales. Cao [20] trabajó con la familia de líquidos iónicos de bromuros de alquil metil imidazolio ( $[C_n\text{MIM}][\text{Br}]$ ) en la interfase agua-n-decano, donde reporta que la elasticidad de la gota de disolución del líquido iónico formada en la interfase agua-hidrocarburo depende de la concentración del líquido iónico.

La elasticidad interfacial de  $[C_n\text{MIM}][\text{Br}]$  aumenta hacia un máximo con la concentración. Cao sugiere que el módulo dilatacional del líquido iónico es función del efecto estérico. El módulo dilatacional de los líquidos iónicos tensoactivos con cadenas más largas es mayor que el módulo de cadenas cortas. En concentraciones bajas, las interacciones en la interfase son menores por la menor presencia de moléculas de líquido iónico. En concentraciones mayores, la rapidez de difusión entre el seno de la disolución y la interfase aumenta, esto resulta en una mayor saturación o compactación. En cadenas hidrocarbonadas largas, el módulo dilatacional aumenta como resultado de mayor interacción hidrofóbica.

# Capítulo 3

## Equilibrio líquido-líquido

Las propiedades termodinámicas que definen al equilibrio de fases entre líquidos con miscibilidad parcial son un conocimiento indispensable para fundamentar y diseñar procesos como extracción, destilación, emulsificación y detergencia. La distribución de un solubilizante entre dos fases en contacto ha sido cuantificada mediante correlaciones empíricas. A continuación se presenta una metodología basada en el equilibrio entre fases para describir la distribución del solubilizante, se determina la composición del punto crítico y trayectorias de dilución para alcanzar las regiones donde la tensión interfacial tiende a cero.

### 3.1. Sistemas con solubilidad limitada

Un sistema con miscibilidad parcial lo constituyen dos componentes mutuamente insolubles y un tercer componente soluble en ambos. Por ejemplo, en un sistema hidrocarburo-agua-alcohol, el par hidrocarburo-agua forma un sistema binario inmiscible, el alcohol genera sistemas binarios solubles con ambos componentes y funge como solubilizante en las mezclas ternarias.

El equilibrio de fases de un sistema líquido de tres componentes se representa en un diagrama triangular, donde cada punto dentro del triángulo corresponde a una mezcla con composición definida de los tres componentes, expresada en fracción mol. Los vértices indican a los compuestos puros y las aristas son los sistemas binarios.

Las composiciones en las que el sistema ternario segrega en dos fases (en la Figura 3.1 se denotan con la letra griega  $\phi$ ) se encuentran delimitadas por una curva llamada domo de solubilidad. En la región de dos fases, una fase es rica en el componente menos denso y la segunda fase enriquecida con el componente más denso. Las fases segregadas tienen una composición definida por la curva de solubilidad. La notación para designar las fracciones mol de los componentes 1, 2 y 3 en las fases  $a$  y  $b$  es  $x_1^a$ ,  $x_2^a$ ,  $x_3^a$ ,  $x_1^b$ ,  $x_2^b$  y  $x_3^b$ . Las rectas que unen estas composiciones son llamadas líneas de unión. La pendiente de las líneas indica la preferencia del solubilizante hacia una de las dos fases. Las líneas de unión culminan en un punto sobre la curva de solubilidad, denominado punto crítico, donde la composición de ambas fases es la misma (Figura 3.1). Las propiedades de cada fase, como la densidad, índice de refracción y tensión superficial tienden al mismo valor en las vecindades del punto crítico. La tensión interfacial tiende a cero y desaparece en el crítico.

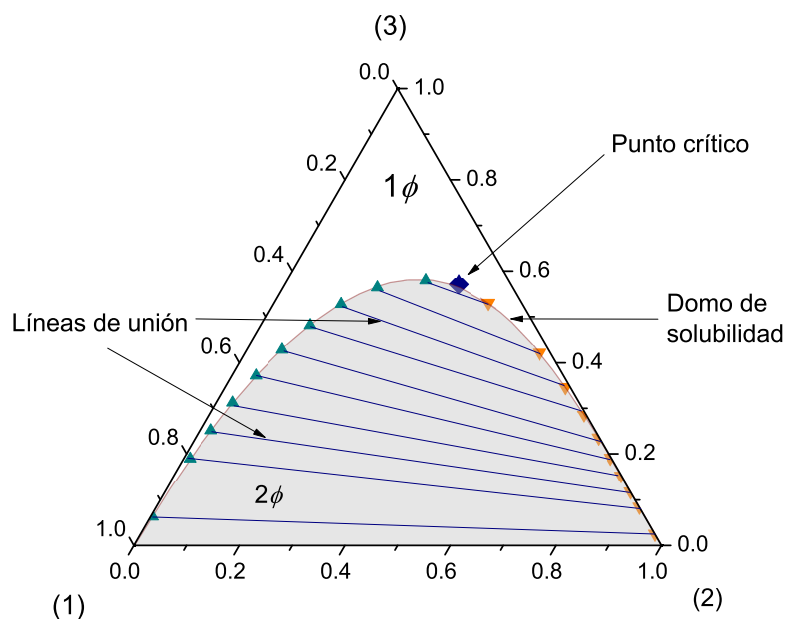


Figura 3.1: Diagrama ternario para un sistema hidrocarburo(1)-agua(2)-alcohol(3).  $1\phi$  indica la zona de una sola fase. La región sombreada  $2\phi$  corresponde a la zona de dos fases, delimitada por el domo de solubilidad. Los puntos ▲ indican la composición de la fase rica en el componente (1). Los puntos ▼ son las composiciones de la fase rica en el componente (2). Las líneas de unión se aproximan a la composición del punto crítico ◆, donde ambas fases son indistinguibles.

El equilibrio líquido-líquido se establece con el contacto de dos líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles. La adición de un tercer componente o soluto cumple la función de solubilizar al sistema en un intervalo de concentración y temperatura. Fuera de este intervalo, el tercer componente está presente en las dos fases y generalmente muestra una preferencia hacia una de las disoluciones en contacto, es decir, el soluto se reparte o distribuye entre las fases. Cuando la concentración global de este sistema ternario se aproxima al punto de pliegue o punto crítico, el reparto de soluto es el mismo hacia ambas fases.

La ley de distribución de Nernst o ley de reparto indica como se distribuye una sustancia entre dos fases inmiscibles, donde el sistema alcanza el equilibrio y el potencial químico del soluto es el mismo en las dos fases. La ley de Nernst considera que el soluto está en un régimen diluido y en consecuencia las disoluciones son ideales. En el equilibrio ideal:

$$\mu_3^a = \mu_3^b \quad (3.1)$$

$$\mu_3^{oa} + RT \ln x_3^a = \mu_3^{ob} + RT \ln x_3^b \quad (3.2)$$

$$\ln \frac{x_3^a}{x_3^b} = \frac{\mu_3^{oa} - \mu_3^{ob}}{RT} \quad (3.3)$$

donde  $\mu_3^{oa}$  y  $\mu_3^{ob}$  son los potenciales químicos de referencia en las fases volumétricas  $a$  y  $b$ . La relación de fracciones mol es independiente de la composición e igual a una constante  $N$

$$\frac{x_3^a}{x_3^b} = N \quad (3.4)$$

donde  $N$  es el coeficiente de distribución o constante de Nernst. En el régimen diluido debería tener el mismo valor y no considera efectos de asociación del soluto.

El sistema que Nernst estudió para plantear la ley de distribución fue agua-benceno-ácido acético [82]. Hand [50] reporta estos datos y presenta algunas propuestas para el cálculo de la distribución del soluto, con el inconveniente de que son empíricas. La más representativa de estas expresiones es:

$$\ln \left( \frac{x_3^a}{x_1^a} \right) = A + B \ln \left( \frac{x_3^b}{x_2^b} \right) \quad (3.5)$$

El uso de la ecuación (3.5) es extendido y se emplea como criterio de consistencia termodinámica para los datos experimentales de las líneas de unión, sin embargo, no tiene un fundamento riguroso. Othmer y Tobias [83] desarrollan otra relación empírica con base en los datos de composición de los datos de equilibrio de las fases en contacto. La linealidad de las tres corridas es el parámetro de calidad de los datos de las composiciones de las líneas de unión (Figura 3.2)

$$\ln \left( \frac{1 - x_1^a}{x_1^a} \right) = A + B \ln \left( \frac{1 - x_2^b}{x_2^b} \right) \quad (3.6)$$

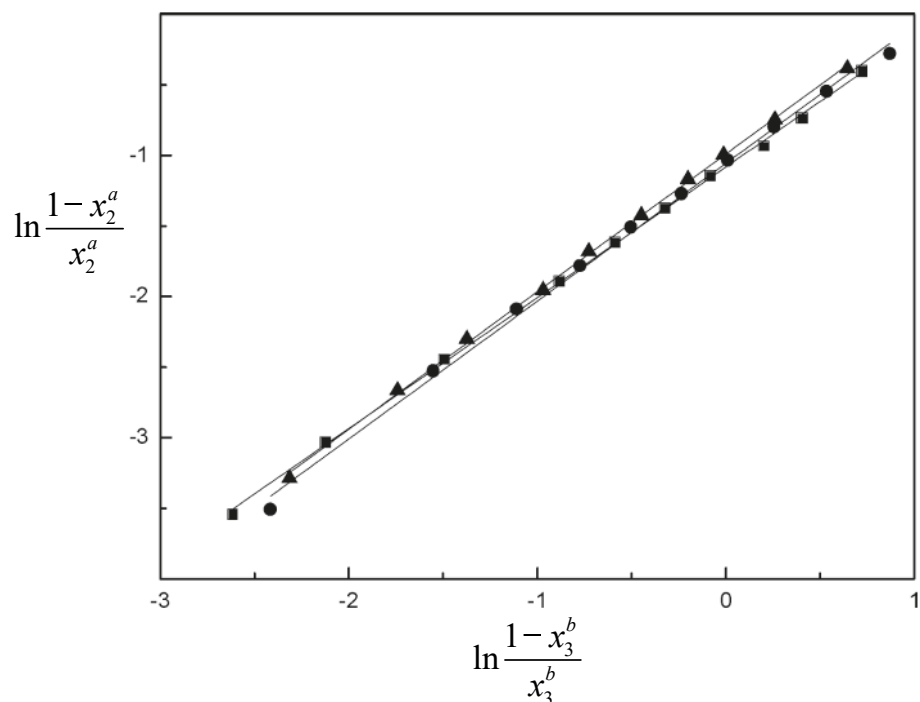


Figura 3.2: Correlación de Othmer-Tobias para el sistema metanol(1)-acrilonitrilo(2)-agua(3) ■ 288.15 K, ● 298.15 K, ▲ 313.15 K. El acrilonitrilo es una materia prima en producción de fibras y resinas, es tóxico y la descarga en el ambiente está regulada. El agua de deshecho con metanol y acrilonitrilo se producen en la síntesis de derivados de acrilonitrilo. El metanol y acrilonitrilo forman un azeótropo, que puede separarse mediante destilación extractiva, destilación azeotrópica o un proceso de extracción. Adaptado de Zhang y Jian [139].



En este trabajo se desarrolló un nuevo método para la estimación del punto crítico, en el cual se construyen variables con las composiciones de las fases conjugadas y mediante un ajuste lineal se determinan las coordenadas del punto crítico.

El sistema ternario hexano (1)-agua (2)-isopropanol(3) se emplea para demostrar el método. El isopropanol es un alcohol de baja masa molar, con una parte polar y una región no polar, con lo que se le considera un anfifilo y funciona como solubilizante en la mezcla. En una mezcla agua-hidrocarburo, el isopropanol se reparte en las fases acuosa y orgánica.

Las coordenadas del punto crítico se obtienen a partir del comportamiento de  $\left(\frac{x_3}{x_2}\right)^a$  en función de  $\left(\frac{x_3}{x_2}\right)^b$ . El punto en el que  $\left(\frac{x_3}{x_2}\right)^a$  es igual a  $\left(\frac{x_3}{x_2}\right)^b$  indica donde la composición de las fases es la misma, condición que se cumple en el punto crítico.

El cociente  $\frac{x_3}{x_2}$ , idéntico en ambas fases, define a la fracción mol de los componentes 2 y 3 en el punto crítico (Figura 3.3). Para obtener la fracción mol del componente 1 en el crítico, el cociente  $\frac{x_3}{x_2}$  se ubica en la gráfica de  $\left(\frac{x_3}{x_1}\right)^b$  en función de  $\left(\frac{x_3}{x_2}\right)^b$ , con lo que se determina  $\frac{x_3}{x_1}$  (Figura 3.4). Se tiene entonces

$$\frac{x_3}{x_1} = k_{13} \quad (3.7)$$

$$\frac{x_3}{x_2} = k_{23} \quad (3.8)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (3.9)$$

Las ecuaciones 3.7, 3.8 y 3.9 definen las coordenadas del punto crítico.

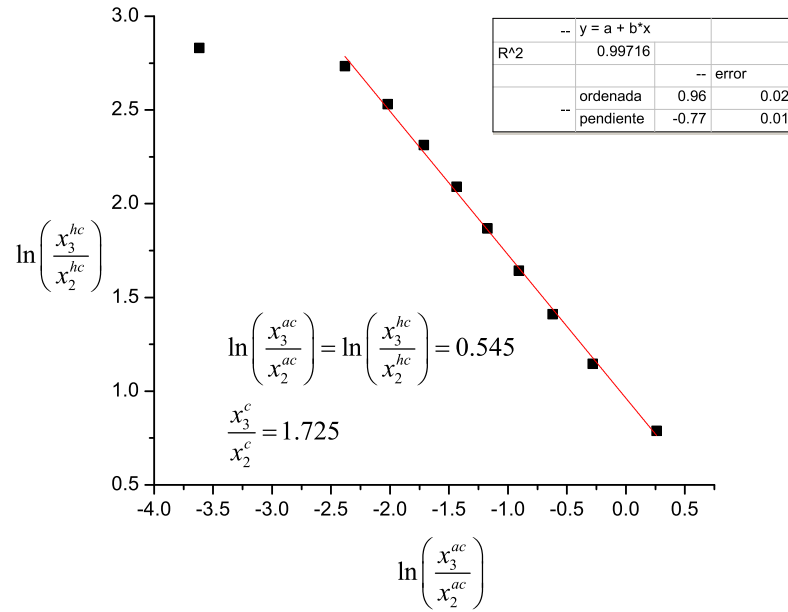


Figura 3.3: Método para la estimación del punto crítico. La ecuación de la recta provee la coordenada donde la composición de las fases es la misma.

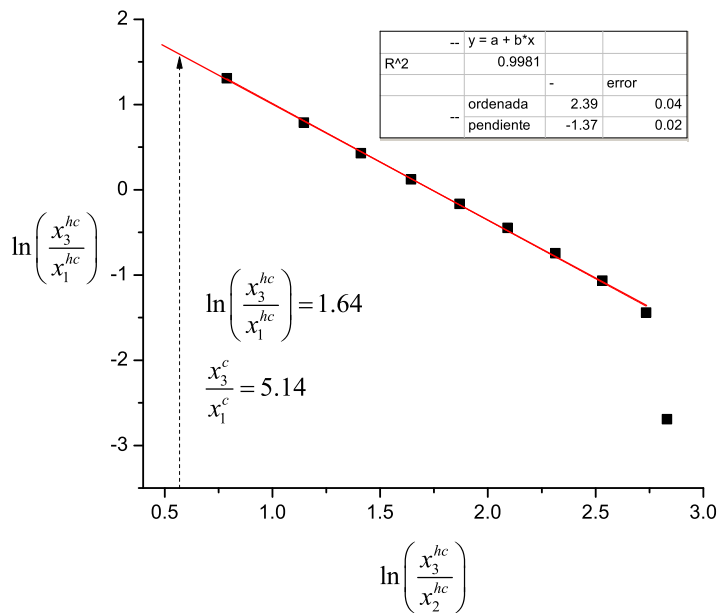


Figura 3.4: Método para la estimación del punto crítico. Las relaciones  $x_3/x_2$  y  $x_3/x_1$  definen la coordenada crítica

En la gráfica de la Figura 3.3 la pendiente y la ordenada al origen se emplean para calcular cuando las variables  $\ln\left(\frac{x_3^{hc}}{x_2^{hc}}\right)$  y  $\ln\left(\frac{x_3^{ac}}{x_2^{ac}}\right)$  sean iguales, donde *ac* indica a la fase acuosa y *hc* indica a la fase hidrocarbonada. Se obtiene que en  $y = x = 0.54$ .

Con este valor para el cociente, se emplea en la gráfica de la Figura 3.4 para encontrar el valor de  $\ln\left(\frac{x_3^{hc}}{x_1^{hc}}\right)$  en 0.54. En el ejemplo este punto es 1.7. Se emplean ahora las ecuaciones (3.7), (3.8) y (3.9) para definir las coordenadas del punto crítico. Con este método, las coordenadas del punto crítico del sistema ternario son  $x_1 = 0.5$ ,  $x_2 = 0.4$ ,  $x_3 = 0.1$ .

## 3.2. Coeficientes de actividad

El equilibrio de dos fases para el tercer componente en una disolución no ideal se expresa en función de la actividad, la igualdad de potenciales químicos en ambas fases es:

$$\mu_3^{oa} + RT \ln(\gamma_3^a x_3^a) = \mu_3^{ob} + RT \ln(\gamma_3^b x_3^b) \quad (3.10)$$

Los coeficientes de actividad del soluto en cada fase se denotan con  $\gamma_3^a$  y  $\gamma_3^b$ . En condiciones isotérmicas y utilizando la convención simétrica para los coeficientes de actividad  $\gamma_3 \rightarrow 1$  cuando  $x_3 \rightarrow 1$ , el estado de referencia es el soluto puro  $x_3 = 1$ , la ecuación (3.10) se simplifica:

$$\mu_3^{oa} = \mu_3^{ob} \quad (3.11)$$

$$\ln(\gamma_3^a x_3^a) = \ln(\gamma_3^b x_3^b) \quad (3.12)$$

$$\gamma_3^a x_3^a = \gamma_3^b x_3^b \quad (3.13)$$

La ecuación (3.13) se conoce como la igualdad de fugacidades. Denbigh [26] y Prausnitz [90] definen esta expresión y consideran que debe ser igual a una constante.

Walas [131] también enuncia a la igualdad de fugacidades e indica que el cociente debe ser igual a 1, sin embargo, no lo comprueba con datos experimentales y plantea que el cociente puede ser sustituido con alguna expresión para el coeficiente de actividad y lo ejemplifica con el modelo de Margules de una constante. En este estudio se comprobará que la constante es 1 y en consecuencia es posible expresar los coeficientes de actividad con modelos como Margules, Van Laar o la teoría de solución regular, con el objetivo de encontrar significado físico a los parámetros que resulten de igualar las ecuaciones. La relación de la tensión interfacial con coeficientes de actividad o con otros parámetros puede brindar información sobre el comportamiento del ternario en la dirección del punto crítico.

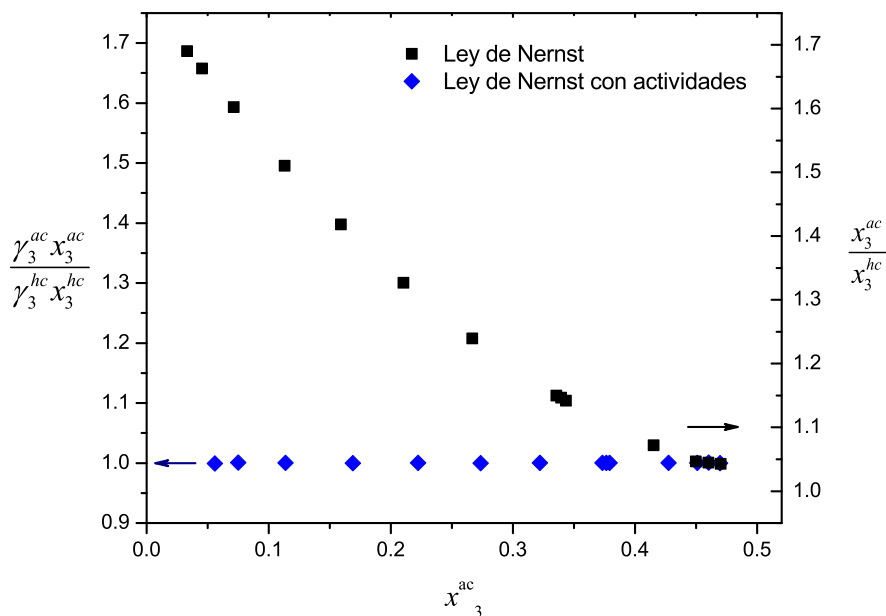


Figura 3.5: Comparación del coeficiente de distribución y el cociente de actividades para el sistema agua (1)- benceno (2)- ácido acético (3)

Para comprobar que el cociente  $\gamma_3^a x_3^a / \gamma_3^b x_3^b$  es 1 se debe contar con un número significativo de datos de composiciones en equilibrio y de los coeficientes de actividad en dichas composiciones en cada fase, es decir, los coeficientes de actividad para las líneas de unión. En las publicaciones es común encontrar los datos de equilibrio, pero no los coeficientes de actividad y en algunos casos sólo se reportan las constantes para calcularlos.

Sin embargo, este método demanda una importante cantidad de tiempo, por lo que se optó por utilizar un software de simulación en el que se proponen mezclas ternarias y el programa calcula los coeficientes de actividad, las composiciones de equilibrio de las fases en contacto, traza el diagrama ternario, la curva de solubilidad y líneas de unión. El uso del programa es más exacto si se cuenta con datos de equilibrio líquido-líquido en la base de datos. El sistema agua-benceno-ácido acético se simuló en el software y se calcularon las composiciones de las líneas de unión y los coeficientes de actividad, en la Figura 3.5 se muestran los resultados, donde el valor de  $N$  no es constante, mientras que  $\gamma_3^a x_3^a / \gamma_3^b x_3^b = 1$  en cada composición.

### 3.3. Microemulsiones

Una emulsión es un sistema disperso en el que las fases son líquidos inmiscibles. Uno de los líquidos se encuentra disperso en el otro en forma de gotas, que constituyen a la llamada fase discontinua o interna, mientras que el segundo líquido conforma la fase continua o externa. La preparación de una emulsión requiere la creación de área interfacial entre las dos fases inmiscibles. La emulsificación se distingue de la solubilización en el hecho de que el material solubilizado se encuentra en la misma fase que el disolvente y se crea un estado termodinámicamente estable. La estabilidad de una emulsión implica reducir el contacto entre las moléculas de la fase dispersa.

Una emulsión puede ser estabilizada por algún agente que se adsorba en la interfase líquido-líquido, por ejemplo, polímeros, polvos liofóbicos, electrolitos o tensoactivos. En presencia de un estabilizante se creará una barrera energética que aumenta el tiempo de vida de la emulsión. En el caso de los tensoactivos, éstos disminuyen la tensión interfacial entre las fases continua y dispersa al establecerse en la interfase. Las aplicaciones industriales de las emulsiones se encuentran en la agricultura, en la farmacéutica, en bebidas y alimentos, en extracción de petróleo, cosméticos, pinturas, recubrimientos y textiles.

Los tipos de emulsiones que predominan en la industria de acuerdo a los líquidos que las constituyen son las que contienen un hidrocarburo o aceite disperso en agua (o/w) o del tipo que contienen al agua dispersa en un aceite (w/o). Existen pruebas que permiten distinguir el tipo de emulsión bajo estudio. Las pruebas más comunes consisten en tomar una muestra de la emulsión y tratar de disolverla en un hidrocarburo o en agua, la muestra será soluble en el líquido que constituya a la fase externa. La conductividad de una emulsión es otro criterio que se utiliza usualmente, debido a que una emulsión con agua como fase continua tendrá una conductividad medible, mientras que una emulsión con aceite como fase externa no presentará conductividad.

Las microemulsiones son dispersiones termodinámicamente estables, homogéneas macroscópicamente, traslúcidas, no cambian con el paso del tiempo y son reversibles con respecto a la temperatura y la composición. Las estructuras formadas se presentan con el enfriamiento o con calentamiento. Se forman espontáneamente, no se requiere agitación. La fracción volumen del tensoactivo es significativa.

## Inversión de fases

Una emulsión se invierte cuando las fases externa e interna se intercambian. Así, una emulsión o/w pasa a ser w/o y una emulsión w/o se invierte al tipo o/w. Se conocen dos tipos de inversión de una emulsión: catastrófica y transitoria. La inversión de fases catastrófica es causada por el aumento de la fracción volumen de la fase dispersa. Al llegar a una fracción crítica se observan cambios en la viscosidad, en la conductividad y en la densidad de la emulsión. Por ejemplo, una emulsión aceite en agua con una viscosidad cercana a la del agua, en el volumen crítico la viscosidad se reduce drásticamente, la emulsión ahora es agua en aceite y tiene menor volumen. La conductividad de la emulsión disminuye, ya que la fase continua es el aceite, un medio no conductor.

La inversión de fase transitoria se verifica con el aumento de la temperatura de la emulsión. Shinoda et al. [108, 109] encontraron que las emulsiones aceite en agua estabilizadas por tensoactivos no iónicos presentan un proceso de inversión de fases a una temperatura crítica a la que llamaron temperatura de inversión de fases (TIF).

También se estableció que la TIF es directamente proporcional al balance hidrofílico-lipofílico (HLB)<sup>1</sup> del tensoactivo, un tensoactivo con mayor HLB presenta mayor TIF. La adición de electrolitos reduce la temperatura de inversión de fases por un efecto de insolubilización del tensoactivo en el agua. Una emulsión con electrolito requiere un emulsificante de mayor TIF. Los electrolitos pueden deshidratar a las cadenas de óxido de etileno y esto reduce el punto de enturbiamiento del tensoactivo no iónico.

La Figura 3.6 muestra sistemas dispersos con dos fases o más no miscibles, con una fase interna constituida por partículas o gotas y una fase externa como medio continuo. Dos fases líquidas inmiscibles con una fase interna en forma de gotas de aceite en agua, o de agua en aceite, constituyen un sistema inestable que terminará por separarse en dos fases volumétricas (Figura 3.7). La adición de agentes estabilizantes como polímeros, polvos o tensoactivos evita por un intervalo de tiempo la separación.

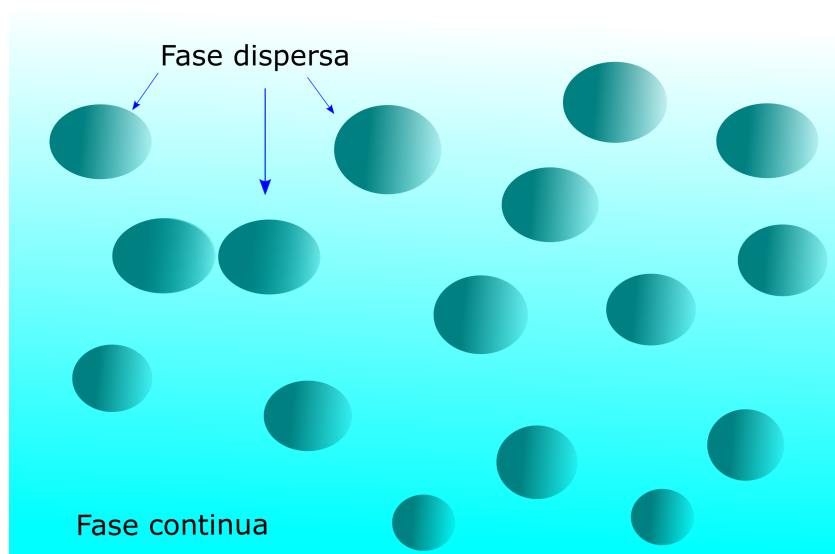


Figura 3.6: Fases de una emulsión. La presión de curvatura provoca que las partículas tengan distinto tamaño en función de la posición en el sistema.

<sup>1</sup>El Balance Hidrofílico-Lipofílico o HLB es una escala empírica que Griffin [47] desarrolló para distinguir a los tensoactivos afines al aceite y los afines a la fase acuosa, con valores entre el 0 y el 20. Un tensoactivo con un HLB de 0 a 10, será insoluble en agua, y un tensoactivo con un HLB entre 10 y 20 será insoluble en aceite.

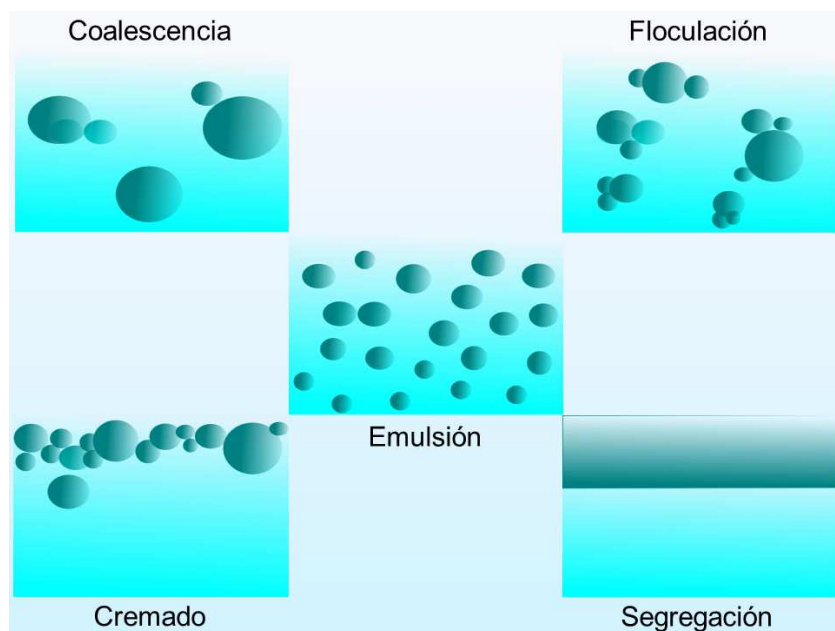


Figura 3.7: Segregación de una emulsión. Las fuerzas cohesivas y la fuerza de flotación determinan la vía de segregación.

Los tensoactivos en disolución a una concentración determinada se organizan en agregados moleculares, con lo que se mantienen en disolución. La estructura de la molécula de tensoactivo, la fase continua y la curvatura de las regiones hidrofílicas e hidrofóbicas determinan el arreglo de los agregados que se formen (Figura 3.8).

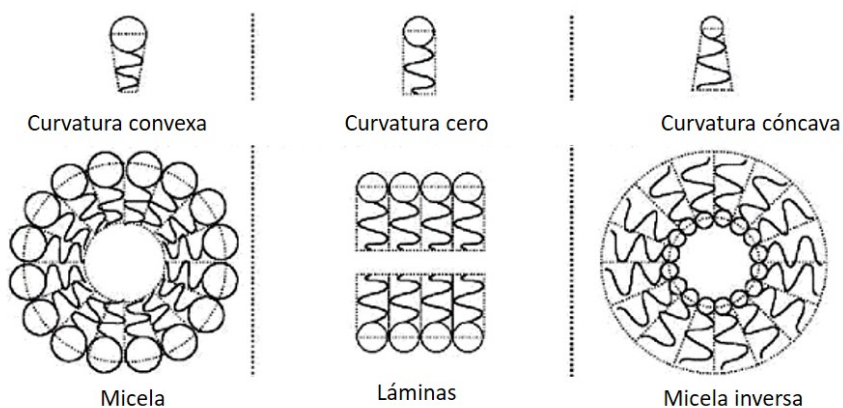


Figura 3.8: Efecto del arreglo de moléculas tensoactivas en la curvatura de una micela. Adaptado de Lopez-Cervantes [68]



Los tensoactivos en sistemas inmiscibles forman emulsiones y muestran afinidad hacia una de las fases. La clasificación de emulsiones respecto a la afinidad del tensoactivo fue descrita por Windsor, y propone tres tipos de emulsiones (Figura 3.9). La región  $L_1$  describe una fase acuosa donde el tensoactivo es preferentemente soluble, en la fase  $L_2$  el tensoactivo es soluble en la fase hidrocarbonada. La región  $B$  describe una fase intermedia donde el tensoactivo solubiliza agua y aceite en un sistema llamado microemulsión. La preferencia de solubilidad del tensoactivo depende de la temperatura y por tanto de la curvatura.

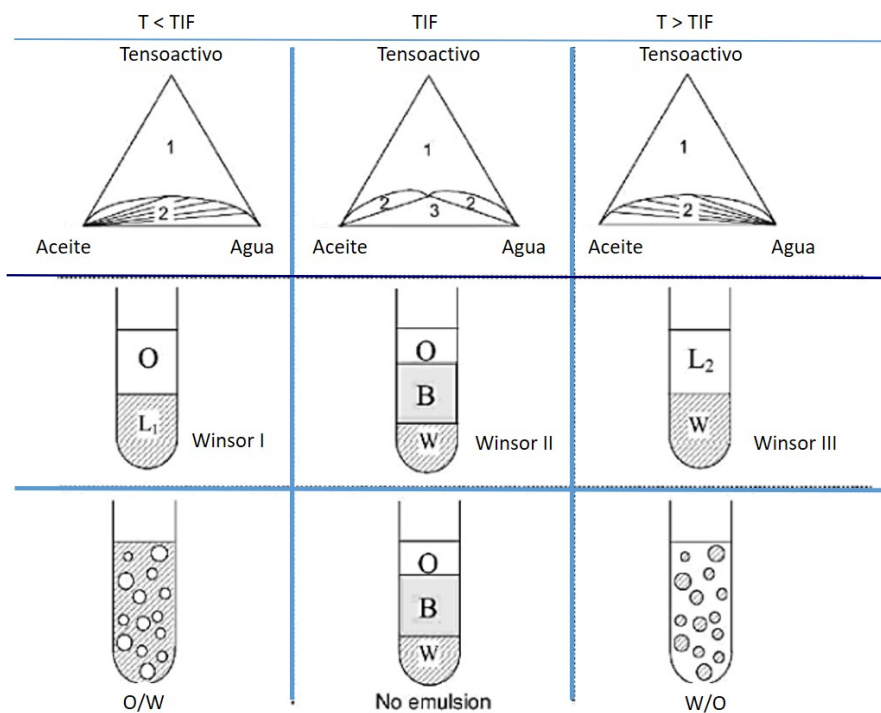


Figura 3.9: Distribución del tensoactivo en función de la temperatura de inversión de fases. De acuerdo al diagrama ternario, debajo de la TIF el tensoactivo es preferentemente soluble en agua. En equilibrio, forma un sistema de dos fases, una fase superior rica en aceite  $O$  y una fase inferior acuosa  $L_1$  que contiene a casi todo el tensoactivo. Después de agitación se forma una emulsión aceite en agua  $o/w$ . En la TIF se forma una fase intermedia  $B$  rica en tensoactivo, donde las tensiones interfaciales entre las fases  $B$  y  $O$  y  $B$  y  $W$  son ultrabajas. Después de la TIF, la preferencia del tensoactivo es hacia la fase orgánica  $L_2$ . Después de agitación, se forma una emulsión agua en aceite  $w/o$ .

En este trabajo se prepararon sistemas ternarios con disoluciones acuosas al 5 % del alcohol etoxilado nonilfenol con diez moles de óxido de etileno (NF10) en contacto con ciclohexano en proporciones de 20, 40 y 50 % en volumen y se colocaron en las celdas de calentamiento para registrar el comportamiento de fases en función de la temperatura. La temperatura del sistema se aumentó desde 40 °C hasta 81 °C.

Se observa entre los 40 y 70 °C una división constante en la proporción del sistema, con una fase emulsificada superior, la cual ocupa dos terceras partes del volumen y una tercera parte constituida por una fase acuosa traslúcida. Al ingresar en la zona después de los 70 °C se registra la aparición de una tercera fase intermedia, de un espesor que aumenta con la temperatura hasta ocupar casi una tercera parte del sistema. La fase media es rica en tensoactivo y coincide la temperatura en la que aparece con la temperatura de inversión de fases del sistema. No se observó una variación en la TIF con el porcentaje de fracción volumen, lo que coincide con la apreciación de Shinoda [110], que muestra que el tensoactivo no iónico es determinante para el sistema. El control sobre el tipo de emulsión se basa en la temperatura y no en el volumen de las fases (Figura 3.10).

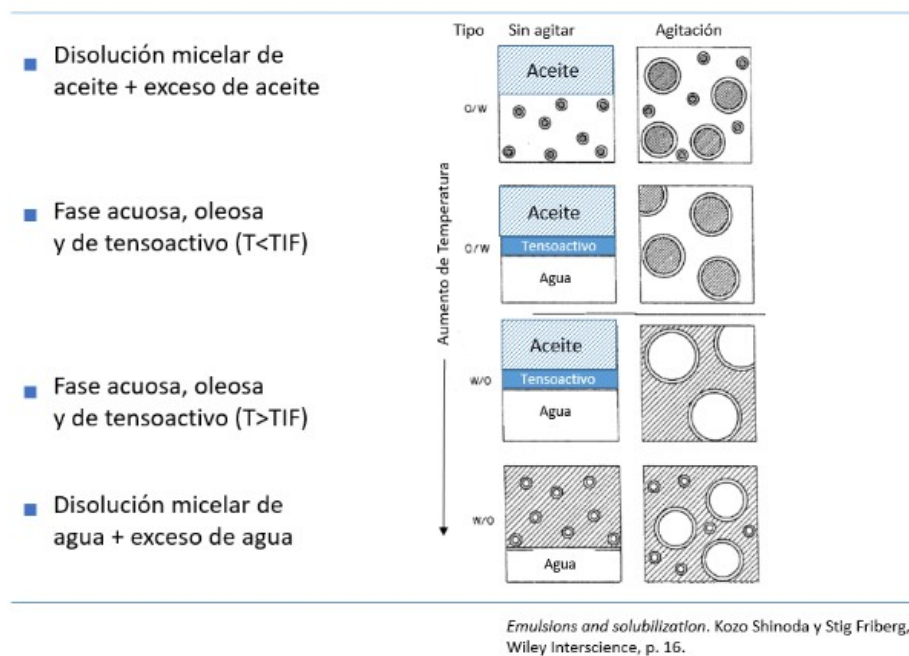


Figura 3.10: Evolución de un sistema con respecto a la temperatura de inversión de fases

La Figura 3.11 muestra imágenes de las gotas de la fase media bajo el microscopio. El enfriamiento desde la temperatura de inversión de fases homogeneiza y disminuye el tamaño de las gotas, con lo que aumenta la estabilidad del sistema.

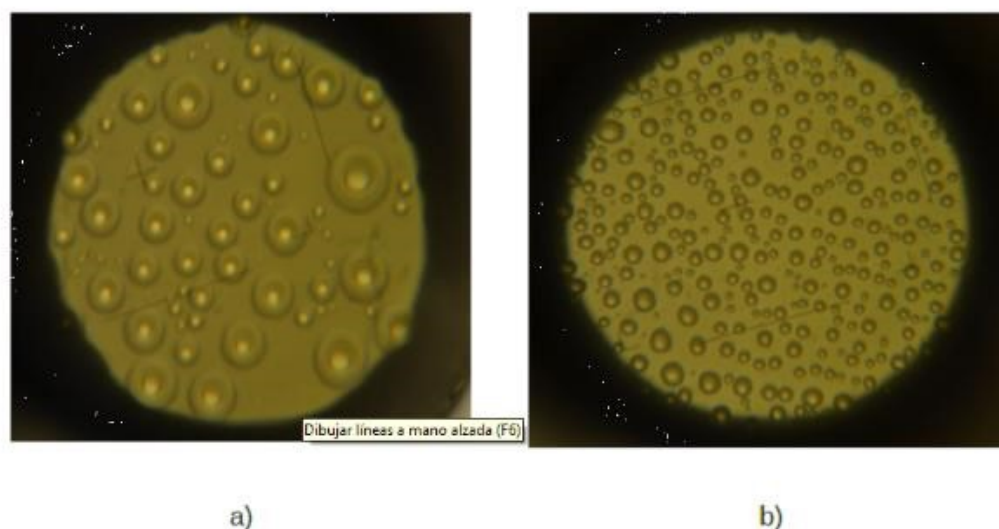


Figura 3.11: Comparación de gotas de la fase intermedia de la emulsión de agua-ciclohexano-NF10, vistas bajo el microscopio. a) Temperatura ambiente en condiciones iniciales b) Temperatura ambiente con enfriamiento desde la TIF. Se obtiene una distribución de tamaño de gota más uniforme, con lo que aumenta la estabilidad del sistema.

### Efecto de la salinidad en sistemas agua-alcohol y agua-alcohol-hidrocarburo

La adición de un electrolito a una disolución acuosa de tensoactivo incrementa la caída de la tensión superficial, en especial con tensoactivos iónicos. La presencia de electrolito en sistemas agua-alcohol-hidrocarburo parcialmente miscibles patrocina la aparición de una tercera fase rica en alcohol o tensoactivo entre las fases acuosa y orgánica. El volumen de la tercera fase resultante depende de la concentración del tensoactivo, la cual varía entre el 1% y 3% en peso, debido principalmente a que el tensoactivo es el componente de mayor costo en las aplicaciones tecnológicas.

Knickerbocker [60] propuso una metodología para encontrar zonas de tres fases en diversos sistemas con volúmenes iguales de salmuera e hidrocarburo, con distinta concentración de electrolito y con alcoholes lineales y ramificados. Clasifica a los sistemas agua-electrolito-alcohol de acuerdo al número de fases que se observan debajo del límite de solubilidad del NaCl. La solubilidad del NaCl es limitada en todos los sistemas, al superar el límite se precipita una fase sólida.

Las mezclas de salmuera-alcohol con miscibilidad parcial son precursoras de configuraciones con tres fases en equilibrio en sistemas salmuera-alcohol-hidrocarburo [57]. Las temperaturas críticas de solubilidad superior e inferior de los sistemas binarios determinan en el sistema ternario la existencia del punto tricrítico donde se observan tres fases en equilibrio, la fase media concentra la mayoría del anfifilo solubilizando al agua y al hidrocarburo.

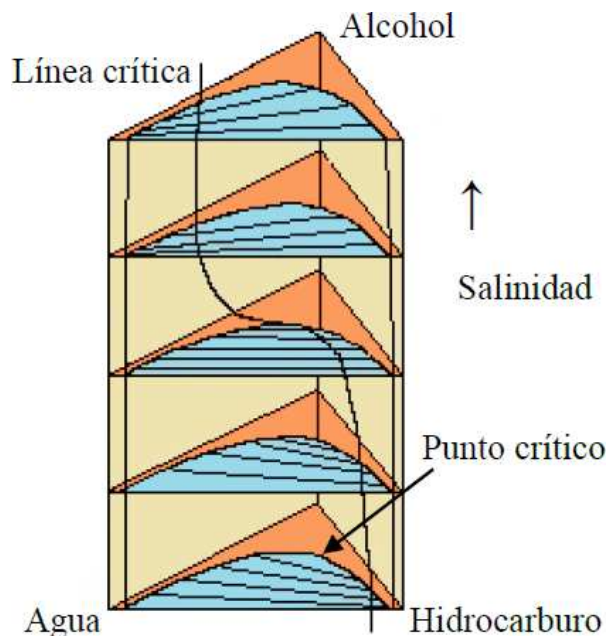


Figura 3.12: Efecto de la salinidad en sistemas ternarios agua-hidrocarburo-solubilizante. La pendiente de las líneas de unión indica la preferencia hacia una de las fases en coexistencia. La preferencia del solubilizante hacia una de las fases es función de la salinidad, lo cual se observa en el cambio de pendiente en las líneas de unión. Adaptado de Kahlweit [56]

# Capítulo 4

## El estado crítico

En este capítulo se tratarán las características del punto que marca el final de la coexistencia entre dos fases, el punto crítico. Es importante abordar el tema para este trabajo de investigación porque es donde convergen el equilibrio líquido-líquido y la tensión interfacial baja y ultrabaja. El estado crítico fue reportado por primera vez a través de los experimentos realizados por el conde Charles Cagniard de la Tour en 1822, [25] y desde entonces el estado crítico ha pasado de ser un tema de frontera a ser utilizado en aplicaciones industriales y fungir como punto pivote en la determinación de las propiedades fisicoquímicas de un sistema.

Se tratará la definición matemática del punto crítico, el punto crítico en sistemas de un solo componente, en mezclas líquidas de dos y de tres componentes. Se definirán los exponentes críticos y el análisis de ecuaciones que predicen el punto crítico a través del equilibrio líquido-líquido, de mediciones de tensión interfacial y de densidad. Además se abundará en la manera en que el punto crítico en sistemas ternarios es el medio para la obtención de una tercera fase, donde se verifican las tensiones interfaciales ultrabajas.

El estado crítico pudo haber sido llamado estado touriano, pero la comunidad científica se inclinó por el término que Thomas Andrews propuso en 1869, crítico [2, 3, 40]. En la actualidad, se discute que el enfoque clásico, en el que se visualiza al crítico como un pase a una región de una sola fase homogénea y se favorece una visión más compleja. En el punto crítico existe una amplificación de las fluctuaciones en la densidad, siendo esto la razón detrás de la opalescencia crítica.

La descripción del crítico se ha estudiado mediante un enfoque clásico (van der Waals) o un enfoque basado en fluctuaciones (Ising). Ambas describen propiedades físicas en forma de potencia. [52]

La coexistencia de un líquido puro con su vapor culmina en el punto crítico, donde ambas fases no son distinguibles entre sí. La región crítica es una de las zonas de transición más importantes y difíciles de delimitar, medir y observar. Diversas propiedades termodinámicas divergen, toman valores infinitos o desaparecen al aproximarse al punto crítico. Los arreglos experimentales necesarios para encontrar las propiedades críticas se llevan a cabo bajo estrictos controles, para así lograr la reproducibilidad de los datos. Se han desarrollado ecuaciones empíricas en función de la termodinámica estadística, la teoría de solución regular o desarrollos empíricos para la descripción de cantidades físicas en las vecindades del punto crítico.

La condición crítica se puede escribir en términos de la presión y el volumen:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V}\right)_T = 0 \quad (4.2)$$

## 4.1. Equilibrio líquido-vapor, un componente

El punto crítico es el final de la línea de coexistencia entre el líquido y el vapor de un sólo componente. Sin importar la presión que se le aplique a un líquido, si sobrepasa la temperatura crítica no es posible licuarlo. La distinción entre el líquido y el vapor deja de existir después del crítico, lo que se refleja físicamente en la desaparición del menisco de separación de ambas fases. El índice de refracción es el mismo para el líquido y el vapor, y las fluctuaciones en la densidad son máximas, lo que se traduce en densidad idéntica para ambas fases (Figura 4.1).

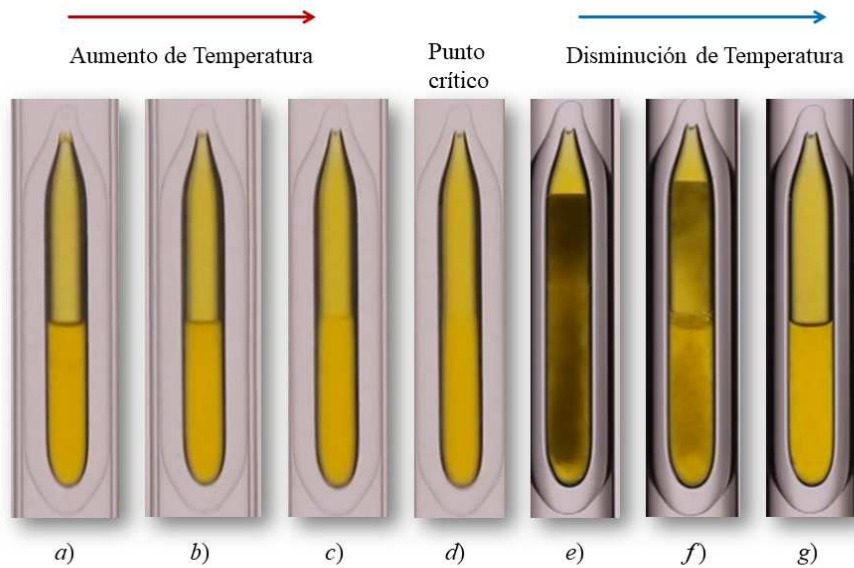


Figura 4.1: Cloro en viales cerrados de 4 mm de diámetro. a) y b) Cloro líquido en contacto con su vapor en un baño térmico con temperatura en aumento c) El menisco entre fases comienza a desvanecerse, la tensión interfacial es ultrabaja d) El sistema está en el punto crítico, no hay interfase, no hay distinción entre líquido y vapor e) Se retira el calentamiento, se observa la opalescencia crítica; líquido y vapor comienzan a separarse, la fluctuación en densidad es máxima f) El menisco entre fases comienza a observarse g) El sistema regresa a dos fases volumétricas. Para el cloro, el punto crítico es 416.90 K y 76 atm. Imágenes adaptadas del video <https://www.youtube.com/watch?v=Y6S7bZbx4-s>.

La coexistencia de fases para un fluido se presenta en un diagrama presión-temperatura (Figura 4.2). La línea que representa el equilibrio líquido-vapor culmina en el punto crítico. El menisco entre el líquido y el vapor al aproximarse a las vecindades del crítico pierde nitidez y desaparece en el punto crítico, y se observa la formación de una sola fase homogénea.

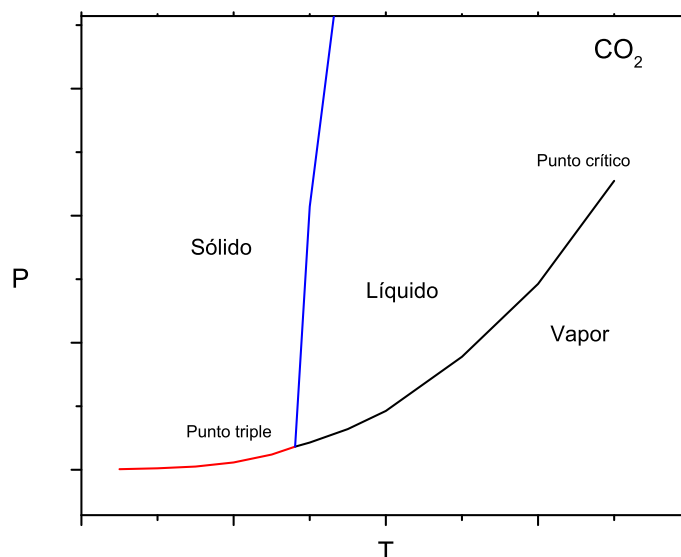


Figura 4.2: Diagrama de fases para el dióxido de carbono. La línea negra es la curva de coexistencia para las fases líquida y vapor, que culmina en el punto crítico. Para el  $\text{CO}_2$  este punto es 304.25 K y 72.8 atm. [21, 122]

## 4.2. Equilibrio líquido-líquido, dos componentes

El comportamiento de fases de un sistema formado por dos líquidos miscibles en un intervalo de composición determinado se representa en un diagrama temperatura-composición, a una presión constante. La Figura 4.3 presenta un sistema binario donde la línea continua representa una zona de transición entre la región de una fase y la región de dos fases. El ápice de esta curva de coexistencia es un punto crítico y define las coordenadas de composición y de temperatura críticas. En este caso el ápice representa un punto crítico de solubilidad superior. Existen sistemas que exhiben un punto crítico de solubilidad inferior, como disoluciones acuosas de glicoéteres y tensoactivos no iónicos (Figura 4.4). A temperaturas bajas se mantiene el sistema en disolución y con el calentamiento disgrega en dos fases. En el caso de glicoéteres y tensoactivos etoxilados, este comportamiento es debido a la formación de puentes de hidrógeno a temperaturas bajas, lo que mantiene en disolución al soluto. En temperaturas altas, la red de puentes de hidrógeno se pierde y el sistema segrega.



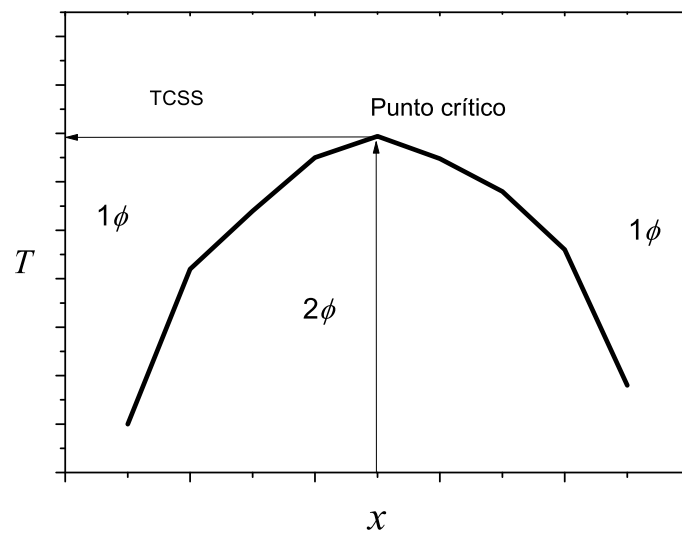


Figura 4.3: Diagrama temperatura-composición para un sistema líquido binario. Sistema con temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS)

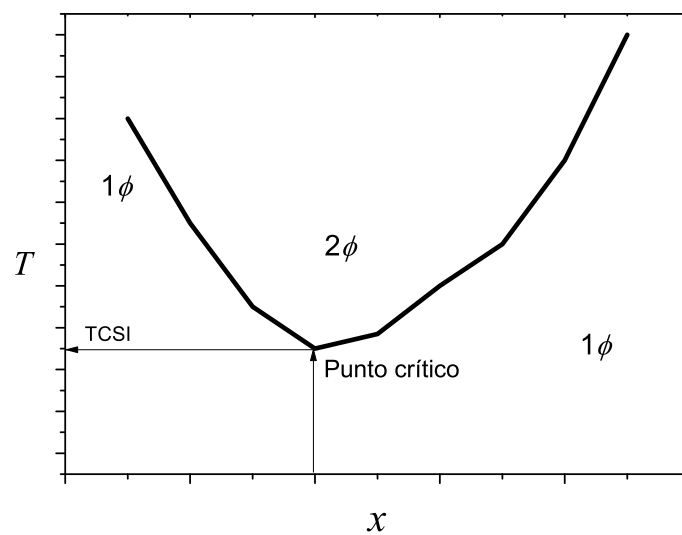


Figura 4.4: Diagrama temperatura-composición para un sistema líquido binario . Sistema con temperatura crítica de solubilidad inferior (TCSI)

### 4.3. Equilibrio líquido-líquido, tres componentes

En un sistema de solubilidad limitada de tres componentes, el equilibrio de fases es descrito con un diagrama ternario como se revisó en el capítulo 3. El punto crítico en la representación triangular es el límite de las líneas de unión a temperatura constante. En él, la densidad de ambas fases es la misma y la tensión interfacial tiende a cero. Además el índice de refracción también es el mismo (Figura 4.5)

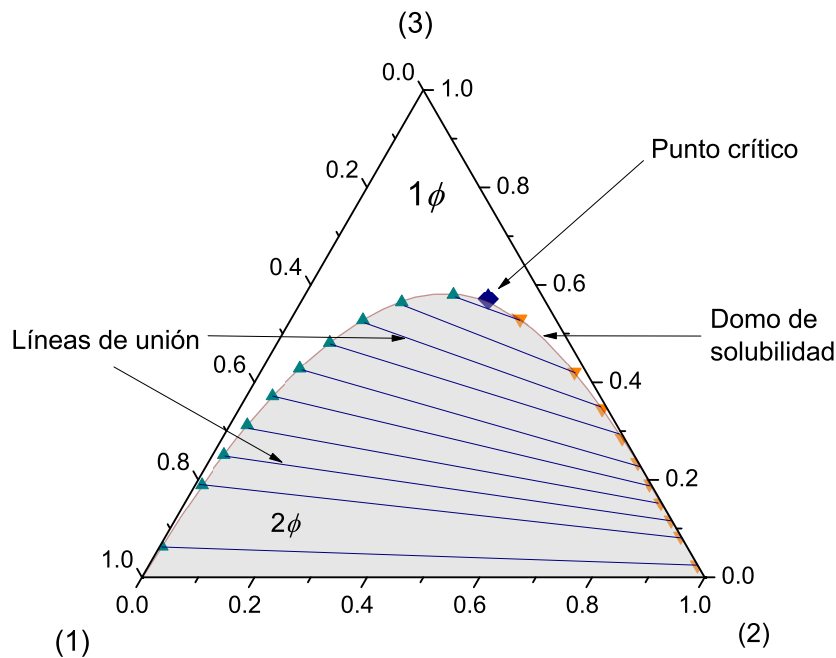


Figura 4.5: Diagrama ternario para un sistema hidrocarburo(1)-agua(2)-alcohol(3) a temperatura constante.  $1\phi$  indica la zona de una sola fase. La región sombreada  $2\phi$  corresponde la zona de dos fases. Los puntos ▲ indican la composición de la fase rica en el componente (1). Los puntos ▼ son las composiciones de la fase rica en el componente (2). El punto crítico está indicado como ◆, donde culminan las líneas de unión y el reparto del solubilizante hacia ambas fases es el mismo.

## 4.4. Exponentes críticos

La densidad y el volumen del líquido y del vapor se aproximan al mismo valor con un comportamiento que puede ser descrito en función de la temperatura por una potencia o exponente crítico.

$$\rho_L - \rho_G \approx (T_c - T)^\beta \quad (4.3)$$

$$v_G - v_L \approx (T_c - T)^\beta \quad (4.4)$$

La compresibilidad isotérmica diverge en el punto crítico:

$$\kappa_T \approx (T_c - T)^{-\gamma} \quad (4.5)$$

Cahn y Hilliard [18] aportaron la expresión con exponente crítico para el comportamiento de la tensión superficial en función de la temperatura al acercarse al punto crítico:

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{1 - T}{T_c} \right)^\mu \quad (4.6)$$

La aproximación de las densidades y los volúmenes escrita ahora en función de la presión y de un exponente crítico es:

$$|p - p_c| \approx |\rho - \rho_c|^\delta \quad (4.7)$$

$$|p - p_c| \approx |v - v_c|^\delta \quad (4.8)$$

La ecuación de van der Waals determina que  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$  y  $\delta = 3$ , esto implica que los exponentes críticos son universales y no dependen de los parámetros de la ecuación. Experimentalmente,  $\beta$  se encuentra alrededor de 0.3 y 0.4, mientras que  $\gamma$  de 1.2 a 1.4 y  $\delta$  alrededor de 4. [52, 128]

## 4.5. Correlaciones empíricas. Equilibrio líquido-líquido

Treybal et al. [120] implementaron un método donde combinan los datos de la curva binodal y de las líneas de unión. La gráfica resultante son dos rectas cuya intersección corresponde a las coordenadas del punto crítico. La correlación de Othmer y Tobias puede pronosticar también el punto de pliegue a partir de los datos de las líneas de unión y de la curva de solubilidad. La intersección de las dos curvas obtenidas provee las coordenadas del punto crítico (Figura 4.6).

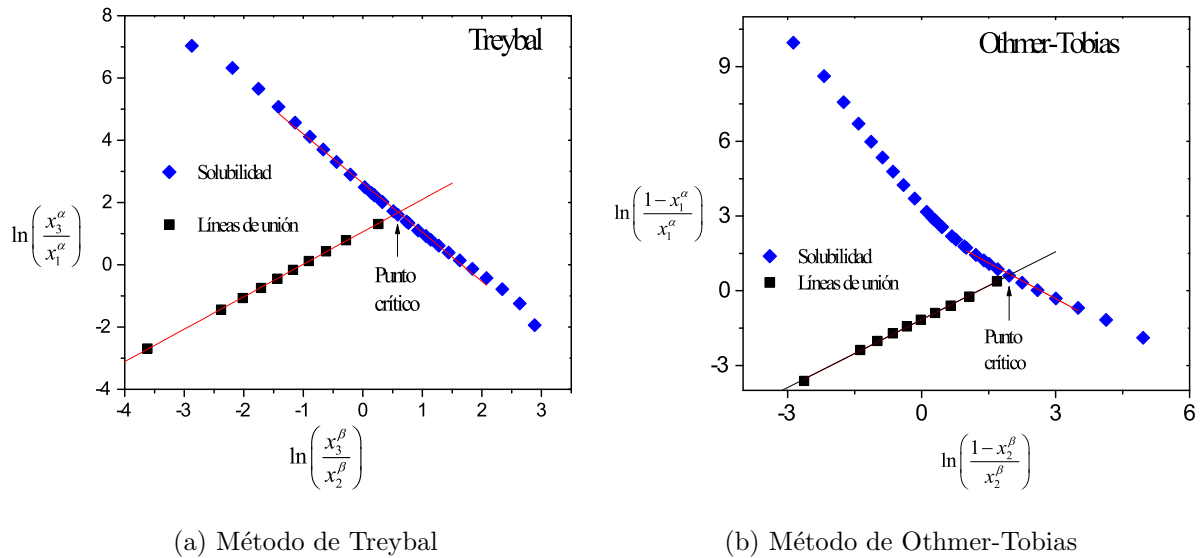


Figura 4.6: Correlaciones para el pronóstico del punto crítico en el sistema agua-hexano-isopropanol.

## 4.6. Correlaciones empíricas. Tensión superficial

Macleod en 1923 [69] encontró que la tensión superficial y la densidad de la fase líquida en contacto con su vapor se relacionan a través de una constante independiente de la temperatura y de un exponente crítico

$$\sigma = C (\rho_l - \rho_v)^4 \quad (4.9)$$

donde la constante  $C$  es propia de cada líquido. Bowden en 1958 [15] hace notar que la relación es descrita en mayor profundidad en 1922 por Batschinsky [7] en sistemas con datos de tensión superficial y densidad disponibles en la época y aún Kleeman obtiene la ecuación a través de la teoría de fuerzas intermoleculares en 1911 [59], con lo que Bowden propone llamar a la ecuación (4.9) como Kleeman-Batschinsky-Macleod.

En 1924 Sugden [114] modifica la ecuación (4.9) y nombra a  $C^4$  como paracoro  $[P]$ , una constante que Sugden plantea como una herramienta para predecir estructuras moleculares.

$$\sigma = [[P] (\rho_l - \rho_v)]^4 \quad (4.10)$$

El paracoro ha retomado relevancia al emplearse como un método para estimación de tensiones superficiales de líquidos iónicos o como referencia para la propuesta de nuevas ecuaciones. [37, 112, 111]

La temperatura y la dependencia sobre la tensión superficial para líquidos se relacionan en el modelo de van der Waals-Guggenheim. [89]

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (4.11)$$

En este trabajo se extendió la aplicación de la ecuación (4.9) de la interfase líquido-vapor a la interfase líquido-líquido con los valores de tensión interfacial y las densidades de las fases en contacto en sistemas ternarios. La Figura 4.7 muestra datos de tensión interfacial  $\sigma$  y diferencia de densidades elevada a la cuarta potencia  $\Delta\rho^4$  para sistemas ternarios agua-hidrocarburo-solubilizante. Al aproximarse al punto crítico, la relación entre  $\sigma$  y  $\Delta\rho^4$  tiende necesariamente a la coordenada (0,0). En las vecindades del crítico, el comportamiento es lineal.

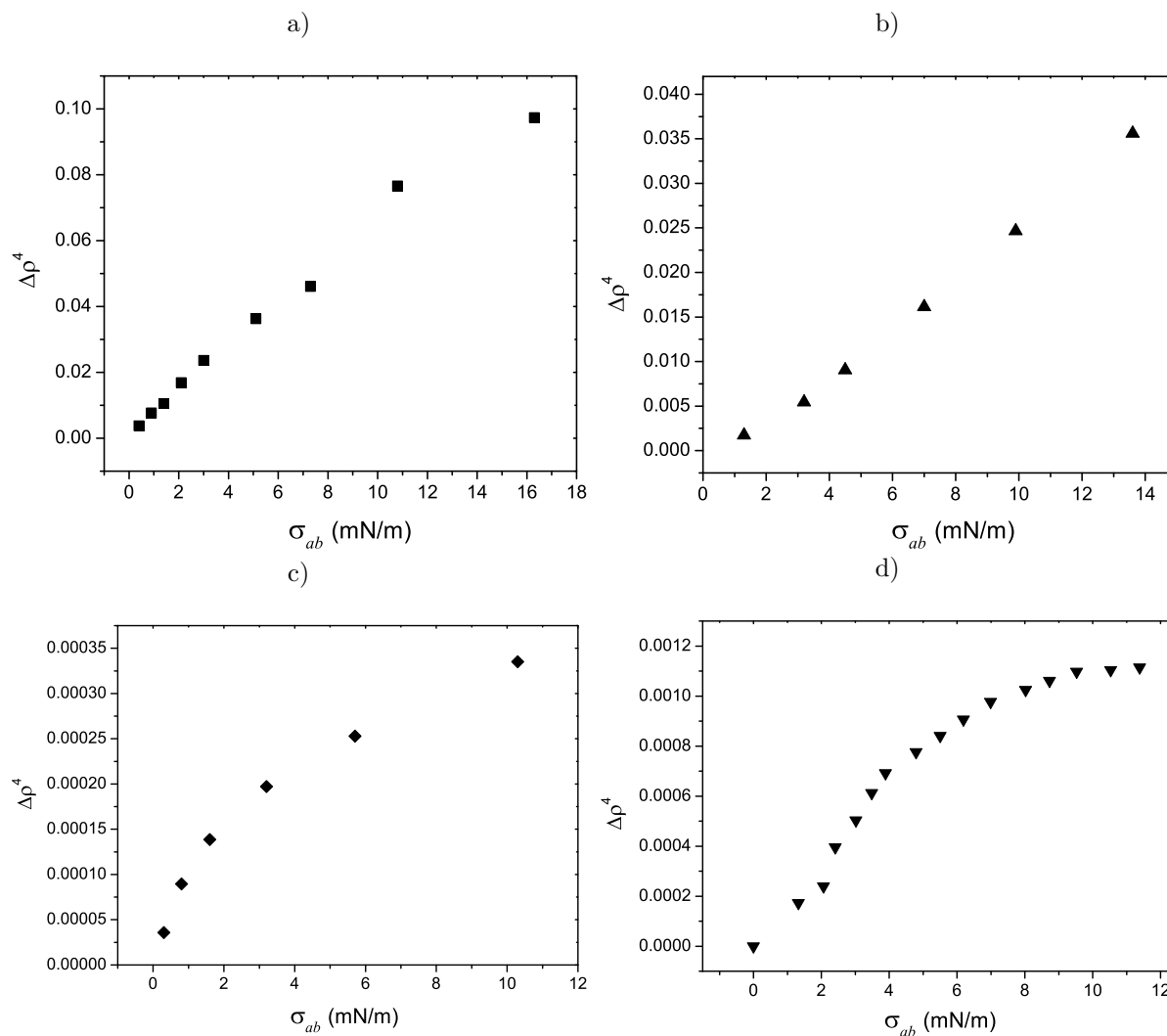


Figura 4.7: Diferencia de densidad entre fases  $\Delta\rho^4$  en función de la tensión interfacial  $\sigma_{ab}$  de sistemas ternarios con solubilidad limitada.  $T = 298.15$  K a) ■ Tetrachloro de carbono-agua-ácido propiónico [65] b) ▲ Cloroformo-agua-ácido propiónico [65] c) ▼ Tolueno-agua-ácido propiónico [65] d) ◆ Tolueno-agua-ácido acético [73]. Esta representación constituye una forma de predecir la dirección al punto crítico, siempre y cuando los datos experimentales de tensión interfacial y la diferencia de densidad muestren linealidad en las vecindades del crítico.

## 4.7. Correlación de propiedades críticas <sup>1</sup>

La propuesta de modelos y teorías para la descripción termodinámica en las vecindades del punto crítico es un campo en expansión. Velasco *et al.* [128] representan el comportamiento crítico con una teoría de renormalización de grupos, donde hacen notar que surgen inconsistencias respecto a la presión de vapor y proponen una ecuación empírica para determinar las coordenadas del punto crítico. Li *et al.* [66] predicen temperaturas críticas mediante descriptores moleculares para dieciseis familias homólogas. Mersmann y Kind [74] proponen una correlación basada en la teoría de estados correspondientes y calculan volúmenes críticos molares para distintas series homólogas.

En este trabajo la ecuación de estado cúbica de van der Waals [125] en la condición crítica se reduce a una función lineal (en coordenadas  $V_c$  frente a  $T_c/P_c$ ) con un parámetro de ajuste. Se muestra que en el punto crítico, la constante  $V_c = 3V_o$  debe efectivamente descartarse como hizo van der Waals, no así con la constante atractiva  $\alpha = P_c V_c^2$ . Los valores seleccionados de  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  compilados por Ihmels [51] se enfocaron en probar la calidad de varias ecuaciones empíricas renombradas que relacionan condiciones críticas.

En esta sección se muestra que la correlación obtenida de constantes críticas es una forma general de estas expresiones empíricas propuestas por Young, Meissner, Bird, Grigoras e Ihmels. Se propone una función para la compresibilidad crítica, única por familia homóloga. El volumen crítico  $V_c$  y la relación  $T_c/P_c$  se expresa en función de contribución de grupos.

---

<sup>1</sup>El contenido de esta sección fue publicado en la revista *Ingeniería y Ciencia* Vol. 15 (ISSN: 1794-9165) con el título “Critical Constants Correlation from van der Waals Equation” (DOI: 10.17230/ingenieria.15.30.4) [70], el cual se encuentra en el Apéndice D de este trabajo.

La ecuación propuesta que relaciona las constantes críticas, obtenida a partir de la ecuación de estado de van der Waals es

$$V_c = V_0 + \frac{R}{4} \left( \frac{T_c}{P_c} \right) \quad (4.12)$$

Las Figuras 4.8 a) y b) muestran a la variable  $T_c/P_c$  en función de  $V_c$  para n-alcános y n-alquenos. Ambas series homólogas tienen un comportamiento lineal y obedecen a la ecuación (4.12). Con el valor de  $R$  de  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [78], la pendiente  $R/4$  se cumple, siendo 2.10 para los alcános y 2.03 para los alquenos. El parámetro de ajuste  $V_0$  es 18 para los n-alcános y 32 para los n-alquenos.

La ecuación (4.12) es consistente con los datos de las propiedades críticas en series homólogas y constituye la expresión fundamental para demostrar que las expresiones empíricas previamente publicadas y todas ellas son consecuencia de la ecuación de van der Waals.

La ecuación (4.12) es útil cuando es necesario extrapolar o interpolar propiedades críticas de compuestos. Ejemplos claros de compuestos con pocos o ningún dato experimental en las vecindades del punto crítico son polímeros, proteínas, tensoactivos y líquidos iónicos, debido a las bajas presiones de vapor.



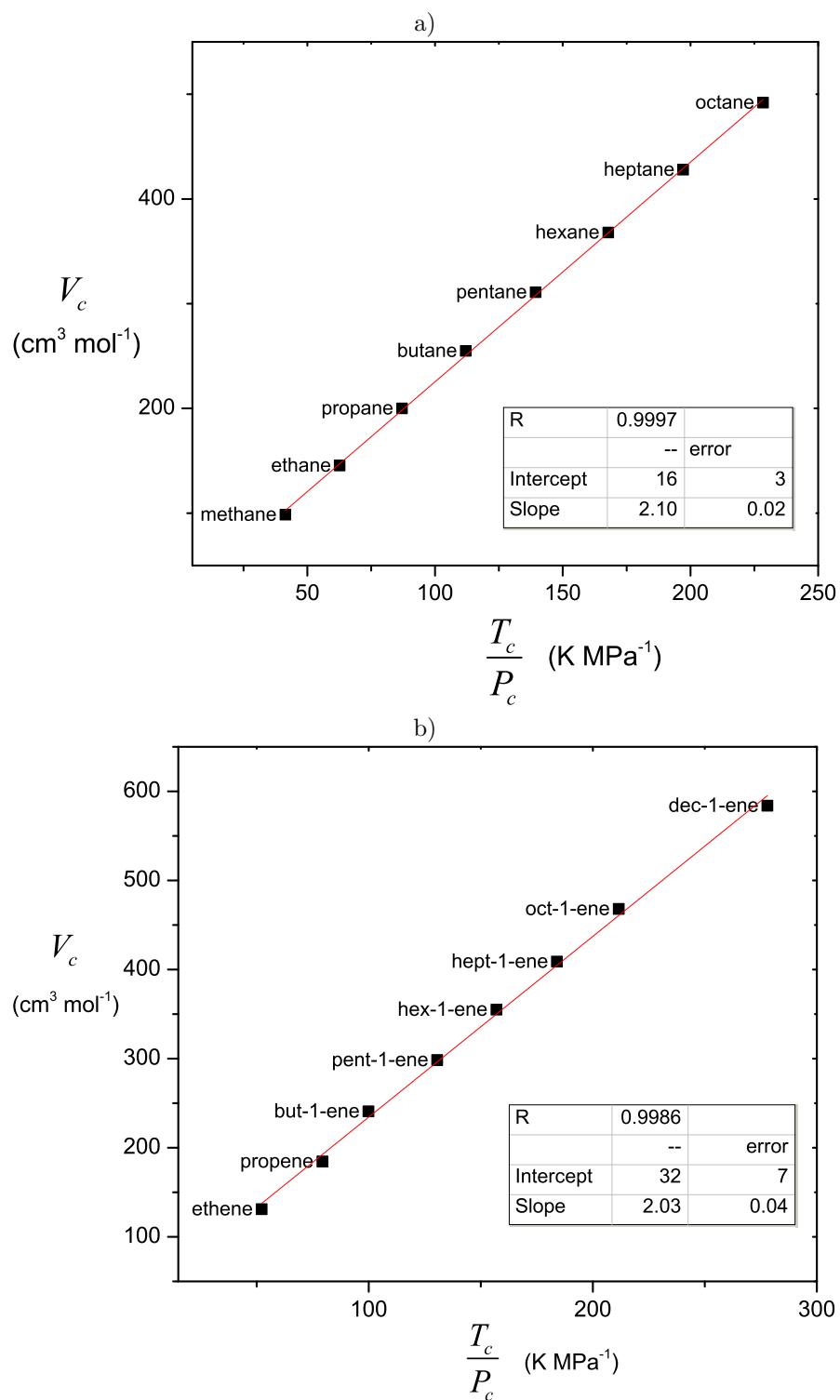


Figura 4.8: Volumen crítico  $V_c$  en función de la relación  $T_c/P_c$  para series homólogas, ecuación (4.12). (a) n-alcanos C1-C8 (b) n-alquenos C2-C10. Datos de Yaws [138].

El volumen molar crítico en una serie homóloga muestra un incremento lineal con el aumento del número de carbonos, con lo que la correspondiente pendiente representa una propiedad constitutiva y aditiva. Por ejemplo, para la serie homóloga de n-alcoholes

$$V_c = V_c^* + m_1 n_c \quad (4.13)$$

donde  $V_c^*$  representa la ordenada al origen y  $m_1$  es la pendiente o contribución por cada grupo  $-\text{CH}_2-$  adicional en la molécula. El mismo comportamiento ocurre con la relación  $T_c/P_c$ ; para los alcoholes:

$$\frac{T_c}{P_c} = \left(\frac{T_c}{P_c}\right)^* + m_2 n_c \quad (4.14)$$

donde  $(T_c/P_c)^*$  es la ordenada al origen y  $m_2$  es la pendiente. La relación entre ambas pendientes es:

$$m_1 = \frac{R}{4} m_2 \quad (4.15)$$

La diferencia entre la ecuación (4.13) y (4.14) con  $R/4$  veces la ecuación (4.14), es

$$V_c - \frac{R}{4} \left(\frac{T_c}{P_c}\right) = V_c^* - \frac{R}{4} \left(\frac{T_c}{P_c}\right)^* = V_0 \quad (4.16)$$

que corresponde a la ecuación fundamental (4.12).

El mismo resultado se obtiene al restar el término  $m_1 n_c$  en ambos lados de la ecuación (4.12).  $V_c^*$  y  $(T_c/P_c)^*$  representan la contribución de los grupos no hidrocarbonados a cada propiedad (la porción hidrofílica de alcoholes y ácidos carboxílicos) de la molécula, su diferencia expresa el valor y signo de  $V_0$ .

La ecuación (4.12) puede perder sensibilidad cuando los valores de las constantes críticas son cercanos entre sí, como en el caso de isómeros de hidrocarburos. Para obtener una expresión útil para representar dichas familias, la ecuación (4.12) puede expresarse en función del factor crítico de compresibilidad  $Z_c$  (Figura 4.9)

$$Z_c = Z_c \frac{V_0}{V_c} + \frac{1}{4} \quad (4.17)$$

$$V_0 = V_c \left( 1 - \frac{1}{4Z_c} \right) \quad (4.18)$$

$$V_0 = V_c - \frac{V_c}{4} \frac{1}{Z_c} \quad (4.19)$$

La correlación propuesta es generalizada por la ecuación (4.19) como una función del volumen molar crítico  $V_c$  y la compresibilidad crítica  $Z_c$  coincide con la ecuación (4.16). Para la mayoría de los líquidos puros,  $Z_c$  está en el intervalo entre 0.23 y 0.31.

De acuerdo a la ecuación (4.19), cuando el factor de compresibilidad tiende a 0.25,  $V_0$  tiende a cero. Si  $Z_c$  es menor a 0.25,  $V_0$  tiende a cero. Si  $Z_c$  es menor a 0.25,  $V_0 < 0$  y cuando  $Z_c$  es mayor a 0.25,  $V_0 > 0$ . Cuando  $Z_c$  toma el valor clásico de van der Waals de  $3/8$ , el volumen crítico es  $V_c = 3V_0$ .

La ecuación (4.12) puede reescribirse como

$$Z_c = Z_0 + \frac{1}{4} \quad (4.20)$$

donde  $Z_0 = P_c V_0 / RT_c$  es un pseudofactor de compresibilidad. La ecuación (4.20) constituye una función para representar al factor de compresibilidad de series homólogas.

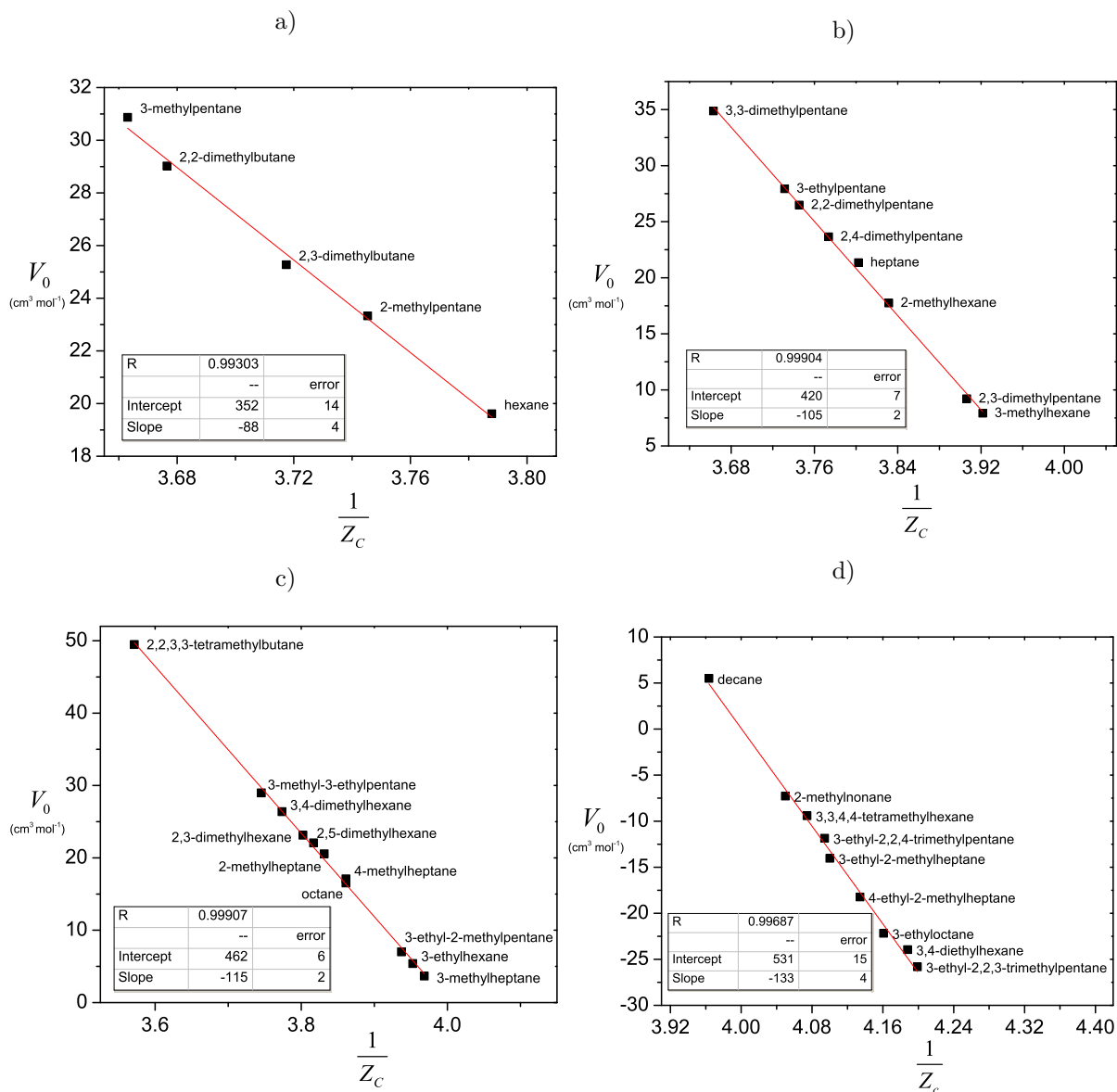


Figura 4.9: El parámetro  $V_0$  en función del factor crítico de compresibilidad  $Z_c$  para isómeros, ecuación (4.19) (a) Hexano (b) Heptano (c) Octano (d) Decano. Datos de Yaws [138]

# Capítulo 5

## Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LI) son sales orgánicas con un punto de fusión menor a los 100 °C, compuestas generalmente por un catión orgánico, como imidazolio o piridinio, y por un anión de menor tamaño, como haluros o sulfuros. La asimetría en su estructura molecular provoca que los líquidos iónicos tengan propiedades macroscópicas notables como un bajo punto de fusión, baja volatilidad, baja inflamabilidad y son considerados una alternativa para sustituir solventes orgánicos. Las múltiples combinaciones en los iones que componen a los líquidos iónicos proveen la posibilidad de diseñar una molécula con las propiedades requeridas para una aplicación en específico.

La síntesis del nitrato de metilamonio por Walden en 1914 define al primer líquido iónico, aunque en ese momento se le llamó sal de bajo punto de fusión (12 °C). [132] Durante los años 70 siguieron desarrollos de este grupo de moléculas para procesos electroquímicos, donde se usó el término sales fundidas a temperatura ambiente. En la década de los 80, comienza el interés en las potenciales propiedades como solvente y medio de reacción de estas sales fundidas.

El trabajo de Wilkes en 1982, donde reporta las propiedades de líquidos iónicos con  $\text{AlCl}_3$  y cationes de 1-alkil-3-metil imidazolio, marcó el inicio del actual interés sobre estos materiales. [137] Se consideran moléculas que pueden ser diseñadas bajo demanda de las condiciones del proceso en donde se quieren incorporar, con ventajas sobre materiales convencionales, como menor presión de vapor, amplio intervalo de solubilidad, propiedades tensoactivas, catalíticas y alta estabilidad térmica.

Una de las aplicaciones de los líquidos iónicos es la disolución de biomasa. Macromoléculas como la celulosa, seda, lana, almidón, dextrina, lignina y quitina se han disuelto en condiciones moderadas de presión y temperatura empleando líquidos iónicos, con una baja disminución del grado de polimerización de dichos materiales. [35, 87, 126, 133] Existen líquidos iónicos con mejores propiedades lubricantes y antidesgaste, comparados con aceites sintéticos o aditivos en aceites minerales. La cadena de alquilo en el catión modifica la viscosidad del líquido iónico, el coeficiente de fricción, así como la solubilidad. [140, 63]

Los líquidos iónicos que se obtienen a través de una reacción ácido-base de Bronsted son llamados líquidos iónicos próticos, empleados en electroquímica, síntesis, destilación. [6, 46] La extracción de metales pesados mediante líquidos iónicos próticos es un campo en expansión, donde cobre, níquel, cobalto, plomo o cadmio se extraen de disoluciones acuosas [14, 27, 58, 53, 96].

Los líquidos iónicos que consisten en un catión con una cadena hidrocarbonada representan una nueva clase de tensoactivos iónicos, con alta estabilidad térmica e hidrofobicidad ajustable con el número de carbonos. Los líquidos iónicos de la familia del imidazolio con un haluro como anión ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) disminuyen la tensión superficial del agua, forman micelas y agregados micelares. Esto brinda la oportunidad de conocer el efecto como solubilizante de estas sales fundidas en sistemas agua-hidrocarburo. Es posible desarrollar líquidos iónicos activos en la superficie que combinen las propiedades de adsorción con las ventajas inherentes de los LI, este doble carácter puede crear usos en extracciones, en catálisis o como agentes antimicrobianos, así como permitir el reciclado de reactivos. [8]

Los iones usualmente encontrados en los líquidos iónicos son el catión de alquilimidazolio, el pirrolidinio, piridinio o el tetraalquilamonio (Figura 5.1). Es posible diseñar la funcionalidad del catión incorporando un elemento polar, fluorado o con cadenas lineales. Los aniones que han recibido mayor atención son sales de  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  o haluros, como bromuro o cloruro, y ejemplos más complejos son bis(trifluorometansulfonil)imida, dicianimida, tosilato o n-alquilsulfatos (Figura 5.2). [135]

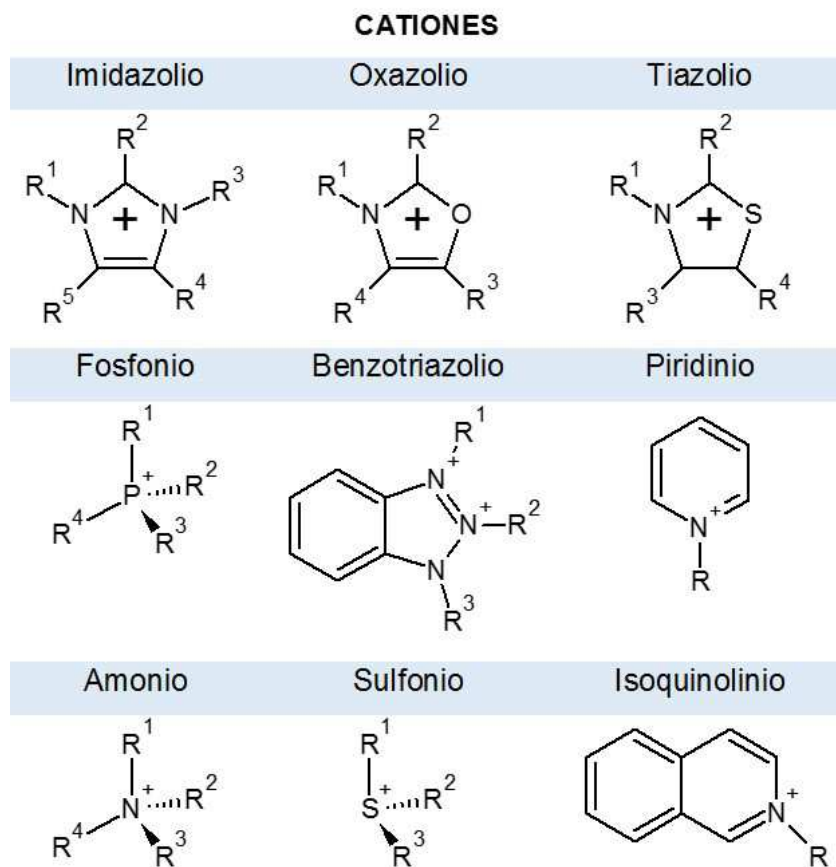


Figura 5.1: Estructura de líquidos iónicos. Cationes

Las sales de n-alquilimidazolio presentan un anillo aromático con una carga deslocalizada, entre los nitrógenos del anillo, y esto deriva en que el carbono entre los nitrógenos presente un hidrógeno ácido. En la reacción de síntesis de los haluros de alquilimidazolio, dos especies no cargadas reaccionan y generan un producto ionizado. La vía usual de reacción es con cantidades equimolares de 1-metilimidazolio y el correspondiente 1-cloroalcano en un matraz con un condensador por 72 horas a 70° C en agitación y reflujo en una atmósfera de nitrógeno. Se obtiene un líquido viscoso, el cual es lavado con acetato de etilo para remover sustancias sin reaccionar. [106, 32]

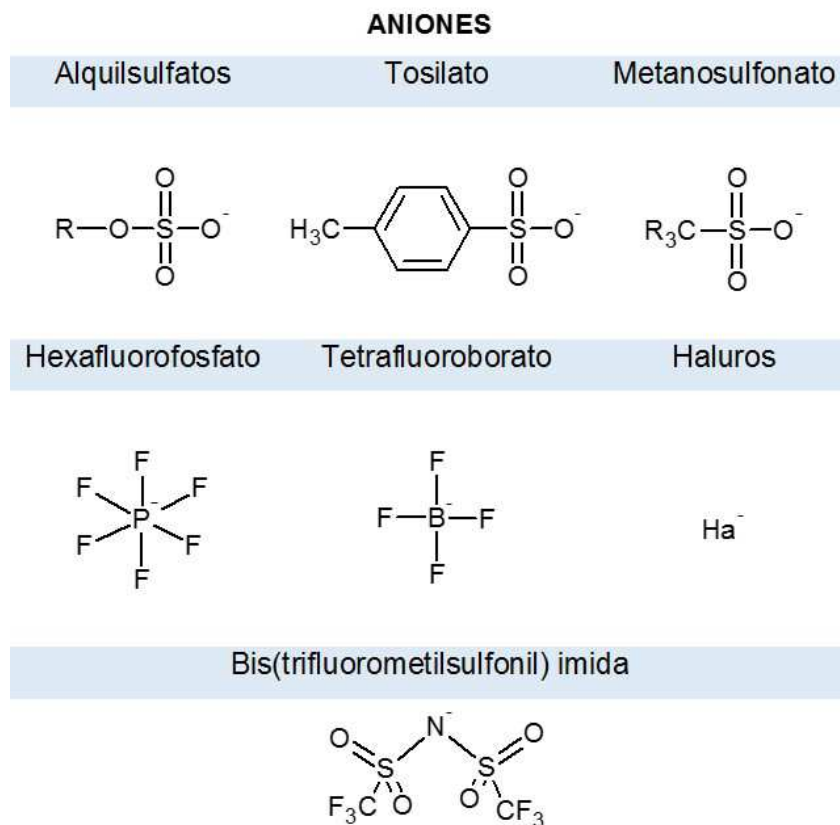


Figura 5.2: Estructura de líquidos iónicos. Aniones

Otros líquidos iónicos son obtenidos por metatesis. Rodríguez-Escontrela et al. [99] reportan el procedimiento para la síntesis de un líquido iónico con una reacción de metatesis. Cantidades equimolares de cloruro de tributilmetilfosfonio ( $[\text{P}_{4441}][\text{Cl}]$ ) y dodecilsulfato de sodio [DS] se disuelven en agua y se mantienen en agitación durante doce horas a temperatura ambiente, para posterior lavado de la mezcla con diclorometano. El  $\text{NaCl}$  formado permanece en la fase acuosa y el  $[\text{P}_{4441}][\text{DS}]$  se extrae de la fase orgánica. El diclorometano se remueve con un rotavapor y el líquido iónico obtenido se seca al vacío por 72 horas. La estructura se determina mediante resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  NMR.



## 5.1. Propiedades fisicoquímicas de líquidos iónicos

En la evaluación de líquidos iónicos como lubricantes y alternativas a solventes tradicionales se han determinado las propiedades de transporte de algunos de ellos. Jiqin et al. [54] determinan la viscosidad de los líquidos iónicos hexafluorofosfato de butil metilimidazolio [BMIM][PF<sub>6</sub>] y tetrafluoroborato de isobutenil metilimidazolio [iBeMIM][BF<sub>4</sub>] entre 288.15 y 313.15 K en un viscosímetro rotacional. Encuentran que las impurezas de agua presentes disminuyen el valor de la viscosidad de la muestra con respecto al líquido iónico deshidratado. Reportan que la viscosidad de los líquidos iónicos estudiados es de dos órdenes de magnitud mayor que los solventes orgánicos convencionales. El anión es un factor determinante en la viscosidad del líquido iónico. [116]

La conductividad térmica disminuye linealmente en función de la temperatura en líquidos iónicos, que consisten en el catión imidazolio con una cadena de cuatro y seis carbonos con distintos aniones ([BF<sub>4</sub>], [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], [PF<sub>6</sub>]). La conductividad térmica en este caso aumenta en una función cuadrática de la temperatura. [61, 49]

El punto crítico de los líquidos iónicos ha sido estimado a partir de correlaciones entre las propiedades críticas. Los líquidos iónicos comienzan a descomponerse en temperaturas lejanas al punto crítico, por lo que son escasos los datos experimentales. Los métodos como contribución de grupos son útiles para la estimación en este tipo de moléculas. Rebelo et al. construyeron un método con base en la dependencia de la temperatura de la tensión superficial y la densidad de líquidos iónicos. [93] La correlación de propiedades críticas propuesta en este trabajo es apropiada para la estimación de constantes críticas de líquidos iónicos.

Algunas propiedades como la densidad crítica, densidad, temperatura de ebullición y factores acéntricos son estimados por Valderrama et al. [123] quienes emplean un modelo de contribución por grupos. Bajo su modelo, la densidad a cualquier temperatura se puede estimar con las constantes críticas y obtener resultados consistentes con densidades experimentales. [124]

## 5.2. Líquidos iónicos con actividad superficial

Entre los líquidos iónicos existe el grupo de LI activos en la superficie (LIAS), solubles en agua o en líquidos orgánicos. En la última década se ha estudiado la actividad superficial de estos LI, determinación superficial de líquido iónico puro, variación de la tensión superficial de disoluciones acuosas, alta solubilización y formación de agregados en el seno del líquido. Los LIAS se consideran una nueva clase de tensoactivos iónicos. [11]

La combinación de las propiedades inherentes de los líquidos iónicos con actividad superficial permite el diseño de materiales con varias funciones en un sistema, no sólo en sistemas acuosos, sino con distintos disolventes.

La aplicación en procesos de los líquidos iónicos depende del conocimiento e información disponible del comportamiento de agregación de estos materiales en disolución. Entre los parámetros más importantes para cuantificar dicho comportamiento está la concentración micelar crítica.

El comportamiento de agregación de los líquidos iónicos con actividad superficial depende de la naturaleza del catión, del anión y de la longitud de cadena hidrocarbonada. Los LIAS pueden agregarse en forma de micelas esféricas, vesículas y cristales líquidos liotrópicos.<sup>1</sup> Los cationes influyen en la formación de agregados de acuerdo a los efectos estéricos, así como la hidrofobicidad. Los aniones forman distintos arreglos en función de la hidrofobicidad. [36, 34, 107, 118]

Los métodos que se han empleado para la determinación de la concentración micelar crítica en líquidos iónicos incluyen tensiometría, polarimetría, turbidimetría, fluorescencia, dispersión de neutrones de bajo ángulo, correlaciones para extrapolar el valor a partir de descriptores estructurales.

---

<sup>1</sup>Dependientes de la concentración.

Los primeros LIAS estudiados fueron los derivados de 1-alkil-3-metilimidazolio, que mostraron tener actividad superficial y formar agregados en medio acuoso. Siguieron más estudios con líquidos iónicos con cationes de piridinio o pirrolidinio como el trabajo de Bowers et al. [16] y el de Blesic con  $[C_n\text{MIM}][\text{Cl}]$  ( $n = 2-14$ ),  $[C_n\text{MIM}][\text{PF}_6]$  ( $n = 4$  o  $10$ ) y  $[C_{10}\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ . [12] La Figura 5.3 muestra la estructura del  $[C_{10}\text{MIM}][\text{Cl}]$ .

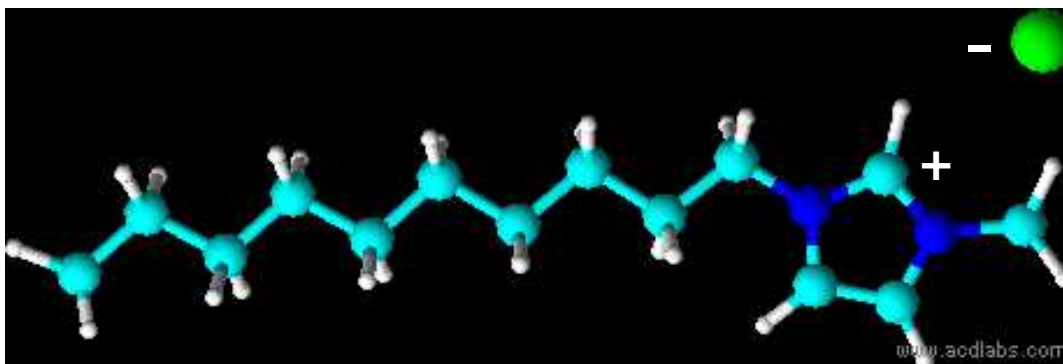


Figura 5.3: Cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio. ● Carbono ○ Hidrógeno ● Nitrógeno ● Cloro

Miskolczy et al. [77] estudiaron la familia homóloga de los bromuros de alquilimidazolio en disolución acuosa y encontraron que el logaritmo de la concentración micelar crítica es función lineal del número de carbonos en la cadena. En cadenas con 4 y 8 miembros con anillos de imidazolio y aniones  $\text{Br}^-$  y  $\text{BF}_4^-$ . Bowers et al. [16] concluyeron que los LIAS se comportan como tensoactivos y forman micelas, con forma esférica o cuasiesférica. En concentraciones altas de líquido iónico se observa la formación de mesofases.

Dorbritz et al. [30] utilizaron mediciones de conductometría y espectrometría de masas, detectaron la formación de micelas en distintos solventes y concluyeron que al aumentar la polaridad del medio, disminuye el tamaño de agregados. A través de dispersión de neutrones de bajo ángulo se detectaron agregados esféricos para alquilimidazolio con ocho y diez carbonos en la cadena lineal.

Vanyur et al. [127] mediante fluoroscopia determinaron los números de agregación para las cadenas de 12, 14 y 16 carbonos en bromuros de alquilimidazolio y encontraron que el número de agregación es menor que los tensoactivos equivalentes de bromuros de alquiltrimetilamonio, donde éstos tienen menor polaridad.

Preiss et al. [91] construyen una propuesta para calcular las concentraciones micelares críticas tanto de líquidos iónicos como de tensoactivos iónicos que relaciona el volumen molar con la cmc. Thomaier y Kunz [117] estudian la agregación de los líquidos iónicos  $[C_{16}MIM][Cl]$  y el  $[C_{16}MIM][BF_4]$  con mediciones de tensión superficial con el método del anillo.

Se ha propuesto que los líquidos iónicos en disolución acuosa se comportan como materiales estructurados [31]. El puente de hidrógeno creado con el contraion y el hidrógeno del anillo de imidazolio es responsable del comportamiento de agregación de los líquidos iónicos activos en la superficie [29]. Al aumentar la concentración del líquido iónico, el hidrógeno del anillo de imidazolio rompe su enlace con el anión y se forma una red con agua, el contraion y el catión de imidazolio; hay una segregación de las secciones hidrofílicas e hidrofóbicas y se crean regiones de agua confinada.

La Tabla 5.1 contiene valores de concentración micelar crítica en unidades de mM para miembros de la familia de los cloruros de alquil-metilimidazolio ( $[C_6-C_{16} MIM][Cl]$ ) en disolución acuosa a 298.15 K, obtenidos a partir de tensiometría, por conductometría, mediante predicción por volúmenes molares, y otros métodos como espectroscopia y fluorescencia. Se observa que la cadena de alquilo es un factor que determina la magnitud de la cmc, donde los miembros con menor número de carbonos presentan menores valores de cmc (menor actividad superficial) y las cadenas de alquilo tienen las concentraciones críticas menores (mayor actividad superficial).

Tabla 5.1: Concentraciones micelares críticas (mM) de líquidos iónicos cloruros de alquilimidazolio. T = 298.15 K

Líquido iónico	Tensión superficial	Conductometría	Predicción por volúmenes molares	Otros métodos
[C <sub>6</sub> MIM][Cl]	900 [12] a		689 <sup>[91]</sup>	
[C <sub>8</sub> MIM][Cl]	220 [55] b 100 [16] a 220 [12] a	234 [55] 90 [12]	203 [91]	200 [12] c
[C <sub>10</sub> MIM][Cl]	59.9 [55] b 55 [12] a 39.9 [106] f 40 [103] d	53.8 [55] 40.47 [106]	56 [91]	45 [12] e 55 [12] c
[C <sub>12</sub> MIM][Cl]	15 [12] a 13.17 [106] f	13.47 [106]	15 [91]	7 [12] e 13 [12] c
[C <sub>14</sub> MIM][Cl]	4 [12] a 3.4 [55] b 2.98 [106] f	3.15 [12] 3.68 [106]	4 [91]	3 [12] e 4 [12] c
[C <sub>16</sub> MIM][Cl]	1.3 [55] b 0.88 [117] f 0.87 [106] f	1.14 [55] 0.86 [106]	1 [91]	

<sup>a</sup> Gota pendiente

<sup>b</sup> Volumen de gota

<sup>c</sup> Espectroscopia

<sup>d</sup> Placa de Wilhemy

<sup>e</sup> Fluorescencia

<sup>f</sup> Anillo de Du Nouy

### 5.3. Líquidos iónicos con actividad superficial en la interfase agua-hidrocarburo

La mayoría de los trabajos donde se estudia a los líquidos iónicos como tensoactivos consideran una interfase aire-agua, los estudios enfocados en la adsorción en la interfase hidrocarburo-agua son más recientes [79, 84]. El interés en este tipo de interfase ha sido enfocado en el diseño de sistemas de extracción y procesos de emulsificación empleando líquidos iónicos. Saien y Asabadi reportan para  $[C_7MIM][Cl]$  y  $[C_8MIM][Cl]$  propiedades en la interfase tolueno-agua en tres temperaturas, donde la mezcla tolueno-agua es frecuente en extracciones líquido-líquido. A partir de la tensión interfacial tolueno-agua de 36 mN/m a 298.15 K, con el método de volumen de gota obtienen tensiones interfaciales de 8.9 mN/m para el  $[C_7MIM][Cl]$  y 7.1 mN/m para el  $[C_8MIM][Cl]$ , ambos en una concentración de 8 mM. La tensión interfacial disminuye con una cadena hidrocarbonada más larga. Encontraron un máximo en la concentración de exceso para ambos líquidos iónicos (Figura 5.4). [101]

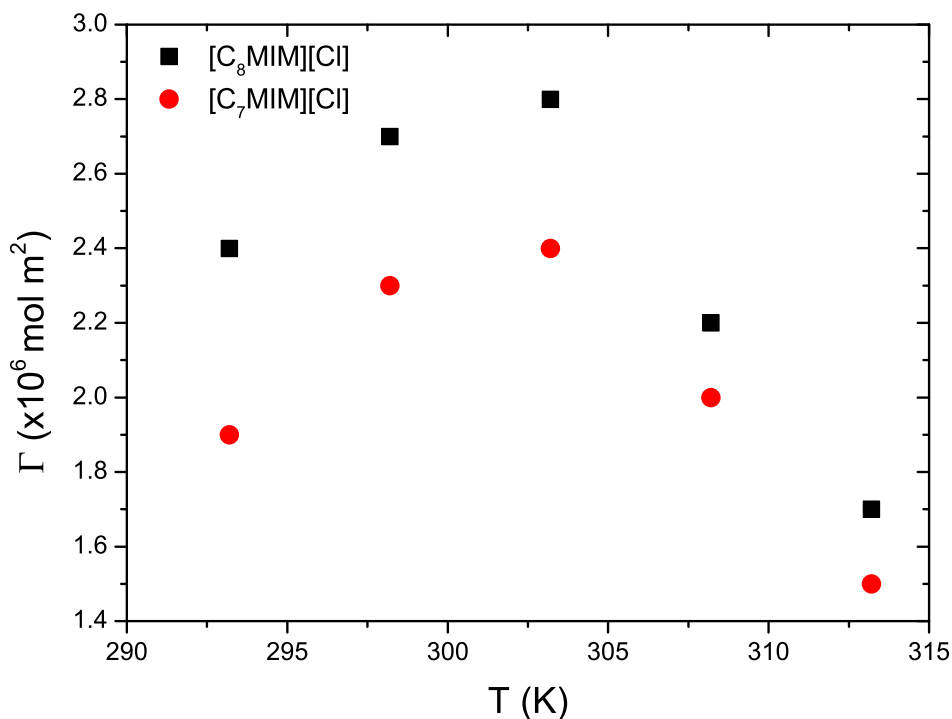


Figura 5.4: Concentración de exceso para los líquidos iónicos  $[C_7MIM][Cl]$  y  $[C_8MIM][Cl]$  en la interfase agua-tolueno. Datos de Saien [101]

Saien et al. [102] continuaron el estudio de líquidos iónicos en interfases con el sistema acetato de n-butilo-agua con cadenas de alquilo de 12, 14 y 16 carbonos en la familia  $[C_n\text{MIM}][\text{Cl}]$  donde se observa la disminución significativa de la tensión interfacial, que parte de un valor de interfase libre de impurezas de 14 mN/m y alcanzan para el  $[C_{16}\text{MIM}][\text{Cl}]$  un valor de 4 mN/m.

## 5.4. Líquidos iónicos en microemulsiones

Las microemulsiones son sistemas con al menos tres componentes: agua, aceite y un tensoactivo o alcohol. La adición de electrolitos es común y se establece una alta solubilización entre los componentes. La estructura de los LI permite su presencia en microemulsiones con diversas funciones que sustituyan a uno o más componentes. El tener una porción hidrofóbica y una porción hidrofílica los convierte en una elección natural para sustituir tensoactivos en formulaciones. El carácter anfílico permite crear un ambiente en el que se favorece la agregación de tensoactivos tradicionales. Los líquidos iónicos forman cristales líquidos.

Las microemulsiones con líquidos iónicos pueden tener las configuraciones siguientes:

- Líquidos iónicos sustituyentes de compuestos orgánicos (fase no polar). El LI actúa como solvente para ensamble de micelas, vesículas y cristales líquidos.
- Líquidos iónicos sustituyentes de agua (fase polar). Son líquidos iónicos próticos, con características similares al agua. También la formamida, el glicerol o la dimetilformamida pueden cumplir esta función. Los LI próticos interactúan con anfífilos mediante un efecto liofóbico, similar al agua y otros medios polares. Los líquidos iónicos apróticos no forman puentes de hidrógeno, tienen un efecto liofóbico.
- Líquidos iónicos sustituyentes de tensoactivo (activos en la superficie). Equivalentes a tensoactivos catiónicos. Microemulsiones con dos líquidos iónicos:  
Agua- Líquido iónico (tensoactivo)- Líquido iónico (fase no polar)  
Líquido iónico (fase polar)- Líquido iónico (tensoactivo)- Solvente no polar.
- Líquidos iónicos sustituyentes de cotensoactivo (activos en la superficie) y en conjunto con tensoactivos aniónicos.

- Líquidos iónicos de menor tamaño sustituyentes de electrolito. La adición de alcohol como tensoactivo o pequeñas cantidades de agua inducen cambios en las propiedades y tamaños del sistema.

## 5.5. Ecuación de Langmuir-Gibbs en líquidos iónicos

Los datos de tensión superficial obtenidos por Ren et al. [95] para la familia de líquidos iónicos con cationes 1,3-dimetil imidazolio [MMIM], 1-etil,3-metil imidazolio [EMIM], 1,3 dietilimidazolio [EEMIM] y aniones dimetilfosfato [DMP] y dietilfosfato [DEP] (Figura 5.5) se analizaron con el modelo de Langmuir-Gibbs (ecuación 1.56). Los resultados se muestran en la Figura 5.6.

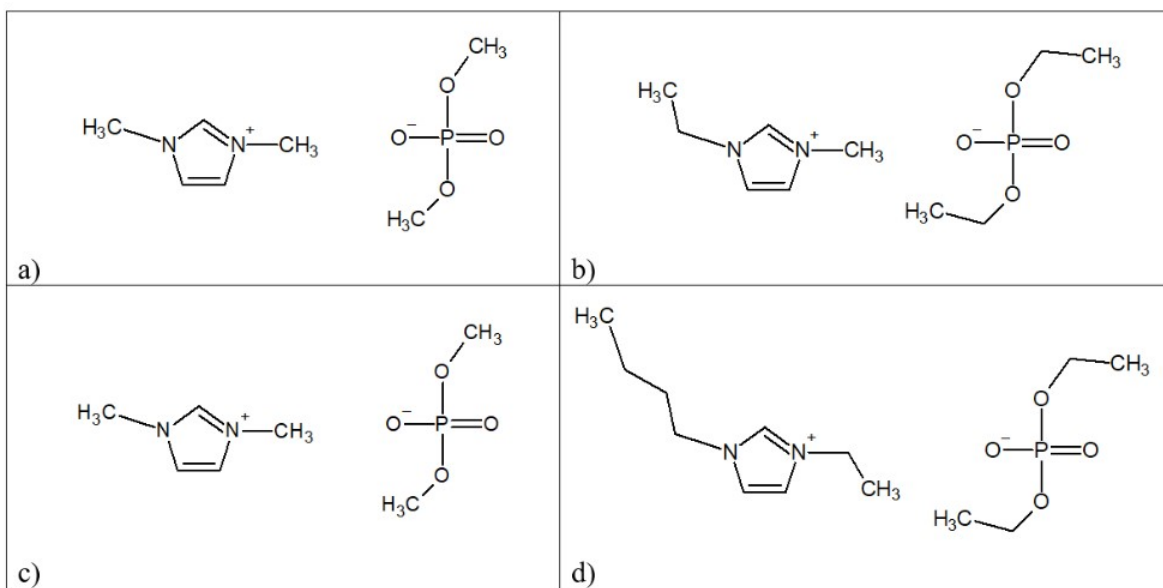


Figura 5.5: Estructuras de líquidos iónicos en la interfase a) [MMIM][DMP] - Dimetilfosfato de 1,3-dimetil imidazolio b) [EMIM][DEP] - Dietilfosfato de 1-etil,3-metil imidazolio c) [EEMIM][DEP] - Dietilfosfato de 1,3-dietil imidazolio d) [BEIM][DEP] - Dietilfosfato de 1-*n*-butil,3-etil imidazolio



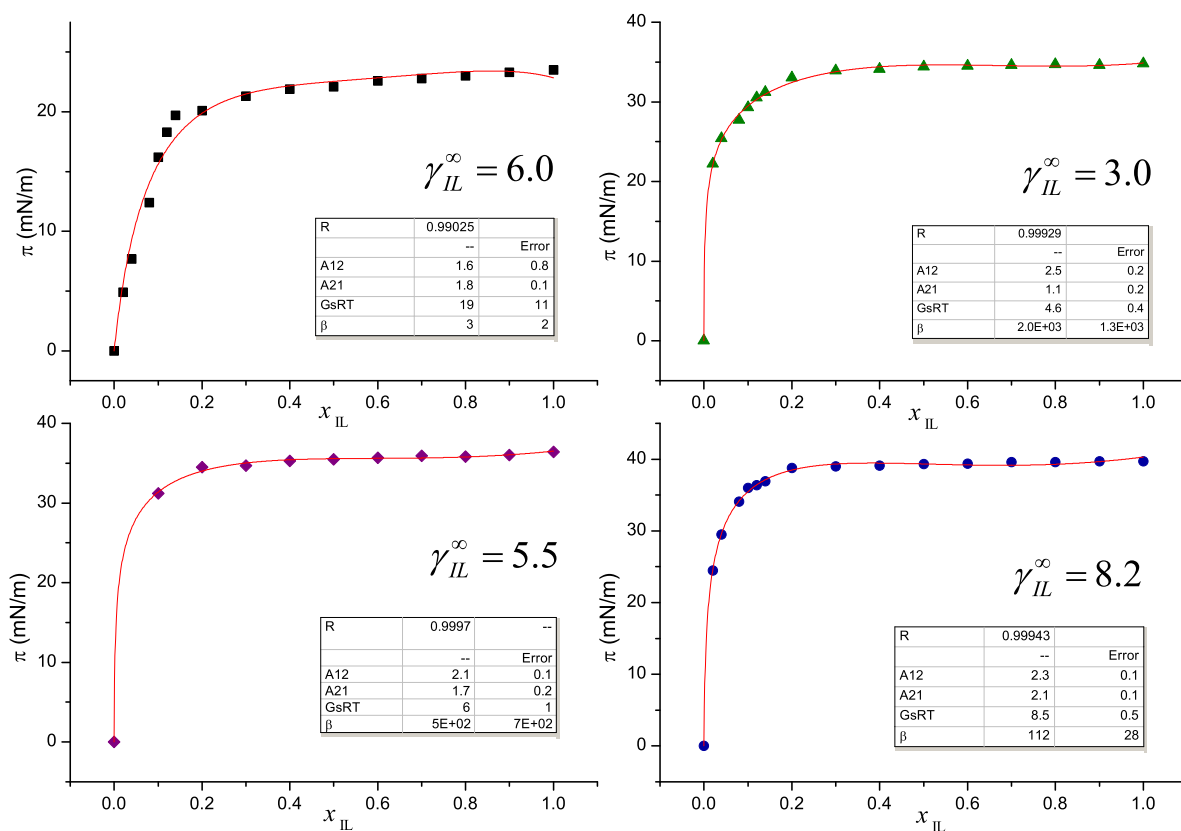


Figura 5.6: Presión de superficie en función de la fracción mol de líquidos iónicos en la interfase agua-aire ■ [MMIM][DMP] - agua ▲ [EMIM][DEP] - agua ◆ [EEMIM][DEP] - agua ● [BEIM][DEP] - agua. Datos de [95]

Krummen et al. [62] determinan experimentalmente coeficientes de actividad a dilución infinita de líquidos iónicos con el catión 1-alkil-imidazolio [MMIM]<sup>+</sup>[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [EMIM]<sup>+</sup>[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [BMIM]<sup>+</sup>[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [EMIM]<sup>+</sup>[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, en distintos solventes, como hidrocarburos, alcoholes, agua (Figura 5.7). El orden de magnitud de los resultados obtenidos para los líquidos iónicos en agua, obtenidos por la ecuación de Langmuir-Gibbs, está en concordancia con los reportados en agua por Krummen et al. [62]

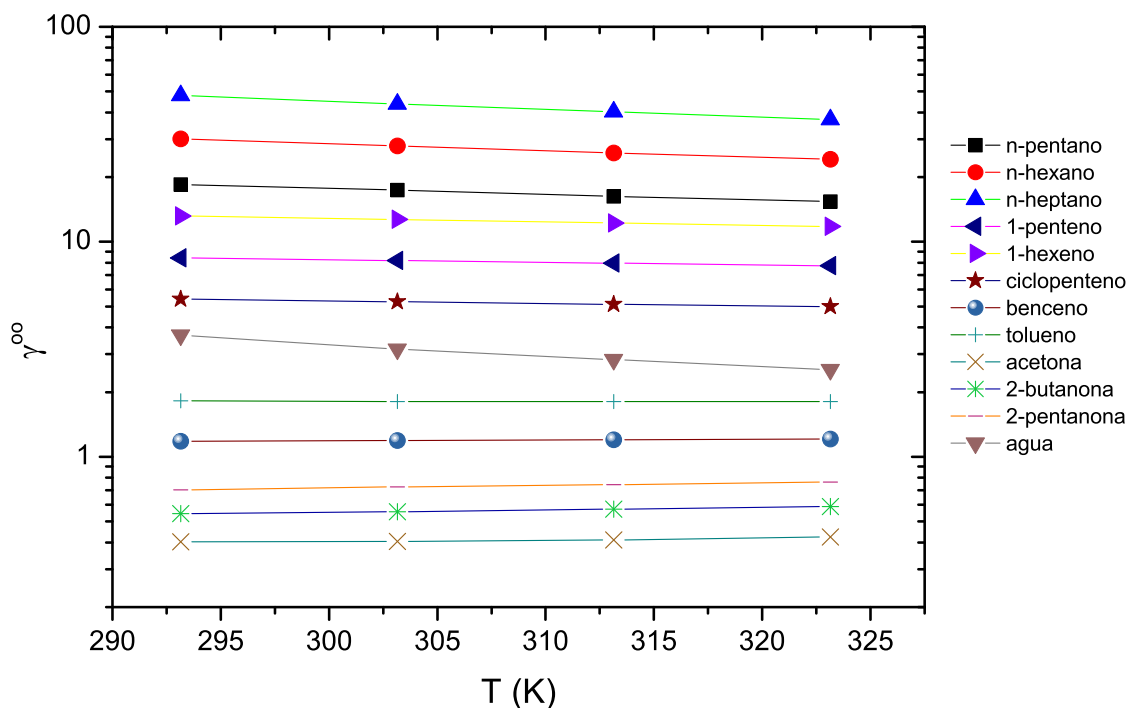


Figura 5.7: Coeficientes de actividad a dilución infinita de líquidos iónicos en función de la temperatura en distintos disolventes. Datos de Krummen et al. [62]

El modelo de Margules se empleó para calcular los coeficientes de actividad en la ecuación de Langmuir-Gibbs en todo el intervalo de concentración, así como la energía libre de mezclado. Se observa en la Figura 5.8 que la concavidad de la curva es prácticamente simétrica, en concordancia con los valores del coeficiente de actividad a dilución infinita de los líquidos iónicos en agua.

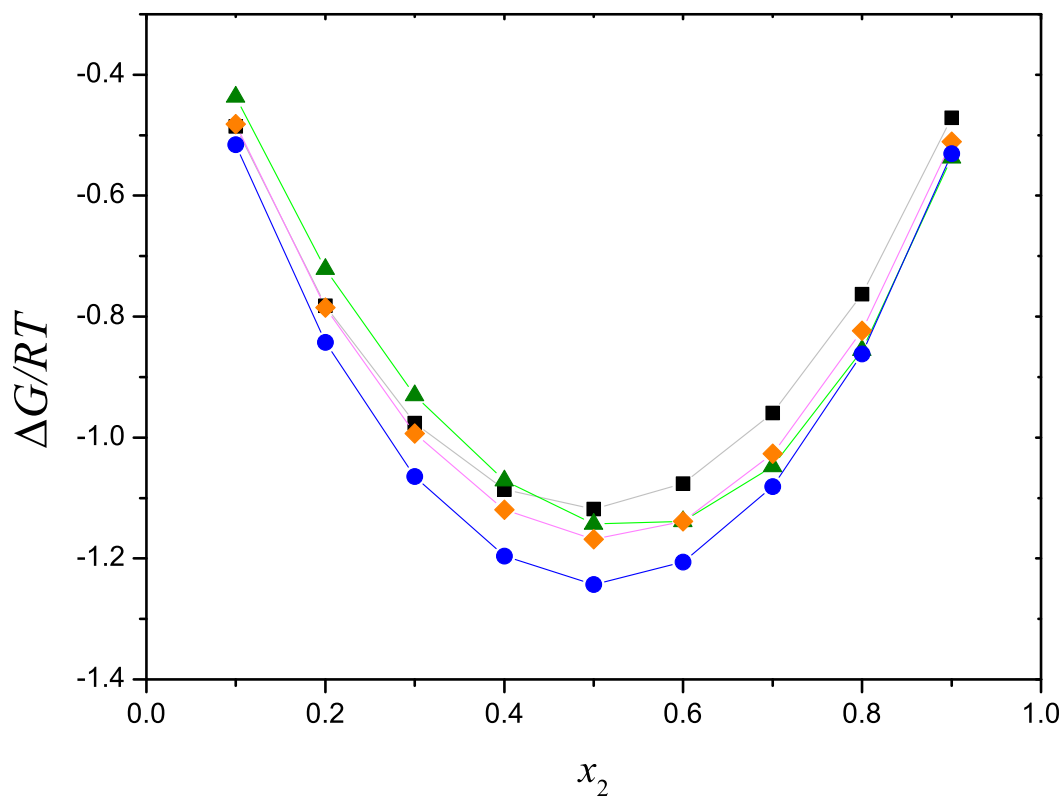


Figura 5.8: Energía libre mezclada en función de la fracción mol de líquidos iónicos en la interfase agua-aire ■ [MMIM][DMP] - agua ▲ [EMIM][DEP] - agua ◆ [EEMIM][DEP] - agua ● [BEIM][DEP] - agua. Datos de Ren *et al.*[95]

# Capítulo 6

## Metodología

Los materiales empleados, las técnicas exploradas y los detalles de operación de los equipos en este trabajo están descritos en esta sección.

### 6.1. Materiales

Las sustancias utilizadas y sus características se enlistan en la Tabla 6.1. Las densidades y tensión superficial para el agua, hexano y etanol se determinaron experimentalmente. El agua desionizada se obtuvo con un desionizador Millipore, con una conductividad de 18.2 M $\Omega$  cm. El cloruro de 1-decil-3-metil imidazolio ([DMIM][Cl]) se utilizó sin otro proceso de purificación. El manejo del líquido iónico se realizó bajo atmósfera inerte de nitrógeno, debido a que es un material altamente higroscópico y la humedad del ambiente modificaría sus propiedades. Una vez en disolución acuosa, puede manipularse con normalidad. El manejo de hexano se llevó a cabo en todo momento dentro de una campana de extracción para evitar el contacto con los vapores del hidrocarburo.

Tabla 6.1: Materiales

Sustancia	Número CAS	Proveedor	Pureza	$\rho$ (298.15 K) g/cm <sup>3</sup>	$\sigma$ (298.15 K) mN/m
Agua desionizada	7732-18-5	FQ UNAM	18.2 M $\Omega$ cm	0.9975	71.60
Cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio	171058-18-7	Sigma Aldrich	96 %		
N-hexano	110-54-3	Sigma Aldrich	99 %	0.6670	18.2
Etanol	64-17-5	Quimica Barsa	98.5 %	0.75	22.1

## 6.2. Técnicas

### 6.2.1. Densidad

La densidad de las disoluciones se determinó a 298.15 K en un densímetro Anton Paar 4500 M de resolución  $1 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> y control de temperatura con precisión de 0.03°C (Figura 6.1). El densímetro tiene una celda de medición que contiene un tubo en U de vidrio de borosilicato dentro de una chaqueta con control de temperatura.

El tubo oscila en su frecuencia fundamental, que es función de la masa del sistema. La frecuencia de oscilación es una función de la densidad de la muestra. El tubo en U tiene una base en los extremos y en la primera bobina el instrumento recibe corriente alterna proveniente de una fuente de poder, con lo que se crea un pistón magnético, el cual provoca oscilaciones en el tubo y se genera una corriente inducida, con ello se determina el periodo de las oscilaciones transmitidas. Cuando el tubo oscila, la muestra tiene un efecto de amortiguamiento, el cual es función de la viscosidad. La frecuencia característica cambia en función de la densidad de la muestra en el tubo.

### 6.2.2. Tensión superficial dinámica

Se prepararon disoluciones acuosas del líquido iónico cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio y se determinó la tensión superficial en función del tiempo. Las mediciones se efectuaron en un tensiómetro de imagen Attension Theta Lite (Finlandia). El equipo consiste en



Figura 6.1: Densímetro de tubo oscilatorio Anton Paar

una fuente de luz dirigida a una celda de vidrio que contiene a la muestra de líquido. Dentro de la celda se introduce una aguja con un bastón en la punta en cuyo extremo se forma una burbuja de aire. El perfil de la burbuja es captado por una cámara de video y las dimensiones son analizadas para la obtención de la tensión superficial mediante la ecuación de Young-Laplace [10]. La temperatura se controló con un baño térmico Cole Parmer a 298.15 K. La formación de la burbuja debe ser en el menor tiempo posible.

La operación del tensiómetro Attension comienza con encender el regulador de corriente, a continuación el interruptor del equipo y el control de la mesa antivibración, por último la computadora. En ese orden se garantiza que el controlador de la cámara se carga y el software la reconoce. Se inicia el software One tension, que comienza con la imagen en vivo obtenida de la cámara (Figura 6.2).

El montaje de la muestra es en una jeringa Hamilton (gas-tight) con émbolo de acero y mecanismo de tornillo con sello de teflón, con capacidad de 1 mL. La muestra de disolución se ingresa haciendo girar el tornillo. Aproximadamente 0.6 mL de muestra es suficiente para el experimento con tres repeticiones. La limpieza de todas las partes de la jeringa es crucial para garantizar resultados reproducibles. De encontrarse trazas de grasas, jabón o hidrocarburos, el valor de tensión superficial cambiará. El lavado se lleva a cabo haciendo pasar agua destilada y etanol varias veces por el cuerpo de la jeringa.

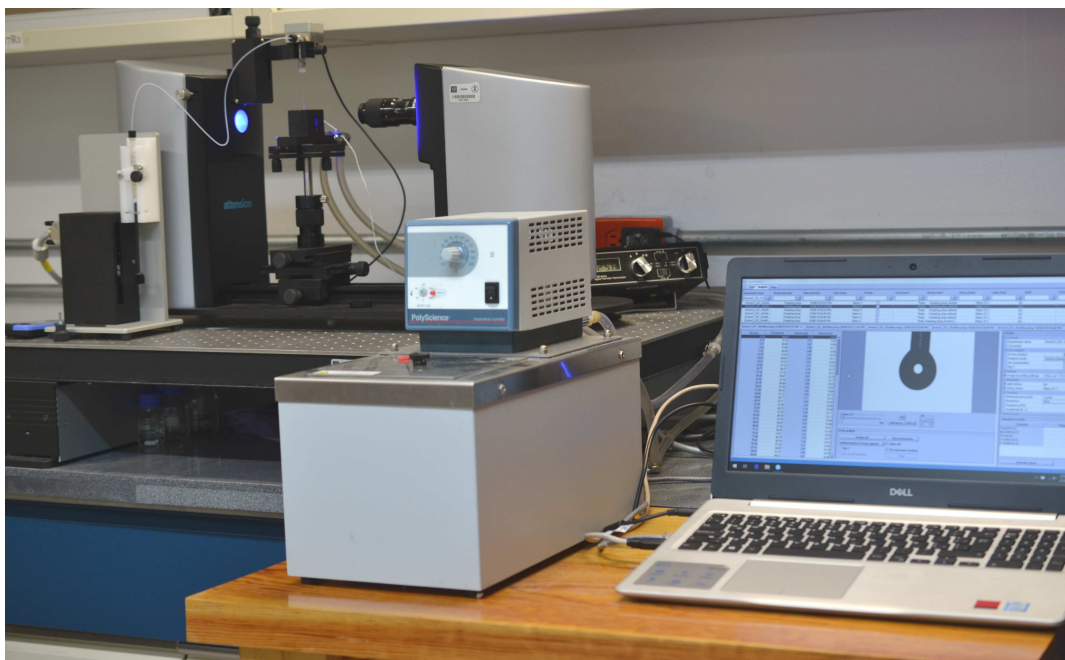


Figura 6.2: Tensiómetro de imagen Attension

En las mediciones de gota pendiente se usa una aguja recta de acero y en la jeringa se carga la disolución. En este caso, es necesario colocar algunas gotas de muestra en la celda para crear una atmósfera en el interior con la evaporación de la muestra. En las mediciones de burbuja invertida, la jeringa está llena de aire y la celda se llena con la disolución. La jeringa tiene en este arreglo una aguja con el bastón invertido. En este arreglo, la fase ligera se coloca dentro de la jeringa y la fase pesada en la celda. Este arreglo elimina el efecto de evaporación. La celda de vidrio tiene una tapa horadada para protección del sistema (Figura 6.3).

El ajuste y alineación de todos los elementos debe realizarse con los tornillos de ajuste situados en diversas partes del equipo, con la finalidad de obtener una imagen óptima, sin áreas negras a los lados, considerando el tamaño de la celda de vidrio, la ventana de visión que deja la celda de control de temperatura y la alineación de la jeringa. Además la gota o burbuja no debe tocar la celda. El enfoque y acercamiento son dos tornillos en la cámara y debe ajustarse con cada experimento.

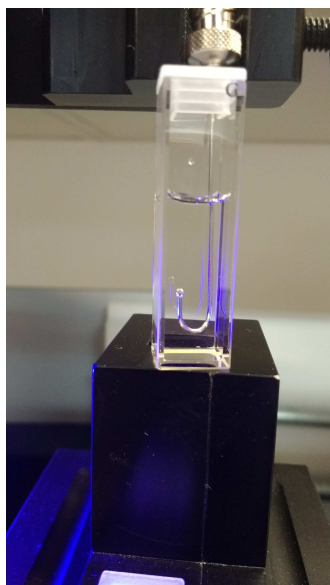


Figura 6.3: Celda de vidrio y burbuja formada en la punta de la aguja de bastón

El equipo está montado sobre un riel de aluminio anodizado extruido, donde en un extremo está la fuente de luz, en el extremo contrario se encuentra la base de la cámara y en el centro la base para colocar la celda de la muestra. Esta base tiene tres tornillos para ajuste de la celda en direcciones paralela y perpendicular al riel; tiene además un tornillo que, al liberarlo, se puede cambiar la altura de la base. En la base se coloca la celda con control de temperatura. Debajo de la cámara hay un tornillo que mueve hacia arriba y abajo a la cámara. Un tornillo adicional en la parte inferior de la pieza mueve todo el conjunto de la cámara. En la parte de la fuente de luz tiene un tornillo de ajuste para mover el soporte de la jeringa.

Una vez colocada la jeringa en el brazo del equipo y la aguja dentro de la celda de vidrio, la imagen de la aguja debe ser clara y nítida en el visor del equipo, con ayuda del enfoque y acercamiento de la cámara, se debe calibrar la aguja con el diámetro obtenido con un micrómetro, el cual se ingresa con una resolución de 0.001 mm. Si hay cambios en el enfoque o en la posición de la jeringa se necesita recalibrar. El equipo reporta la conversión de mm a pixeles con ese diámetro de aguja. A la aguja puede colocársele un recubrimiento hidrofóbico de PTFE si la gota trepa por el extremo de la aguja. Es necesario que no haya burbujas de aire en la jeringa ni en la aguja.



Las especificaciones de la medición deben ingresarse en el software, las cuales son el nombre del experimento, opción de análisis inmediato en vivo, el cálculo de la tensión superficial con la ecuación de Young-Laplace y colocar la línea base para determinar el inicio de la gota. Las densidades de la fase ligera (aire o hexano) y la fase pesada (agua o disolución acuosa) se ingresan a las especificaciones del experimento, desde la base de datos del equipo (Figura 6.4).

La duración total del experimento se especifica en segundos, sin pausa inicial, con el inicio de la medición cuando el volumen alcanza la marca o gatillo. Se emplean dos etapas de grabación, donde la primera etapa graba 76 cuadros por segundo por 10 segundos y la etapa subsecuente graba a 0.76 cuadros por segundo. Esta combinación provee una cantidad de datos adecuada para su tratamiento en tiempos de medición largos. Al finalizar el tiempo de grabación, en la pestaña de análisis se escoge el experimento y se pide al equipo analice cada imagen. Ajusta un valor de parámetro de forma que satisfaga el perfil de la gota y regresa el valor de tensión superficial.

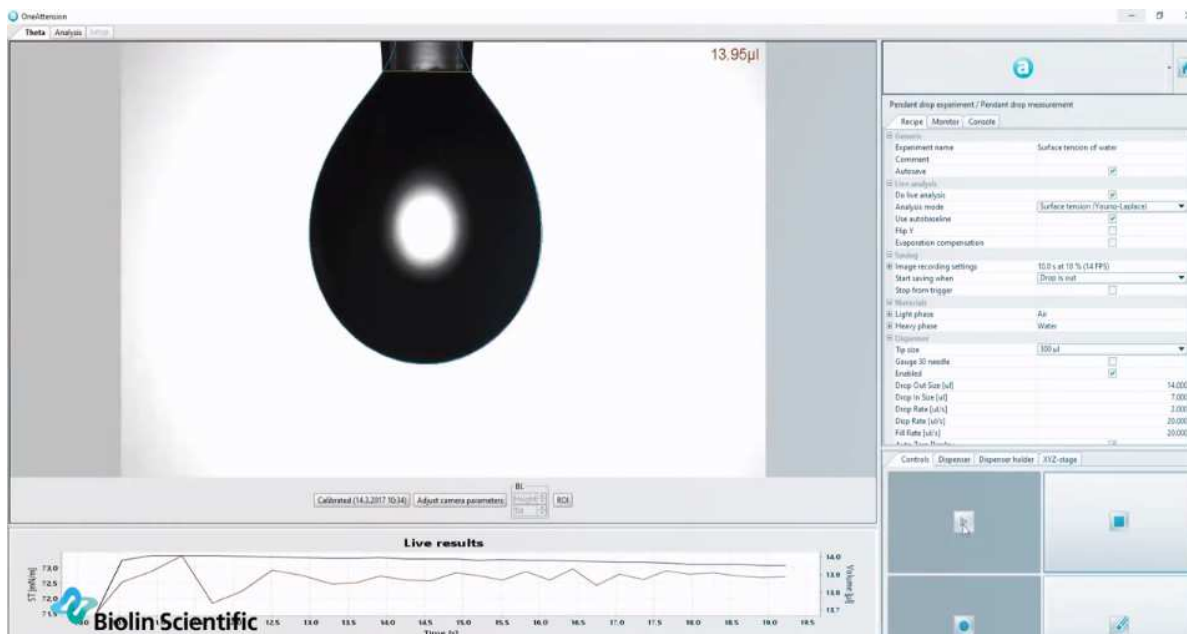


Figura 6.4: Ambiente gráfico del software del tensiómetro

### 6.2.3. Tensión interfacial dinámica

El arreglo para mediciones tensión interfacial consiste en colocar en la celda de vidrio a la fase más densa, un volumen de aproximadamente 2 mL, mientras que en la jeringa se coloca a la fase ligera. El procedimiento se lleva a cabo de la misma manera que en los experimentos aire-agua, para sustituir la burbuja de aire por una gota de hidrocarburo rodeada por agua.

Se determinó la tensión superficial e interfacial dinámica con el método de perfil de gota para hexano, agua y etanol, para el sistema binario hexano-agua, para los sistemas ternarios hexano-agua-etanol y hexano-agua-líquido iónico. Se empleó un tensiómetro Attension, con resolución de 0.01 mN/m, conectado a un baño Cole-Parmer con una temperatura fija en 298.15 K. El intervalo de tiempo para las mediciones fue de 100 segundos para los líquidos simples y 5400 segundos para sistemas con líquido iónico.

### 6.2.4. Reología interfacial

El tensiómetro Theta Lite (Biolin Scientific) cuenta con un módulo de pulso de gota PD200, un transductor piezoeléctrico mediante el cual se determina el módulo de elasticidad  $E$  a través de cambios en el área de la gota, obtenido con cambios de tensión interfacial en función de la frecuencia de pulso (Figura 6.5).

En el módulo de pulsos se inyecta la disolución de líquido iónico y en la celda se encuentra el hidrocarburo. La formación de la gota se realiza en el inicio de la fase volumétrica y debe esperarse un tiempo de treinta minutos antes de comenzar la medición, para garantizar el equilibrio.

Una vez alcanzado el equilibrio, comienza la generación de pulsos y el equipo inicia la medición del cambio de tensión interfacial con respecto al tiempo y a una frecuencia de pulso fija. El intervalo de frecuencias es de 0.02 Hz a 2 Hz. El equipo, una vez terminada la medición, calcula el módulo de elasticidad.

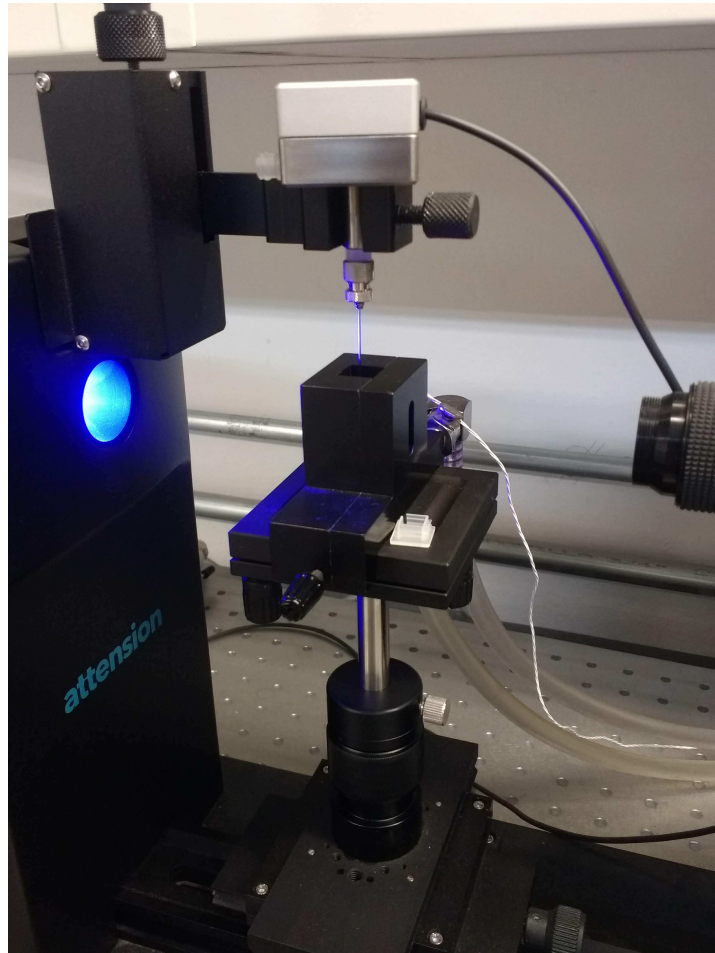


Figura 6.5: Módulo de pulso de gota en el tensiómetro de imagen Attension

# Capítulo 7

## Resultados

En el desarrollo de este trabajo se determinó la densidad de disoluciones acuosas del líquido iónico [DMIM][Cl]. Los datos de tensión superficial dinámica, obtenidos por tensiometría de imagen, son evaluados a través del modelo de Ward-Tordai bajo las aproximaciones a tiempos cortos y tiempos largos. Con ello se calcularon las presiones superficiales de equilibrio y se construyó la curva de presión superficial en función de la concentración de líquido iónico.

La tensión interfacial dinámica de disoluciones de [DMIM][Cl] saturadas y en contacto con hexano se evaluó con el modelo de Ward-Tordai. Los datos dinámicos de tensión superficial e interfacial se evaluaron también con el modelo dinámico de Langmuir-Frumkin con una modificación propuesta para considerar el arreglo experimental.

Se reportan los datos obtenidos por tensiometría de imagen de tensión superficial e interfacial. Se exploran distintos mecanismos de adsorción que describan el arribo de moléculas de tensoactivo desde el seno del líquido hacia la superficie o interfase. El modelo difusional tradicional es comparado con un modelo propio de adsorción. Los datos de tensión superficial e interfacial al equilibrio se analizan considerando la naturaleza iónica del tensoactivo. Se reporta el estudio de reología interfacial, el cual provee información sobre el comportamiento del tensoactivo en la interfase y cómo influye en la elasticidad de la interfase.

## 7.1. Densidad de [DMIM][Cl]. Disoluciones binarias y ternarias

La Figura 7.1 muestra la densidad  $\rho$  en función de la concentración (mM) de líquido iónico [DMIM][Cl] en agua, donde se aprecia un máximo en la densidad alrededor de  $x = 0.0004$  (60 mM) y consecuente disminución.

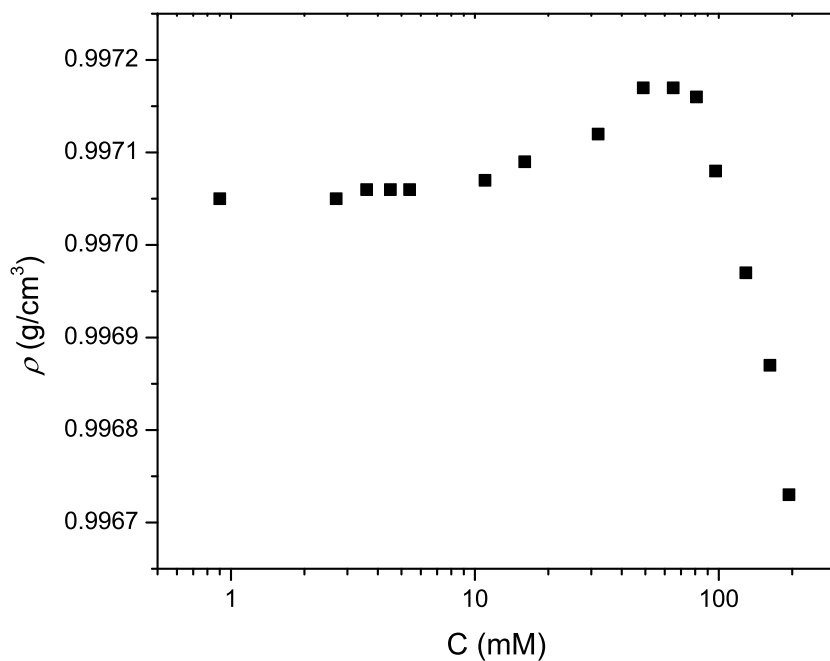


Figura 7.1: Densidad de [DMIM][Cl] en agua.  $T = 298.15$  K

La tendencia usual de la densidad con respecto a la concentración en disolución acuosa es un comportamiento lineal entre las densidades de los compuestos puros. En el caso de la densidad de las disoluciones del líquido iónico [DMIM][Cl] muestra un máximo en el intervalo de concentraciones bajo estudio.

## 7.2. Tensión superficial dinámica de [DMIM][Cl]-Agua

La tensión superficial en función del tiempo desciende desde un valor inicial de tensión superficial, distinto de la del disolvente (71.6 mN/m) y continua en descenso hasta que se observa una zona de equilibrio en la tensión superficial (Figura 7.2). El valor inicial registrado de tensión superficial es función de la concentración del [DMIM][Cl] en el seno del líquido. A mayores concentraciones, el valor inicial de tensión es menor. Al diluir el seno del líquido, el valor inicial es más cercano al valor del disolvente.

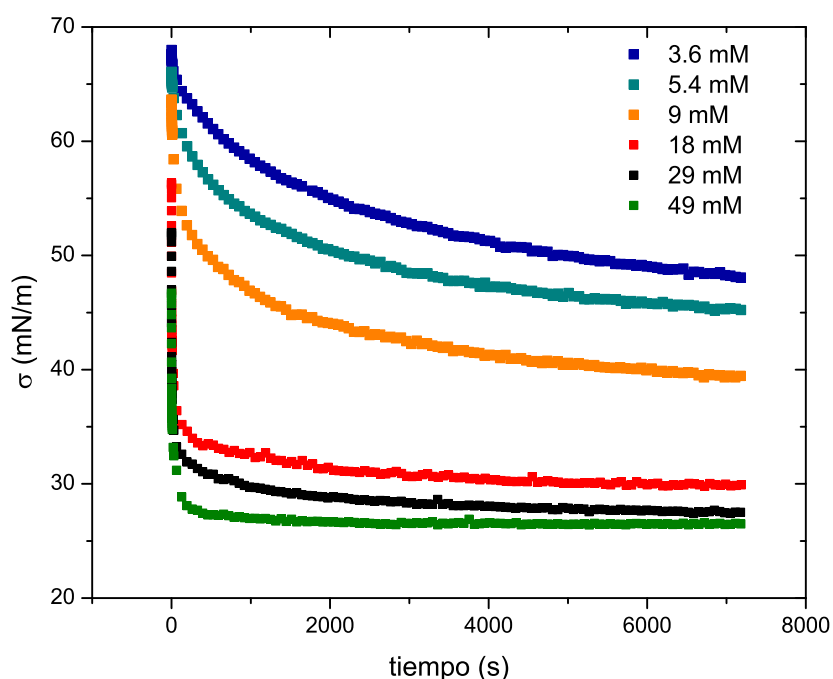


Figura 7.2: Tensión superficial dinámica de [DMIM][Cl] en agua.  $T = 298.15$  K

En un experimento usual de gota pendiente, la tensión superficial inicial es la tensión superficial del disolvente. Las moléculas de tensoactivo se desplazan desde el seno del líquido y ocupan la superficie recién creada. Sin embargo, el diseño del experimento en este trabajo es de una burbuja creada e inmersa en disolución, por lo que desde que se inicia la formación de la burbuja con la aguja de bastón, moléculas de tensoactivo comienzan a ocupar la superficie de la burbuja, con lo que cuando la burbuja se ha formado completamente y comienza la medición, la tensión es menor que la del disolvente. El proceso de formación de la burbuja toma unas décimas de segundo.

La tensión superficial de equilibrio es apreciable en las concentraciones más elevadas, y en las disoluciones diluidas, el tiempo de equilibrio es más largo y no es alcanzado. Las tensiones superficiales a tiempos cortos, cercanos a la formación de la burbuja son mejor representados en escala logarítmica. Las concentraciones más diluidas tienen una meseta inicial de hasta diez segundos, después se observa una pronunciada caída en el valor de tensión superficial y no se alcanza apreciar la llegada a una meseta de equilibrio (Fig. 7.3). Para concentraciones mayores, la meseta inicial después de la formación de la burbuja es de una décima de segundo, cien veces menor que la meseta en disoluciones diluidas. La meseta de equilibrio, en sistemas concentrados antes de los 7200 segundos, varía el tiempo de equilibrio con la concentración.

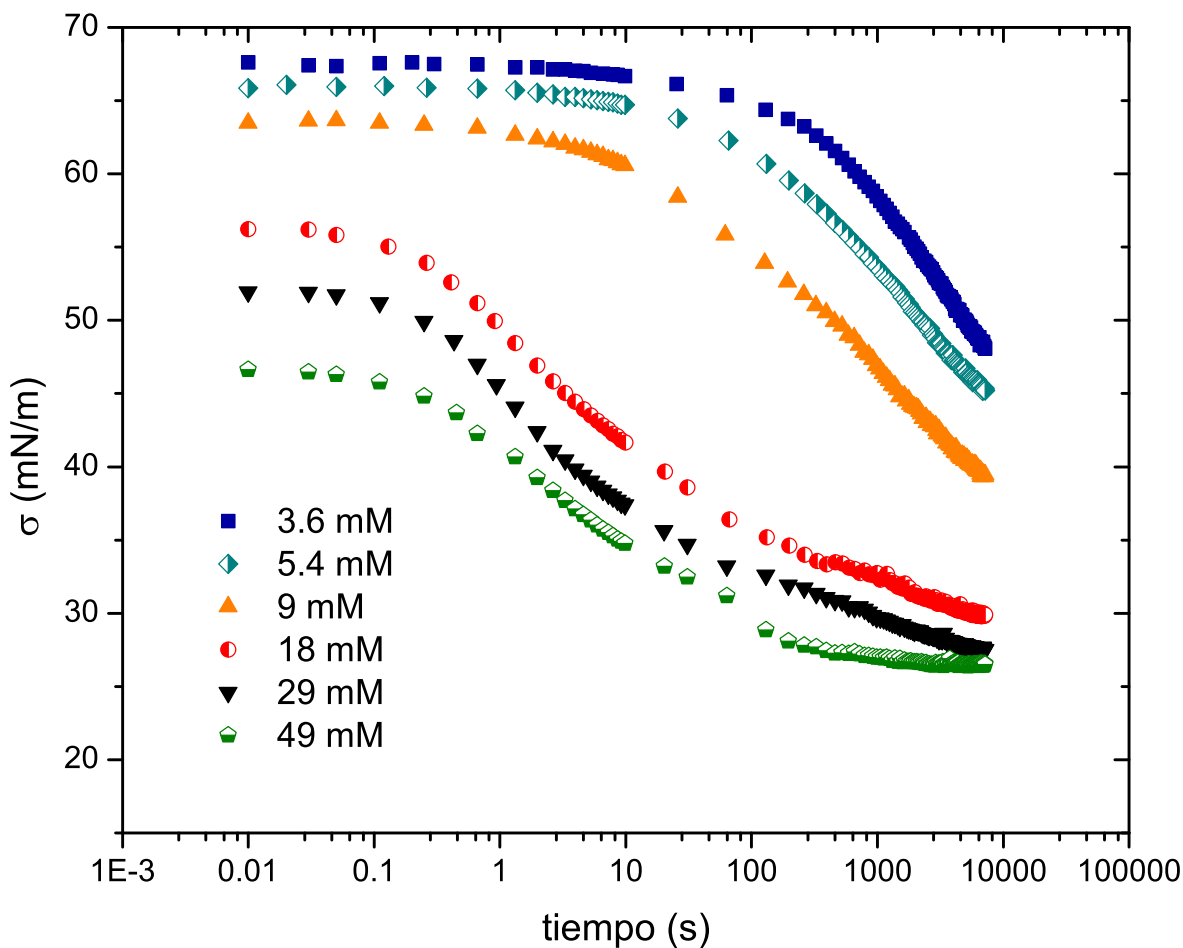


Figura 7.3: Tensión superficial dinámica de [DMIM][Cl] en agua.  $T = 298.15$  K

## 7.3. Mecanismo de adsorción

### 7.3.1. Modelo difusional de Ward Tordai

El modelo desarrollado por Ward y Tordai (ecuación 2.1) es una de las herramientas más extendidas para el estudio de la difusión de un soluto hacia la superficie. En este modelo los datos de tensión superficial o de presión superficial en función de una variable del tiempo permiten el cálculo de coeficientes de difusión para el soluto. Basado en la ley de Fick establece que existe un región llamada sustrato, debajo de la superficie y distinguible del seno de la solución, donde las moléculas atraviesan hacia y desde la superficie. Si el mecanismo que controla la adsorción es difusional, el paso por el sustrato a la superficie es inmediato o sin retraso.

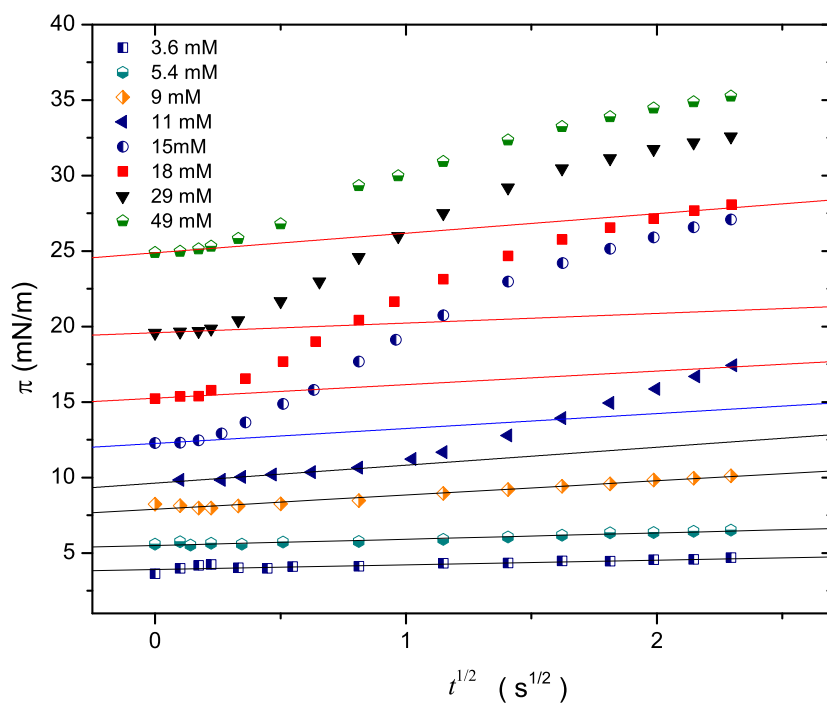
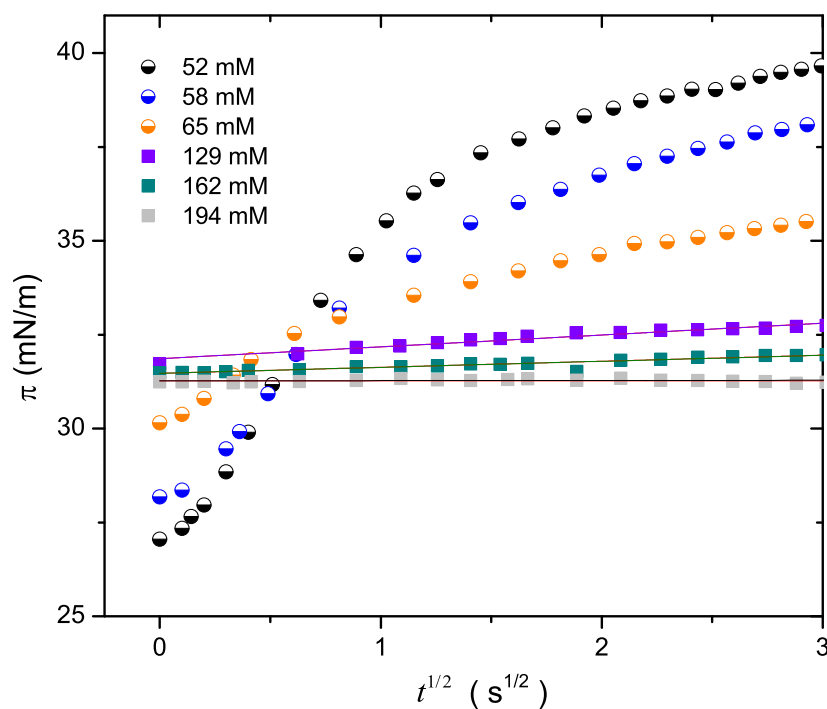
El modelo de Ward-Tordai permite dos aproximaciones asintóticas para facilitar su aplicación: la aproximación a tiempos cortos y a tiempos largos. La resolución completa de la ecuación Ward-Tordai considera la aportación de una contradifusión, y se lleva a cabo a través de un método numérico o un método gráfico, que demanda la construcción de la curva de presión superficial de equilibrio en función de la composición, de alto consumo en cálculos y tiempo.

#### Aproximación a tiempos cortos

La aproximación a tiempos cortos de la ecuación de Ward-Tordai requiere de la representación de la presión superficial en función del tiempo elevado a la 1/2 (Figuras 7.4 y 7.5). En la región de tiempos cortos se obtiene una línea recta cuya pendiente contiene al coeficiente de difusión  $D$ . Para este trabajo, la región de tiempos cortos se encuentra entre 0 y 10 segundos. Los resultados experimentales muestran que al tiempo cero existe una presión inicial en la superficie, con lo que la ecuación de Ward-Tordai en la aproximación de tiempos cortos se modifica al definir la ordenada al origen

$$\pi = \pi_{t=0} + 2RTC^\infty \left( \frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (7.1)$$



Figura 7.4: Presión superficial dinámica en función de  $t^{1/2}$  de [DMIM][Cl] en agua.  $T = 298.15$  KFigura 7.5: Presión superficial dinámica en función de  $t^{1/2}$  de [DMIM][Cl] en agua.  $T = 298.15$  K

El comportamiento de  $\pi$  en función de  $t^{1/2}$  a tiempos cortos consta de una zona inicial con una pendiente constante, claramente apreciable en las concentraciones menores (3.6 a 11 mM). En concentraciones más altas dicha zona sólo consiste de algunos puntos (15-49 mM) o ninguno (52-65 mM), lo cual indica que la región de tiempos cortos o donde rige la aproximación no es apreciable en dichas concentraciones.

La región inicial vuelve a ser apreciable en las concentraciones más altas (129-194 mM). Después de la zona inicial, la dependencia de la presión con el tiempo presenta una aceleración en la adsorción, los datos presentan una pendiente mayor o máxima. La dependencia de la presión con el tiempo termina con una meseta de equilibrio. En las concentraciones menores no se observa la meseta de equilibrio, ya que los tiempos de equilibrio exceden el tiempo del experimento.

El enfoque de Ward y Tordai establece que la concentración inicial en la superficie es cero cuando  $t = 0$  y aumenta con el tiempo. Tsonopolous [121], en cambio, indica que la superficie instantáneamente tiene presencia de moléculas anfífilas y por tanto, define una presión superficial inicial distinta de cero. Esto implica que a tiempos cortos el material se difunde hacia la superficie y no hay retraso o impedimento a la adsorción, en un mecanismo puramente difusivo.

La Tabla 7.1 contiene los resultados del coeficiente de difusión  $D$  a través de la aproximación a tiempos cortos sólo para las concentraciones donde es apreciable dicha zona. La variable  $(\frac{Dt}{\Gamma})^{1/2}$  incluida en la Tabla 7.1 tiene unidades de longitud, es una longitud característica en distintos tiempos de adsorción, se incluye también la presión en la superficie al tiempo cero  $\pi_{t=0}$ . Las concentraciones del orden de 20 mM y menores de [DMIM][Cl] permitieron aplicar el modelo de Ward-Tordai a tiempos cortos (7.1) en la actual metodología, instrumentación y protocolo, de donde se acepta el mecanismo de difusión como proceso controlante en la cinética de adsorción superficial del [DMIM][Cl]; concentraciones de bulto mayores impiden, bajo esta técnica, aplicar el modelo de Ward-Tordai a tiempos cortos. La disminución del coeficiente de difusión en concentraciones de 15 y 18 mM puede ser consecuencia de mayores interacciones entre moléculas en el seno del líquido y un menor transporte hacia la superficie.

Tabla 7.1: Coeficientes de difusión  $D$  a tiempos cortos. [DMIM][Cl] en agua.  $T = 298.15$  K

Concentración [DMIM][Cl] (mM)	$2RTC^\infty \left(\frac{D}{\Pi}\right)^{1/2}$ Ec. 7.1 (mN/m 1/s <sup>2</sup> )	$\pi_{t=0}$ Ec. 7.1 (mN/m)	$D$ Ec. 7.1 (cm <sup>2</sup> /s)	$\left(\frac{Dt}{\Pi}\right)^{1/2}$ $t = 0.1$ s (nm)	$\left(\frac{Dt}{\Pi}\right)^{1/2}$ $t = 1$ s (nm)	$\left(\frac{Dt}{\Pi}\right)^{1/2}$ $t = 10$ s (nm)
3.6	0.3	3.9	$8.88 \times 10^{-12}$	5.3	16.8	53.2
5.4	0.4	5.5	$7.01 \times 10^{-12}$	4.7	14.9	47.2
9	0.9	7.9	$1.28 \times 10^{-11}$	6.4	20.2	64.0
11	1.2	9.6	$1.52 \times 10^{-11}$	7.0	22.0	70.0
15	1.0	12.3	$5.68 \times 10^{-12}$	4.3	13.4	43.0
18	0.9	15.3	$3.20 \times 10^{-12}$	3.2	10.1	32.0

### Aproximación a tiempos largos

En el modelo de Ward-Tordai se considera que a tiempos largos se ha alcanzado un equilibrio, donde la concentración del sustrato es igual a la de la superficie. Con ello, la ecuación de Ward-Tordai se reduce a la aproximación a tiempos largos

$$\pi = \pi_{eq} - \left(\frac{RT\Gamma_{eq}^2}{2C^\infty}\right) \left(\frac{\Pi}{D}\right)^{1/2} t^{-1/2} \quad (7.2)$$

La Figura 7.6 contiene el ajuste para la ecuación 7.2 sobre los datos de presión superficial de disoluciones, en el intervalo de concentración de 3 a 50 mM en función de  $t^{-1/2}$ . La Figura 7.7 muestra los datos de presión superficial de disoluciones con concentración mayores a 50 mM en función de  $t^{-1/2}$  con el ajuste de la aproximación a tiempos largos (ecuación 7.2).

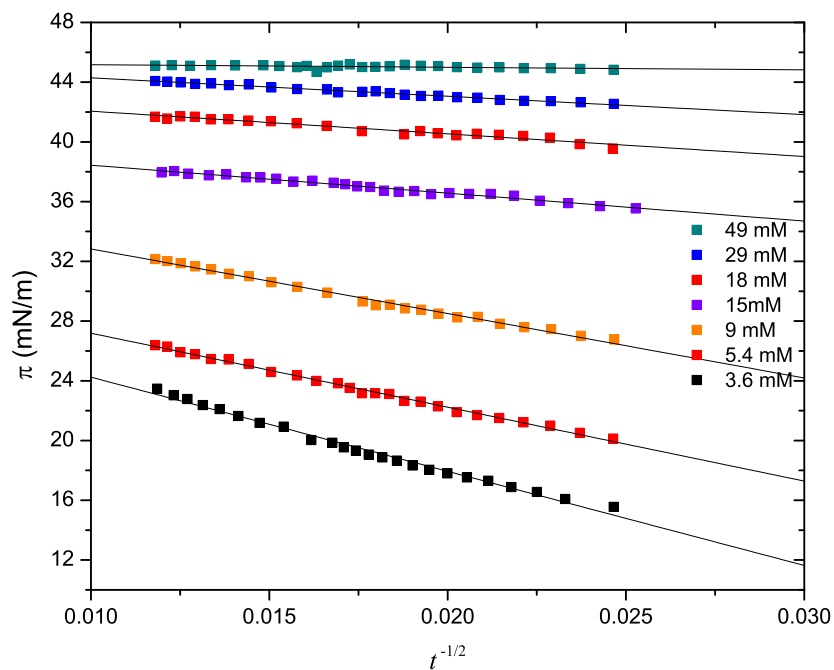


Figura 7.6: Presión superficial dinámica en función de  $t^{-1/2}$  de [DMIM][Cl] en agua.  $T = 298.15\text{K}$

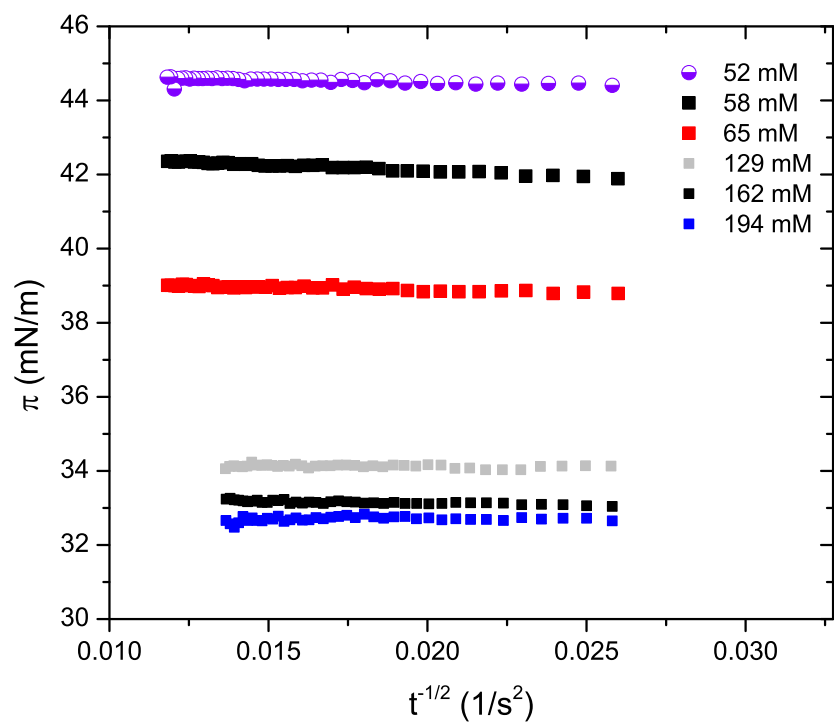


Figura 7.7: Presión superficial dinámica en función de  $t^{-1/2}$  de [DMIM][Cl] en agua.  $T = 298.15\text{K}$

A diferencia de la aproximación a tiempos cortos, donde no fue posible aplicarla en todo el intervalo de concentraciones, en la aproximación a tiempos largos la presión superficial  $\pi$  en función de  $t^{-1/2}$  presenta un comportamiento que puede ser descrito por la ecuación (7.2) en todas las concentraciones. Para obtener los coeficientes de difusión en tiempos largos, es necesario construir la curva de equilibrio presión superficial en función de la composición, empleando los valores de  $\pi_{eq}$  provistos por la ecuación (7.2). La Tabla 7.2 contiene los resultados del coeficiente de difusión  $D$  a través de la aproximación a tiempos largos. El coeficiente de difusión bajo esta aproximación se mantiene en un orden de magnitud prácticamente constante para el intervalo de concentraciones de 3 a 50 mM, lo que indica que el proceso es controlado por difusión. En las concentraciones de 129 y 162 mM se observa una disminución en el coeficiente de difusión que indica una menor tendencia del transporte del líquido iónico hacia la interfase.

Tabla 7.2: Coeficientes de difusión  $D$  a tiempos largos. [DMIM][Cl] en agua.  $T = 298.15$  K

Concentración [DMIM][Cl] (mM)	$\left(\frac{RT\Gamma_{eq}^2}{2C^\infty}\right)\left(\frac{\Pi}{D}\right)^{1/2}$ Ec. 7.2 (mN/m 1/s <sup>2</sup> )	$\pi_{eq}$ Ec. 7.2 (mN/m)	$D$ Ec. 7.2 (cm <sup>2</sup> /s)
3.6	-630	30.6	$1.8 \times 10^{-12}$
5.4	-495	32.1	$1.0 \times 10^{-12}$
9	-432	37.2	$1.1 \times 10^{-12}$
15	-187	40.3	$5.1 \times 10^{-12}$
18	-152	43.6	$1.9 \times 10^{-12}$
29	-17	45.3	$9.6 \times 10^{-11}$
49	-123	45.5	$1.1 \times 10^{-12}$
129	0.32	31.9	$7.87 \times 10^{-15}$
162	0.16	31.5	$1.25 \times 10^{-15}$

### Presión superficial de equilibrio de [DMIM][Cl]-Agua

Los valores de las ordenadas al origen del método de Ward-Tordai son las presiones superficiales al equilibrio para cada concentración de líquido iónico en agua (Figura 7.8). La presión superficial muestra un máximo alrededor de una fracción molar de  $x_{[\text{DMIM}][\text{Cl}]} = 0.0008$  y un declive al aumentar la concentración.

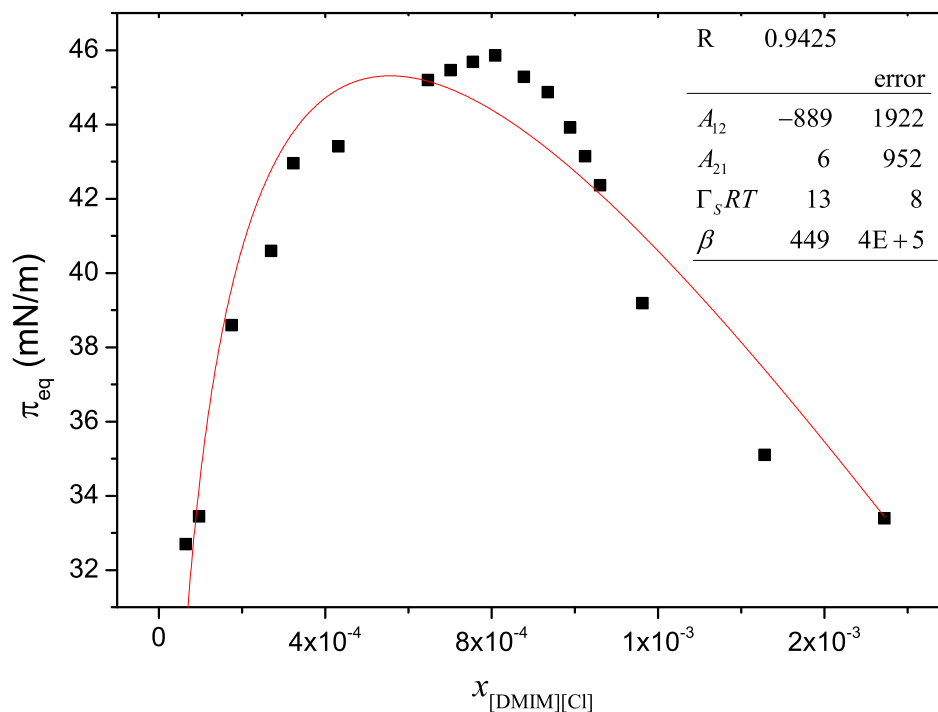


Figura 7.8: Presión superficial de equilibrio  $\pi_{eq}$  en función de la fracción mol  $x_{[\text{DMIM}][\text{Cl}]}$  de líquido iónico [DMIM][Cl] (2) en agua (1). Modelo de Langmuir-Gibbs (Ec. 1.55), donde  $A_{12}$  y  $A_{21}$  son los parámetros de interacción de Margules ( $A_{21} = \ln \gamma_2^\infty$  y  $A_{12} + A_{21} = \ln \gamma_1^\infty$ ), el término  $\beta$  representa la interacción hidrofóbica y  $\Gamma_s$  es la concentración de saturación en la superficie.

Es un comportamiento atípico en presión superficial, ya reportado por Jungnickel et al. [55] en su estudio de propiedades superficiales de la familia cloruros de alquilimidazilio, donde el decil y octil muestran un mínimo en tensión superficial, lo cual no se observa en los demás miembros de la familia, del hexil o dodecil en adelante. Allí se atribuye este comportamiento a impurezas del líquido iónico.

La obtención de la familia de halogenuros de alquilimidazolio, como se vió en el Capítulo 3, es mediante la reacción del alquilhalogenuro con imidazolio, dónde varía la longitud del grupo alquilo. Las impurezas presentes debido a la reacción son las mismas en toda la familia (1-metilimidazolio y 1-cloroalcano), pero sólo se reflejan en la tensión superficial en dos miembros, la cadena de ocho y la cadena de diez carbonos.

La presencia del máximo en presión superficial se presenta antes en concentración que el máximo en densidad. Hay un cambio en la configuración de la superficie que se refleja al aumentar la concentración en el seno de líquido (Figura [31]).

El modelo de Langmuir-Gibbs (ecuación 1.55) es capaz de describir el máximo de la curva, con lo que el parámetro  $A_{12}$  es negativo para reflejar el cambio de pendiente. En consecuencia el coeficiente de actividad a dilución infinita  $\gamma$  se encuentra en el intervalo entre 0 y 1.

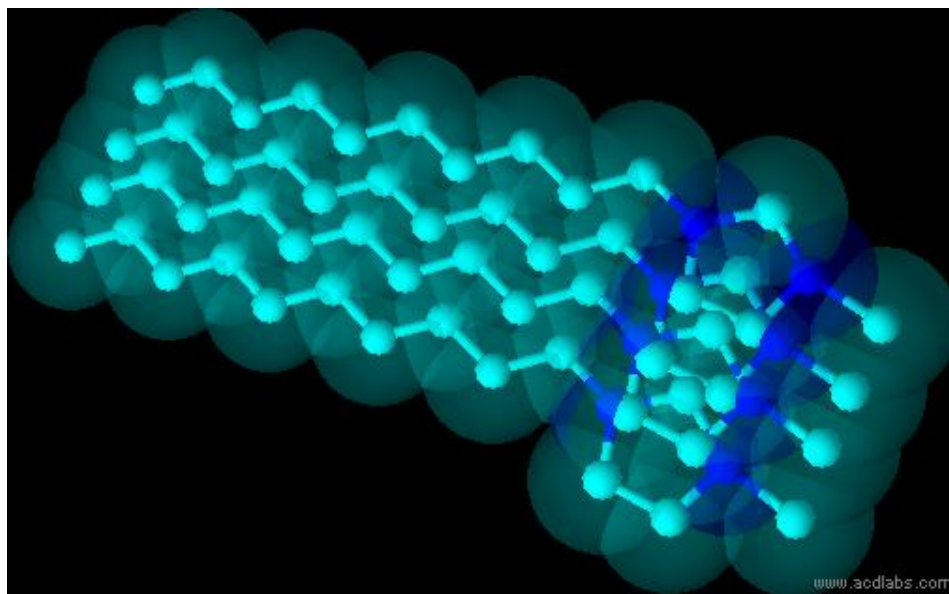


Figura 7.9: Red de Cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio en la fase sólida

La concentración micelar crítica estimada como el máximo de la curva de tensión superficial de equilibrio coincide con la tendencia en la familia de los cloruro de alquilimidazolio, como se aprecia en la Figura 7.10

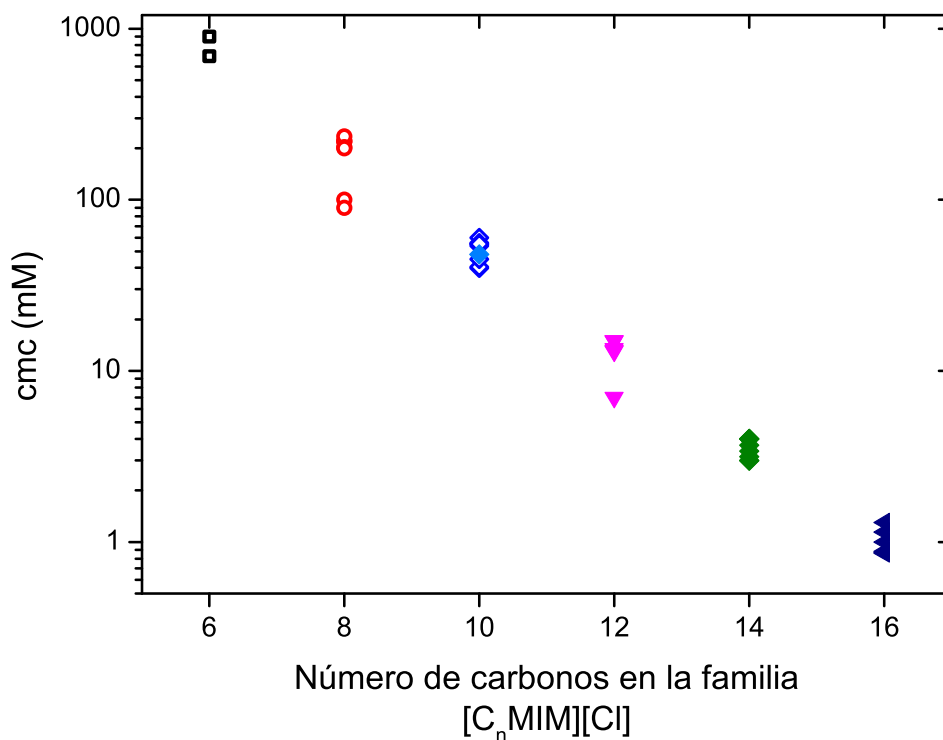


Figura 7.10: Concentraciones micelares críticas de líquidos iónicos cloruros de alquilimidazolio en función del número de carbonos en el catión alquilimidazolio

### 7.3.2. Modelo dinámico de Langmuir-Frumkin

Con la finalidad de construir un modelo para describir el comportamiento dinámico de la presión superficial a todo tiempo del sistema [DMIM][Cl] en agua, se efectuó una evaluación de diversos modelos; como resultado se construyó una función dinámica y semiempírica, fundada en un modelo cinético de adsorción-desorción y una monocapa sin interacción superficial soluto-soluto, basada en la ecuación propuesta por Frumkin y la isoterma de Langmuir [64]

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (7.3)$$

Mediante la ecuación de adsorción de Gibbs, es posible transformar la ecuación (7.3) en

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (7.4)$$



En función de  $\theta$  adquiere la estructura

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1 - \theta) \quad (7.5)$$

Frumkin modifica la ecuación de Langmuir (7.5) con la introducción de un término atractivo  $\alpha$

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1 - \theta) - \alpha\theta^2 \quad (7.6)$$

La combinación de ambos modelos, resultado de sustituir (7.3) en (7.6), es la siguiente

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) - \alpha \left( \frac{\beta x}{1 + \beta x} \right)^2 \quad (7.7)$$

La ecuación 7.7 en este trabajo es llevada al caso dinámico

$$\theta(t) = \frac{\beta t}{1 + \beta t} \quad (7.8)$$

donde  $t$  es el tiempo de vida de la superficie.

La descripción cinética de la interfase bajo el enfoque de Tsonopoulos y Prausnitz [121] contempla la presencia de material inicial en la superficie. En consecuencia, se acepta en el modelo una nueva modalidad que es una concentración inicial  $\Gamma_o$  y una presión de superficie en el tiempo cero. Bajo esta consideración, la combinación de (7.8) y (7.7) con una concentración inicial lleva a la función propuesta por este trabajo, donde además se intercambia  $\Gamma_s RT$  por un parámetro  $\kappa_\infty$

$$\pi(t) = \pi_o + \kappa_\infty \ln(1 + \beta t) - \alpha \left( \frac{\beta t}{1 + \beta t} \right)^2 \quad (7.9)$$

donde  $\pi_o$  es la presión superficial inicial,  $\kappa_\infty$  es un parámetro con unidades de erg/cm<sup>2</sup>,  $\beta$  es un parámetro tipo Langmuir y  $\alpha$  es una constante que refleja efectos interactivos.

### Propiedades del modelo dinámico

La ecuación (7.9) tiene un comportamiento que puede acotarse en distintos intervalos de tiempo y en valores característicos. El límite de  $\pi(t)$  en (7.9) cuando  $t$  tiende a cero es

$$\pi(t) = \pi_o + \kappa_\infty \beta t; t \rightarrow 0 \quad (7.10)$$

La ecuación (7.10) representa una expresión lineal para la presión superficial con pendiente  $\kappa_\infty \beta$ .

Sea la primera derivada de  $\pi$  con respecto a  $\ln t$  de la ecuación (7.9)

$$\frac{d\pi}{d \ln t} = \kappa_\infty \frac{\beta t}{1 + \beta t} - 2\alpha \frac{\beta t}{1 + \beta t} \left( 1 - \frac{\beta t}{1 + \beta t} \right) \quad (7.11)$$

La ecuación (7.11) escrita en términos de la fracción de ocupación dinámica  $\theta(t)$  es

$$\frac{d\pi}{d \ln t} = \kappa_\infty \theta(t) - 2\alpha \theta(t) [1 - \theta(t)] \quad (7.12)$$

A tiempos largos,  $t \rightarrow \infty$ ,  $\theta(t) \rightarrow 1$ , con ello la ecuación (7.12) es

$$\frac{d\pi}{d \ln t} = \kappa_\infty \quad (7.13)$$

Esta expresión implica que al disminuir la pendiente, la función tiende a aplanarse, lo cual es coherente con el modelo difusional, ya que no habría una resistencia a la adsorción, la presión superficial al equilibrio  $\pi_{eq}$  tendería al valor de inicio  $\pi_o$ .

La ecuación de Langmuir-Frumkin (7.9) escrita en función de  $\theta(t)$  es

$$\pi = \pi_o - \kappa_\infty \ln(1 - \theta) - \alpha \theta^2 \quad (7.14)$$

Conservando el carácter semiempírico, la derivada de  $\pi$  con respecto a  $\theta(t)$  en (7.14) es

$$\frac{d\pi}{d\theta} = \frac{\kappa_{\infty}}{1-\theta} - 2\alpha\theta \quad (7.15)$$

Cuando  $\theta(t)$  tiende a cero, la ecuación (7.15) es

$$\left(\frac{d\pi}{d\theta}\right)_{\theta \rightarrow 0} = \kappa_{\infty} - 2\alpha\theta \quad (7.16)$$

Nótese que si  $\alpha < 0$  se tiene

$$\left(\frac{d\pi}{d\theta}\right)_{\theta \rightarrow 0} = \kappa_{\infty} + 2\alpha\theta \quad (7.17)$$

La segunda derivada de  $\pi$  en la ecuación de Langmuir-Frumkin (7.9) con respecto a  $\theta(t)$  es

$$\frac{d^2\pi}{d\theta^2} = \kappa_{\infty} \frac{1}{(1-\theta)^2} - 2\alpha \quad (7.18)$$

En el punto de inflexión de la función, la segunda derivada es cero

$$2\alpha = \kappa_{\infty} \frac{1}{(1-\theta)^2} \quad (7.19)$$

$$\theta(t) = 1 - \frac{\kappa_{\infty}}{2\alpha} \quad (7.20)$$

La ecuación (7.20) representa la fracción de ocupación en el punto de inflexión de la función (7.14).

Al integrar la ecuación (7.13) en las vecindades del equilibrio se tiene

$$\frac{d\pi}{d \ln t} = \kappa_{\infty} \quad (7.21)$$

$$\int_{\pi}^{\pi_{eq}} d\pi = \kappa_{\infty} \int_t^{t_{eq}} d \ln t \quad (7.22)$$

$$\pi = \pi_{eq} + \kappa_{\infty} \ln \frac{t}{t_{eq}} \quad (7.23)$$

La ecuación (7.23) permite evaluar los tiempos de equilibrio  $t_{eq}$  para cada concentración de bulto.

## Datos experimentales bajo el modelo dinámico

En las Figuras 7.11 y 7.12 se muestra el comportamiento de la presión superficial dinámica  $\pi(t)$  para concentraciones entre el intervalo de 3 a 200 mM de líquido iónico [DMIM][Cl] en agua. El ajuste de la ecuación dinámica de Langmuir-Frumkin (ec. 7.9) se representa con una línea continua para cada concentración.

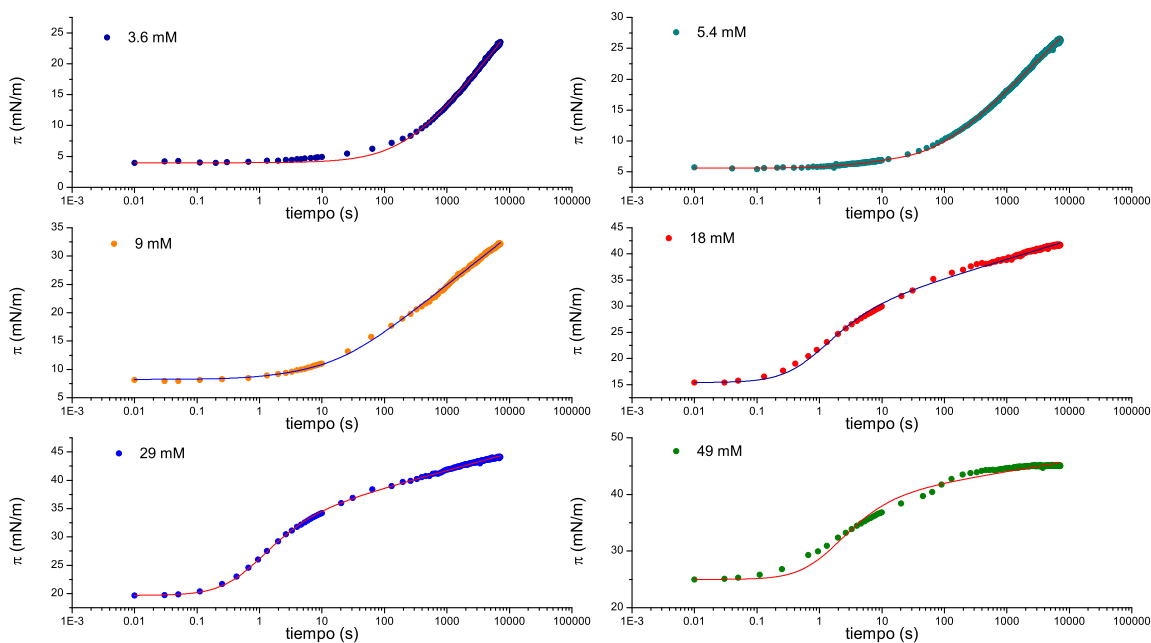


Figura 7.11: Modelo de Langmuir-Frumkin para sistemas diluidos de [DMIM][Cl] en agua.

T=298.15 K

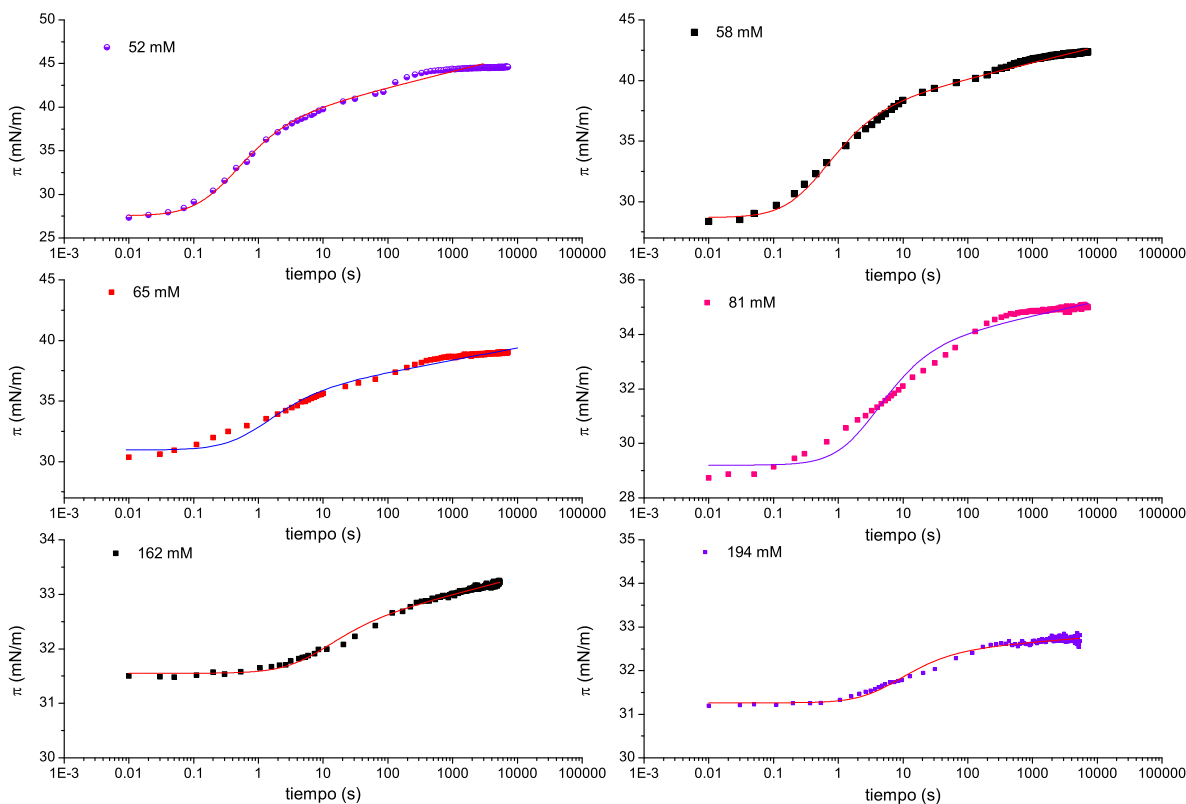


Figura 7.12: Modelo de Langmuir-Frumkin para sistemas concentrados de  $[\text{DMIM}][\text{Cl}]$  en agua.  $T=298.15 \text{ K}$

A bajas concentraciones se aprecia una zona inicial donde la presión superficial permanece cercana al valor de presión a tiempo cero  $\pi_o$ , lo cual es consecuencia de la falta de material disponible, se presenta un transporte lento difusional, dominado por la concentración.

En concentraciones menores a 10 mM, en el tiempo de medición no hay puntos de inflexión. A partir de 18 mM se aprecia la topología completa de la ecuación dinámica de Langmuir-Frumkin. Al inicio una baja dependencia de  $\pi$  con el tiempo, después la zona de máximo cambio de  $\pi$  o pendiente máxima. A continuación se observa un punto de inflexión, y la llegada a una zona de equilibrio. Los tiempos de equilibrio no son apreciables en bajas concentraciones; son sistemas con tiempos de equilibrio más largos que la escala de medición.

A concentraciones mayores las diferencias entre presiones iniciales y presiones finales se parecen más, un punto de inflexión aparece y la función dinámica se va aplanando cuando aumenta la concentración. A concentraciones altas la presión superficial de equilibrio no muestra un cambio significativo (81, 162 y 194 mM) con respecto al valor inicial, lo que apoya al modelo difusional.

El cambio en presión superficial dinámica en las disoluciones más concentradas (81, 162, 194 mM) es en un intervalo menor a 3 dinas/cm, mientras que en concentraciones diluidas se observan cambios de hasta 30 dinas/cm. Se esperaría que a concentraciones mucho mayores la presión fuera una constante en la escala de tiempo de medición.

El análisis de la presión superficial dinámica bajo el modelo de Langmuir-Frumkin y con una constante que considera la presión superficial inicial, arroja los parámetros de ajuste de la tabla 7.3. No todas las concentraciones arrojan resultados aptos para análisis. Los ajustes donde el valor de  $\alpha$  es positivo no aportan el sentido físico del término.

Tabla 7.3: Parámetros del modelo de Langmuir-Frumkin Ec. (7.9)

$C_{[\text{DMIM}][\text{Cl}]}^{\infty}$ (mM)	$\pi^o$ (mN/m)	$\kappa_{\infty}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\beta$	$\alpha$	R <sup>2</sup>
18	15.76	1.56	1.51	-11.8	0.99812
29	19.75	1.31	1.81	-12.1	0.99944
49	25.86	0.73	0.76	-13.4	0.99020
52	27.73	0.62	3.46	-11.02	0.99170
58	28.67	0.57	3.05	-8.20	0.9962
65	30.96	0.43	1.47	-4.26	0.98757
81	29.19	0.22	0.495	-4.09	0.98785

El término  $\kappa_{\infty}$  disminuye con la concentración de bulto, es decir  $\kappa_{\infty} \propto \frac{1}{C^{\infty}}$ . Los valores negativos de  $\alpha$  indican efectos repulsivos en la superficie lo cual se refleja en la presión superficial. Considerando sólo los valores medios de la Tabla 1 ( $18 \text{ mM} \leq C^{\infty} \leq 81 \text{ mM}$ ) el valor promedio del parámetro tipo Langmuir  $\beta$  es  $2 \pm 1$ . Las concentraciones con mejor índice de correlación se encuentran antes de la concentración micelar crítica (antes de 58 mM).

## 7.4. Tensión interfacial dinámica de Hexano-[DMIM][Cl]-Agua

Los líquidos simples hexano, agua y etanol presentaron tensiones superficiales independientes del tiempo. La tensión interfacial experimental en el sistema hexano-agua es de 48.7 mN/m, valores que concuerdan con la literatura. La adición de etanol provoca un descenso en la tensión interfacial hexano-agua, se adicionó hasta 20 % en peso de etanol con una tensión interfacial de alrededor de 17 mN/m (Figura 7.13a). Se comparó el efecto provocado por etanol y por líquido iónico al 1 % en peso en la tensión interfacial hexano-agua. El alcohol provoca un descenso de 8 mN/m, mientras que el líquido iónico disminuye a la tensión interfacial en 40 mN/m, esto es cinco veces más que el etanol, lo que confirma el carácter de tensoactivo del líquido iónico (Figura 7.13b).

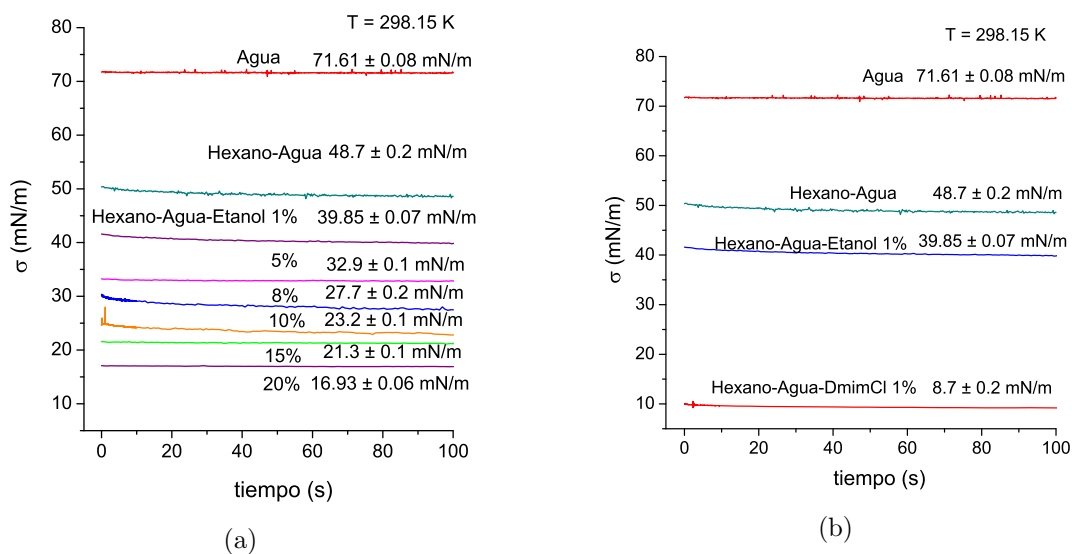


Figura 7.13: Tensión interfacial dinámica para sistemas ternarios a 298.15 K. a) Hexano-agua-etanol b) Hexano-agua-etanol y hexano-agua-[DMIM][Cl].



La tensión interfacial dinámica de disoluciones de [DMIM][Cl] en agua en contacto con hexano disminuye en función del tiempo. En la Figura 7.14 se aprecia la evolución de la forma de la gota de hexano dentro de la celda con disolución de líquido iónico. La forma tiende a la esfericidad en la primera etapa de relajación de la interfase. A tiempos largos, en la gota se define un cuello en la cercanía de la aguja. La tensión interfacial alcanza un valor mínimo en función de la concentración y aumenta de nuevo.

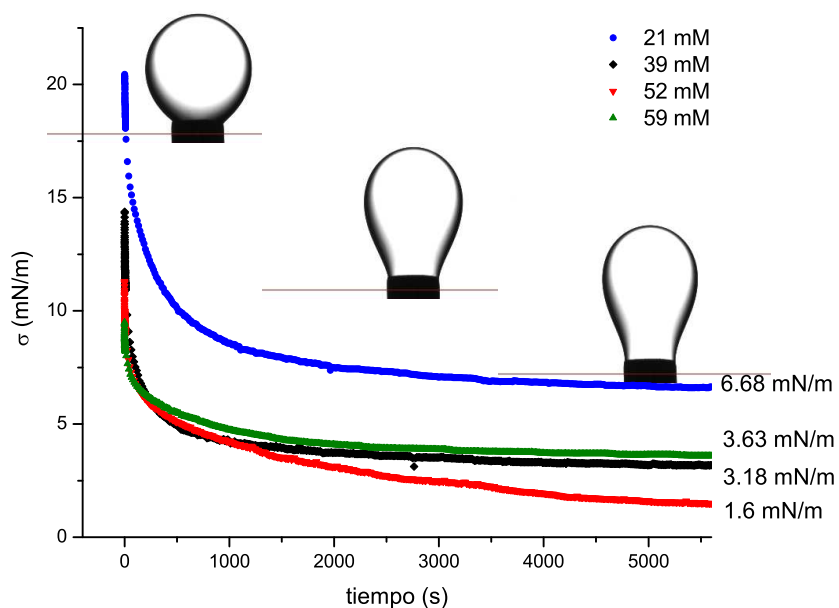


Figura 7.14: Tensión interfacial dinámica de [DMIM][Cl] en agua en contacto con hexano.  $T = 298.15$  K

Se observa que la tensión interfacial comienza en valores menores a la tensión interfacial límite de la interfase hexano-agua de  $48.7$  mN/m. El desfase entre la medición y dicha tensión interfacial aumenta con incremento en la concentración de la disolución de líquido iónico. Del mismo modo que en las determinaciones dinámicas en la interfase agua-aire, este desfase se puede explicar por la presencia de moléculas de tensoactivo desde la creación de la gota hasta el volumen de medición. Este comportamiento fue observado también por Mucic et al. [80] en la interfase agua-hexano con presencia de tensoactivos como CTAB y similares, en donde explican el desfase por el arreglo experimental que inicia a recolectar datos después de un segundo de formada la superficie.

La presión superficial dinámica se ajustó al modelo modificado de Langmuir-Frumkin

con una constante (ecuación 7.9). Los ajustes se muestran como una línea continua en la Figura 7.15. La Tabla 7.4 enlista los parámetros del ajuste.

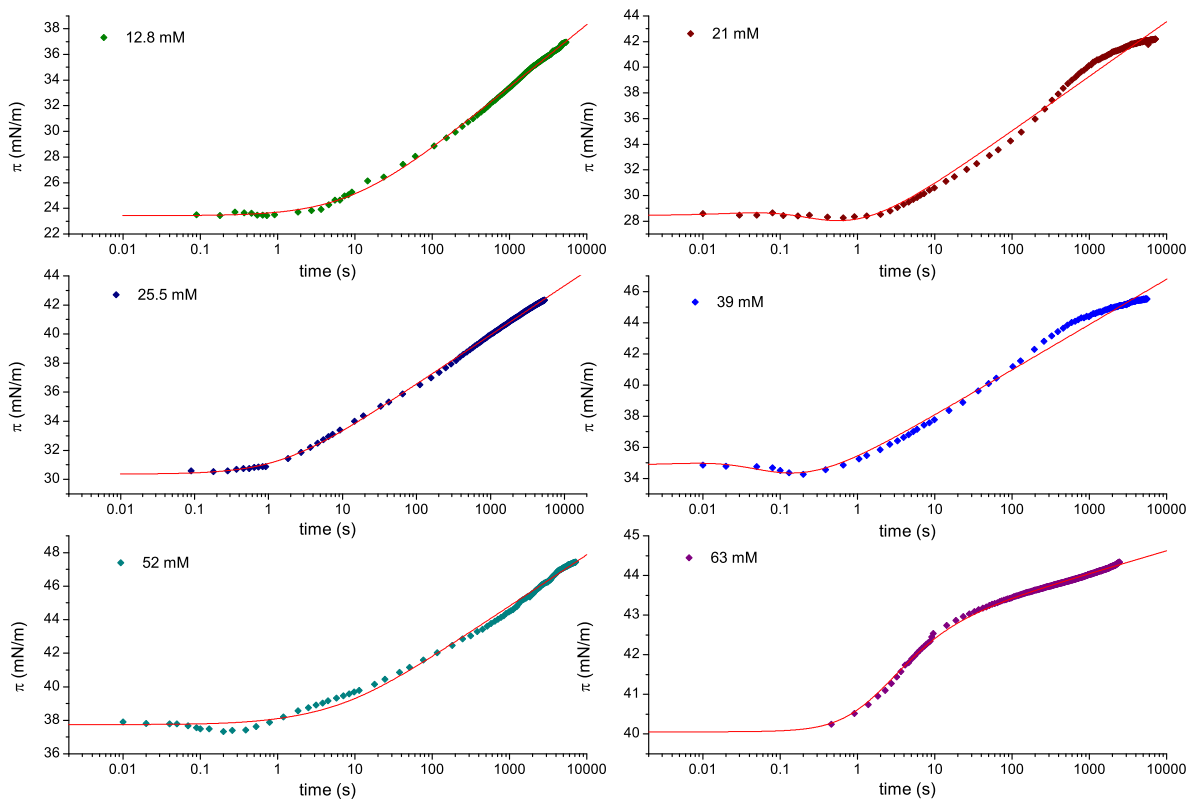


Figura 7.15: Presión interfacial dinámica de [DMIM][Cl] en disolución acuosa en contacto con hexano. T=298.15 K

Tabla 7.4: Parámetros del modelo de Langmuir-Frumkin (ecuación 7.9) aplicado a los datos de tensión interfacial del sistema [DMIM][Cl] en disolución acuosa en contacto con hexano.

T=298.15 K

$C_{[\text{DMIM}][\text{Cl}]}^{\infty}$ (mM)	$\pi^o$ (mN/m)	$\kappa_{\infty}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\beta$	$\alpha$	R <sup>2</sup>
12.8	23.42	2.12	0.15	0.6	0.99963
21.0	28.44	1.85	6.1	5.3	0.99526
25.5 39.0	34.84	1.26	28.92	3.96	0.99541
52.0	37.74	1.33	0.38	0.8	0.99807

## 7.5. Reología interfacial Hexano-[DMIM][Cl]-Agua

Los datos de tensión interfacial de una gota de disolución de [DMIM][Cl] en la interfase hexano-agua obtenidos mediante el módulo de gota pulsante a distintas frecuencias son usados por el software para calcular el módulo de dilatación  $E$  y las aportaciones  $E'$  y  $E''$ . La tensión superficial en función del tiempo con una frecuencia de 0.05 Hz se muestra en la Figura 7.16. Una vez alcanzado el equilibrio dinámico, la respuesta armónica en la tensión interfacial se mantiene constante.

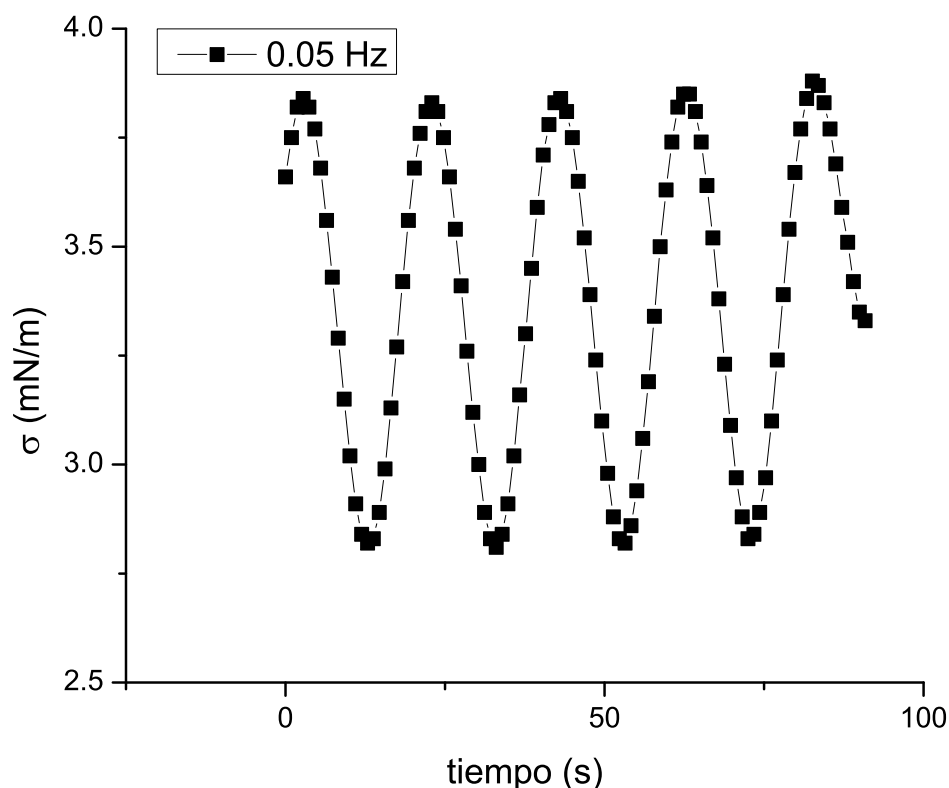


Figura 7.16: Tensión superficial  $\sigma$  en función del tiempo a una frecuencia de 0.05 Hz. [DMIM][Cl] en agua en contacto con hexano. T=298.15 K

El módulo de elasticidad  $E$  en función de la frecuencia para disoluciones de [DMIM][Cl] en contacto con hexano se muestra en la Figura 7.17. El módulo de elasticidad  $E$  en función de la concentración para disoluciones acuosas de [DMIM][Cl], en contacto con hexano, se muestra en la Figura 7.18.

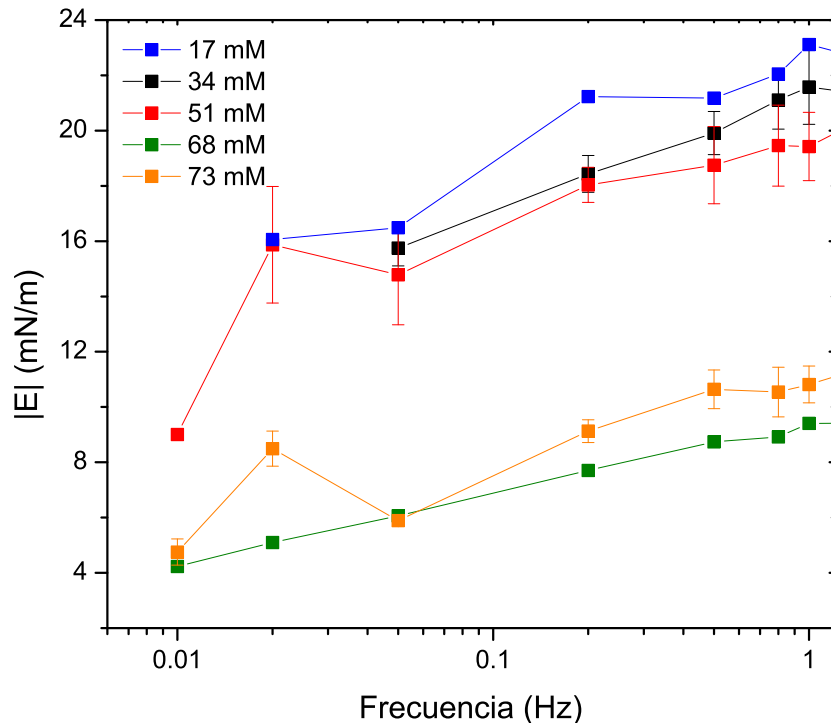


Figura 7.17: Módulo de elasticidad  $E$  en función de la frecuencia para disoluciones de [DMIM][Cl] en agua en contacto con hexano.  $T=298.15$  K

Cao et al. [20] reportan el comportamiento reológico en la interfase de bromuros de alquilimidazolio en contacto con decano. En su estudio reportan que el módulo de elasticidad presenta un máximo en función de la frecuencia y de la concentración.

En nuestro trabajo, el módulo de elasticidad aumenta y presenta un máximo para frecuencia de 1 Hz en el intervalo de concentración estudiado de 17 a 73 mM (Figura 7.18). El módulo de elasticidad en función de la concentración disminuye hacia una zona de relajación, lo que indica que el máximo de elasticidad interfacial se encuentra en concentraciones inferiores al intervalo reportado.

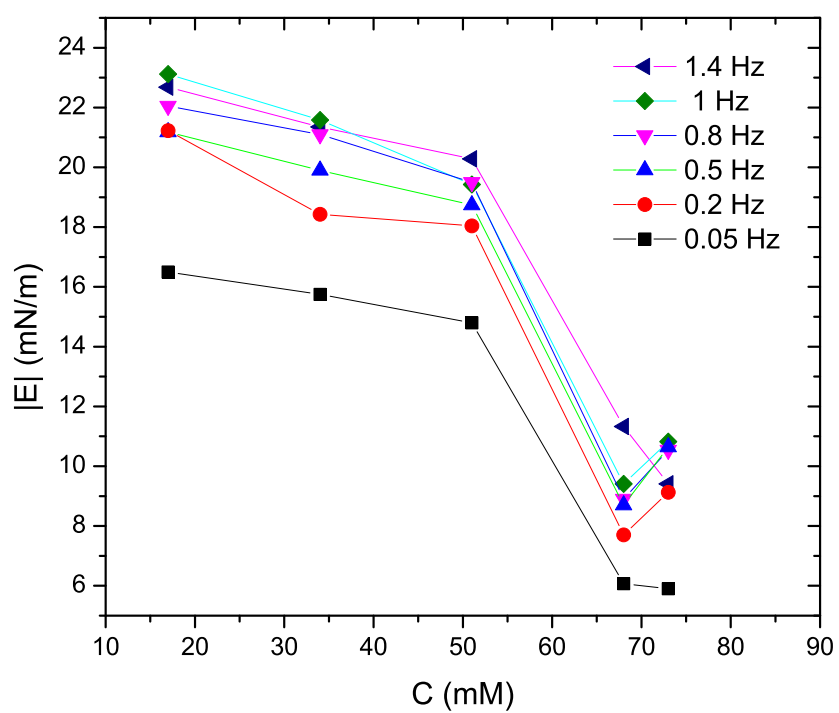


Figura 7.18: Módulo de elasticidad en función de la concentración de [DMIM][Cl] en agua en contacto con hexano.  $T=298.15$  K

# Capítulo 8

## Conclusiones

El análisis del comportamiento dinámico del sistema [DMIM][Cl]-agua permitió verificar al modelo difusional como el mecanismo controlante en la adsorción. La evaluación de este mecanismo fue a través de las aproximaciones a tiempos cortos y a tiempos largos del modelo de Ward-Tordai.

Concentraciones del orden de 20 mM y menores de [DMIM][Cl] permitieron aplicar el modelo de Ward-Tordai a tiempos cortos en la actual metodología, instrumentación y protocolo, de donde se acepta el mecanismo de difusión como proceso controlante en la cinética de adsorción superficial del [DMIM][Cl]; concentraciones de bulto mayores impiden, bajo esta técnica, aplicar el modelo de Ward-Tordai a tiempos cortos.

El análisis a tiempos largos es aplicable en todo el intervalo de concentraciones de [DMIM][Cl] en agua. Los coeficientes de difusión calculados bajo esta aproximación presentan menor desviación que los obtenidos por la aproximación a tiempos cortos. Con las presiones superficiales al equilibrio se construyó la curva de equilibrio a 298.15 K.

El modelo dinámico desarrollado en este trabajo, basado en las expresiones semiempírica de Langmuir y de Frumkin, permitió la representación de los datos experimentales de presión superficial dinámica en todo el intervalo de tiempo medido y a todas las concentraciones bajo estudio.

Entre las contribuciones más importantes de este trabajo se encuentra la construcción y publicación de una nueva forma de expresar la ecuación de estado superficial de Langmuir, la cual permite evaluar concentraciones absolutas de superficie, el cálculo de los coeficientes de actividad en una mezcla binaria y la fundamentación termodinámica de la Regla de Traube. La nueva ecuación de estado llamada ecuación de Langmuir-Gibbs, establece una clara y directa correspondencia entre la energía de adsorción y la energía de micelización. La ecuación de estado superficial provee un mejor ajuste para sistemas binarios, tanto ideales como no ideales, comparado con la ecuación de Szyszkowski-Langmuir.

La ecuación de Langmuir-Gibbs se ajustó al comportamiento atípico de la presión superficial de equilibrio del [DMIM][Cl] y es capaz de representar el máximo observado, donde uno de los coeficientes de actividad calculados es menor a uno. La ecuación de Langmuir-Gibbs se aplicó en datos de tensión superficial de disoluciones acuosas de líquidos iónicos y se obtuvieron coeficientes de actividad a dilución infinita para distintas combinaciones anión-catión.

La ecuación de estado cúbica de van der Waals es reinterpretada con éxito en la condición crítica mediante el desarrollo y publicación de una función lineal (en coordenadas  $V_c$  frente a  $T_c/P_c$ ) con un parámetro de ajuste. Se mostró que la correlación de constantes críticas obtenida es una forma general de expresiones empíricas propuestas por Young, Meissner, Bird, Grigoras e Ihmels. La ecuación lineal obtenida permite definir una función para la compresibilidad crítica, única por familia homóloga. El volumen crítico  $V_c$  y la relación  $T_c/P_c$  se expresó en función de contribución de grupos.

Se desarrolló un método original para la obtención de las coordenadas del punto crítico en un diagrama ternario, con diferencias a los modelos clásicos de Othmer, Tobias y Treybal. En este método, la relación de composiciones está referida siempre al solubilizante en las fases conjugadas.

Se propuso la extensión de correlaciones empíricas de dos componentes a tres componentes para relacionar valores de densidad y tensión interfacial de fases conjugadas, para extrapolación hacia las vecindades de la región crítica.

La densidad de las soluciones acuosas de [DMIM][Cl] mostraron un máximo en el intervalo de composición bajo estudio, lo que sugiere un proceso de estructuración en el seno del líquido, consecuencia de la asociación alrededor del catión imidazolio.

Los valores mínimos de tensión interfacial son comparables a tensoactivos y mezclas de tensoactivos comerciales, con la ventaja que en este trabajo se consiguieron con un sólo componente activo en la superficie, sin recurrir a un electrolito o cotensoactivos.

En la interfase agua-hidrocarburo, el líquido iónico [DMIM][Cl] provoca en el módulo de elasticidad un aumento y se presenta un máximo para una frecuencia de 1 Hz y una concentración de 17mM, mientras que en las demás el máximo no se observa.



# Capítulo 9

## Apéndices

### 9.1. Apéndice A. Análisis vectorial de un diagrama ternario

Un diagrama ternario hidrocarburo (1)-agua (2)-solubilizante (3) puede trasladarse a un sistema coordenado de tres dimensiones, donde el plano ternario cumple con una ecuación del plano  $x + y + z - 1 = 0$ , limitado por las líneas  $y = 1 - x$ ,  $z = 1 - x$  y  $z = 1 - y$  y con vértices  $(1, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0)$  y  $(0, 0, 1)$  (Figura 9.1). Cada punto de composición ternaria cumple con la ecuación del plano. En la zona de dos fases, acuosa e hidrocarbonada ( $ac$  y  $hc$ ), las líneas de unión pueden expresarse con una ecuación de una recta a partir de dos puntos  $A$  y  $B$  que pertenezcan a la línea de unión y que representan las composiciones de las fases en equilibrio.

A partir de los puntos  $A$  y  $B$  se define un vector  $\vec{v} = B - A$  o  $\vec{v} = A - B$ , el cual tiene la misma dirección de la línea de unión. Si se define  $B = (x_1^{hc}, x_2^{hc}, x_3^{hc})$  y  $A = (x_1^{ac}, x_2^{ac}, x_3^{ac})$ , donde  $x_1^{hc}, x_2^{hc}$  y  $x_3^{hc}$  son las fracciones mol de los compuestos 1, 2 y 3 en la fase hidrocarbonada y  $x_1^{ac}, x_2^{ac}$  y  $x_3^{ac}$  son las fracciones mol de los compuestos 1, 2 y 3 en la fase acuosa, el vector  $\vec{v}$  queda definido como:

$$\vec{v} = \langle x_1^{hc} - x_1^{ac}, x_2^{hc} - x_2^{ac}, x_3^{hc} - x_3^{ac} \rangle \quad (9.1)$$

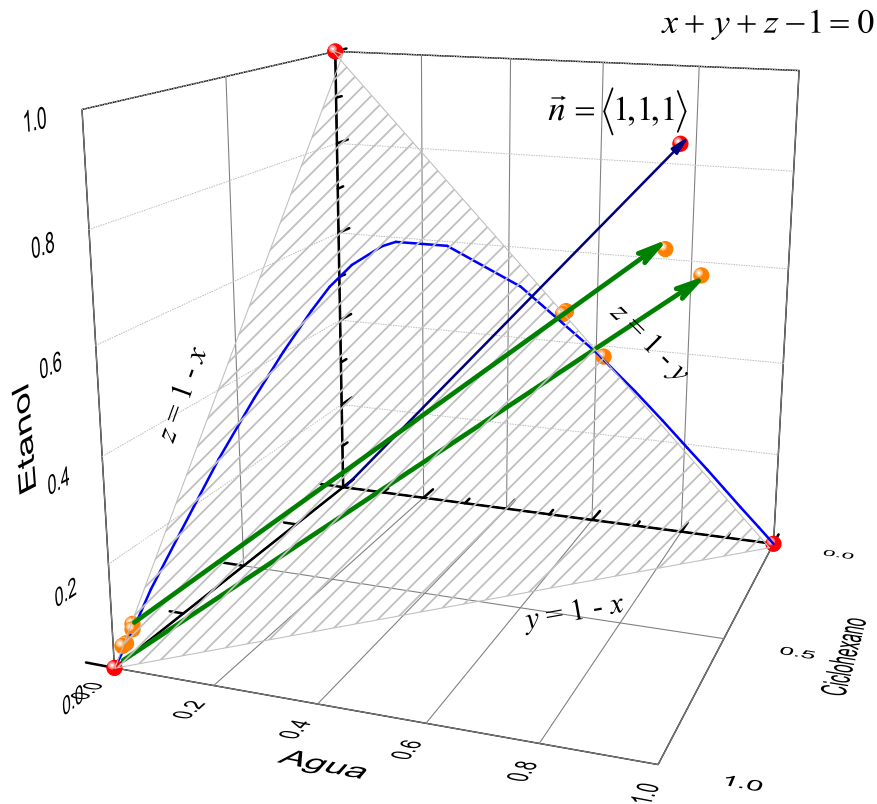


Figura 9.1: Diagrama ternario en el espacio para el sistema agua-ciclohexano-etanol. El plano ternario cumple con la ecuación  $x + y + z - 1 = 0$  y tiene como vector normal  $\vec{n} = \langle 1, 1, 1 \rangle$ . Las líneas de unión atraviesan los planos binarios con una pendiente determinada por las ecuaciones simétricas.

Con el vector paralelo a la línea de unión y un punto sobre ella,  $A$  por ejemplo, se definen las ecuaciones simétricas:

$$\frac{x_1 - x_1^{hc}}{x_1^{hc} - x_1^{ac}} = \frac{x_2 - x_2^{hc}}{x_2^{hc} - x_2^{ac}} = \frac{x_3 - x_3^{hc}}{x_3^{hc} - x_3^{ac}} \quad (9.2)$$

Cualquier punto sobre la línea de unión tiene coordenadas  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ . Cuando la línea interseca en las aristas,  $x_1$  o  $x_2$  valen cero, las ecuaciones simétricas se simplifican y se define la composición del sistema binario asociado a la línea de unión.

Si  $x_1 = 0$

$$\frac{-x_1^{hc}}{x_1^{hc} - x_1^{ac}} = \frac{x_2 - x_2^{hc}}{x_2^{hc} - x_2^{ac}} \quad (9.3)$$

$$\frac{-x_1^{hc}}{x_1^{hc} - x_1^{ac}} = \frac{x_3 - x_3^{hc}}{x_3^{hc} - x_3^{ac}} \quad (9.4)$$

Al expresar (9.3) en función de  $x_2$  y  $x_3$ :

$$x_2 = x_2^{hc} - x_1^{hc} \left( \frac{x_2^{hc} - x_2^{ac}}{x_1^{hc} - x_1^{ac}} \right) \quad (9.5)$$

$$x_3 = x_3^{hc} - x_1^{hc} \left( \frac{x_3^{hc} - x_3^{ac}}{x_1^{hc} - x_1^{ac}} \right) \quad (9.6)$$

Si  $x_2 = 0$ :

$$x_1 = x_1^{hc} - x_2^{hc} \left( \frac{x_1^{hc} - x_1^{ac}}{x_2^{hc} - x_2^{ac}} \right) \quad (9.7)$$

$$x_3 = x_3^{hc} - x_2^{hc} \left( \frac{x_1^{hc} - x_1^{ac}}{x_2^{hc} - x_2^{ac}} \right) \quad (9.8)$$

Es posible englobar a las cuatro expresiones en una estructura equivalente a la ecuación de una recta en dos dimensiones  $y = b + mx$ :

$$x_i = x_i^{\phi_a} - x_j^{\phi_a} \left( \frac{x_i^{\phi_a} - x_i^{\phi_b}}{x_j^{\phi_a} - x_j^{\phi_b}} \right) \quad (9.9)$$

La ecuación (9.9) permite calcular a partir de las composiciones de las fases en equilibrio a los sistemas binarios asociados a las líneas de unión. La pendiente de (9.9)  $\frac{x_i^{\phi_a} - x_i^{\phi_b}}{x_j^{\phi_a} - x_j^{\phi_b}}$  cuantifica la competencia de los compuestos insolubles hacia cada fase.

Goutaudier et al. [43] proponen el uso de vectores para establecer una aplicación de la regla de los diámetros rectilíneos dentro de la curva binodal, pero no extienden el análisis

hacia los binarios. La expresión de la pendiente en la ecuación (9.9) es consistente con la propuesta de Goutaudier et al. para la pendiente de una línea de unión. La ecuación (9.9) se puede escribir en función de cualquiera de los tres componentes, mientras que Goutaudier la presenta sólo para los componentes 2 y 3.

Se empleó el software Aspen para determinar el diagrama ternario del sistema agua-hexano-isopropanol para evaluar las ecuaciones (9.5), (9.6), (9.7) y (9.8). Los resultados se muestran en la Figura 9.2. Las ecuaciones propuestas representan a las líneas de unión y se evaluaron las composiciones de los sistemas binarios agua-isopropanol y hexano-isopropanol. Las composiciones binarias serán empleadas para desarrollar relaciones que provean información sobre la posición del punto de pliegue.

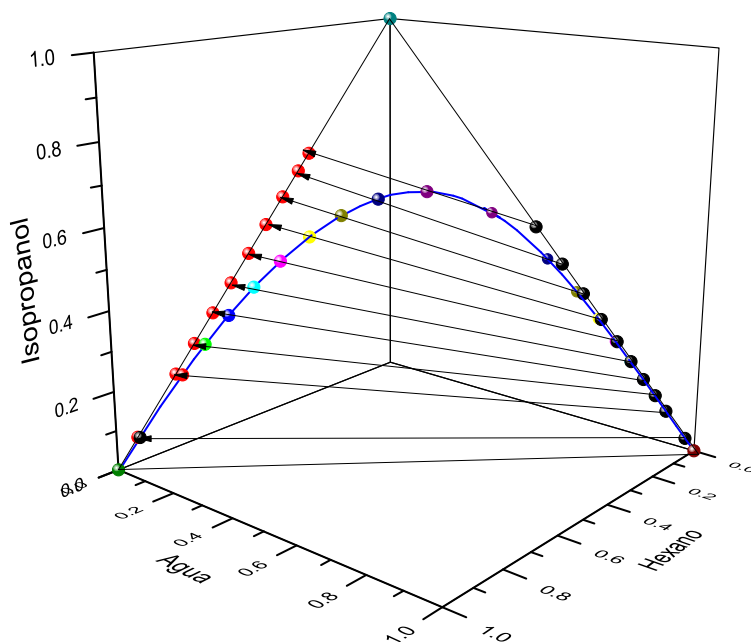


Figura 9.2: Diagrama ternario en el espacio tridimensional para el sistema agua-hexano-isopropanol, obtenido con los parámetros del modelo de NRTL de Aspen. Cada línea de unión se ha extendido hacia los sistemas binarios

## 9.2. Apéndice B. Descripción de un sistema ternario a partir de los correspondientes sistemas binarios

La propuesta sobre la representación de sistemas ternarios emplea la composición de los sistemas binarios solubles como condición de frontera de las líneas de unión frente al binario con solubilidad limitada. Las fracciones mol de los sistemas binarios se representan con mayúsculas. Así,  $X_1$  y  $X_2$  corresponden al componente uno y dos con solubilidad limitada y la fracción mol del tercer componente es  $X_3$ , correspondiente al cosolvente o solubilizante. Los pares  $(X_1, X_3)$  y  $(X_2, X_3)$  son solubles mutuamente en todas proporciones. Se utilizan superíndices para indicar al binario en turno, con lo que  $X_1^{13}$  y  $X_3^{13}$  representan al binario 1-3 y  $X_2^{23}$  y  $X_3^{23}$  indican al binario 2-3. La fracción mol de cada sistema binario presente en la mezcla final se representa con  $\varphi_{13}$  para el binario de 1 y 3;  $\varphi_{23}$  para el binario de 2 y 3.

Las trayectorias entre los puntos  $(X_1^{13}, X_3^{13})$  y  $(X_2^{23}, X_3^{23})$  contienen a las líneas de unión en la región de dos fases en contacto, con composición definida por  $(x_1^{\phi_a}, x_2^{\phi_a}, x_3^{\phi_a})$  y  $(x_1^{\phi_b}, x_2^{\phi_b}, x_3^{\phi_b})$ , respectivamente. Cualquier punto en el interior del diagrama ternario puede representarse en función de las composiciones de los binarios correspondientes (Figura 9.3).

La composición al interior del diagrama se representa como:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (9.10)$$

Para los lados binarios es requisito:

$$X_1^{13} + X_3^{13} = 1 \quad (9.11)$$

$$X_2^{23} + X_3^{23} = 1 \quad (9.12)$$

Las fracciones mol se definen como:

$$x_1 = \varphi_{13} X_1^{13} \quad (9.13)$$

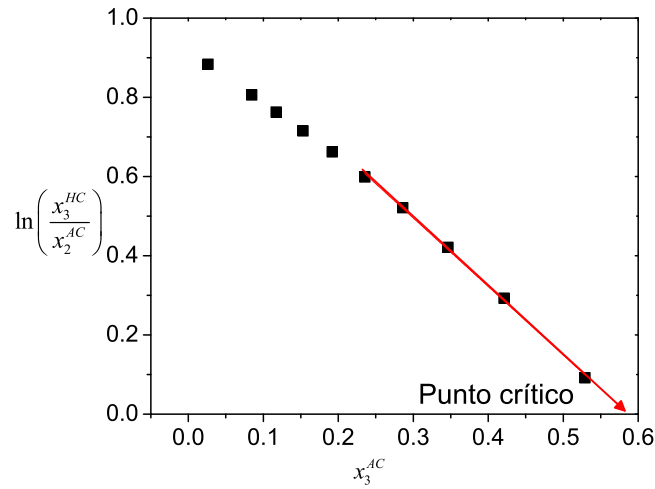


Figura 9.3: Propuesta para establecer el balance de materia

$$x_2 = \varphi_{23}X_2^{23} \quad (9.14)$$

$$x_3 = \varphi_{13}X_3^{13} + \varphi_{23}X_3^{23} \quad (9.15)$$

Para una trayectoria dada:

$$\varphi_{13} + \varphi_{23} = 1 \quad (9.16)$$

Por lo anterior, el balance total de materia es como:

$$x_1 + x_2 + x_3 = \varphi_{13}X_1^{13} + \varphi_{23}X_2^{23} + \varphi_{13}X_3^{13} + \varphi_{23}X_3^{23} \quad (9.17)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = \varphi_{13}(X_1^{13} + X_3^{13}) + \varphi_{23}(X_2^{23} + X_3^{23}) \quad (9.18)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = \varphi_{13} + \varphi_{23} \quad (9.19)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (9.20)$$

Cuando  $\varphi_{13}$  y  $\varphi_{23}$  adquieren el valor de 0.5

$$x_1 = \frac{X_1^{13}}{2} \quad (9.21)$$

$$x_2 = \frac{X_2^{23}}{2} \quad (9.22)$$

$$x_3 = \frac{X_3^{13} + X_3^{23}}{2} \quad (9.23)$$

Cuando  $x_1 = 0$ ,  $\varphi_{13} = 0$  y  $\varphi_{23} = 1$

$$x_2 = X_2^{23} \quad (9.24)$$

$$x_3 = X_3^{23} \quad (9.25)$$

Cuando  $x_2 = 0$ ,  $\varphi_{23} = 0$  y  $\varphi_{13} = 1$

$$x_1 = X_1^{13} \quad (9.26)$$

$$x_3 = X_3^{13} \quad (9.27)$$

## Extremos binarios y líneas de unión

Las ecuaciones del balance de materia permiten calcular cualquier punto o línea dentro del diagrama ternario y en particular las líneas que contienen las composiciones de las fases en contacto y extender hacia los extremos en una línea de unión (Figura 9.4).

Para encontrar los extremos se presenta a  $\frac{x_1}{x_3}$  en función de  $\frac{x_2}{x_3}$  para ambas fases. La recta que transita entre los dos puntos correspondientes a las fases  $\phi_a$  y  $\phi_b$  se evalúa cuando  $\frac{x_1}{x_3} = 0$  y cuando  $\frac{x_2}{x_3} = 0$ . Con ello se obtienen dos constantes,  $k_{13}$  y  $k_{23}$ , donde:

$$k_{13} = \frac{x_1}{x_3} = \frac{X_1^{13}}{1 - X_1^{13}} \quad (9.28)$$

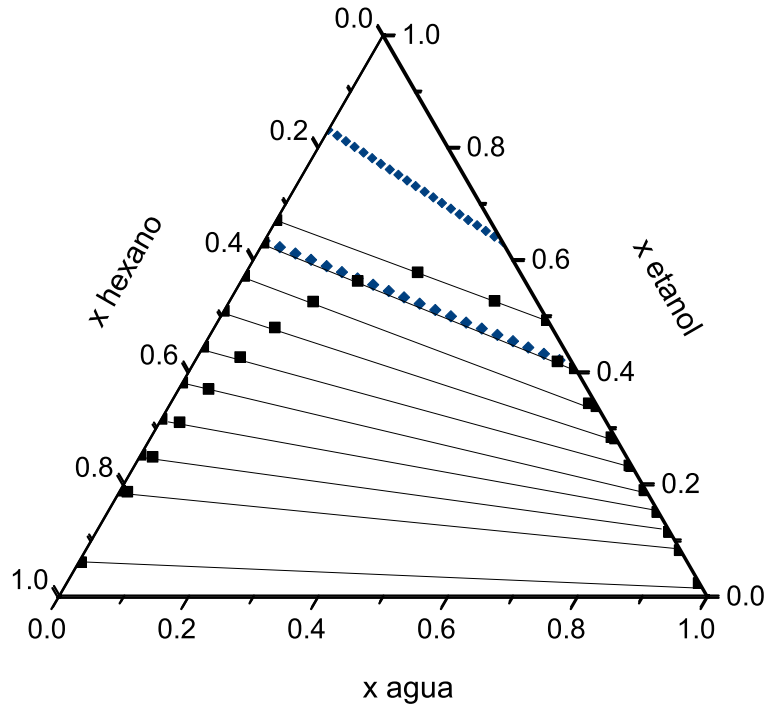


Figura 9.4: Diagrama ternario del sistema hexano (1)-agua (2)-isopropanol (3). Cada línea de unión se ha extendido hacia los sistemas binarios

$$k_{23} = \frac{x_2}{x_3} = \frac{X_2^{23}}{1 - X_2^{23}} \quad (9.29)$$

Las fracciones mol en los extremos de los binarios son las siguientes:

$$X_1^{13} = \frac{k_{13}}{1 + k_{13}} \quad (9.30)$$

$$X_2^{23} = \frac{k_{23}}{1 + k_{23}} \quad (9.31)$$



Este protocolo aplicado a cada línea de unión permite obtener los extremos en cada caso. La Figura 9.5 muestra los resultados para el sistema hexano-agua-isopropanol con el cociente de las composiciones en ambos binarios. La ordenada al origen es igual a cero debido a que la fracción mol del solubilizante  $x_3$  tiende a 1, donde  $x_1$ ,  $x_2$  y los cocientes para ambas fases son cero. La Figura 9.5 incluye un acercamiento a la zona donde la función se aproxima al origen y mantiene el comportamiento lineal.

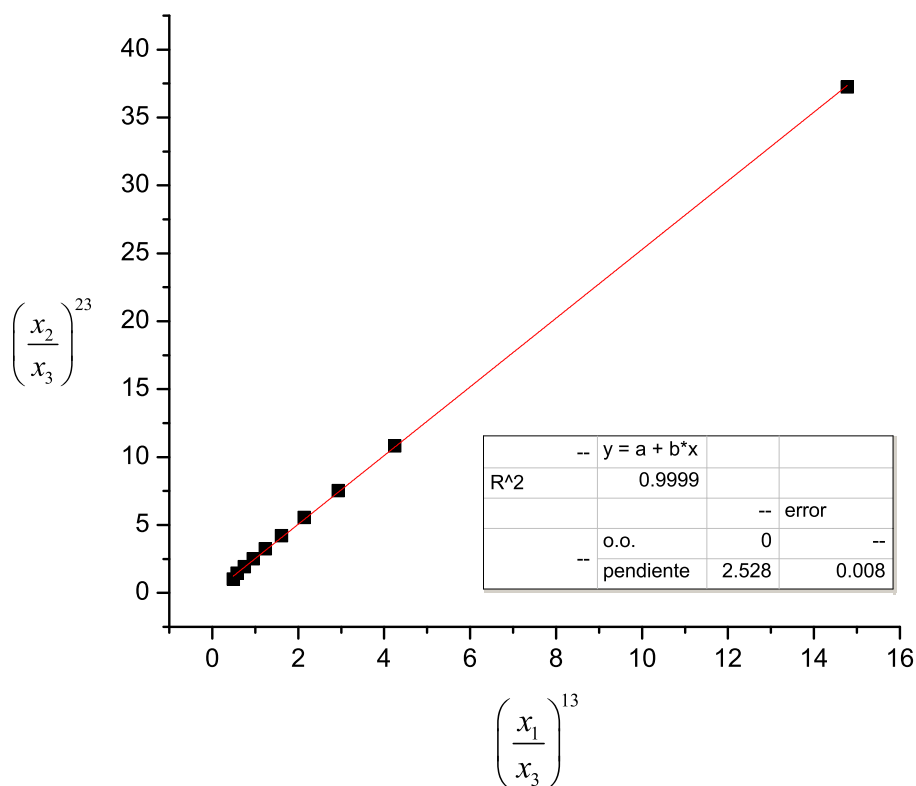


Figura 9.5: Cociente de los extremos binarios de cada línea de unión.

La figura 9.6 muestra el cociente de las composiciones correspondientes a los extremos de los binarios y también el cociente de composiciones de cada línea de unión, con lo que se obtiene una nueva manera de representar el equilibrio del sistema ternario.

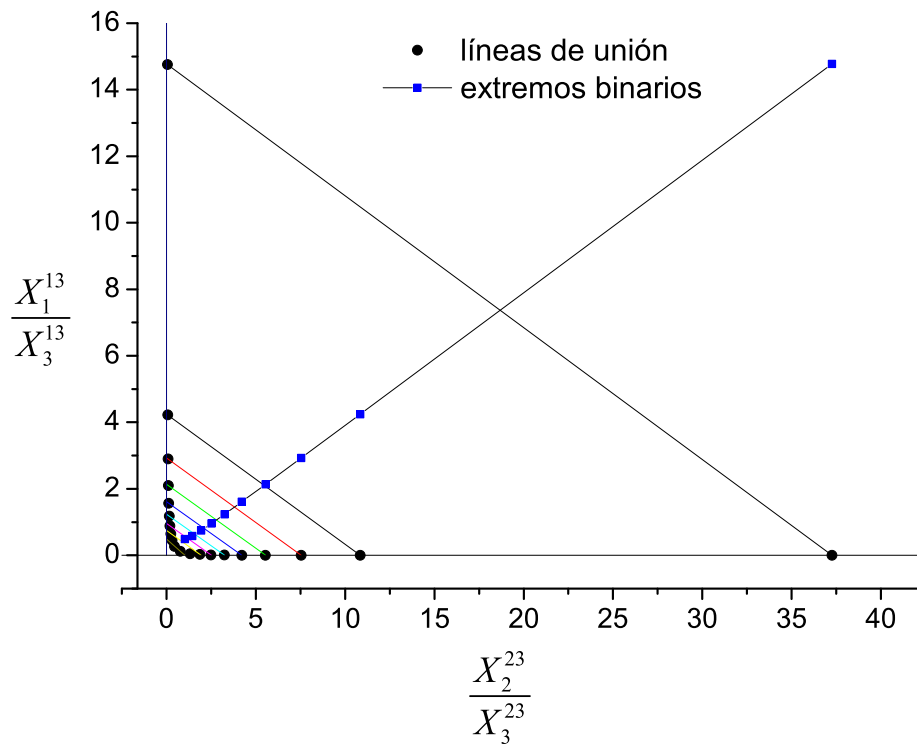


Figura 9.6: Los cocientes  $X_2/X_3$  y  $X_1/X_3$  definidos para las líneas de unión y para los respectivos extremos binarios

### 9.3. Apéndice C. Curva maestra de un diagrama ternario

La *curva maestra* de un sistema ternario con miscibilidad parcial es una representación de la distribución del solubilizante en la zona de dos fases. Para construirla se consideran las composiciones de los sistemas binarios miscibles (i)-(k) y (j)-(k), que se determinaron al extender las líneas de unión hacia las aristas, y las variables  $X_i^{ik}/X_k^{ik}$  y  $X_j^{jk}/X_k^{jk}$ . El cociente  $X_i^{ik}/X_k^{ik}$ , correspondiente a la fase  $\phi_a$ , se presenta en una gráfica en el eje de las abscisas y los cocientes  $X_j^{jk}/X_k^{jk}$  de la fase  $\phi_b$  se colocan en las ordenadas (figura 9.7).

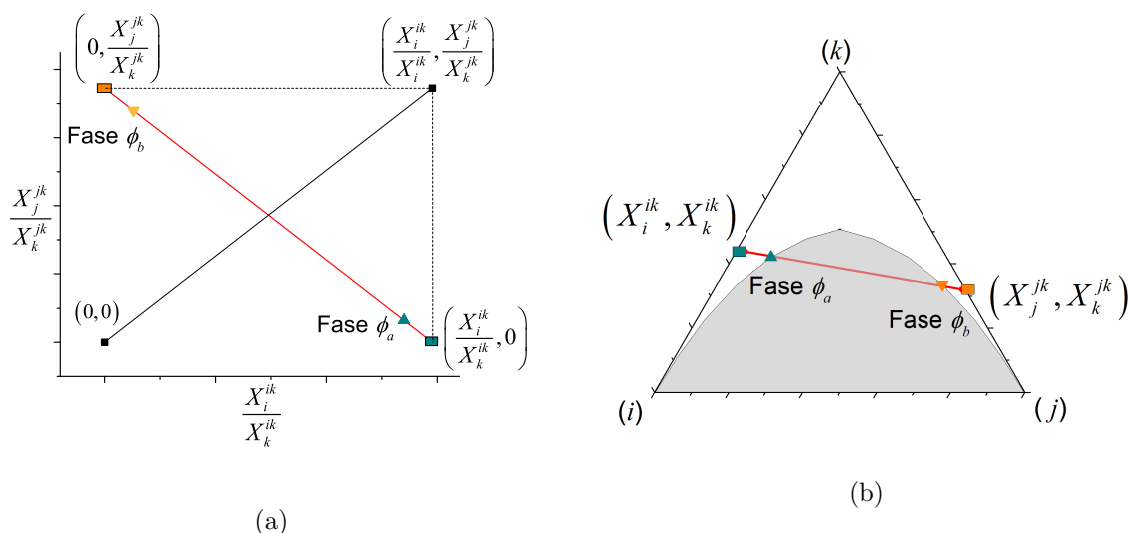


Figura 9.7: Curva maestra para un sistema hidrocarburo (i)-agua (j) -alcohol (k). a) Cocientes de las composiciones binarias para definir las fases en contacto b) Cocientes binarios sobre el diagrama ternario

La recta entre las coordenadas  $(X_i^{ik}/X_k^{ik}, 0)$  y  $(0, X_j^{jk}/X_k^{jk})$  tiene cuatro puntos notables. Los dos primeros son los extremos binarios  $(X_i^{ik}/X_k^{ik}, 0)$  y  $(0, X_j^{jk}/X_k^{jk})$  y los dos puntos que corresponden a las composiciones de las líneas de unión. Los puntos de las fases en coexistencia son un subconjunto de la recta construida.

El primer punto sobre la curva maestra se crea con las coordenadas  $(X_i^{ik}/X_k^{ik}, X_j^{jk}/X_k^{jk})$ , generado con la primera línea de unión. La curva maestra se completa con los cocientes de los extremos de cada línea de unión y se obtiene una recta con pendiente definida y ordenada en el punto  $(0, 0)$ .

La propuesta de la curva maestra genera rectas con extremos en los sistemas binarios y que contienen a las líneas de unión. El punto crítico es una línea de unión límite, por ello cumple con la ecuación de la curva maestra. Con el inverso de la pendiente de la curva maestra se obtienen los cocientes de los extremos para el punto crítico  $X_i^c/X_k^c$  y  $X_j^c/X_k^c$  y se define la *línea crítica homogénea binaria*, la cual en un diagrama ternario parte de los extremos del par (i)-(k) y (j)-(k) y pasa por el punto crítico. Las coordenadas del punto crítico determinan el cociente de la base  $X_i^c/X_j^c$ .

En el diagrama ternario, el cociente  $X_i^c/X_j^c$  fija la composición del sistema binario inmiscible, a partir del cual se define una trayectoria que se origina en la base del ternario, toca al crítico y culmina en el vértice del solubilizante puro. Esta trayectoria se denominará *ancla crítica binaria* (Figura 9.8).

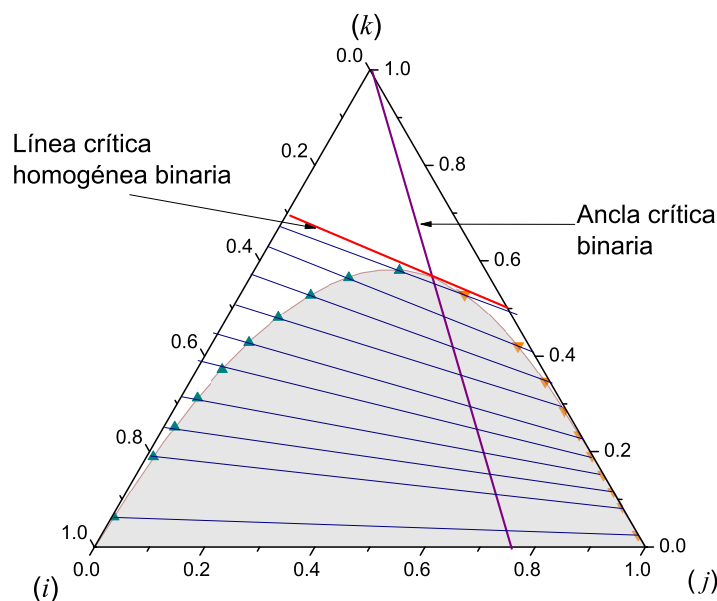


Figura 9.8: Trayectorias críticas. Sistema hexano (i)- agua (j)- etanol (k) a 298.15 K

## **9.4. Apéndice D. Critical constants correlation from van der Waals equation**

# Critical Constants Correlation from van der Waals Equation

Mario Alberto Martínez-Vitela<sup>1</sup> and Jesús Gracia-Fadrique<sup>2</sup>

Received: 17-07-2019 | Accepted: 20-09-2019 | Online: 22-11-2019

MSC:80A10 | PACS:95.30.Tg

doi:10.17230/ingciencia.15.30.5

---

## Abstract

The cubic van der Waals equation of state at the critical condition is reduced to a linear function ( $V_c$  vs.  $T_c/P_c$  coordinates) with one adjustable parameter. It is shown that at the critical point the relation  $V_c = 3V_o$  must not hold as van der Waals suggested, but the attractive constant  $\alpha = P_c V_c^2$  remains. Selected values of  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  compiled by Ihmels where focused on testing the quality of several empirical equations relating critical conditions. It is shown that the obtained critical constants correlation is a general form of the empirical expressions proposed by Young, Meissner, Bird, Grigoros and Ihmels. From the resulting correlation function, a function for the critical compressibility is proposed. The critical volume  $V_c$  and the ratio  $T_c/P_c$  have been expressed in group contributions.

**Keywords:** Van der Waals; critical point; equation of state; empirical correlations; group contributions.

---

<sup>1</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, [mario.vitela@gmail.com](mailto:mario.vitela@gmail.com), ORCID, Ciudad de México, México.

<sup>2</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, [jgraciaf@unam.mx](mailto:jgraciaf@unam.mx), ORCID, Ciudad de México, México.

---

## Correlación de constantes críticas a partir de la ecuación de Van der Waals

---

### Resumen

La ecuación de estado cúbica de van der Waals en la condición crítica se reduce a una función lineal (en coordenadas  $V_c$  frente a  $T_c/P_c$ ) con un parámetro de ajuste. Se muestra que en el punto crítico, la constante  $V_c = 3V_o$  debe efectivamente descartarse como hizo van der Waals, no así con la constante atractiva  $\alpha = P_c V_c^2$ . Los valores seleccionados de  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  compilados por Ihmels se enfocaron en probar la calidad de varias ecuaciones empíricas renombradas que relacionan condiciones críticas. En este artículo se muestra que la correlación de constantes crítica obtenida es una forma general de estas expresiones empíricas propuestas por Young, Meissner, Bird, Grigoras e Ihmels. Se propone una función para la compresibilidad crítica, única por familia homóloga. El volumen crítico  $V_c$  y la relación  $T_c/P_c$  se expresa en función de contribución de grupos.

**Palabras clave:** Van der Waals; punto crítico; ecuación de estado; correlaciones empíricas; contribuciones por grupo.

---

## 1 Introduction

The critical point is a thermodynamical state that represents the end of the coexistence line between different phases. At the vapor-liquid equilibrium, the difference in density between the liquid and vapor becomes zero at the critical point, the meniscus between the two phases disappears, latent heat of vaporization goes to zero, the refraction index is the same for both phases, and the interfacial tension is zero. The critical point establishes the coordinates of the critical temperature, critical pressure, and critical volume, which define one of the essential physicochemical parameters, the critical compressibility factor  $Z_c$ .

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (1)$$

where  $P_c$  is the critical pressure,  $V_c$  is the critical molar volume,  $T_c$  is the critical temperature, and  $R$  is the gas constant. The principle of corresponding states expects a unique and constant value of  $Z_c$  for all substances, and van der Waals in his famous doctoral thesis predicts a

universal value of  $Z_c$ , being  $Z_c = 3/8$ . However, it is widely known that  $Z_c$  is not constant and, furthermore, the critical data shows that the value of  $Z_c$  is rather far from the prediction of  $3/8$ . In general, equations of state fail to predict the critical properties, and the use of critical exponents to describe changes of density, surface tension, heat of vaporization is a widely employed tool. Guggenheim in his seminal work [1] pointed out the universality of critical exponents.

In the time lapse between van der Waals doctoral thesis in 1873 [2] and his lecture of the physics Nobel Prize in 1910, there was an increased number of critical measured data. Sydney Young [3] provided one of the first high-quality critical data series, and van der Waals refers to them in order to correct the value of  $Z_c$ :

“Sydney Young determines inter alia the value of  $PV/RT$  at the critical point and finds  $1/3.77$ . If  $P$  and  $T$  have the same values as in my theory, providing  $b$  is imagined to be constant, the difference from  $3/8$ , the value which I found for  $PV/RT$ , can be ascribed wholly to the volume. And this, we can say, is entirely correct. The critical volume is not  $3b\dots$  ...And the product  $PV/RT$  is not  $3/8$  but  $3/8\sqrt{2}$ ” [4].

As van der Waals himself adverts, the insufficiency of his equation evaluating the critical volume promotes the search for equations able to calculate the critical volume.

The construction of theories and models able to describe thermodynamical properties near the critical region is an ongoing field. Velasco *et al.* [5] represent the critical behavior with a theory of renormalization of groups and warn that consistency problems arise from the vapor pressure and propose an equation to describe the critical point. Li *et al.* [6] proposed a correlation for the prediction of critical properties for 16 homologous families using molecular descriptors and focused on the critical temperature. Mersmann and Kind [7] can predict among other properties the critical molar volume proposing a correlation based on the corresponding states principle, using the atomic radii and an empirical factor for several homologous series with an acceptable error.

Several semiempirical correlations are based on the relations between critical properties, according to the principle of corresponding states. Correlations near the critical point predict the behavior of substances at con-



ditions where experimental data is scarce, and they are useful to assert the quality of existing data. The critical temperature and pressure are intensive variables and they are easier to obtain than the critical volume, due to the strong fluctuations in density near the critical point, therefore the need of correlations able to predict the critical volume. Cailletet and Mathias were pioneers determining the critical density of several substances successfully. Together, Cailletet and Mathias developed an apparatus that allowed them to measure the density of saturated vapor and liquid phases. They have observed that the density linearly decreases for both phases when approaching the critical point. Consequently, they have enunciated the law of rectilinear diameters [8], an analytical function still valid and used as a comparison for other methods.

Ihmels [9] published selected data, which are presented in critical coordinates of temperature, volume and pressure. Ihmels found a random surface and noticed that when the volume is replaced by the molar volume, the data can be contained in a sail-like surface. Ihmels uses the critical data to qualify the empirical correlations of Young (Equation (2)) [3], Meissner-Redding (Equation (3)) [10], Bird (Equation (4)) [11], and Grigoras (Equation (5)) [12]. Ihmels proposes an optimized expression (Equation (6)) [9]

$$V_c = \frac{R T_c}{3.77 P_c} \quad (2)$$

$$V_c = 8 + 2.08 \frac{T_c}{P_c} \quad (3)$$

$$V_c = 2.02 \frac{T_c}{P_c + 0.29} \quad (4)$$

$$V_c = 2.17 \frac{T_c}{P_c - 0.29} \quad (5)$$

$$V_c = 2.215 \frac{T_c}{P_c + 0.025} \quad (6)$$

where  $V_c$  is the critical molar volume measured in  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $T_c$  is the critical temperature measured in K,  $P_c$  is the critical pressure measured in

MPa, and  $R$  is the ideal gas constant  $R = 8.3144598 \text{ MPa cm}^3/\text{mol K}$  [13]. The constant with a value of 8 in Equation (3) has units of molar volume ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ). The constants 2.08, 2.02, 2.17 and 2.215 in Equations (3) to (6) have units of  $\text{MPa cm}^3/\text{mol K}$ . In Equations (4) to (6), the constants 0.29, -0.29 and 0.0025 have units of pressure (MPa).

In this article we demonstrate that the above empirical equations, published in the literature since 1899 [3],[14],[15],[16] and of current use for the estimation of critical constants, are naturally derived from the van der Waals equation of state at the critical condition.

## 2 The van der Waals equation at the critical condition

Johannes Diderik van der Waals proposed in 1873 [2] the famous equation of state that provides an adequate approach of phase coexistence and its relation to the critical point. Despite the lack of accuracy on representing the thermodynamical properties in the vicinity of the critical point, the van der Waals equation describes qualitatively gas behavior, liquid-vapor transition, the liquid phase, as well as that of stable states, metastable states, and the critical point. The usual form of the van der Waals equation of state reads:

$$P = \frac{RT}{V - V_0} - \frac{\alpha}{V^2} \quad (7)$$

where  $V_0$  is a parameter that has units of molar volume, initially associated with the concept of a covolume. However,  $V_0$  is negative at low temperatures and changes sign at high temperatures, therefore it cannot be interpreted as the volume occupied by the molecules [17].

The van der Waals equation at the critical condition is given by

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - V_0} - \frac{\alpha}{V_c^2} \quad (8)$$

The critical condition, in terms of the principle of continuity of the gaseous and liquid phases, can be written as:

$$(V - V_c)^3 = 0 \quad (9)$$

Expanding Equation (9)

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0 \quad (10)$$

The usual cubic structure of the van der Waals equation is [18]

$$V^3 - \left( V_0 + \frac{RT_c}{P_c} \right) V^2 + \frac{\alpha}{P_c} V - \frac{\alpha V_0}{P_c} = 0 \quad (11)$$

Equating the coefficients for the quadratic term  $V^2$  in Equations (10) and (11)

$$3V_c = V_0 + \frac{RT_c}{P_c} \quad (12)$$

$$V_c = \frac{V_0}{3} + \frac{R}{3} \left( \frac{T_c}{P_c} \right) \quad (13)$$

From the coefficients for the linear term  $V$  in Equations (10) and (11)

$$3V_c^2 = \frac{\alpha}{P_c} \quad (14)$$

Substituting  $\alpha = 3P_c V_c^2$  in Equation (8) gives

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - V_0} - 3P_c \quad (15)$$

Equation (15) explicit in the critical volume is

$$V_c = V_0 + \frac{R}{4} \left( \frac{T_c}{P_c} \right) \quad (16)$$

All these expressions are equally valid in the van der Waals context. Neglecting  $V_c = 3V_0$ , as van der Waals did in his Nobel Prize lecture [4] leaves two proposals for the relation  $V_c$  vs.  $T_c/P_c$ , Equations (13) and (16). Experimental data shows that Equation (16) is consistent as shown in section 3.2 Critical properties of homologous series and therefore the term  $\alpha = 3P_c V_c^2$  is appropriate and quantitative at the critical point. The

intercept that substitutes  $V_c = 3V_0$  is interpreted in the section 3.3 The meaning and content of  $V_0$ .

Equation (16) constitutes the fundamental expression to demonstrate that the previously discussed empirical correlations are a consequence of the van der Waals equation. The next section contains a comparison with each of the proposed correlations and the relation with the expressions of the critical compressibility factor.

### 3 Results

#### 3.1 The empirical correlations

The volume-explicit expressions of Young (Equation (2)) and Meissner-Redding (Equation (3)) are obtained from Equation (16). When  $V_0$  approaches zero, Equation (16) takes the form of the empirical correlation of Young (Equation (2))

$$V_c = \frac{R}{4} \left( \frac{T_c}{P_c} \right) \quad (17)$$

where  $R/4$  is 5% lower than the empirical term  $R/3.77$  suggested by Young.

The Meissner-Redding correlation (Equation (3)) is generated by Equation (16) with  $R = 8.3144598 \text{ MPa cm}^3 / \text{mol K}$ . Note that  $R/4$  in Equation (16) equals 2.0785, 2.08 in equation of Meissner-Redding (3), and the only adjustable parameter is  $V_0$

$$V_c = V_0 + 2.0785 \left( \frac{T_c}{P_c} \right) \quad (18)$$

The volume-explicit expressions of Bird (Equation (4)), Grigoras (Equation (5)) and Ihmels (Equation (6)) are obtained from Equation (16) when  $V_0 = 0$  and  $R = 8.3144598 \text{ MPa cm}^3 / \text{mol K}$ , therefore  $R/4 = 2.0785 \text{ MPa cm}^3 / \text{mol K}$ . The structure of equations (4), (5) and (6) is similar, the variation of their constants reflect the increasing available critical data. According to the critical properties selected by Ihmels, Equation (6) best fits

the majority of critical data. Nevertheless,  $P_c \gg 0.025$ , i.e., the pressure-related constant does not represent a significant adjustment to the critical properties, so these expressions can be written as

$$V_c = \frac{R T_c}{4 P_c} \quad (19)$$

$$V_c = 2.0785 \frac{T_c}{P_c} \quad (20)$$

The slope  $R/4 = 2.0785$  MPa cm<sup>3</sup>/ mol K, substitutes the empirical slopes of 2.02 in Bird's Equation (4), 2.17 of Grigoras (5) and 2.186 of Ihmels (6).

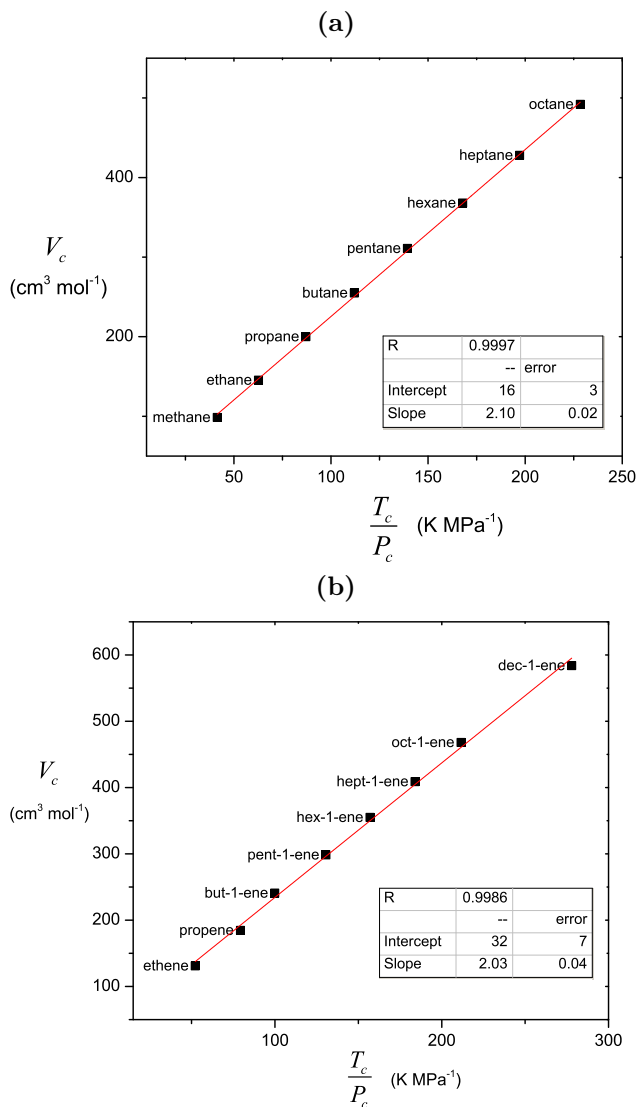
### 3.2 Critical properties of homologous series

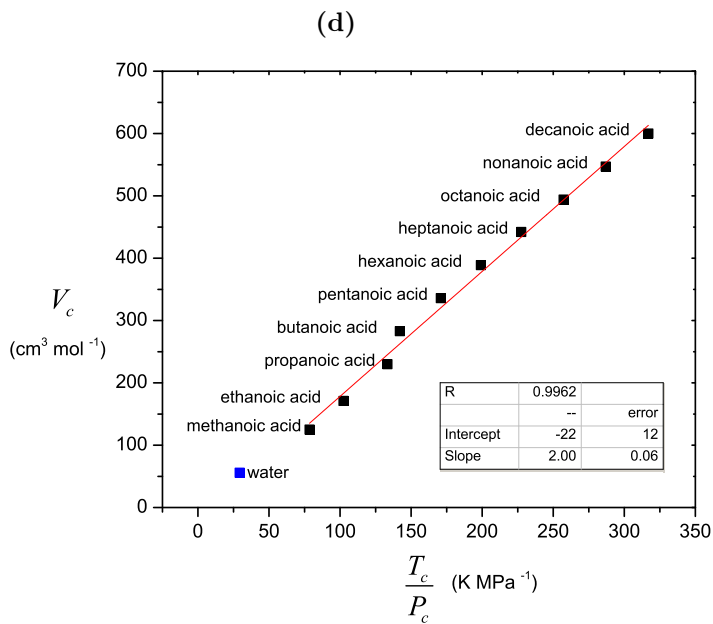
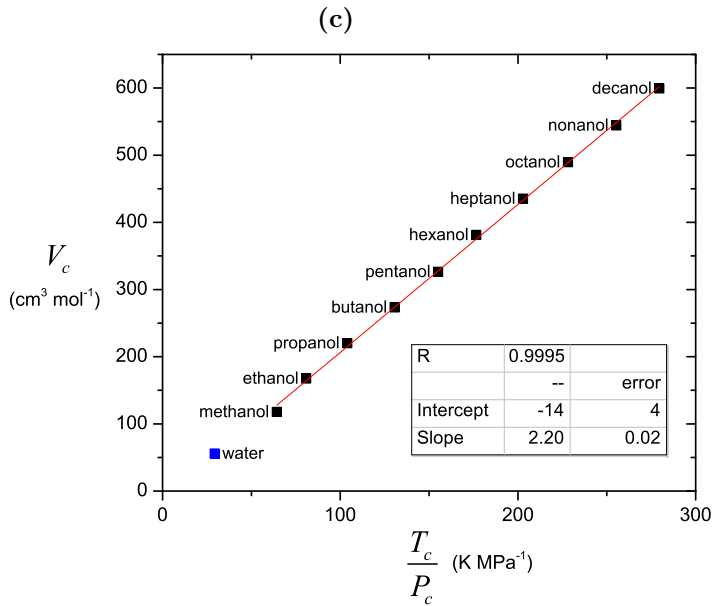
The critical properties of homologous series of organic compounds and some elements were tested under Equation (16), the results are shown in Figure 1. The obtained slope corresponds to the term  $R/4$ . If  $R = 8.3144598$  MPa cm<sup>3</sup>/ mol K, then  $R/4 = 2.0785$ . The slope remains practically constant for the tested families and in agreement with the expected  $R/4$  value ( $2.065 \pm 0.093$ ) and the intercept  $V_0$  is the only fitting parameter. The reported error is obtained by the quotient  $\sigma/n$ , where  $\sigma$  is the standard deviation and  $n$  the number of data.

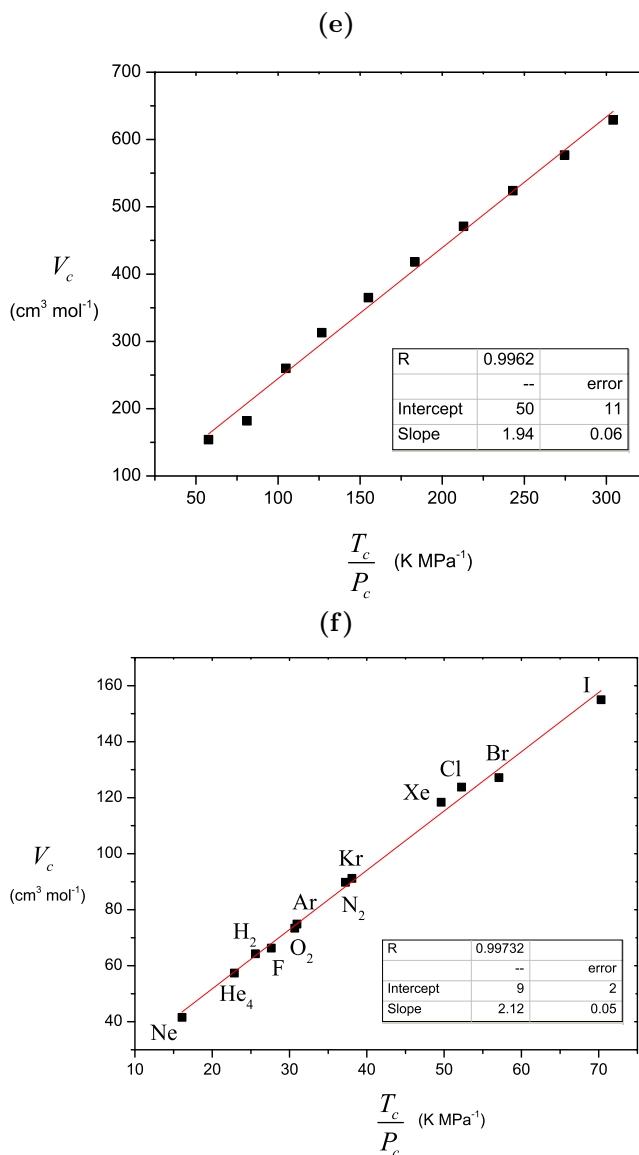
Figures 1a and 1b show the variable  $T_c/P_c$  as a function of  $V_c$  for the n-alkanes and n-alkenes, respectively. Both homologous series show a linear behavior and obey Equation (23). The slope  $R/4$  is reached, being 2.10 for the alkanes, and 2.03 for alkenes. The fitting parameter  $V_0$  equals 18 for the n-alkanes and 32 for n-alkenes.

The value of  $V_0$  predicted for the alcohols (Figure 1c) is negative, as well as in the carboxylic acids (Figure 1d). Water has been included as a reference for both series. These two series represent hydrogen bonds-forming molecules, leading to an increase in the intermolecular interactions, therefore when  $V_0$  is negative and represents the dominance of attractive interactions. For the carboxylic acids,  $V_0$  is approximately twice the value than that of the alcohols, fact that can be interpreted as the increment

of the hydrogen bond provided by the O-OH group present in the acids, that forms double the bonds than the OH group in the alcohols. Figure 1f contains the linear regression for elements. An analysis with confidence bands (0.999) shows that the intercept withholds no significance to the linear regression.







**Figure 1:** Critical volume  $V_c$  as a function of the ratio  $T_c/P_c$  for homologous series and some elements, Equation (16) with adjustable slope and intercept. (a) C1-C8 n-alkanes (b) C2-C10 n-alkenes (c) C1-C10 n-alcohols (d) C1-C10 carboxylic acids (e) C1-C10 primary n-amines (f) Elements. Data acquired from Yaws [19] Water added as reference.



### 3.3 The meaning and content of $V_0$

As it is expected, the critical molar volume in a homologous series shows a linear increment with the increment in carbon units, so the corresponding slope represents an additive and constitutive property. For example, in the alcohols homologous series:

$$V_c = V_c^* + m_1 n_c \quad (21)$$

where  $V_c^*$  represents the intercept and  $m_1$  the corresponding slope or contribution for each  $-\text{CH}_2-$  group added to the molecule. The same behavior occurs with the quotient  $T_c/P_c$ ; for the alcohols:

$$\frac{T_c}{P_c} = \left(\frac{T_c}{P_c}\right)^* + m_2 n_c \quad (22)$$

$(T_c/P_c)^*$  is the intercept and  $m_2$  is the slope. The relation between both slopes is

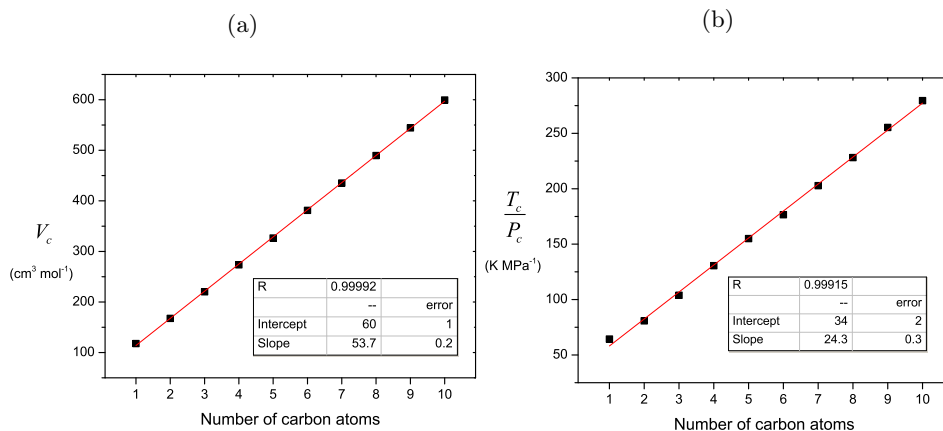
$$m_1 = \frac{R}{4} m_2 \quad (23)$$

The difference of the Equation (21) and (22) with  $R/4$  times the Equation (22), is

$$V_c - \frac{R}{4} \left(\frac{T_c}{P_c}\right) = V_c^* - \frac{R}{4} \frac{T_c^*}{P_c} = V_0 \quad (24)$$

that corresponds to the fundamental Equation (16). The same result is obtained by subtracting the term  $m_1 n_c$  in both sides of Equation (16).  $V_c^*$  and  $(T_c/P_c)^*$  represents the non-hydrocarbon group contribution to each property (the hydrophilic portion for alcohols and carboxylic acids) of the molecule, its difference (Equation (24)) represents the value and sign of  $V_0$  in Equation (16).

The evident linear relationship between  $T_c/P_c$  and  $V_c$  with respect to the number of carbon atoms  $n_c$  in a homologous series, as shown in Figure 2, allows the extrapolation for the estimation of critical properties. Note that the slope in  $V_c$  is practically double the slope in  $T_c/P_c$ .



**Figure 2:** (a)  $V_c$  and (b)  $T_c/P_c$  as a function of the number of carbon atoms in n-alcohols series. [19]

The critical molar volume of a missing member in a homologous series can be predicted interpolating or extrapolating Equation (16). This represents a major advantage since the direct measurement of molar volume is very difficult due to the fact that, near the critical region, small changes in pressure produce large changes in density. The determination of critical molar volumes by this method constitutes a simple and convenient alternative to the experimental evaluation and the law of rectilinear diameter proposed by Cailletet and Mathias [8].

Equation (16) is useful when it is necessary to extrapolate or interpolate critical constants of compounds. Clear examples of compounds with few or no experimental data at critical conditions are polymers, proteins, surfactants and ionic liquids, due to the low vapor pressures and the high temperatures needed to reach the critical point [20].

The Equation (16) can lose sensibility when the values of critical constants are too close to each other, as in the case of isomers of hydrocarbons. In order to obtain an expression able to represent such families, the Equation (16) can be expressed as a function of the critical compressibility factor  $Z_c$

$$Z_c = Z_c \frac{V_0}{V_c} + \frac{1}{4} \quad (25)$$

$$V_0 = V_c \left( 1 - \frac{1}{4Z_c} \right) \quad (26)$$

$$V_0 = V_c - \frac{V_c}{4} \frac{1}{Z_c} \quad (27)$$

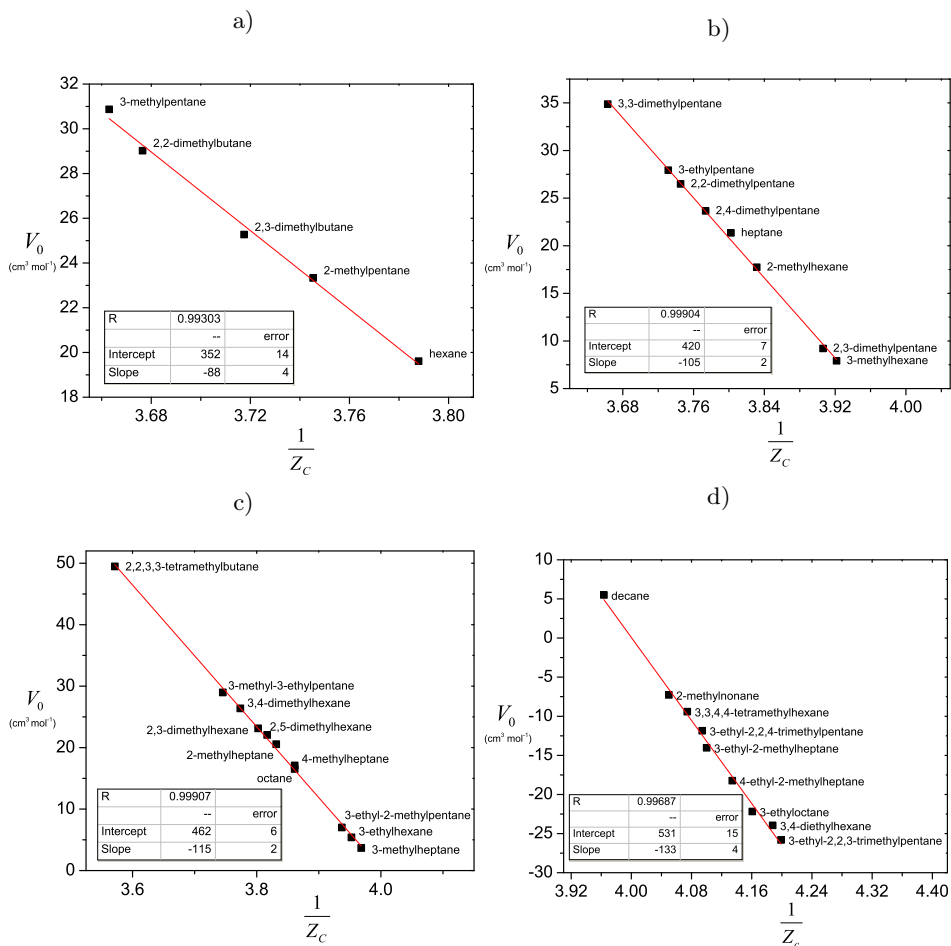
The proposed correlation is generalized by Equation (27) as a function of the critical molar volume  $V_c$  and the critical compressibility factor  $Z_c$  note that matches Equation (24). The critical compressibility factor usually ranges between 0.23 and 0.31 for most pure liquids [21]. Figure 3 shows the parameter  $V_0$  as a function of the inverse critical compressibility factor  $Z_c$  according to Equation (27) for different series, where the critical properties are too similar.

According to Equation (27), when the critical compressibility factor tends to 0.25,  $V_0$  tends to zero. If  $Z_c$  is lesser than 0.25,  $V_0 < 0$  and in the case of  $Z_c$  being greater than 0.25,  $V_0 > 0$ . When  $Z_c$  takes the classical van der Waals value of  $3/8$ , the critical molar volume is  $V_c = 3V_0$

$$Z_c = 0.25 \Rightarrow V_0 = 0$$

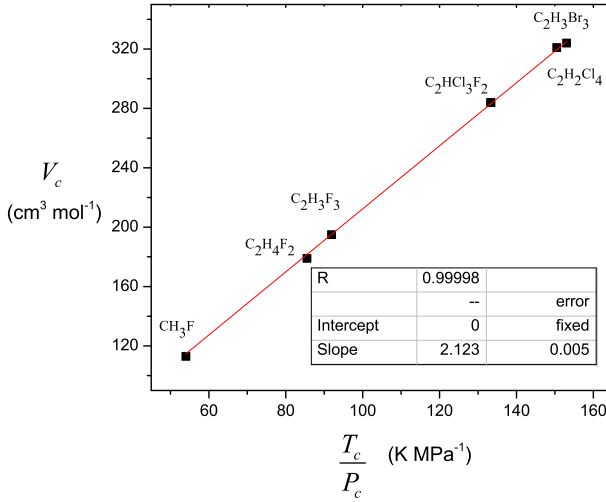
$$Z_c > 0.25 \Rightarrow V_0 > 0$$

$$Z_c < 0.25 \Rightarrow V_0 < 0$$



**Figure 3:** The parameter  $V_0$  as a function of the critical compressibility factor  $Z_c$  for isomers, Equation (27) (a) Hexane (b) Heptane (c) Octane (d) Decane. Data acquired from Yaws [19]

Figure 4 shows an example of halide compounds with  $Z_c$  close to 0.25. Note that the intercept is fixed to zero, the slope is equivalent to  $R/4$ , and the correlation coefficient is close to 1.



**Figure 4:** Critical volume  $V_c$  as a function of the ratio  $T_c/P_c$  for halide compounds with  $Z_c$  close to 0.25, Equation (16) with adjustable slope and intercept fixed to zero.

Equation (16) can be written as:

$$Z_c = Z_0 + \frac{1}{4} \tag{28}$$

where  $Z_0 = P_c V_0 / RT_c$  is called pseudo compressibility factor. Equation (28) constitutes a function to represent the compressibility factor of homologous series. Concerning the values of  $V_0$  and  $\alpha$  van der Waals stated that he “never expected this equation, with  $a$  and  $b$  assigned a constant value, to give results numerically in agreement with experiment and yet people almost always act as though that were my opinion. This astonishes me as in my treatise of 1873 not only did I expressly emphasize the variability of  $b$  but also quoted a series of  $b$ -values from Andrews’ experiment in which for small volumes the change in  $b$  with the volume is calculated.” [4]

## 4 Conclusions

The van der Waals equation at the critical condition is reduced to a linear equation with one fitting parameter  $V_0$ . The critical constants correlation is valid for van der Waals fluids. This linear function represents different homologous series and groups of substances with similar molecular interactions when it is expressed in  $V_c$  vs.  $T_c/P_c$  coordinates. The exposed method constitutes a convenient tool for the quality assessment of experimental data and theoretical predictions near the critical region.

The critical correlation from van der Waals equation defines a function for the compressibility factor, according to the principle of corresponding states where  $Z_0$  is a pseudo-compressibility factor. The equation explicit in the critical molar volume (Equation (16)) is a more convenient expression than the version explicit in the compressibility coefficient (Equation (28)) since it avoids the propagation of errors created by the product and quotient of the critical constants.

The critical correlation from van der Waals equation entails and improves the Young, Meissner, Bird, Grigoras and Ihmels empirical equations, commonly used in the correlation of critical properties frequently cited in textbooks and handbooks. Several empirical expressions that relate critical constants are naturally contained and based on the van der Waals equation at the critical condition.

## Acknowledgements

The authors thanks Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) - Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) (Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) grant IN 113918) and CONACYT (Reg. 245913) for their financial support.

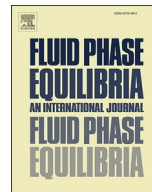
## References

- [1] E. A. Guggenheim, "The principle of corresponding states," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 13, pp. 253–261, 1945. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1724033> 55
- [2] J. D. van der Waals, "Over de continuïteit van den gasen vloeistoestand," Ph.D. dissertation, Leiden, A,W, Sijthoff, 1873. [Online]. Available: <https://trove.nla.gov.au/work/31662501> 55, 57
- [3] S. Young, "On the law of cailletet and mathias and the critical density," *Proc. Phys. Soc., London*, 1899. 55, 56, 57
- [4] J. D. van der Waals. (1912, December) The equation of state for gases and liquids. The Nobel Prize Organisation. [Online]. Available: [shorturl.at/uxGR2](https://shorturl.at/uxGR2) 55, 58, 68
- [5] S. Velasco, M. J. Santos, and J. A. White, "Consistency of vapor pressure equations at the critical point," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, pp. 12 993–12 998, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03577> 55
- [6] Z. Li, L. Zuo, W. Wu, and L. Chen, "The new method for correlation and prediction of thermophysical properties of fluids. critical temperature," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 62, no. 11, pp. 3723–3731, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00454> 55
- [7] A. Mersmann and M. Kind, "Prediction of mechanical and thermal properties of pure liquids, of critical data, and of vapor pressure," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, pp. 1633–1645, 2017. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.iecr.6b04323> 55
- [8] Cailletet and Mathias, "Recherches sur les densites des gaz liquefies et de leurs vapeurs saturees," *Journal de Physique Theorique et Appliquee*, vol. 5, pp. 549–564, 1886. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1051/jphysap:018860050054900> 56, 65
- [9] E. C. Ihmels, "The critical surface," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 55, no. 9, pp. 3474–3480, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/je100167w> 56
- [10] H. P. Meissner and E. M. Redding, "Prediction of critical constants," *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 521–526, 1942. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ie50389a003> 56
- [11] R. B. Bird, J. O. Hirschfelder, and C. Curtiss, "Molecular theory of gases and liquids," *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.*, vol. 76, p. 1011, 1954. 56

- [12] S. Grigoras, “A structural approach to calculate physical properties of pure organic substances: The critical temperature, critical volume and related properties,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 11, pp. 493–510, 1990. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/jcc.540110408> 56
- [13] P. J. Mohr, D. B. Newell, and B. N. Taylor, “Codata recommended values of the fundamental physical constants: 2014,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 88, p. 035009, 2016. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.88.035009> 57
- [14] K. A. Kobe and R. E. Lynn, “The critical properties of elements and compounds.” *Chemical Reviews*, vol. 52, no. 1, pp. 117–236, 1953. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/cr60161a003> 57
- [15] J. A. Riddick, W. B. Bunger, and T. K. Sakano, *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*. Wiley, 1986. 57
- [16] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. OConnell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed. McGraw Hill, 2004. 57
- [17] K. Denbigh, *The principles of Chemical Equilibrium*. Cambridge, UK: Cambridge University., 1971. 57
- [18] S. M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth-Heinemann, 1985. 58
- [19] C. L. Yaws, *Chemical properties handbook: physical, thermodynamics, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic materials*. McGraw-Hill, 1999. 63, 65, 67
- [20] J. O. Valderrama and R. E. Rojas, “Critical properties of ionic liquids. revisited,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 14, pp. 6890–6900, 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ie900250g> 65
- [21] C. L. Yaws, *Thermophysical Properties os Chemicals and Hydrocarbons*. Lamar University Beaumont, Texas, Elsevier, 2009. 66



## **9.5. Apéndice E. The Langmuir-Gibbs surface equation of state**



# The Langmuir-Gibbs surface equation of state

Mario Alberto Martínez-Vitela, Jesús Gracia-Fadrique\*

Facultad de Química, Departamento de Físicoquímica, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Escolar S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacan, 04510, Ciudad de Mexico, Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 28 June 2019

Received in revised form

8 October 2019

Accepted 23 October 2019

Available online 28 October 2019

### Keywords:

Surfaces

Chemical potential

Excess concentration

Activity coefficients

## ABSTRACT

A natural extension of the Langmuir isotherm to the entire surface composition range (surface coverage  $\theta \leq 1$ ) in binary liquid mixtures [Pineiro (2001)] provides the key to the integration of the Gibbs adsorption equation, the calculation of the absolute surface concentrations, and the bulk activity coefficients of both components. This treatment shows that it is possible using the surface tension data as a function of the mole fraction to obtain separately the adsorption of the solvent and the amphiphile. This information makes possible a new way to express Traube's rule in terms of the infinite dilution activity coefficient. The new surface equation of state, called the Langmuir-Gibbs equation, establishes a clear and direct correspondence between the energy of adsorption and the energy of micellization. The surface equation of state brings a better fit to binary systems, both ideal and non-ideal, compared with the Szyszkowsky-Langmuir equation.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The world of surfaces and interfaces is celebrating the 100th anniversary of the publication of the Langmuir isotherm that bears his name [1]. Two of the most important of Langmuir's papers are the work on the monolayer at the air-water interface [2] and the publication from 100 years ago, in which the Langmuir isotherm is presented [3]. The first article also contains a significant section devoted to "The Structure of Adsorbed Films on the Surface of Liquids," where Langmuir pointed out that

*The films of oil or solid fats differ from other adsorbed films only by their insolubility and non-volatility. When a soluble fatty acid or alcohol is dissolved in water, or when the vapor of a substance like hexane or benzene is brought into contact with water, the surface tension is very materially decreased. According to the principle enunciated by Gibbs, this indicates that the dissolved substance or the vapor is adsorbed in the surface ... We should expect that these adsorbed films in general should consist of not more than a single layer of molecules [2].*

In the study of the adsorption process of gases and vapors on solid surfaces or the adsorption of insoluble oils in liquid surfaces,

the amount of material adsorbed is determined experimentally by gravimetric or volumetric methods or insoluble films balance. When we talk about soluble substances that decrease the surface tension of the solvent, called amphiphiles, the quantification of the adsorption demands the simultaneous use of an isotherm and the Gibbs adsorption equation to construct surface equations of state (SEOS) and therefore a suitable description of the surface tension or the surface pressure against the bulk composition of the amphiphile.

The SEOS has the advantage that volumetric state equations can be written in two dimensions, as is the case with the ideal two-dimensional equation and the van der Waals equation in two dimensions or empirical equations like the Szyszkowsky or Frumkin equations. Langmuir showed [2] that the first of the empirical constants of the Szyszkowski equation is related to the minimum area, and the second to Traube's rule, as he tested using the surface tension data of nearly forty liquid systems. Langmuir also stated that this equation contains the isotherm that he proposed and that at infinite dilution it reduces to the ideal two-dimensional equation. From here comes the actual denomination of Szyszkowski-Langmuir equation, which after Langmuir's demonstration, take its current form [4].

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (1)$$

where  $\pi$  is the surface pressure, defined as the difference between the surface tension of the pure solvent ( $\sigma_1$ ) and that of the solution

\* Corresponding author.

E-mail address: [jgraciaf@unam.mx](mailto:jgraciaf@unam.mx) (J. Gracia-Fadrique).

( $\sigma$ ),  $\Gamma_s$  is the maximum or saturation adsorption concentration in a monomolecular layer,  $R$  is the gas constant,  $T$  is the absolute temperature,  $\beta$  is the Langmuir parameter of the lyophobic effect, and  $x$  is the mole fraction of the solute.

The Langmuir isotherm [3] is a phenomenological model where the adsorption is assumed to be restricted to a monolayer on a uniform surface without interaction of the adsorbate and is derived from dynamic equilibrium, where the rate of adsorption  $v_{ads}$  is equal to the rate of molecular desorption  $v_{des}$

$$v_{ads} = k_{ads}(1 - \theta)x \quad (2)$$

$$v_{des} = k_{des}\theta \quad (3)$$

where  $\theta$  is the surface coverage or the occupied fraction of sites at the surface, defined as the quotient  $\theta_i = \Gamma_i/\Gamma_s$ . From this equilibrium condition there results the Langmuir isotherm, where  $\beta = k_{ads}/k_{des}$

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (4)$$

The Langmuir isotherm provides the absolute values of the solute surface concentration  $\Gamma_2$ . It is a common practice to couple the Langmuir isotherm with the Gibbs adsorption equation and obtain the corresponding surface equation of state [5] (Eq. (1)). This is possible only if the relative adsorption is near the absolute surface concentration, according to the Gibbs adsorption equation in the dilute regime, i.e.,  $\Gamma_2^{(1)} \approx \Gamma_2$  [6,7]. We will show that this difficulty is eliminated by a modification of the desorption rate in the Langmuir isotherm which considers the resistance to desorption process presented by the bulk solute concentration.

The Langmuir isotherm has been modified and improved by different authors in order to represent several sets of surface tension data of aqueous solutions and organic solvents, creating a versatile group of derived equations [8,9]. In a previous publication, we presented a new model for the description of the surface tension of binary liquid mixtures as a function of the bulk composition over the whole concentration range under three basic modifications to the Langmuir isotherm: the replacement of the mole fraction in bulk composition by the volumetric fraction, the introduction of an interaction parameter dependent on the pure surface tension, and the expansion of the desorption rate in the Langmuir based construction. The last of these modifications leads to the equating of the desorption velocity  $v_{des}$ , which restricts the desorption process to the bulk solute concentration, something which does not occur in dilute media (Eq. (5)) [9].

$$v_{des} = k_{des}\theta(1 - x) \quad (5)$$

With this modification, note that Eq. (5) replaces Eq. (3) and the Langmuir isotherm (Eq. (4)) takes the form

$$\theta = \frac{\beta x}{1 - x + \beta x} \quad (6)$$

$$1 - \theta = \frac{1 - x}{1 - x + \beta x} \quad (7)$$

In this new representation of the Langmuir isotherm,  $\theta$  is expanded to unitary coverage ( $\theta = 1$ ) when  $x = 1$ , and the boundary condition not fulfilled by Eq. (4).

Consider the general form of the Gibbs adsorption equation at constant temperature

$$d\pi = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad T = \text{constant} \quad (8)$$

where  $\mu_i$  is the chemical potential of component  $i$ , and  $\Gamma_i$  is the surface concentration of  $i$  defined by

$$\Gamma_i = n_i^*/\Omega \quad (9)$$

The superscript (\*) indicates that the properties refer to the surface phase;  $n_i^*$  is the number of moles of component  $i$  at the surface, and  $\Omega$  is the total surface area, defined as

$$\Omega = \sum_i \omega_i n_i^* \quad (10)$$

where  $\omega_i$  represents the partial molar surface area of each component. The Gibbs adsorption equation for a binary system becomes

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (11)$$

In a previous publication [10], the absolute surface composition was developed, using a thermodynamic procedure, from the surface tension and density data of binary aqueous mixtures, for the calculation of the actual number of solute and solvent molecules at a finite-depth surface layer, which is called the absolute surface composition. In the present work, for a binary system solvent (1)–amphiphile (2), we preserve a Langmuir type surface. Thus, if it is supposed that the surface phase is a monomolecular layer with respect to both components, then it is possible to write [6,7].

$$\omega_1 \Gamma_1 + \omega_2 \Gamma_2 = 1 \quad (12)$$

where  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$  corresponds to the total surface concentration, and  $\omega_1$  and  $\omega_2$  are the partial molar surface areas of the two components, assumed similar and constants through the whole composition range ( $\omega_1 \approx \omega_2$ ;  $\omega_i = \text{cst}$ ;  $\forall x_i$ ). In the Langmuir model,  $\theta$  is defined as the fraction of occupied sites at the surface  $\theta_i = \Gamma_i/\Gamma_s$ , where  $\Gamma_s$  is the maximum or saturation adsorption concentration of the monolayer

$$\omega_1 \theta_1 + \omega_2 \theta_2 = \omega \quad (13)$$

Nowadays, it is customary to assume that  $\Gamma_s$  is a constant [11]. “For the saturated acids, alcohols, and esters the values (of  $\omega$ ) are approximately the same ( $30 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) and are independent of the number of carbon atoms,” as Langmuir pointed out [2].

$$\Gamma_s = \frac{1}{\omega} = \Gamma_1 + \Gamma_2 \quad (14)$$

where  $\Gamma_s$  is the maximum or saturation adsorption concentration of the monolayer and  $\omega = \frac{1}{\Gamma_s}$ . Substituting  $\theta_i$  into the Gibbs adsorption equation (Eq. (11)), it follows that

$$d\pi = \Gamma_s(\theta_1 d\mu_1 + \theta_2 d\mu_2) \quad (15)$$

## 2. Theory

### 2.1. The Langmuir–Gibbs SEOS. Ideal chemical potential

Consider the bulk chemical potential  $\mu_i$  in a perfect solution, i.e., ideal over the whole of the range of concentrations for binary systems [12].

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad i = 1, 2 \quad (16)$$

For the sake of greater clarity, we will only use  $x$  for the mole fraction of the solute or amphiphile, i.e.,  $x_2 = x$ , and  $x_1 = 1 - x$  for the solvent. In the range  $0 \leq x \leq 1$ , the differential expressions for the two components of Eqn (16) are

$$d\mu_2 = RT \frac{dx}{x} \quad (17)$$

$$d\mu_1 = -RT \frac{dx}{1-x} \quad (18)$$

Substituting Eqs. (6), (7), (17) and (18) into Eq. (15) yields

$$d\pi = \Gamma_s RT \left( \frac{1-x}{1-x+\beta x} \frac{-dx}{1-x} + \frac{\beta x}{1-x+\beta x} \frac{dx}{x} \right) \quad (19)$$

After simplifying and setting the integration limits (Eq. (20)), a new expression (Eq. (21)) is obtained, from now on called the Langmuir–Gibbs surface equation of state (LG SEOS)

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x d \ln(1-x+\beta x) \quad (20)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1-x+\beta x) \quad (21)$$

Returning to the subscript notations for the solvent (1) and the solute (2), we arrive at the final form of the LG SEOS (Eq. (21)), as a function of the compositions of each component (see below)

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(x_1 + \beta x_2) \quad (22)$$

The new SEOS is valid in diluted and saturated regions and operates under the classic formulation of the Langmuir isotherm. In aqueous and non-aqueous solutions of amphiphiles with low molar masses, when  $x_2 \rightarrow 1$ ,  $\pi \rightarrow \pi^0$  ( $\pi^0$  is the difference between the surface tensions of the pure components  $\pi^0 = \sigma_1 - \sigma_2$ ), then Eq. (22), in saturation condition, is reduced to

$$\pi^0 = \Gamma_s RT \ln \beta^0 \quad (23)$$

$$\ln \beta^0 = \frac{\pi^0}{\Gamma_s RT} = z^0 \quad (24)$$

where the constant  $z^0$  corresponds to the bidimensional compressibility factor under saturation conditions. Fig. 1 shows the dependence of the surface pressure as a function of the solute mole fraction for perfect binary systems using Eq. (21) over the whole range of compositions.

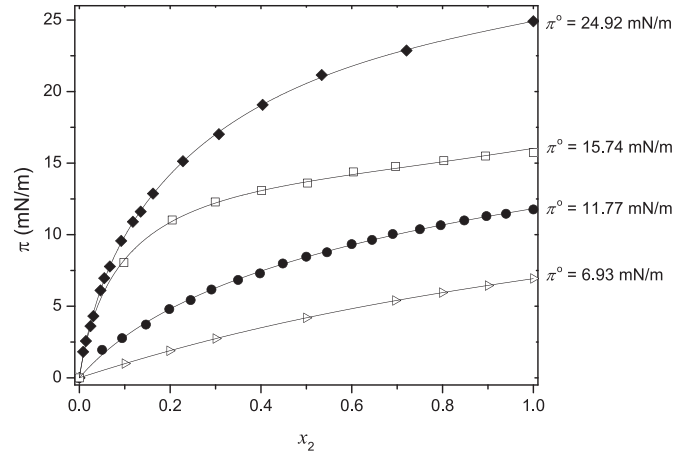
Let us consider Eq. (21) in terms of the reduced surface pressure  $\pi^* = \pi/\pi^0$

$$\pi^* = \frac{\Gamma_s RT}{\pi^0} \ln(1-x_2 + \beta^0 x_2) \quad (25)$$

Introducing the bidimensional compressibility factor  $z^0$  (Eq. (24)) we get

$$\pi^* = (z^0)^{-1} \ln(1-x_2 + \beta^0 x_2) \quad (26)$$

It should be noted that Eq. (21) was reduced to a single parameter expression, and Eq (26) is a function of  $z^0$ . Table A.1 in the appendix, for low molar mass amphiphile systems, compares the non-linear statistical parameter  $\beta$  from Eq. (21) with the theoretical value of  $\beta^0$  from Eq. (24).



**Fig. 1.** Surface pressure  $\pi$  (mN/m) as a function of the solute mole fraction  $x_2$ . Continuous lines represent Eq. (21). Symbols correspond to experimental data.  $\blacklozenge$  Water (1) + Ethylen glycol (2) at 303.15 K [13]  $\square$  Ethylen glycol (1) + Cyclopentanol (2) at 298.15 K [14]  $\bullet$  N–N dimethylformamide (1) + Penthyl Acetate (2) at 293.15 K [15]  $\triangleright$  Acetonitrile (1) + Ethanol (2) at 293.15 K [16].

## 2.2. The Langmuir–Gibbs SEOS. Non-ideal bulk chemical potential

In the previous section, the LG SEOS (Eq. (21)) was obtained under the assumption of a perfect solution (Eq. (16)). Now, for a non-ideal chemical potential, where the molecules may not have the same size or structure and may exhibit dissimilar intermolecular forces and deviations from the ideal behavior, the activity must be used instead of the mole fraction.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad i = 1, 2 \quad (27)$$

where  $a_i$  is the activity of component  $i$ , defining the activity as  $a_i = \gamma_i x_i$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \quad i = 1, 2 \quad (28)$$

where  $\gamma_i$  is the activity coefficient of substance  $i$ , under the symmetric convention  $\gamma_i \rightarrow 1; x_i \rightarrow 1, \gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty; x_i \rightarrow 0$  in order to express Eq. (22) as a function of the activity of the solvent (1) and the solute (2).

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(a_1 + \beta^0 a_2) \quad (29)$$

or as a function of the activity coefficients

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(x_1 \gamma_1 + \beta^0 x_2 \gamma_2) \quad (30)$$

The term  $\beta^0$  retains its original structure and meaning as in Eq. (24). In order to test the quality of the calculation of the activity coefficients by surface tension data with the LG method, we have selected the Margules model with three suffixes, as we used in our previous publication [17] in the integral version of the Gibbs adsorption equation (GI model) to calculate infinite dilution activity coefficients from surface tension data, and the corresponding comparison with vapor–liquid equilibrium data.

$$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2 \quad (31)$$

$$\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2 \quad (32)$$

The parameters  $A_{21}$  and  $A_{12}$  are related with the infinite dilution activity coefficients  $\gamma_i^\infty$  through  $\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$  and  $\ln \gamma_1^\infty = A_{12} + A_{21}$ . Fig. 2 shows the dependence of the surface pressure as a function of

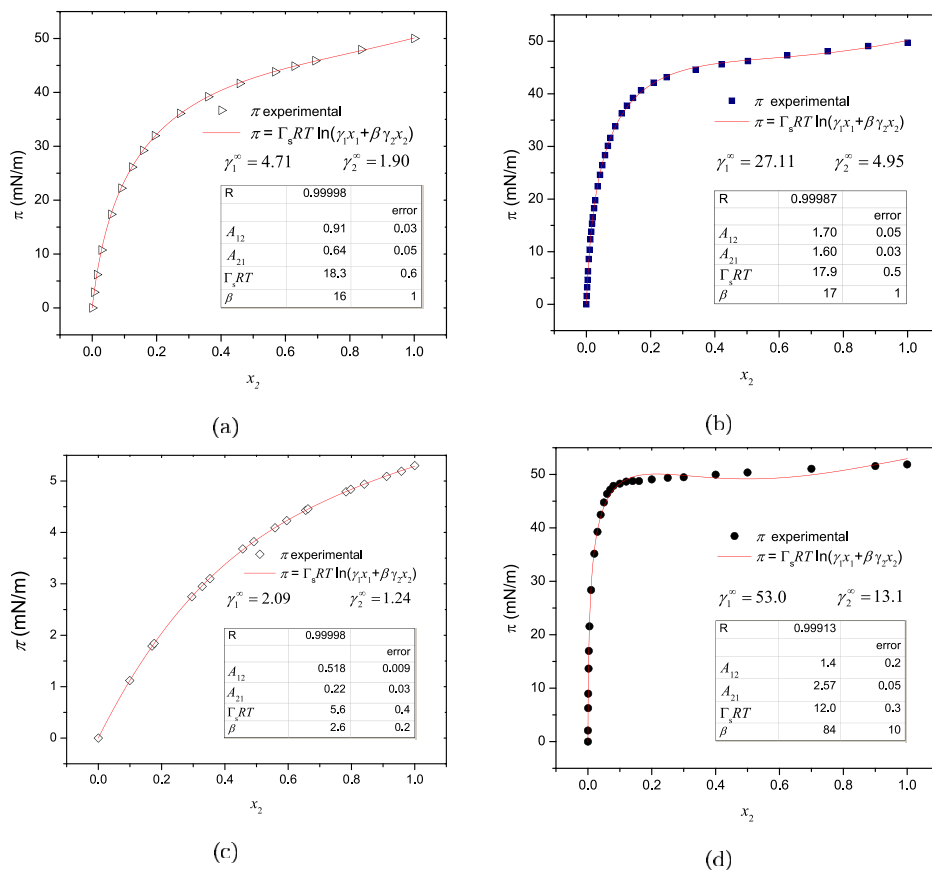


Fig. 2. Surface pressure  $\pi$  (mN/m) as a function of the solute mole fraction  $x_2$ . Selected data. Eq. (30)  $\triangleright$  Water (1) + Methanol (2) at 303.15 K [18]  $\blacksquare$  Water (1) + Ethanol (2) at 298.15 K [19]  $\diamond$  Octane (1) + 1-heptanol (2) at 298.15 K [20]  $\bullet$  Water (1) + Tert-butanol (2) at 293.15 K [21].

the solute mole fraction for non-ideal systems using Eq. (30)

The new equation (LG SEOS) that we have introduced in this article (Eq. (30)) allows calculating  $\gamma_i$  over the whole of the range of compositions, as well as the determination of the absolute surface concentration respecting the basis of the Langmuir isotherm model. (Fig. 3). Table B.2 contains selected values of the infinite dilution activity coefficient from both models LG and GI, and also the data obtained via vapor–liquid equilibria from the literature. Note the better fit (higher correlation coefficients  $R$ ) using the Langmuir–Gibbs model compared with the Gibbs Integral model: the GI model depends on the range selected of the concentration data, while the Langmuir–Gibbs model can be fitted throughout the entire range of concentrations. The GI model is based on formal thermodynamical statements, yet it has the characteristic that the range of concentration where it operates must be defined.

The LG model, as the Langmuir isotherm, is not strictly a thermodynamical model, but a relation that successfully represents the adsorption on a monolayer. The infinite dilution activity coefficients provided by the LG SEOS are in agreement with the coefficients reported in the literature obtained via vapor–liquid equilibria.

At infinite dilution,  $x_2 \rightarrow 0, x_1 \rightarrow 1, \gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty, \gamma_1 \rightarrow 1$ , Eq. (30) can be expressed as

$$\ln\left(\frac{\pi}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} = \ln \Gamma_s RT \beta^0 \gamma_2^\infty \quad (33)$$

Expanding the logarithm and multiplying by  $RT$  leads to the following expression for the free energy of adsorption  $\Delta G_{ads}^0$

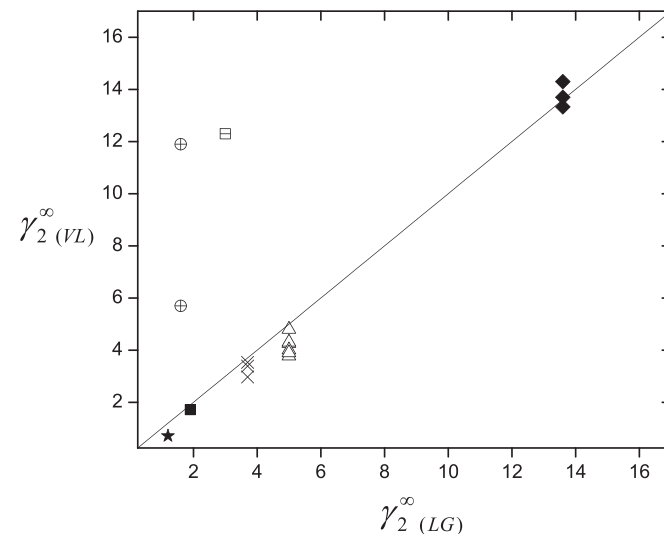


Fig. 3. Comparison of the infinite dilution activity coefficients from vapor–liquid data  $\gamma_{VL}^\infty$  with that from surface tension data  $\gamma_{LG}^\infty$  Eq. (30)  $\blacksquare$  Water (1) - Methanol (2) 303.15 K;  $\triangle$  Water (1) - Ethanol (2) 298.15 K;  $\blacklozenge$  Water (1) - 1-propanol (2) 298.15 K;  $\star$  Water (1) - Formic acid (2) 303.15 K;  $\oplus$  Ethanol (1) - Hexane (2) 298.15 K;  $\times$  Water (1) - Acetic acid (2) 298.15 K;  $\boxplus$  Ethanol (1) - Heptane (2) 298.15 K.

$$-\Delta G_{ads}^0 = RT \ln \Gamma_s RT + RT \ln \beta^0 + RT \ln \gamma_2^\infty \quad (34)$$

Adding and subtracting  $\ln \pi^0$ , the free energy of adsorption is

expressed as a function of the surface compressibility factor at saturated condition  $z^0$

$$-\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln z^0 + RT \ln \pi^0 + RT z^0 + RT \ln \gamma_2^\infty \quad (35)$$

whereby it is noticed that the adsorption free energy depends on the bidimensional compressibility factor at saturated condition, the difference between the surface tension and the bulk infinite dilution activity coefficient.

### 2.3. Dilute systems. Surfactants

Dilute systems, such as surfactants in aqueous solutions in the interval  $x_2 \leq x_{cmc}$ , typically obey the Langmuir surface equation of state (Eq. (1)) [22]. With the boundary conditions  $x_1 \rightarrow 1$ ;  $\gamma_1 \rightarrow 1$ ;  $x_2 \rightarrow 0$ ;  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$ , Eq. (30) then reduces to

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta^s \gamma_2^\infty x_2) \quad x_2 \leq x_{cmc} \quad (36)$$

Note that Eq. (36) agrees with the Szyzkovsky–Langmuir equation (Eq. (1)) with  $\beta^s \gamma_2^\infty = \beta$  and  $\beta^s$  equivalent to  $\beta^0$  in Eq. (24) ( $\beta^0$  stands for amphiphiles with low molar mass and  $\beta^s$  for surfactants). Eq. (36) evaluated at saturation conditions ( $x_2 \rightarrow x_{cmc}$ ;  $\pi \rightarrow \pi^s$ ;  $\theta \rightarrow 1$ ) becomes

$$\pi(x_{cmc}) = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta^s \gamma_2^\infty x_{cmc}) \quad (37)$$

From the equilibrium conditions between the monomer in solution and the micelle built only of a surfactant [22–24]

$$x_{cmc} = (\gamma_2^\infty)^{-1} \quad (38)$$

Then, Eq. (37) can be rewritten as

$$\pi^s = \pi(x_{cmc}) = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta^s) \quad (39)$$

where  $\pi^s$  is the surface pressure at saturation, i.e., the surface pressure evaluated at  $x_{cmc}$ . For ionic and non-ionic surfactants,  $\beta^s$  is of the order of  $10^3 - 10^6$ , therefore  $\beta^s \gg 1$ ;  $1 + \beta^s \approx \beta^s$  and Eq. (39) is

$$\ln \beta^s = \frac{\pi^s}{\Gamma_s RT} = z^s \quad (40)$$

In the case of amphiphiles with low molar mass (no micellization), Eq. (24) is equivalent to Eq. (40). The relation that defines the free energy of adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) as a function of the critical concentration  $x_{cmc}$  is

$$-\Delta G_{ads}^0 = RT \ln \Gamma_s RT + RT \ln \beta^s - RT \ln x_{cmc} \quad (41)$$

The expression for Eq. (41) that relates  $\Delta G_{ads}^0$  with the free energy of micellization  $\Delta G_{mic}^0$  is

$$-\Delta G_{ads}^0 = RT \ln \Gamma_s RT + RT \ln \beta^s - \Delta G_{mic}^0 \quad (42)$$

Dividing Eq. (42) by  $\pi^s$  leads to an expression that relates  $\Delta G_{ads}^0$  and  $\Delta G_{mic}^0$  through the bidimensional compressibility factor  $z^s$

$$-\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln z^s + RT \ln \pi^s + RT \ln \beta^s - \Delta G_{mic}^0 \quad (43)$$

### 2.4. The theoretical foundations of Traube's rule and Langmuir's interpretation

This section describes the construction of Traube's rule by means of the Langmuir–Gibbs equation and a comparison with the interpretation of Langmuir [2]. Isidor Traube [25] observed that the

surface tension in aqueous solutions of amphiphilic homologous series decreased in a regular progression. Among the most important conclusions arrived at by Traube [2,25] is that the relation  $(\pi/x_2)_{x_2 \rightarrow 0}$  for dilute solutions of homologous series increases by a factor of three for each  $-\text{CH}_2-$  added to the chain. Langmuir provided some insight with a physicochemical explanation and by defining Traube's rule in energetic terms and considering a single molecule monolayer. Langmuir also pointed out that Traube's conclusions can be arrived at from the empirical equation proposed by Szyszkovsky in the dilute regime and showed that Traube's conclusions can be expressed (in the original notation) as [2].

$$\lambda = \lambda_0 + 625N_c \quad (44)$$

“where  $N_c$  is the number of carbons in the hydrocarbon chain,  $\lambda$  is the work necessary to transfer 1 mol of solute from the bulk to the surface, the intercept  $\lambda_0$  is a unique constant for each homologous series, diminishes with the polarity of active groups, is affected by the presence of double bonds and hydroxyl groups.” [2] The numerical value of the slope, 625, corresponds to  $RT \ln 3$ , as Langmuir uses 288.15 K and  $R = 1.986 \text{ cal/mol K}$ .

Therefore, the Langmuir interpretation (Eq. (44)) can be rewritten in current notation as

$$RT \ln \left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = RT \ln \left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0}^0 + 625N_c \quad (45)$$

on the left side of Eq. (45) there appears the adsorption energy,  $\Delta G^\circ$ , defined as  $\lambda$  in Langmuir's paper (Eq. (44)). We show next that Eq. (45) can be obtained from the Langmuir–Gibbs equation and provides an understanding of the concept of the intercept  $\lambda_0$  and the slope of Eq. (45) applied to homologous series.

For amphiphiles of low molar mass at infinite dilution under the symmetric convention  $\gamma_1 \rightarrow 1$ ;  $x_2 \rightarrow 0$ ;  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$ , Eq. (33) provides a link with  $\Delta G^\circ$

$$\ln \left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = \ln \Gamma_s RT + \ln \beta^0 + \ln \gamma_2^\infty \quad (46)$$

Adding and subtracting  $\ln \pi^0$ , Eq. (46) can be put in the form

$$\ln \left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = \ln \pi^0 - \ln z^0 + z^0 + \ln \gamma_2^\infty \quad (47)$$

where  $z^0$  is the surface compressibility factor at saturation conditions for amphiphiles of low molar mass. For homologous series of organic compounds with low molar mass, such as  $n$ -alcohols and carboxylic acids,  $\Gamma_s$  and  $\pi^0$  are practically constant, hence  $z^0$  is constant too. Then, Eq. (47) reduces to

$$\ln \left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = k^0 + \ln \gamma_2^\infty \quad (48)$$

This is an important result because it establishes the dependency of  $\gamma_2^\infty$  on the term  $\left( \frac{\pi}{x_2} \right)$ . Consider a homologous series with  $N_c$  and  $N_{c-1}$  carbons in a hydrocarbon chain. Eq. (48) leads to Eqs. (49) and (50)

$$\ln \left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{N_{c-1}} = k^0 + \ln \gamma_{N_{c-1}}^\infty \quad (49)$$

$$\ln \left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{N_c} = k^0 + \ln \gamma_{N_c}^\infty \quad (50)$$

The difference between Eq. (49) and Eq. (50) can be expressed as

$$\ln \left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{N_c} = \ln \frac{\gamma_{N_c}^\infty}{\gamma_{N_{c-1}}^\infty} \quad (51)$$

and derived from Traube's rule, where there is an increase by about a factor of three for each  $-\text{CH}_2-$  group added to the hydrocarbon chain

$$\frac{\left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{N_c}}{\left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{N_{c-1}}} = \frac{\gamma_{N_c}^\infty}{\gamma_{N_{c-1}}^\infty} \approx 3 \quad (52)$$

This proof (Eq. (52)) provides a new way to enunciate Traube's rule as a function of the activity coefficients at infinite dilution, and indicates that the slope of the linear relation  $\ln \gamma_2^\infty$  vs.  $N_c$  is the same as that dictated by Traube's rule (Fig. 4).

The activity coefficient at infinite dilution can be expressed as the sum of hydrophobic and hydrophilic effects [27]. The slope in Eq. (53) refers to  $\ln 3$  and indicates the hydrophobic contribution for each methylene of the chain. The intercept represents the hydrophilic contribution of the group or groups with this feature, and the intercept is negative, as expected. The linear relation between  $\ln \gamma_2^\infty$  and the number of carbons  $N_c$  for a homologous series, announced originally by Rizzi [28], has been reported by several authors [26,29,30].

$$\ln \gamma_2^\infty = \chi_{\text{hydrophilic}} + 1.1N_c \quad (53)$$

where  $\chi_{\text{hydrophilic}}$  are the hydrophilic contributions (usually negative, see Fig. 4), accordingly to previous publication [27]. Substituting Eq. (53) in Eq. (47) under the dilute regime

$$\ln \left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = k^o + \chi_{\text{hydrophilic}} + 1.1N_c \quad (54)$$

Combining the constant terms in Eq. (54) we get

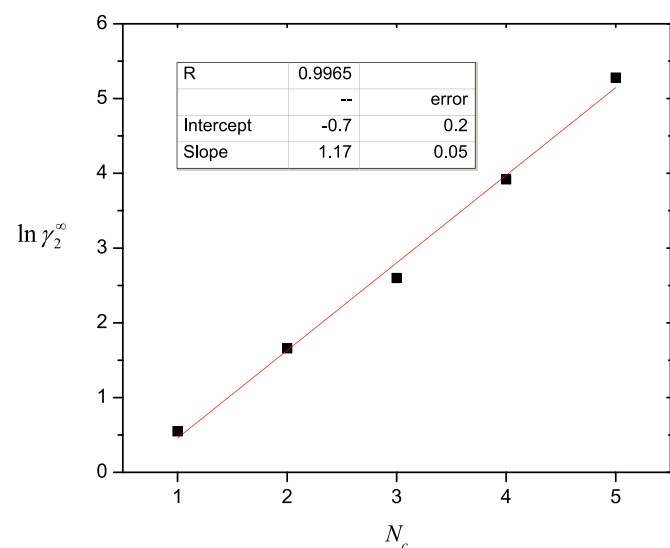


Fig. 4. Dependency of  $\gamma_2^\infty$  on the number of carbons  $N_c$  for  $n$ -alcohols. Data from Brocos [26].

$$\ln \left( \frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = \kappa + 1.1N_c \quad (55)$$

Eq. (55) times  $RT$  then reduces to the expression obtained by Langmuir where the numerical value of the slope of 1.1 refers to  $\ln 3$ . The constant  $\lambda_o$  in Eq. (44) is equivalent to  $\kappa$  and it is explained by the sum of the constants of Eq. (54). Selected data for  $n$ -alcohols [26] for  $\gamma_2^\infty$  and the value of the intercept ( $\kappa = 4.98$ ) confirm the value for  $\lambda_o$  provided by Langmuir for the series of  $n$ -alcohols, where he obtained 4.42, Clint [31] reports as well for the  $n$ -alcohols the intercept 5.01 (Fig. 5).

The interpretation of the Langmuir Eq. (44) is that  $\lambda^o$  depends on the molecule groups or polarity. In our view, the constant  $\kappa$  entails  $z_o$ ,  $\pi^o$  and  $\chi_{\text{hydrophilic}}$  (polar character suggested by Langmuir), and evidences the surface activity of the amphiphile in aqueous solution and the contribution of hydrophilic portions of the molecules in terms of the infinite dilution activity coefficients.

### 3. Conclusions

A new SEOS, called the Langmuir–Gibbs SEOS, allows integrating the Gibbs adsorption equation, and so the calculation of the absolute surface concentration for both the solute and the solvent over the whole range of compositions. This represents a new form for the conventional Langmuir SEOS, where the parameter  $\beta$  is now presented as a function of the bidimensional compressibility factor  $z^o$ . The Langmuir–Gibbs SEOS was tested using several sets of surface tension data of aqueous and non-aqueous liquid systems. The bulk activity coefficient for both the solute and the solvent throughout the whole of the composition range has been calculated and is in fair agreement with the activity coefficients obtained from vapor–liquid equilibrium. Traube's rule is expressed in terms of the solute activity coefficient at infinite dilution and quantitatively describes the Langmuir dissertation.

### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

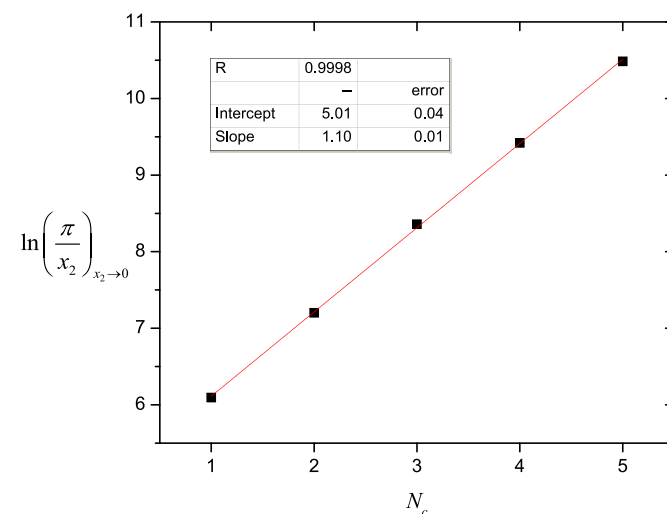


Fig. 5. Dependency of  $\ln(\pi/x_2)_{x_2 \rightarrow 0}$  on the number of carbons  $N_c$  for  $n$ -alcohols. Data from Clint [31].

## Acknowledgement

The authors thanks DGAPA-UNAM (PAPIIT grant IN 113918) for financial support. Martínez-Vitela thanks CONACYT for the fellowship given (Reg. 245913).

## A. Parameters of perfect binary systems

**Table A.1**

Parameters of perfect binary systems (Eq. (21)).

System	T	$\Gamma_s RT$	$\pi^o$	$\beta$	$\beta^o$	R	R
Solvent (1) + Solute (2)	(K)	(erg/cm <sup>2</sup> )	(mN/m)	(Eq. (21))	(Eq. (24))	(Eq. (21))	(Eq. (1))
water (1) + ethylene glycol (2) [13]	303.15	7.6	24.92	28.11	26.55	0.99964	0.99639
ethylene glycol (1) + cyclopentanol (2) [14]	298.15	6.5	15.74	11.96	11.43	0.99951	0.99739
N–N-dimethyl formamide (1) + penthyl acetate (2) [15]	298.15	6.1	11.77	7.05	6.97	0.99972	0.99955
1, 4 dioxane (1) + penthyl acetate (2) [15]	298.15	5.0	7.58	4.50	4.55	0.99944	0.99944
acetonitrile (1) + ethanol (2) [16]	293.15	8.4	6.93	2.22	2.28	0.99996	0.99997
1, 4-dioxane (1) +1-propanol (2) [32]	293.15	13.87	9.37	1.963	1.965	0.99984	0.99986
cyclohexane (1) + 2,2,4 trimethylpentane (2) [33]	298.15	4.194	6.5	4.69	4.71	0.99986	0.99928

## B. Parameters for non-ideal systems

**Table B.2**

ideal systems, Eq. (30)

System	T	$\Gamma_s RT$ (Eq. (30))	$\pi^o$	$\beta$	$\gamma_{2LG}^\infty$	R	$\gamma_{2GI}^\infty$	R	$\gamma_{2VI}^\infty$ [17]
Solvent(1)+Solute(2) <sup>Ref</sup>	(K)	(erg/cm <sup>2</sup> )	(mN/m)	(Eq. (30))	(Eq. (30))	(LG)	Bermudez [17]	(GI)	water (1) +
methanol (2) [18]	303.15	18.3	49.5	16	1.9 ± 0.1	0.99996	1.5 ± 0.1	0.99986	1.72
water (1) + ethanol (2) [19]	298.15	17.9	49.72	17	5.0 ± 0.1	0.99987	4.44 ± 0.04	0.99911	4.26, 4.80, 4.31
water (1) + 1-propanol (2) [19]	298.15	15.2	48.47	27	13.6 ± 0.9	0.99898	13.20 ± 0.03	0.99751	13.7, 13.33, 14.3
water (1) + formic acid (2) [18]	303.15	12.6	34.74	16.1	1.2 ± 0.2	0.99989	0.8 ± 0.5	0.99989	0.71
water (1) + acetic acid (2) [34]	298.15	12.8	50	49	3.7 ± 0.1	0.99983	3.00 ± 0.06	0.99963	3.53, 2.97
octane (1) + 1-heptanol (2) [20]	298.15	5.6	5.3	2.6	1.24 ± 0.03	0.99998	0.48 ± 0.05	0.99934	
ethanol (1) + hexane (2) [35]	298.15	2.7	3.95	4.3	1.6 ± 0.1	0.99987	0.1 ± 0.3	0.9993	5.7, 11.9
ethanol (1) + heptane (2) [35]	298.15	1.7	2.16	3.5	3.0 ± 0.2	0.99939	0.3 ± 0.3	0.99891	12.3



## C. Nomenclature

**Table C.3**

Nomenclature

Symbol	Definition	Units
$\sigma$	Surface tension	mN/m
$\sigma_1$	Surface tension of the pure solvent	mN/m
$\pi$	Surface pressure	mN/m
$\pi^*$	Reduced surface pressure	-
$\Gamma_s$	Saturation adsorption concentration	mol/cm <sup>2</sup>
$R$	Gas constant	erg mol K <sup>-1</sup>
$T$	Absolute temperature	K
$\beta$	Lyophobic effect	-
$x$	Mole fraction	-
$v_{ads}$	Rate of adsorption	-
$v_{des}$	Rate of desorption	-
$\theta$	Surface coverage	-
$\mu$	Chemical potential	-
$n_i^*$	Number of moles of component i at the surface	-
$\Omega$	Total surface area	cm <sup>2</sup>
$\omega$	Partial molar surface area	cm <sup>2</sup>
$z^o$	Bidimensional compressibility factor	-
$a$	Activity	-
$\gamma$	Activity coefficient	-
$\gamma^\infty$	Activity coefficient at infinite dilution	-
$A_{12}, A_{21}$	Three-suffix Margules model parameters	-
$-\Delta G_{ads}^o$	Free energy of adsorption	J/mol
$-\Delta G_{mic}^o$	Free energy of micellization	J/mol
$x_{cmc}$	Critical micellar concentration	-
$N_c$	Number of carbons in the hydrocarbon chain	-
$\chi_{hphilic}$	Hydrophilic contributions	-
$\kappa$	Total contribution of hydrophilic portions	-

## References

- [1] J.B. Schlenoff, 100th anniversary of the Langmuir isotherm: celebrating ongoing discoveries at interfaces, *Langmuir* 35 (1) (2019) 1–2, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03558>, 2019, doi:10.1021/acs.langmuir.8b03558. URL <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03558>.
- [2] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part ii. liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (9) (1917) 1848–1906, <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>, 1917, doi:10.1021/ja02254a006. URL <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>.
- [3] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (9) (1918) 1361–1403, <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>, 1918, doi:10.1021/ja02242a004. URL <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [4] S. Karakashev, A. Nguyen, J. Miller, *Interfacial processes and molecular aggregation of surfactants*, *Adv. Polym. Sci.* (2008) 25–56. Springer, 2008, Ch. Equilibrium Adsorption of Surfactants at the Gas Liquid Interface.
- [5] J. Gracia-Fadrique, Langmuir-bet surface equation of state in fluid–fluid interfaces, *Langmuir* 15 (9) (1999) 3279–3282, <https://doi.org/10.1021/la981244o>, 1999, doi:10.1021/la981244o. URL <https://doi.org/10.1021/la981244o>.
- [6] R. Aveyard, D.A. Haydon, *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Cambridge University Press, 1973, p. 1973.
- [7] P. Joos, *Dynamic Surface Phenomena*, VSP BV, 1999, p. 1999.
- [8] K.A. Connors, J.L. Wright, Dependence of surface tension on composition of binary aqueous–organic solutions, *Anal. Chem.* 61 (3) (1989) 194–198, <https://doi.org/10.1021/ac00178a001>, 1989, doi:10.1021/ac00178a001. URL <https://doi.org/10.1021/ac00178a001>.
- [9] A. Pineiro, P. Brocos, A. Amigo, J. Gracia-Fadrique, M.G. Lemus, Extended Langmuir isotherm for binary liquid mixtures, *Langmuir* 17 (2001) 4261–4266, 2001.
- [10] C. Bermudez-Salguero, J. Gracia-Fadrique, Phase segregation at the liquid–air interface prior to liquid–liquid equilibrium, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 10304–10315, 2015.
- [11] M. Salonen, J. Malila, I. Napari, A. Laaksonen, Evaluation of surface composition of surface active water–alcohol type mixtures: a comparison of semi-empirical models, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3472–3479, 2005.
- [12] K. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University, Cambridge, UK, 1971, p. 1971.
- [13] K. Nakanishi, T. Matsumoto, M. Hayatsu, Surface tension of aqueous solutions of some glycols, *J. Chem. Eng. Data* 16 (1971) 44–45, 1971.
- [14] S. Azizian, N. Bashvard, Surface thermodynamics of binary mixtures of ethylene glycol + cyclohexanol or cyclopentanol, *Colloid. Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 240 (1) (2004) 69–73, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.03.011>, 2004, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775704001682>.
- [15] A.A. Rafati, E. Ghasemian, H. Iloukhani, Surface tension and surface properties of binary mixtures of 1,4-dioxane or n,n-dimethyl formamide with n-alkyl acetates, *J. Chem. Eng. Data* 54 (12) (2009) 3224–3228, <https://doi.org/10.1021/jje9002114>, 2009, doi:10.1021/jje9002114. URL <https://doi.org/10.1021/jje9002114>.
- [16] R. Tahery, H. Modarress, J. Satherley, Density and surface tension of binary mixtures of acetonitrile + 1-alkanol at 293.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1039–1042, 2006.
- [17] C. Bermudez-Salguero, A. Amigo, J. Gracia-Fadrique, Activity coefficients from gibbs adsorption equation, *Fluid Phase Equilib.* 330 (2012) 17–23, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.06.006>, 2012, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838121200249X>.
- [18] J. Livingston, R. Morgan, M. Neidle, The weight of a falling drop and the laws of rate. xviii. the drop weights, surface tensions and capillary constants of aqueous solutions of ethyl, methyl and amyl alcohols, and of acetic and formic acid, *J. Am. Chem. Soc.* 35 (12) (1913) 1856–1865, <https://doi.org/10.1021/ja02201a006>, 1913, doi:10.1021/ja02201a006. URL <https://doi.org/10.1021/ja02201a006>.
- [19] R. Strey, Y. Viisanen, M. Aratono, J. Kratochvil, Q. Yin, S.E. Friberg, On the necessity of using activities in the gibbs equation, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9112–9116.
- [20] L. Segade, J. Jimenez de Llano, M. Dominguez-Perez, O. Cabeza, M. Cabanas, E. Jimenez, Density, surface tension, and refractive index of octane + 1-alkanol mixtures at t = 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 48 (5) (2003) 1251–1255, <https://doi.org/10.1021/je034053i>, 2003, doi:10.1021/je034053i. URL <https://doi.org/10.1021/je034053i>.
- [21] J. Gliniski, G. Chavepey, J.-K. Platten, Surface properties of diluted aqueous solutions of tertbutyl alcohol, *J. Chem. Phys.* 102 (5) (1995) 2113–2117, <https://doi.org/10.1063/1.468733>, 1995, doi:10.1063/1.468733. URL <https://doi.org/10.1063/1.468733>.
- [22] J. Viades-Trejo, D.M. Abascal-Gonzalez, J. Gracia-Fadrique, Critical micelle concentration of poly(oxy-1,2-ethanediyl), alpha-nonyl phenol-omega-hydroxy ethers (c9h19c6h4ei=6,10.5,12,17.5) by surface equations of state, *J. Surfactants Deterg.* 15 (2012) 637–645, 2012.
- [23] J. Viades-Trejo, A. Amigo, J. Gracia-Fadrique, Activity coefficients at infinite dilution for surfactants, *Fluid Phase Equilib.* 250 (1) (2006) 158–164, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.10.015>, 2006, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381206004377>.
- [24] E. Calvo, R. Bravo, A. Amigo, J. Gracia-Fadrique, Dynamic surface tension, critical micelle concentration, and activity coefficients of aqueous solutions of nonyl phenol ethoxylates, *Fluid Phase Equilib.* 282 (1) (2009) 14–19, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.04.016>, 2009, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381209001526>.
- [25] J. Traube, Ueber die capillaritätsconstanten organischer stoffe in wasserigen losungen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 265 (1) (1891) 27–55, 1891, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jlac.18912650103>, doi:10.1002/jlac.18912650103. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jlac.18912650103>.
- [26] P. Brocos, A. Pineiro, A. Amigo, J. Gracia-Fadrique, A proposal for the estimation of binary mixture activity coefficients from surface tension measurements throughout the entire concentration range, *Fluid Phase Equilib.* 260 (2) (2007) 343–353, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.068>, 2007, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381207004657>.
- [27] J. Viades-Trejo, J. Gracia-Fadrique, A new surface equation of state: hydrophobic–hydrophilic contributions to the activity coefficient, *Fluid Phase Equilib.* 264 (1) (2008) 12–17, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.10.012>, 2008, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381207006607>.
- [28] A. Rizzi, J.F.K. Huber, Comparative calculations of activity coefficients in binary liquid mixtures at infinite dilution using the “solution of groups” model, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (2) (2001) 204–210, <https://doi.org/10.1021/i200013a005>, 1981, doi:10.1021/i200013a005. URL <https://doi.org/10.1021/i200013a005>.
- [29] J.-S. Cheng, Y.-P. Chen, Correlation of the critical micelle concentration for aqueous solutions of nonionic surfactants, *Fluid Phase Equilib.* 232 (1) (2005) 37–43, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.02.008>, 2005, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381205000269>.
- [30] J.L. Lopez-Cervantes, Efecto de la estructura del desulfurificante en los procesos de deshidratado y desalado de petroleo, Ph.D. thesis, Facultad de Química, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2016.
- [31] J. Clint, J. Corkill, J. Goodman, J. Tate, Adsorption of n-alkanols at the air/ aqueous solution interface, *J. Colloid Interface Sci.* 28 (3) (1968) 522–530, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90085-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90085-4), 1968, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979768900854>.
- [32] E. Calvo, M. Pintos, A. Amigo, R. Bravo, Thermodynamic analysis of surface formation of 1,4-dioxane + 1-alkanol mixtures, *J. Colloid Interface Sci.* 253 (2002) 203–210, 2002.
- [33] D. Gomez-Diaz, J.C. Mejuto, J.M. Navaza, Physicochemical properties of liquid mixtures. viscosity, density, surface tension and refractive index of cyclohexane + 2,2,4-trimethylpentane binary liquid systems from 25 °C to 50 °C, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 720–724, 2001.

- [34] K. Granados, J. Gracia-Fadrique, A. Amigo, R. Bravo, Refractive index, surface tension, and density of aqueous mixtures of carboxylic acids at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 51 (4) (2006) 1356–1360, <https://doi.org/10.1021/je060084c>, 2006, doi:10.1021/je060084c. URL <https://doi.org/10.1021/je060084c>.
- [35] D. Papaioannou, C.G. Panayiotou, Surface tensions and relative adsorptions in hydrogen-bonded systems, *J. Chem. Eng. Data* 39 (3) (1994) 457–462, <https://doi.org/10.1021/je00015a012>, 1994, doi:10.1021/je00015a012. URL <https://doi.org/10.1021/je00015a012>.

## 9.6. Apéndice F. Lista de símbolos

Tabla 9.1: Símbolos

Símbolo	Definición	Unidades
$a$	Actividad	-
$A_{12}, A_{21}$	Parámetros del modelo de Margules de tres sufijos	-
$C^\infty$	Concentración en el seno del líquido	mM
$D$	Coefficiente de difusión	cm <sup>2</sup> /s
$E$	Módulo de elasticidad	mN m <sup>-1</sup>
$F$	Energía libre de Helmholtz	J/mol
$H$	Entalpía	J/mol
$n_i^*$	Número de moles del componente $i$ en la superficie	-
$N_c$	Número de carbonos en la cadena hidrocarbonada	-
$P$	Presión	N/m <sup>2</sup>
$P_c$	Presión crítica	N/m <sup>2</sup>
$[P]$	Paracoro	
$R$	Constante de los gases	erg mol K <sup>-1</sup>
$S$	Entropía	J/mol
$t$	Tiempo	s
$T$	Temperatura absoluta	K
$T_c$	Temperatura crítica	K
$U$	Energía interna	J/mol
$v_{ads}$	Rapidez de adsorción	-
$v_{des}$	Rapidez de desorción	-
$V$	Volumen	cm <sup>3</sup>
$V_c$	Volumen crítico	cm <sup>3</sup>
$x$	Fracción mol	-
$x_{cmc}$	Fracción mol en la concentración micelar crítica	-
$z^\circ$	Factor de compresibilidad bidimensional	
$\alpha$	Parámetro del modelo de Langmuir-Frumkin	-
$\beta$	Efecto liofóbico	-
$\beta^\circ$	Efecto liofóbico, disolución ideal	-

Tabla 9.1: Símbolos

Símbolo	Definición	Unidades
$\beta^S$	Efecto liofóbico, disolución con tensoactivo	-
$-\Delta G_{ads}^o$	Energía libre de adsorción	J/mol
$-\Delta G_{mic}^o$	Energía libre de micelización	J/mol
$\eta_d$	Viscosidad dilatacional	-
$\gamma$	Coefficiente de actividad	-
$\gamma^\infty$	Coefficiente de actividad a dilución infinita	-
$\Gamma$	Concentración en la superficie	mol/cm <sup>2</sup>
$\Gamma_s$	Concentración de saturación en la superficie	mol/cm <sup>2</sup>
$\kappa_\infty$	Parámetro del modelo de Langmuir-Frumkin	erg/cm <sup>2</sup>
$\mu$	Potencial químico	erg/mol
$\rho$	Densidad	g/cm <sup>3</sup>
$\Omega$	Área superficial total	cm <sup>2</sup>
$\omega$	Área superficial molar parcial	cm <sup>2</sup>
$\omega_d$	Rapidez angular	Hz
$\pi$	Presión de superficie	mN/m
$\pi^*$	Presión de superficie reducida	-
$\sigma$	Tensión superficial	mN/m
$\sigma_1$	Tensión superficial del solvente puro	mN/m
$\theta$	Cobertura en la superficie	-

# Bibliografía

- [1] E. Aksenenko, T. Kairaliyeva, A. Makievski, V. Fainerman, and R. Miller. Adsorption and surface dilational visco-elasticity of cneom solutions as studied by drop profile analysis tensiometry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 547:95–101, 2018.
- [2] D. Ambrose and C. L. Young. Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 1. an introductory survey. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 40:345–357, 1995.
- [3] T. Andrews. On the continuity of the liquid and gaseous states of matter. *Phil. Trans. R. Soc. London*, 159:575–590, 1869.
- [4] R. H. Aranow and L. Witten. Theoretical derivation of traube’s rule. *The Journal of Chemical Physics*, 28:405–409, 1958.
- [5] S. Azizian and N. Bashavard. Surface thermodynamics of binary mixtures of ethylene glycol + cyclohexanol or cyclopentanol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 240(1):69 – 73, 2004.
- [6] A. Balducci. Ionic liquids in lithium-ion batteries. *Topics in Current Chemistry*, 375(2):20, 2017.
- [7] A. Batschinsky. *Izv. jiz. Imt. Biol. Fiz.*, 2:60, 1922.
- [8] A. Bera and H. Belhaj. Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery state-of-the-art review. *Journal of Molecular Liquids*, 224:177–188, 2016.
- [9] C. Bermudez-Salguero, A. Amigo, and J. Gracia-Fadrique. Activity coefficients from gibbs adsorption equation. *Fluid Phase Equilibria*, 330:17 – 23, 2012.

- [10] J. D. Berry, M. J. Neeson, R. R. Dagastine, D. Y. Chan, and R. F. Tabor. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454:226–237, 2015.
- [11] A. Bhadani, T. Misono, S. Singh, K. Sakai, H. Sakai, and M. Abe. Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances. *Advances in Colloid and Interface Science*, 231:36–58, 2016.
- [12] M. Blesic, M. H. Marques, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, and A. Lopes. Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution. *Green Chemistry*, 9:481–490, 2007.
- [13] J. Boos, N. Preisig, and C. Stubenrauch. Dilational surface rheology studies of n-dodecyl-d-maltoside, hexaoxyethylene dodecyl ether, and their 1:1 mixture. *Advances in Colloid and Interface Science*, 197-198:108 – 117, 2013.
- [14] S. Boudesocque, A. Mohamadou, L. Dupont, A. Martinez, and I. Dechamps. Use of dicyanamide ionic liquids for extraction of metal ions. *RSC Adv.*, 6:107894–107904, 2016.
- [15] S. Bowden. The macleod equation. *Nature*, 181:1620, 1958.
- [16] J. Bowers, C. P. Butts, P. J. Martin, and M. C. Vergara-Gutierrez. Aggregation behavior of aqueous solutions of ionic liquids. *Langmuir*, 20:2191–2198, 2004.
- [17] P. Brocos, A. Pineiro, A. Amigo, and J. Gracia-Fadrique. A proposal for the estimation of binary mixture activity coefficients from surface tension measurements throughout the entire concentration range. *Fluid Phase Equilibria*, 260(2):343 – 353, 2007.
- [18] J. W. Cahn and J. E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *J. Chem. Phys.*, 28:258, 1958.
- [19] E. Calvo, M. Pintos, A. Amigo, and R. Bravo. Thermodynamic analysis of surface formation of 1,4-dioxane + 1-alkanol mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253:203–210, 2002.

- [20] C. Cao, T. Huang, L. Zhang, and F.-P. Du. Interfacial rheological behavior of ionic liquid-type imidazolium surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436:557 – 562, 2013.
- [21] X. Chen, Y. Hou, W. Wu, S. Ren, J. Zhang, and J. Fan. Phase behavior, densities, and isothermal compressibility of carbon dioxide + 1-bromobutane, carbon dioxide + 1-chlorobutane, and carbon dioxide + 1-methylimidazole. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(1):385–399, 2010.
- [22] J.-S. Cheng and Y.-P. Chen. Correlation of the critical micelle concentration for aqueous solutions of nonionic surfactants. *Fluid Phase Equilibria*, 232(1):37 – 43, 2005.
- [23] J.-S. Cheng, M. Tang, and Y.-P. Chen. Correlation and comparison of the infinite dilution activity coefficients in aqueous and organic mixtures from a modified excess gibbs energy model. *Fluid Phase Equilibria*, 217(2):205 – 216, 2004.
- [24] J. Clint, J. Corkill, J. Goodman, and J. Tate. Adsorption of n-alkanols at the air/aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 28(3):522 – 530, 1968.
- [25] C. C. de LaTour. Expose de quelques resultats obtenu par l action combinee de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l eau, l alcool, l ether sulfurique et l essence de petrole rectifiee. *Annales de Chimie et de Physique*, 21:127–132, 1822.
- [26] K. Denbigh. *The principles of Chemical Equilibrium*. Cambridge, UK: Cambridge University., 1971.
- [27] M. L. Dietz and C. A. Hawkins. Chapter 18 - metal ion extraction with ionic liquids. In C. F. Poole, editor, *Liquid-Phase Extraction*, Handbooks in Separation Science, pages 539 – 564. Elsevier, 2020.
- [28] V. Dominguez-Arca, J. Sabin, P. Taboada, L. Garcia, and G. Prieto. Micellization thermodynamic behavior of gemini cationic surfactants. modeling its adsorption at air/water interface. *Journal of Molecular Liquids*, 308:113100, 2020.

- [29] K. Dong, S. Zhang, D. Wang, and X. Yao. Hydrogen bonds in imidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(31):9775–9782, 2006. PMID: 16884211.
- [30] S. Dorbritz, W. Ruth, and U. Kragl. Investigation on aggregate formation of ionic liquids. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 347(9):1273–1279, 2005.
- [31] J. Dupont. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.*, 15:341–350, 2004.
- [32] G. L. Ensieh, M. Najafi, A. Rafati, and Z. Felegari. Effect of electrolytes on surface tension and surface adsorption of 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in aqueous solution. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 42:962–966, 08 2010.
- [33] V. Fainerman and E. Lucassen-Reynders. Adsorption of single and mixed ionic surfactants at fluid interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 96(1):295 – 323, 2002.
- [34] C. Florindo, L. C. Tome, and I. M. Marrucho. Thermodynamic study of aggregation of cholinium perfluoroalkanoate ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(12):3979–3988, 2016.
- [35] Y. Fukaya, A. Sugimoto, and H. Ohno. Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates. *Biomacromolecules*, 7:3295–3297, 2006.
- [36] P. D. Galgano and O. A. E. Seoud. Micellar properties of surface active ionic liquids: A comparison of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride with structurally related cationic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345:1–11, 2010.
- [37] E. Ghasemian Lemraski and R. Zobeydi. Applying parachor method to the prediction of ionic liquids surface tension based on modified group contribution. *Journal of Molecular Liquids*, 193:204–209, 2014.
- [38] J. W. Gibbs. *The Collected Works of J. Willard Gibbs*, volume Vol.I. Longmans, Green and Co., New York City, 1928.



- [39] G. Gimenez-Ribes, M. Habibi, and L. M. Sagis. Interfacial rheology and relaxation behavior of adsorption layers of the triterpenoid saponin escin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 563:281–290, 2020.
- [40] G. S. Girolami. A brief history of thermodynamics, as illustrated by books and people. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(2):298–311, 2020.
- [41] J. Glinski, G. Chavepeyer, and J.-K. Platten. Surface properties of diluted aqueous solutions of tertbutyl alcohol. *The Journal of Chemical Physics*, 102(5):2113–2117, 1995.
- [42] D. Gomez-Diaz, J. C. Mejuto, and J. M. Navaza. Physicochemical properties of liquid mixtures. viscosity, density, surface tension and refractive index of cyclohexane + 2,2,4-trimethylpentane binary liquid systems from 25 c to 50 c. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46:720–724, 2001.
- [43] C. Goutaudier, F. Bonnet, R. Tenu, O. Baudouin, and J.-J. Counioux. Calculation of critical point coordinates of ternary miscibility gap from experimental tie-lines. *Chemical Engineering Research and Design*, 92:3008 – 3016, 2014.
- [44] J. Gracia-Fadrique, P. Brocos, A. Pineiro, and A. Amigo. Activity coefficients at infinite dilution from surface tension data. *Langmuir*, 18(9):3604–3608, 2002.
- [45] K. Granados, J. Gracia-Fadrique, A. Amigo, and R. Bravo. Refractive index, surface tension, and density of aqueous mixtures of carboxylic acids at 298.15 k. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(4):1356–1360, 2006.
- [46] T. L. Greaves and C. J. Drummond. Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chemical Reviews*, 108(1):206–237, 2008. PMID: 18095716.
- [47] W. Griffin. Calculation of hlb values of non-ionic surfactants. *J Soc Cosmet Chem*, 5:235–249, 01 1954.
- [48] G. H. L. Hagen. *Abhandlungen der Koeniglichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Phys Math Kl)*, 1845.
- [49] R. Haghbakhsh and S. Raeissi. A novel correlative approach for ionic liquid thermal conductivities. *Journal of Molecular Liquids*, 236:214 – 219, 2017.

- [50] D. B. Hand. Dimeric distribution i. the distribution of a consolute liquid between two immiscible liquids. *Journal of Physics and Chemistry*, 34:1961–2000, 1930.
- [51] E. C. Ihmels. The critical surface. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(9):3474–3480, 2010.
- [52] D. Y. Ivanov. *Critical behavior of non-ideal systems*. Wiley, 2008.
- [53] C. H. Janssen. Prevailing mechanisms in pseudo-protic ionic liquid metal extractions. *Journal of Molecular Liquids*, 304:112738, 2020.
- [54] Z. Jiqin, C. Jian, L. Chengyue, and F. Weiyang. Viscosities and interfacial properties of 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate and 1-isobutenyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(3):812–816, 2007.
- [55] C. Jungnickel, J. Luczak, J. Ranke, J. F. Fernandez, A. Muller, and J. Thaming. Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 316:278 – 284, 2008.
- [56] M. Kahlweit. The phase behavior of systems of the type h<sub>2</sub>o-oil-nonionic surfactant-electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science*, 90(1):197 – 202, 1982.
- [57] M. Kahlweit, R. Strey, and P. Firman. Search for tricritical points in ternary systems: water-oil-nonionic amphiphile. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(4):671–677, 1986.
- [58] B.-K. Kim, E. J. Lee, Y. Kang, and J.-J. Lee. Application of ionic liquids for metal dissolution and extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61:388 – 397, 2018.
- [59] R. D. Kleeman. Relations between the density, temperature, and pressure of substances. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21:325–341, 1911.
- [60] B. M. Knickerbocker, C. V. Pesheck, L. E. Scriven, and H. T. Davis. Phase behavior of alcohol-hydrocarbon-brine mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*, 83(15):1984–1990, 1979.

- [61] T. M. Koller, S. R. Schmid, S. J. Sachnov, M. H. Rausch, P. Wasserscheid, and A. P. Froba. Measurement and prediction of the thermal conductivity of tricyanomethanide- and tetracyanoborate-based imidazolium ionic liquids. *International Journal of Thermophysics*, 35:195–217, 2014.
- [62] M. Krummen, P. Wasserscheid, and J. Gmehling. Measurement of activity coefficients at infinite dilution in ionic liquids using the dilutor technique. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(6):1411–1417, 2002.
- [63] K. A. Kurnia, C. M. Neves, M. G. Freire, L. M. Santos, and J. A. Coutinho. Comprehensive study on the impact of the cation alkyl side chain length on the solubility of water in ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 210:264–271, 2015. Mesoscopic structure and dynamics in ionic liquids.
- [64] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids.1. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9):1848–1906, 1917.
- [65] B. Li and J. Fu. Interfacial tensions of two-liquid-phase ternary systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 37:172–174, 1992.
- [66] Z. Li, L. Zuo, W. Wu, and L. Chen. The new method for correlation and prediction of thermophysical properties of fluids. critical temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62(11):3723–3731, 2017.
- [67] J. Livingston, R. Morgan, and M. Neidle. The weight of a falling drop and the laws of Tate. xviii. the drop weights, surface tensions and capillary constants of aqueous solutions of ethyl, methyl and amyl alcohols, and of acetic and formic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 35(12):1856–1865, 1913.
- [68] J. L. Lopez-Cervantes. *Efecto de la estructura del desemulsificante en los procesos de deshidratado y desalado de petróleo*. PhD thesis, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [69] D. B. Macleod. On a relation between surface tension and density. *Trans. Farad. Soc.*, 19:38–41, 1923.
- [70] M. A. Martínez-Vitela and J. Gracia-Fadrique. Critical constants correlation from van der Waals equation. *Ingeniería Y Ciencia*, 15(30):81–99, 2019.

- [71] M. A. Martínez-Vitela and J. Gracia-Fadrique. The langmuir-gibbs surface equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 506:112372, 2020.
- [72] A. Mejia, H. Segura, and M. Cartes. Phase equilibria and interfacial tensions in the systems ethanol+2-methoxy-2-methylbutane+hexane. *Fuel*, 117:996 – 1003, 2014.
- [73] M. Memari, A. M. Dehkordi, and A. A. Seifkordi. Liquid-liquid equilibrium data, density, viscosity, and interfacial tension of ternary system (toluene-acetic acid-water) at 298.15 k: Experiment and correlation. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(12):4133–4143, 2017.
- [74] A. Mersmann and M. Kind. Prediction of mechanical and thermal properties of pure liquids, of critical data, and of vapor pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56:1633–1645, 2017.
- [75] R. Miller, E. Aksenenko, and V. Fainerman. Dynamic interfacial tension of surfactant solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 247:115–129, 2017.
- [76] R. Miller, J. K. Ferri, A. Javadi, J. Kragel, N. Mucic, and R. Wustneck. Rheology of interfacial layers. *Colloid and Polymer Science*, 288(9):937–950, 2010.
- [77] Z. Miskolczy, K. Sebok-Nagy, L. Biczok, and S. Gokturk. Aggregation and micelle formation of ionic liquids in aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 400:296–300, 2004.
- [78] P. J. Mohr, D. B. Newell, and B. N. Taylor. Codata recommended values of the fundamental physical constants. *Rev. Mod. Phys.*, 88:035009, 2016.
- [79] A. Moneo, V. Anton, S. Martin, I. Gascon, and C. Lafuente. Interfacial tensions of pyridinium-based ionic liquids and n-alkanes or n-alkanols. *Journal of Molecular Liquids*, 252:469–474, 2018.
- [80] N. Mucic, N. Kovalchuk, V. Pradines, A. Javadi, E. Aksenenko, J. Kragel, and R. Miller. Dynamic properties of cntab adsorption layers at the water/oil interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441:825–830, 2014.

- [81] K. Nakanishi, T. Matsumoto, and M. Hayatsu. Surface tension of aqueous solutions of some glycols. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 16:44–45, 1971.
- [82] W. Nernst. Verteilung eines stoffes zwischen zwei loesungsmitteln und zwischen loesungsmittel und dampfraum. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, 8:110–139, 1891.
- [83] D. F. Othmer and P. E. Tobias. Liquid -liquid extraction data -toluene and acetalddehyde systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, 34:690–692, 1942.
- [84] S. Palchowdhury and B. L. Bhargava. Ionic liquids at nonane water interfaces: Molecular dynamics studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(48):13930–13939, 2014.
- [85] L. S. Palmer. The structure and properties of the natural fat globule membrane: A historical review with experiments bearing on a physico-chemical explanation. *Journal of Dairy Science*, 27(6):471–481, 1944.
- [86] D. Papaioannou and C. G. Panayiotou. Surface tensions and relative adsorptions in hydrogen-bonded systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 39(3):457–462, 1994.
- [87] D. M. Phillips, L. F. Drummy, R. R. Naik, H. C. D. Long, D. M. Fox, P. C. Trulove, and R. A. Mantz. Regenerated silk fiber wet spinning from an ionic liquid solution. *J. Mater. Chem.*, 15:4206–4208, 2005.
- [88] J. A. F. Plateau. Experimental and theoretical researches into the figures of equilibrium of a liquid mass without weight. *Phil Mag*, 38:445, 1869.
- [89] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O. Connell. *The propeties of gases and liquids*. McGraw Hill, 5 edition, 2000.
- [90] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Prentice-Hall, 2 edition, 1986.
- [91] U. Preiss, C. Jungnickel, J. Thoming, I. Krossing, J. Luczak, M. Diedenhofen, and A. Klamt. Predicting the critical micelle concentrations of aqueous solutions of ionic liquids and other ionic surfactants. *Chemistry - A European Journal*, 15:8880–8885, 2009.

- [92] A. A. Rafati, E. Ghasemian, and H. Iloukhani. Surface tension and surface properties of binary mixtures of 1,4-dioxane or n,n-dimethyl formamide with n-alkyl acetates. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54(12):3224–3228, 2009.
- [93] L. P. Rebelo, J. N. Canongia, J. M. Esperanca, and E. Filipe. On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 109:6040–6043, 2005.
- [94] M. D. Reichert, N. J. Alvarez, C. F. Brooks, A. M. Grillet, L. A. Mondy, S. L. Anna, and L. M. Walker. The importance of experimental design on measurement of dynamic interfacial tension and interfacial rheology in diffusion-limited surfactant systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 467:135–142, 2015.
- [95] N.-n. Ren, Y.-h. Gong, Y.-z. Lu, H. Meng, and C.-x. Li. Surface tension measurements for seven imidazolium-based dialkylphosphate ionic liquids and their binary mixtures with water (methanol or ethanol) at 298.15 k and 1 atm. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(2):189–196, 2014.
- [96] J. M. Reyna-Gonzalez, G. Santos-Jurado, G. Lopez-Reyes, and M. Aguilar-Martinez. Effect of scn and no3 ions on the extraction of heavy metals from aqueous solutions with the ionic liquid trihexylammonium octanoate. *Separation and Purification Technology*, 247:116920, 2020.
- [97] H. Ritacco, D. Langevin, H. Diamant, and D. Andelman. Dynamic surface tension of aqueous solutions of ionic surfactants: Role of electrostatics. *Langmuir*, 27(3):1009–1014, 2011. PMID: 21204545.
- [98] A. Rizzi and J. F. K. Huber. Comparative calculations of activity coefficients in binary liquid mixtures at infinite dilution using the "solution of groups" model. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20(2):204–210, 1981.
- [99] I. Rodriguez-Escontrela, I. Rodriguez-Palmeiro, O. Rodriguez, A. Arce, and A. Soto. Characterization and phase behavior of the surfactant ionic liquid tributylmethylphosphonium dodecylsulfate for enhanced oil recovery. *Fluid Phase Equilibria*, 417:87–95, 2016.

- [100] S. Ross and E. S. Chen. Adsorption and thermodynamics at the liquid-liquid interface. *Industrial and Engineering Chemistry*, 57(7):40–52, 1965.
- [101] J. Saien and S. Asadabadi. Temperature effect on adsorption of imidazolium-based ionic liquids at liquid-liquid interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 431:34–41, 2013.
- [102] J. Saien, M. Kharazi, and S. Asadabadi. Adsorption behavior of long alkyl chain imidazolium ionic liquids at the n-butyl acetate+water interface. *Journal of Molecular Liquids*, 212:58–62, 2015.
- [103] N. V. Sastry, N. M. Vaghela, and V. K. Aswal. Effect of alkyl chain length and head group on surface active and aggregation behavior of ionic liquids in water. *Fluid Phase Equilibria*, 327:22–29, 2012.
- [104] J. B. Schlenoff. 100th anniversary of the langmuir isotherm: Celebrating ongoing discoveries at interfaces. *Langmuir*, 35(1):1–2, 2019.
- [105] L. Segade, J. Jimenez de Llano, M. Dominguez-Perez, O. Cabeza, M. Cabanas, and E. Jimenez. Density, surface tension, and refractive index of octane + 1-alkanol mixtures at  $t = 298.15$  k. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48(5):1251–1255, 2003.
- [106] O. E. Seoud, P. Pires, T. Abdel-Moghny, and E. Bastos. Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium chlorides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313:296–304, 2007.
- [107] K. Shimizu, M. Tariq, A. A. Freitas, A. A. H. Padua, and J. N. C. Lopes. Self-organization in ionic liquids: From bulk to interfaces and films. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27:349–362, 2016.
- [108] K. Shinoda. The correlation between the dissolution state of nonionic surfactant and the type of dispersion stabilized with the surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24:4 – 9, 1967.
- [109] K. Shinoda and H. Arai. The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier. *The Journal of Physical Chemistry*, 68:3485–3490, 1964.

- [110] K. Shinoda and S. Friberg. *Emulsions and solubilization*. John Wiley and Sons, EUA, 1986.
- [111] A. Shojaeian. Surface tension measurements of aqueous 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>] (n = 2, 4, 6) solutions and modeling surface tension of ionic liquid binary mixtures using six various models. *Thermochimica Acta*, 673:119–128, 2019.
- [112] M. Soukova, J. Klomfar, and J. Patek. Group contribution and parachor analysis of experimental data on density and surface tension for members of the homologous series of 1-cn-3-methylimidazolium chlorides. *Fluid Phase Equilibria*, 454:43–56, 2017.
- [113] R. Strey, Y. Viisanen, M. Aratono, J. Kratochvil, Q. Yin, and S. E. Friberg. On the necessity of using activities in the gibbs equation. *J. Phys. Chem. B*, 1999.
- [114] S. Sugden. A relation between surface tension, density, and chemical potential. *J. Chem. Soc.*, 125:1177–1189, 1924.
- [115] R. Tahery, H. Modarress, and J. Satherley. Density and surface tension of binary mixtures of acetonitrile + 1-alkanol at 293.15 k. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51:1039–1042, 2006.
- [116] M. Tariq, P. J. Carvalho, J. A. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. C. Lopes, and L. P. Rebelo. Viscosity of (c2-c14) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range. *Fluid Phase Equilibria*, 301(1):22–32, 2011.
- [117] S. Thomaier and W. Kunz. Aggregates in mixtures of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 130:104 – 107, 2007.
- [118] A. A. Thoppil, B. K. Chennuri, and R. L. Gardas. Thermodynamics and micellization behavior of ethanolammonium carboxylate surface active ionic liquids in aqueous media. *Journal of Molecular Liquids*, 299:112116, 2020.
- [119] J. Traube. Ueber die capillaritätsconstanten organischer stoffe in wasserigen lösungen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 265(1):27–55, 1891.



- [120] R. E. Treybal, L. D. Weber, and J. F. Daley. The system acetone- water- 1,1,2-trichloroethane. *Industrial and Engineering Chemistry*, 38:817–821, 1946.
- [121] C. Tsonopoulos, J. Newman, and J. Prausnitz. Rapid aging and dynamic surface tension of dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Science*, 26(6):817–827, 1971.
- [122] T. Turnaoglu, D. L. Minnick, A. R. C. Morais, D. L. Baek, R. V. Fox, A. M. Scurto, and M. B. Shiflett. High-pressure vapor-liquid equilibria of 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids and co<sub>2</sub>. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(11):4668–4678, 2019.
- [123] J. O. Valderrama and P. Robles. Critical properties, normal boiling temperatures, and acentric factors of fifty ionic liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46:1338–1344, 2007.
- [124] J. O. Valderrama and R. E. Rojas. Critical properties of ionic liquids. revisited. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(14):6890–6900, 2009.
- [125] J. D. van der Waals. *Over de Continuïteit van den Gasen Vloeistoestand*. PhD thesis, Leiden, A,W, Sijthoff, 1873.
- [126] D. J. G. P. van Osch, L. J. B. M. Kollau, A. van den Bruinhorst, S. Asikainen, M. A. A. Rocha, and M. C. Kroon. Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:2636–2665, 2017.
- [127] R. Vanyur, L. Biczok, and Z. Miskolczy. Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(1):256 – 261, 2007.
- [128] S. Velasco, M. J. Santos, and J. A. White. Consistency of vapor pressure equations at the critical point. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54:12993–12998, 2015.
- [129] J. Viades-Trejo, A. Amigo, and J. Gracia-Fadrique. Activity coefficients at infinite dilution for surfactants. *Fluid Phase Equilibria*, 250(1):158 – 164, 2006.

- [130] J. Viades-Trejo and J. Gracia-Fadrique. A new surface equation of state: Hydrophobic-hydrophilic contributions to the activity coefficient. *Fluid Phase Equilibria*, 264(1):12 – 17, 2008.
- [131] S. M. Walas. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth-Heinemann, 1985.
- [132] P. Walden. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Russ. Acad. Sci.*, pages 405–422, 1914.
- [133] H. Wang, G. Gurau, and R. D. Rogers. Ionic liquid processing of cellulose. *Chemical Society Reviews*, 41:1519–1537, 2012.
- [134] A. F. H. Ward and L. Tordai. Time dependence of boundary tensions of solutions i. the role of diffusion in time effects. *The Journal of Chemical Physics*, 14(7):453–461, 1946.
- [135] H. Weingartner. Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems, and controversies. *Angewandte Chemie International Edition*, 47:654–670, 2008.
- [136] C. Wertz, A. Tschersich, J. Lehmann, and A. Heintz. Liquid liquid equilibria and liquid liquid interfacial tension measurements of mixtures containing ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 131-132:2–6, 2007.
- [137] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and C. L. Hussey. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry*, 21:1263–1264, 1982.
- [138] C. L. Yaws. *Chemical properties handbook: physical, thermodynamics, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic materials*. McGraw-Hill, 1999.
- [139] X. Zhang and C. Jian. Liquid-liquid equilibrium for the ternary system methanol + acrylonitrile + water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 57:142–147, 2012.
- [140] F. Zhou, Y. Liang, and W. Liu. Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications. *Chem. Soc. Rev.*, 38:2590–2599, 2009.