

116
Res



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**AGREGACION DEL ANFIFILO 2-BUTOXIETANOL
EN SOLVENTES POLARES NO ACUOSOS**

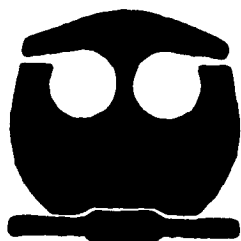
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

JUAN QUINTERO ORTIZ



MEXICO, D. F.

1995

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA
VOCAL: Prof. MARÍA EUGENIA COSTAS BASÍN.
SECRETARIO: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.
1er. SUPLENTE: Prof. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA.
2do. SUPLENTE: Prof. ALMA ROSA GARCIA CHARRETON.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

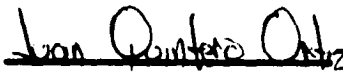
Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas.
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:



M. C. Luis Miguel Trejo Candelas.

SUSTENTANTE:



Juan Quintero Ortiz.

DEDICATORIAS

A mi Madre

Con todo mi Cariño y admiración te dedico esta tesis, en la cual no solo veo el reflejo de mi esfuerzo, sino también el tuyo, gracias por darme la vida, por mostrarme el camino, por dejarme tropezar y enseñarme a levantarme, por apoyarme siempre , por compartir mis fracasos y triunfos, y por ser tan especial.

Con amor tu hijo

A mi Padre

A tu Memoria

Donde quieras que te encuentres se que estarás orgulloso.

A mis Hermanas

**María del Rocío (kira) y Norma Angelica (moma), por su apoyo, cariño
y por impulsarme siempre a continuar adelante.**

A LuLu

**Por ser muy especial , por mostrarme lo que es el amor, por los
inolvidables y bellos momentos que hemos vivido juntos**

“ Miluji Tě Navzdy ”

A mis Tíos

**A mi Tío Amado y Godo, así mismo a mi Tía José por darme su
respaldo incondicional y ser un digno ejemplo a seguir.**

A Liliana Linett y Ililiana Dalett por llenar mi hogar de ilusión y alegría.

A Oscar y Fede, por enseñarme el significado de la Amistad.

**A Isidro, Víctor, Norman, Lupita, Jaime, Fernando , Bruno, Adrián
Claudia, Martín, Cristóbal, Quique, Sergio y todos aquellos amigos y
compañeros con los que pase grandes momentos juntos.**

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María Eugenia Costas y al Dr. Carlos Mauricio Castro por el tiempo invertido en la revisión y corrección de esta tesis, y así como por sus valiosas observaciones y comentarios.

Al Ing. Luis Lugand de Cristalab. S.A. por la manufactura de las celdas de vidrio utilizadas para medir la tensión superficial.

Al Dr. Luis Miguel Trejo Candelas por brindarme la oportunidad de realizar esta tesis, por su asesoría , por sus consejos y su valiosa amistad. “ Děkují ”

Al Laboratorio de Termofísica de la Facultad de Química U.N.A.M, por proporcionarme los medios necesarios para llevar acabo este trabajo.

A mis compañeros del laboratorio por hacer mi estancia más agradable y placentera

A la Universidad Nacional Autónoma de México mi “Alma Mater”.

Resumen

El objetivo del presente trabajo es iniciar los estudios sobre el fenómeno de agregación del 2-Butoxietanol en solventes polares no acuosos mediante el análisis de datos de tensión superficial en función de la composición. Para ello se realizan mediciones de tensión superficial con el método del anillo y de densidad (para corregir las tensiones superficiales) en todo el intervalo de composición, a 25 °C en agua, y en los siguientes solventes polares no acuosos : glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, formamida, N-metilformamida y N,N-dimetilformamida. De los datos experimentales se calculan parámetros termodinámicos de adsorción y, en su caso, de agregación, utilizando la termodinámica de superficies y el ajuste a los datos de la isoterma de adsorción de Temkin-Gibbs. Las conclusiones a las que se llegaron son:

I) que el 2-Butoxietanol se adsorbe espontáneamente ($\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$) a 25 °C en la superficie líquido-aire de todos los sistemas estudiados, estudiados, siguiendo el siguiente orden de mayor a menor adsorción agua > glicerina > formamida > etilenglicol > dietilenglicol > N-metilformamida > N,N-dimetilformamida > propilenglicol.

II) El anfifilo satura la superficie líquido-aire a 25 °C en la región diluída de los sistemas con agua, glicerina, formamida y etilenglicol. El área transversal en Å² de cada molécula de anfifilo en estas condiciones fué de 34.8 para el agua, 38.7 para la glicerina, 51.4 para la formamida y 68.5. para el etilenglicol.

III) El anfifilo forma agregados en solución a 25 °C en los solventes agua, glicerina, etilenglicol y formamida. Las concentraciones de agregación críticas CAC respectivas ocurren a fracciones mol de 0.0168, 0.0685, 0.132 y 0.157, y los valores de ΔG°_{agr} respectivos son de - 10.1, - 6.7, - 5.0 y - 4.6 kJ/mol.

IV) El anfifilo 2-Butoxietanol forma disoluciones moleculares en solución a 25 °C en dietilenglicol, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida y propilenglicol.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo I Antecedentes	
1.1 Tensión Superficial	2
1.2 Tensión Superficial	3
1.3 Formación de Micelas en Agua	4
1.4 Agregados del 2-Butoxietanol en Agua	7
1.5 Solventes Polares no Acuosos	12
1.5.1 Estructura en Amidas	13
1.5.2 Estructura en Polialcoholes	15
1.6 Estudios Previos de Agregación en Solventes Polares no Acuosos	17
Capítulo II. Desarrollo Experimental	
2.1 Objetivo	23
2.2 Hipótesis	23
2.3 Diseño del experimento	23
2.4 Propiedades de las Sustancias Utilizadas	23
2.5 Tensión Superficial	26
2.5.1 Procedimiento seguido para medir la Tensión Superficial	27
2.6 Densidades	32

Capítulo III Análisis de Resultados

3.1 Sistema 2-Butoxietanol en agua	33
3.1.1 Tratamiento Termodinámico	34
3.1.2 Tratamiento de Isotermas de Adsorción	37
3.2 Sistemas 2-Butoxietanol en Solventes Polares no Acuosos	40
3.2.1 Sistemas 2-Butoxietanol en Amidas	41
3.2.2 Sistemas 2-Butoxietanol en Polialcoholes	45
3.3 Caracterización de la Agregación del anfífilo 2-Butoxietanol en Agua, Glicerina, Formamida y Etilenglicol a 25°C	49

Capítulo IV Conclusiones y Recomendaciones

4.1 Conclusiones	52
4.2 Recomendaciones para trabajos futuros	53

Bibliografía	54
---------------------	-----------

Apéndices	59
------------------	-----------

INTRODUCCIÓN

La agregación de moléculas de anfifilos y tensoactivos en solventes polares no acuosos es un tema de la Fisicoquímica del cual se conoce muy poco. El gran interés en sistemas de esta clase puede ser en parte atribuido a las diversas posibilidades para su aplicación en varios campos, tales como en operaciones de limpieza, formulaciones farmacéuticas, flotación de minerales, recuperación de petróleo, etc. En la actualidad son cada día más los trabajos que estudian este fenómeno.

La agregación del anfifilo 2-Butoxietanol en agua ha sido caracterizada y estudiada por numerosas técnicas [1,2,3,4]. El objetivo de este trabajo es iniciar los estudios sobre la agregación de este anfifilo en solventes polares no acuosos. Como la conducta en la interfase líquido-vapor del sistema 2-Butoxietanol - agua es similar a la que presentan los tensoactivos en agua, el método de estudio seleccionado es la tensión superficial (σ) en función de la composición a 25 °C. Se espera que el análisis de los resultados establezca la existencia de agregados del anfifilo en solución. Los solventes fueron seleccionados en base a tener una tensión superficial mucho mayor que la del anfifilo. Los solventes escogidos son : formamida, metilformamida, dimetilformamida, 1,2,3-propanotriol (glicerol), etilenglicol, dietilenglicol y 1,2 propanodiol. Se trabajó en todo el intervalo de composición, utilizando un tensiómetro de anillo Du Noüy.

Para su presentación, este trabajo se ha dividido de la siguiente forma : en el capítulo I se describen algunos conceptos generales referentes al fenómeno de agregación y la relación entre la conducta de la tensión superficial en función de la composición y la existencia de agregados en solución. En el capítulo II se proporciona una descripción de las técnicas experimentales y equipos empleados en este trabajo. En el capítulo III se presentan y discuten los resultados obtenidos y en el capítulo IV se muestran las conclusiones de los mismos. El capítulo V contiene la bibliografía consultada y en el apéndice se reportan todos los resultados experimentales de tensión superficial y densidades obtenidos para cada uno de los sistemas en estudio.

CAPITULO I.

ANTECEDENTES

1.1 Tensión Superficial.

La dispersión del agua en pequeñas gotas, el lento descenso de las gotas de lluvia sobre el vidrio de la ventana, la absorción del aceite por la mecha de la lámpara, la curvatura que se forma en la superficie del líquido al reunirse con la pared de vidrio de frascos y botellas y el ascenso de líquido a través de tubos delgados del tamaño de un cabello (capilares) son fenómenos debidos a la tensión superficial. Estos fueron del interés de Leonardo da Vinci (1452-1519) y de Francis Hawksbee (1709). En tiempos más recientes el estudio de la tensión superficial ha sido vital en el desarrollo de emulsiones, suspensiones, formulaciones farmacéuticas, películas fotográficas ,etc.

El fenómeno de tensión superficial puede ser explicado con base en las fuerzas de corto alcance (Van der Waals) entre las moléculas de un líquido. Estas fuerzas actúan sobre las moléculas dependiendo de su localización. Así, las moléculas que se encuentran en el seno del líquido están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, mientras que, las que están en la superficie, son atraídas hacia el seno o bulto de la solución por una fuerza neta que va hacia el centro de la solución. La acción de esta fuerza hace que muchas de las moléculas abandonen la superficie, por lo cual esta tiende a contraerse espontáneamente. Por esta razón las gotas de los líquidos tienden a tener forma esférica . De lo anterior se deduce que la tensión superficial es una propiedad que depende de la estructura molecular, por lo que cada líquido está caracterizado por su propia tensión superficial. La tensión superficial de la gran mayoría de los líquidos disminuye con el incremento de la temperatura. (excepto en cristales líquidos), la disminución de la tensión superficial se debe a que al aumentar la temperatura de la solución la energía cinética de las moléculas se incrementa por lo que cada una de ellas aumenta sus vibraciones favoreciendo la disminución de las fuerzas de cohesión entre las moléculas.

1.2 Tensión Superficial de Soluciones Acuosas.

La presencia de un soluto afecta la tensión superficial. Para el caso de soluciones acuosas, se presenta tres tipos diferentes de variación de la tensión superficial en función de la composición del soluto (figura 1):

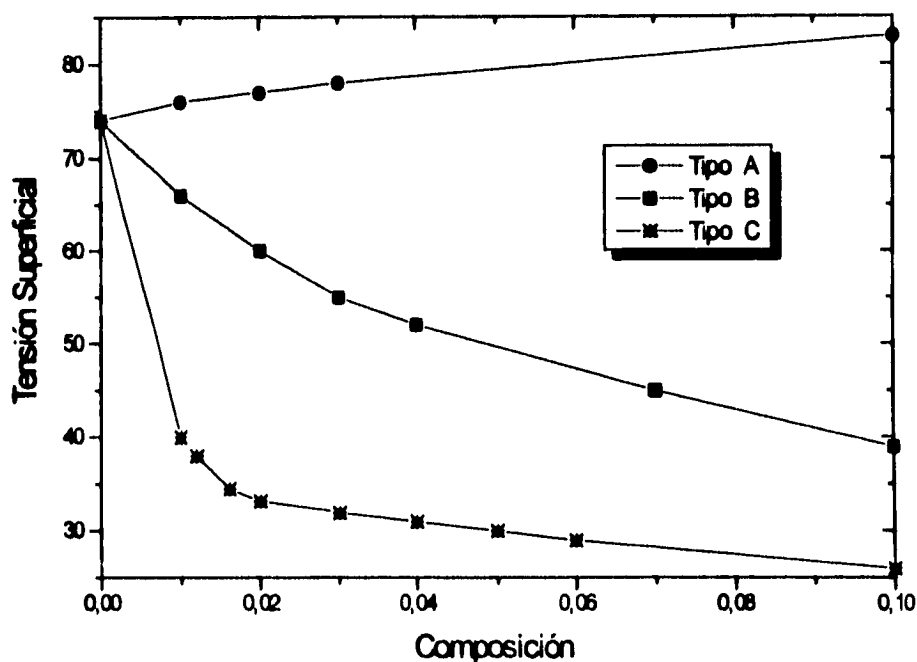


Figura 1. Tipos de curvas de tensión superficial vs composición de sistemas acuosos [5].

En el comportamiento del Tipo A se observa un incremento en la tensión superficial al aumentar la composición, éste es característico de soluciones de electrolitos fuertes y azúcares. La curva tipo B es donde existe un decrecimiento poco drástico de la tensión superficial, el cual se presenta en soluciones acuosas de ácidos grasos y alcoholes lineales de bajo peso molecular. La curva tipo C, donde la tensión superficial decrece rápidamente para después permanecer prácticamente constante, ocurre en soluciones de jabones y tensoactivos [5].

A los tensoactivos se les conoce también como anfífilos ya que presentan un comportamiento antagónico frente al agua, el cual es causado por su estructura, formada de dos partes, la llamada cabeza polar de carácter hidrofílico (que consta de una entidad polar) y la llamada cola no polar (formada por una cadena alquílica) que tiene carácter hidrofóbico. Los tensoactivos pueden existir en una gran variedad de combinaciones derivadas del arreglo que tienen sus grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, así como de su tamaño, número y tipo. Los tensoactivos se clasifican según su conducta en agua en : iónicos (aniónicos, catiónicos y anfotéricos) y no iónicos.

1.3 Formación de Micelas en Agua.

En condiciones apropiadas de composición y temperatura, las soluciones acuosas de tensoactivos presentan espontáneamente ($\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$) agregados formados por cientos de monómeros que se conocen como micelas .La palabra micela proviene del termino latino *micella* que significa "objeto pequeño" [6].

Una de las formas más comunes de determinar la concentración de un tensoactivo en solución arriba del cual ocurre la formación de micelas (concentración micelar crítica o cmc) es midiendo la tensión superficial del sistema en función de la composición (figura 2). Al trazar la tensión superficial en función del logaritmo de la concentración se observa que, conforme se adsorben las moléculas de tensoactivo en la superficie líquido - aire, va disminuyendo la tensión superficial hasta que llega a un punto en el que la superficie está totalmente saturada. En este momento se inicia la formación de micelas. A partir de esta concentración (cmc) la tensión superficial se mantiene prácticamente constante.

El ordenamiento de los constituyentes de la micela produce una región interfacial de alta polaridad o en el caso de tensoactivos cargados una alta superficie potencial. Aunque esto es discutido en términos de distintas regiones, la micela es vista como una gran estructura dinámica en la cual ocurre un intercambio rápido de material de tensoactivo entre la solución acuosa (bulto) y la pseudofase hidrocarbonada.

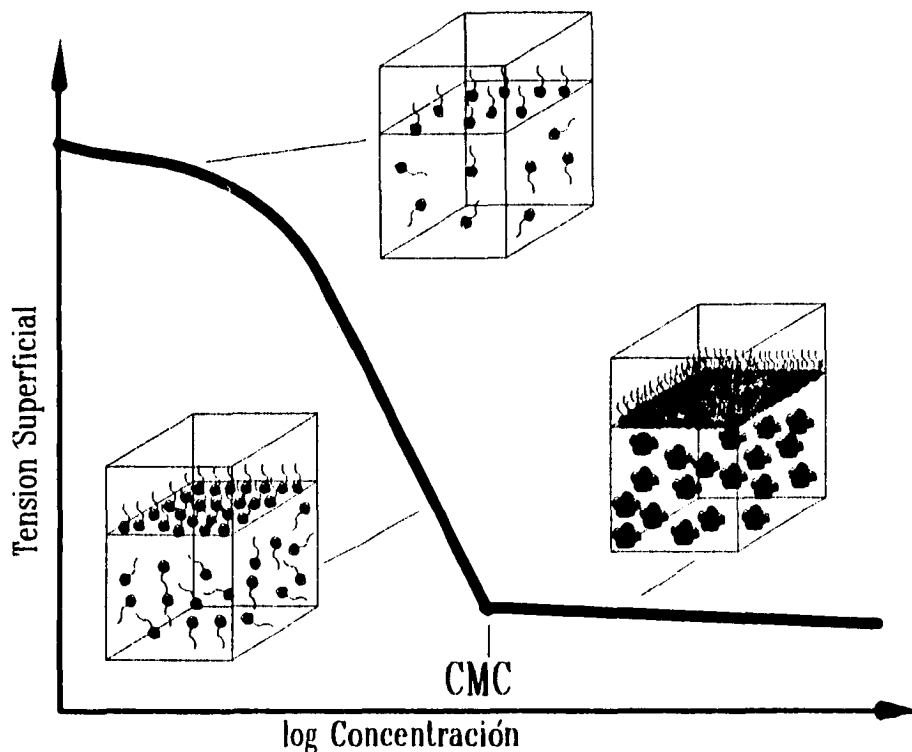


Figura 2. Curva esquemática de tensión superficial vs el logaritmo de la composición indicando la estructura en el bulto y superficie para un tensioactivo en agua.

Debido a la gran estructura que presenta el agua en estado líquido, al agregar las primeras moléculas de un tensioactivo, el agua se ordena alrededor de la cadena hidrocarbonada del anfifilo y reduce su movilidad (figura 3). Este fenómeno se conoce como efecto hidrofóbico y parece mostrar que las moléculas del agua "repelen" a la cadena alquílica; sin embargo, la realidad es que las interacciones entre las moléculas del agua son más atractivas que las interacciones entre la cadena hidrocarbonada y el agua [7].

- ^ **H₂O Normal**
- ^ **H₂O Ordenada**

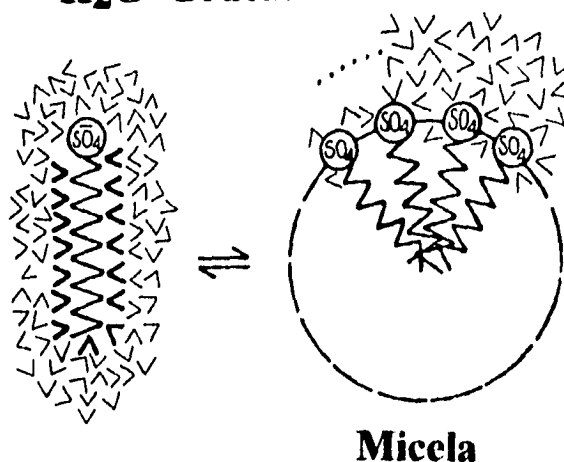


Figura 3. Representación de la estructura de las moléculas de tensoactivo y del agua en el equilibrio de micelización [7].

Al incrementar la concentración de tensoactivo el agua ya no puede mantener su estructura solvatando tantas moléculas de anfifilo y a partir de este momento permite que las moléculas de tensoactivo se asocien formando agregados (las micelas) que presentan, en general, una superficie polar a ella [7].

Históricamente, el estudio de agregación en agua se inició con compuestos orgánicos que tenían una cadena hidrocarbonada corta, como los primeros elementos de la familia de los ácidos carboxílicos. Se reportó que el ácido butírico se comportaba de manera muy similar a los jabones que formaban micelas y se hizo énfasis en que la tendencia a asociarse es consecuencia de la naturaleza anfifílica de los ácidos grasos [8]. Recientemente, en los últimos veinte años, el sistema 2 Butoxietanol - agua ha denotado gran atención ya que su comportamiento de bulto y superficie en agua es similar al de tensoactivos con grandes cadenas hidrocarbonadas e hidrofílicas, como los alcoholes etoxilados (C_m E_n) [1,2,4].

1.4 Agregados del 2-Butoxietanol en Agua.

La agregación de este anfifilo en agua se ha estudiado vía diversas propiedades termodinámicas. Todas estas propiedades presentan drásticos cambios alrededor de la concentración $X \approx 0.02$ en fracción mol del anfifilo a 25 °C (figura 4) [3].

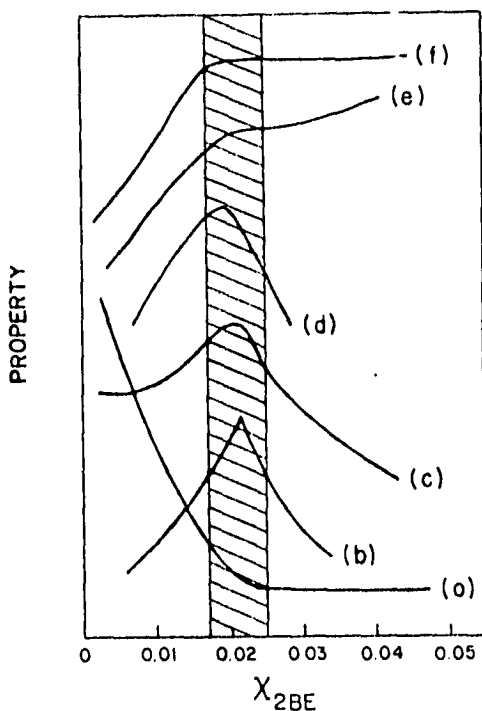


Figura 4. Esquema del comportamiento de (a) tensión superficial, (b) estabilidad de espuma, (c) capacidad calorífica, (d) velocidad de ultrasonido, (e) expansividad, (f) entalpia molar parcial del 2-Butoxietanol en agua a 25 °C alrededor de $X \approx 0.02$ [3].

Algunos de estos estudios [1,2,3,4] concluyen que el 2 Butoxietanol en agua, a partir de $X \approx 0.02$, forma especies agregadas de siete moléculas, que su forma es esférica con un radio cercano a los 9 Å, y que cada molécula se encuentra hidratada por cinco moléculas de agua (figura 5) [2].

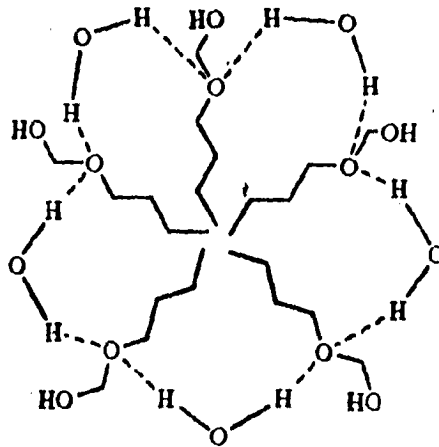


Figura 5. Representación esquemática de los agregados del 2-Butoxi-etanol en agua a 25 °C y para $X > 0.02$.

Una de las propiedades más utilizadas para determinar la presencia de agregados en agua ha sido la tensión superficial al trazarla en función del logaritmo de la concentración [9]. Esto se observa claramente al comparar la tensión superficial en función de la fracción mol del soluto (y de su logaritmo) a 25 °C para el 2-Butoxi-etanol (que forma agregados) [1] y el metanol (que no forma agregados) [10] (figura 6). En la escala normal se observa que el anfifilo 2-Butoxi-etanol reduce drásticamente la σ del agua pura en fracciones molares muy bajas y alcanza rápidamente un valor constante. En cambio, el metanol disminuye suavemente la σ del agua pura en todo el intervalo de composición sin alcanzar nunca un valor constante. En la escala logarítmica se observa que el 2-Butoxi-etanol presenta las tres regiones típicas de un tensoactivo en agua [9] : i) pendiente constante en alta dilución, ii) cambio de curvatura hasta alcanzar una caída constante en la zona de saturación, y iii) pendiente constante a partir de la formación de agregados, como ocurre en la figura 2. El metanol, en la escala logarítmica, no presenta cambios de pendiente radicales.

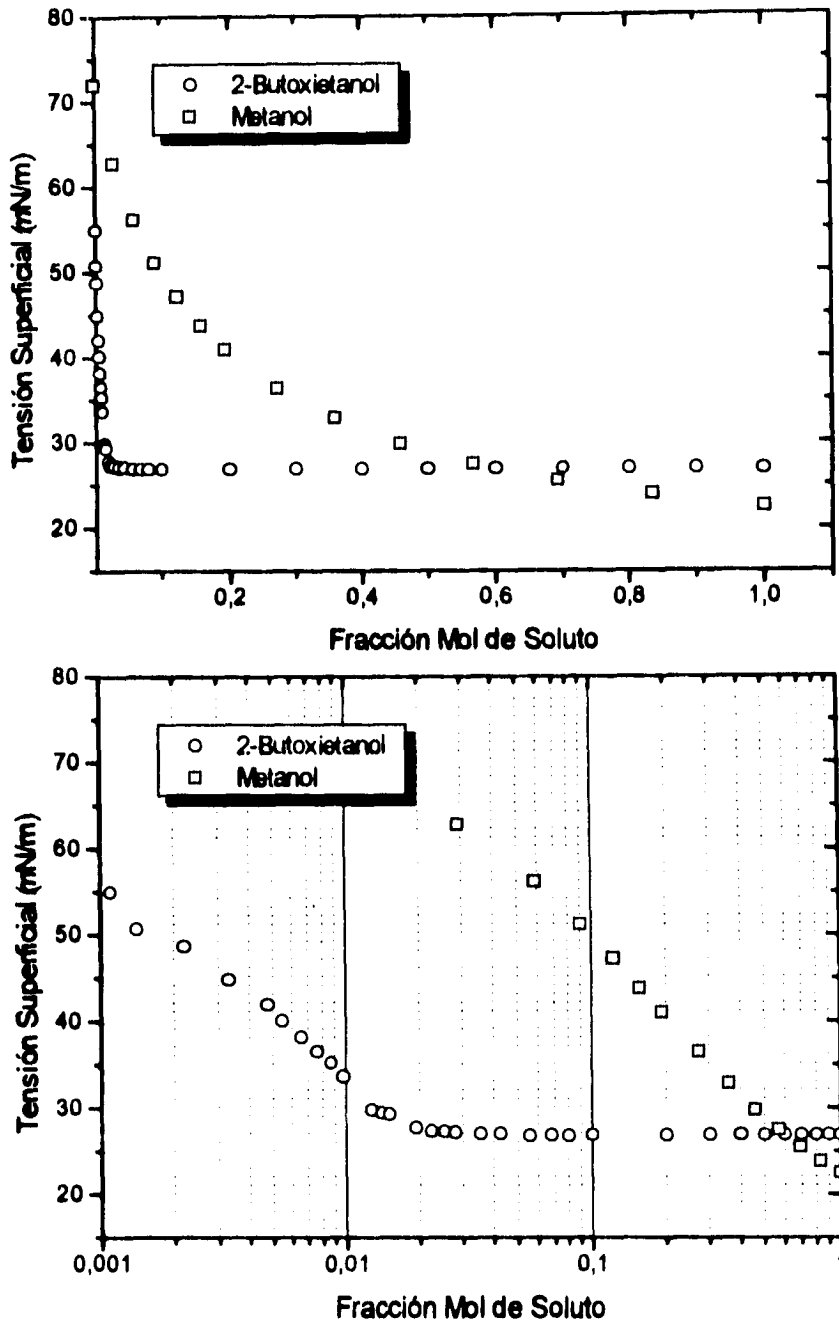


Figura 6. Tensión superficial del 2-Butoxietanol [1] y metanol [10] en agua vs fracción mol.

Para caracterizar los procesos de adsorción y agregación de los anfífilos en solución con datos de tensión superficial vs composición existen dos formas de llevarlos a cabo:

i) se realiza la gráfica de presión superficial $\pi = \sigma^a - \sigma$ (donde σ^a y σ son las tensiones superficiales del solvente puro y de la solución, respectivamente) en función de la composición y su logaritmo (figura 7), se obtienen las pendientes $\partial\sigma/\partial X$ en la región diluida y $\partial\sigma/\partial \ln X$ alrededor de la composición de formación de agregados, y con ellas se calculan los cambios de energía libre estándar respectivos, la concentración superficial (Γ_i) de saturación, el área transversal de las moléculas adsorbidas en la interfase líquido-vapor y el número promedio de especies monoméricas en el agregado [9, 11];

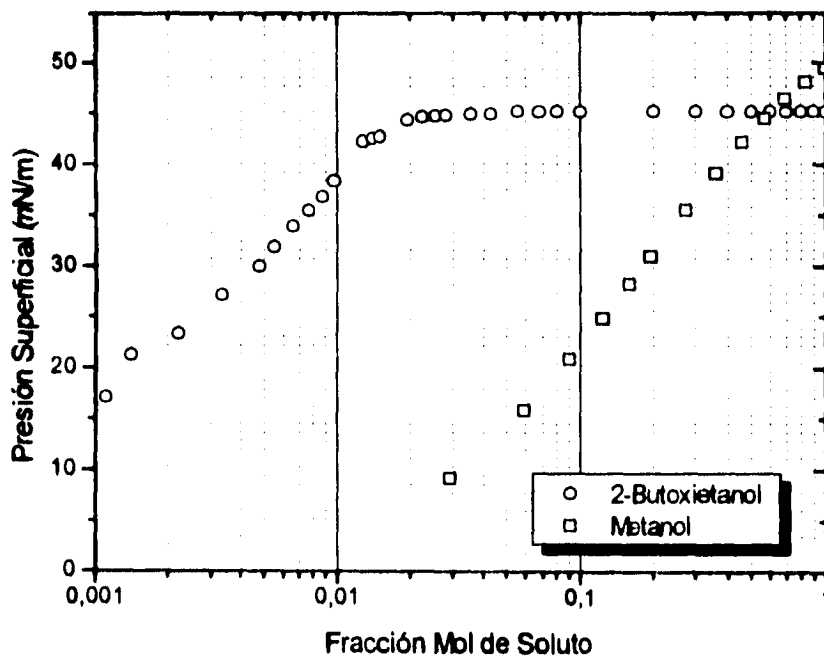


Figura 7. Presión superficial del 2-Butoxietanol [1] y metanol [10] en agua vs el logaritmo de la fracción mol.

ii) se aplican las isothermas de adsorción (Γ_j , X) o las ecuaciones de estado superficiales (π , Γ_j), como las de Langmuir, Volmer, Temkin, etc. para calcular también los parámetros termodinámicos mencionados anteriormente [12]. Además, la combinación de algunas de éstas con la ecuación de adsorción de Gibbs (π , X) permiten diferenciar los sistemas que forman agregados en solución y localizar la concentración donde inicia la formación de agregados. Por ejemplo, la isoterma de Temkin-Gibbs establece que al trazar $\ln X$ vs $\pi^{1/2}$ se observa una línea recta inicial y luego un cambio drástico de pendiente a partir de la composición de formación de agregados para anfifilos como el 2-Butoxietanol en agua (figura 8) mientras que en los sistemas que no presentan asociación sólo se registra un comportamiento lineal en todo el intervalo de composición (como para el metanol en agua, figura 8).

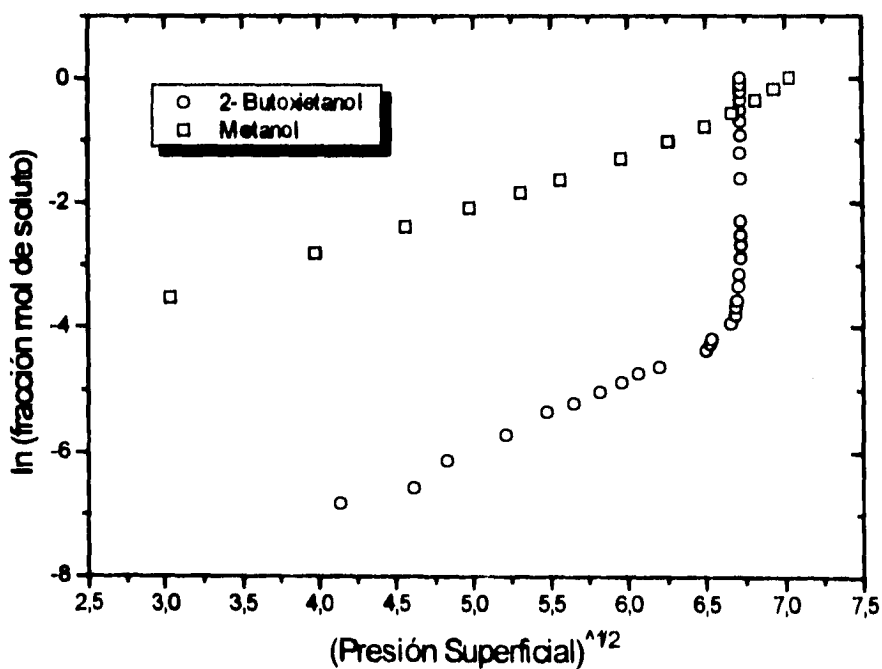
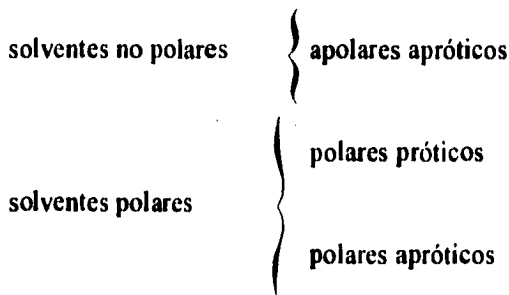


Figura 8. $\ln X$ (fracción mol) vs. $\pi^{1/2}$ del 2-Butoxietanol y metanol en agua.

1.5 Solventes Polares No Acuosos.

El agua es una sustancia muy común y fácil de obtener, además de que tiene propiedades diferentes a muchos solventes, por lo que se ha utilizado ampliamente como solvente desde hace mucho tiempo. Sin embargo, el proceso de disolución de cualquier soluto en el agua es muy complicado y, en general, no es posible hacer una predicción cuantitativa sobre su solubilidad. Esto se debe a que en el agua existen fuerzas intermoleculares relativamente fuertes, específicas y direccionales, los enlaces puente de hidrógeno, que le dan al agua líquida una gran estructura [13]. En contraste con la gran cantidad de experimentos de agregación de anfifilos realizados en medio acuoso, existen muy pocos estudios en solventes polares no acuosos [9], no obstante la importancia práctica que tiene el conocer el estado de agregación en la fase líquida de cualquier solvente : porque son los modelos más simples para luego estudiar casos mas complicados y porque el estado de agregación de los solutos afecta su reactividad química [14].

Existen diferentes clasificaciones de los solventes de acuerdo a, p. ej. : i) su constitución química, ii) sus constantes físicas, iii) sus propiedades ácido-base, iv) utilizando métodos estadísticos multivariantes, y v) sus interacciones específicas soluto-solvente [14]. Esta última clasificación es importante para nuestro estudio. En ella los solventes se clasifican en :



a) solventes no polares (apolares apróticos) que poseen baja constante dieléctrica, bajo momento dipolar y son incapaces de formar puentes de hidrógeno (p. ej. hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos halogenados, etc.),

b) solventes polares, que poseen alta constante dieléctrica y un gran momento dipolar. A su vez, éstos se dividen en dos subgrupos dependiendo de si forman o no puentes de hidrógeno : solventes polares próticos y polares apróticos. Ejemplos de solventes polares próticos son el agua, los alcoholes, amidas sin sustituyentes, ácidos carboxílicos, etc. y ejemplos de solventes polares apróticos son las amidas N,N-disustituídas, las cetonas, nitrilos, etc. [15]. En especial, se sabe que los solventes polares próticos poseen una gran estructura a corto alcance en solución que controla los procesos de solvatación [16] y agregación en solución, en forma similar a como ocurre en el agua (efecto solvofóbico) [17].

1.5.1 Estructura en Amidas.

Las amidas son compuestos en los que el grupo hidroxilo de un ácido carboxílico se reemplaza con un grupo amino. El nitrógeno del grupo amino puede no llevar algún grupo alquilo o bien portar uno o dos de éstos grupos. La tabla 1 contiene las amidas más importantes junto con su fórmula química, sus puntos de fusión (p. f. en °C) y ebullición (p. eb. en °C), su constante dieléctrica (ϵ), su momento dipolar (μ en Debyes) y su tensión superficial (σ en mN/m) a 25 °C.

Tabla 1. Principales amidas y algunas propiedades físicas [18].

Amida	Fórmula	p. f.	p. eb.	ϵ	μ	σ
Formamida	HCONH ₂	2.5	210	111.0	3.37	58.15
N-Metilformamida	HCONH(CH ₃)	- 3.8	180	182.4	3.86	39.46
N,N-Dimetilformamida	HCON(CH ₃) ₂	- 60.4	153	36.7	3.24	36.42
Acetamida	CH ₃ CONH ₂	80.0	221.2	59.0	3.44	38.96 ⁸⁵
N-Metilacetamida	CH ₃ CONH(CH ₃)	30.6	206	191.3	4.27	33.67 ³⁰
N,N-Dimetilacetamida	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	- 20	166.1	37.8	3.71	32.43 ³⁰

En la tabla se observa que las amidas sin sustituyentes en el Nitrógeno del grupo amino tienen puntos de ebullición, puntos de fusión y tensiones superficiales bastante elevadas, debido a su capacidad de formar puentes de hidrógeno muy firmes (figura 9).

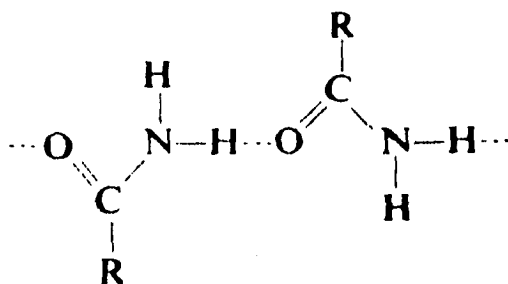


Figura 9. Puentes de hidrógeno entre aminas sin sustituyentes en el grupo amino.

Las aminas mono N-sustituídas (amidas secundarias) aún pueden realizar estos enlaces puentes de hidrógeno pero en menor cantidad y así sus puntos de fusión y ebullición y tensiones superficiales son menores a las de las amidas sin N-sustitución (amidas primarias). Como las aminas di N-sustituídas (amidas terciarias) no pueden formar puentes de hidrógeno sus propiedades correspondientes son las menores [19].

La estructura química de cada molécula de amida determina la estructura tridimensional de su estado líquido. A partir de estudios de difracción y de simulaciones por computadora se ha establecido el número promedio de enlaces puente de hidrógeno en que participa cada molécula : i) cuatro para formamida, lo que implica que en su estructura líquida se presentan principalmente cadenas lineales (figura 9) enroscadas y muy ramificadas (red tridimensional); ii) dos para N-metilformamida, y así en su estructura líquida se presentan principalmente cadenas lineales enroscadas; y iii) las moléculas de N,N-dimetilformamida no forman puente de hidrógeno alguno y así su fase líquida es, en la práctica, completamente desordenada [16,20].

Las aminas primarias y secundarias presentan en el estado líquido puro, además de la estructura ya mencionada, una pequeña cantidad de dímeros cíclicos unidos por puentes de hidrógeno (figura 10), mientras que las amidas terciarias pueden formar dímeros unidos por interacciones dipolo - dipolo (figura 10).

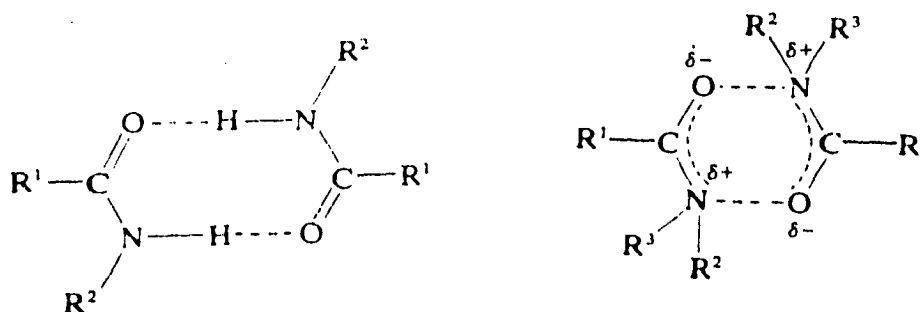


Figura 10. Dímeros de aminas primarias y secundarias (a), y terciarias (b) [19].

Las constantes dieléctricas de las amidas secundarias son las más altas debido a que forman cadenas lineales enroscadas y a que el momento dipolar de cada monómero en ellas se orientan en forma más o menos paralela a la dirección de la cadena. En el caso de las aminas primarias, la ramificación de la cadena lineal provoca una cancelación mutua de las contribuciones de cada molécula al momento neto de líquido en conjunto [21].

1.5.2 Estructura en Polialcoholes.

Los polialcoholes son compuestos que poseen más de un grupo hidroxilo. La tabla 2 contiene los polialcoholes más importantes junto con su fórmula química, sus puntos de fusión (p.f. en $^{\circ}\text{C}$) y ebullición (p. eb. en $^{\circ}\text{C}$), su constante dieléctrica (ϵ), su momento dipolar (μ en Debyes) y su tensión superficial (σ en mN/m) a 25°C .

Tabla 2. Principales polialcoholes y algunas propiedades físicas [18].

Polialcohol	Fórmula	p.f.	p. eb.	ϵ	μ	σ
1,2,3-Propanotriol	$\text{HOCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	18.2	290	42.5	2.56	63.32 ⁰
1,2-Etanodiol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	- 12.6	198	37.7	2.31	48.92 ⁰
1,2-Propanodiol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	- 60	188	32.0	2.25	36.51
1,3-Propanodiol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	- 26.7	214	35.0	2.55	45.17
1,4-Butanodiol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	- 19.6	228	30.2	2.58	44.62 ⁰
1,5-Pentanodiol	$\text{HO}(\text{C}11)_5\text{OH}$	- 15.6	242		2.51	43.42 ⁰

En la tabla se observa que el polialcohol con tres grupos -OH (glicerol) es el que tiene las constantes físicas (punto de fusión, punto de ebullición y tensión superficial) más altas de todos, porque puede establecer más puentes de hidrógeno intramoleculares que los dioles. Éstos tienen dos grupos hidroxilo capaces de formar puentes de hidrógeno, por lo que sus constantes físicas son elevadas [22].

El número y distribución de grupos hidroxilo en cada molécula de polialcohol determina la estructura tridimensional de su estado líquido. Estudios termodinámicos [23] y de difracción [24] en la glicerina indican que está formada principalmente por cadenas en zig-zag y ramificadas formando una red tridimensional aunque sin la presencia del arreglo tetraédrico característico del agua. Estudios dieléctricos señalan que los dioles poseen una estructura intermedia entre el glicerol y los n-alcoholes [25, 26]. Así, como el etanol presenta numerosas cadenas enrolladas de varias longitudes (figura 11) [27], la substitución de uno de los hidrógenos del grupo metilo por un grupo hidroxilo para formar el 1,2-etanodiol posibilita la formación de puentes de hidrógeno en planos diferentes al mostrado, complicando con ramificaciones la estructura mostrada. Arreglos similares se presentan en dioles de mayor tamaño,

mientras que en los dioles ramificados (1,2-propanodiol) y con otros grupos funcionales (dietilenglicol) el efecto estérico simplifica su estructura [26].

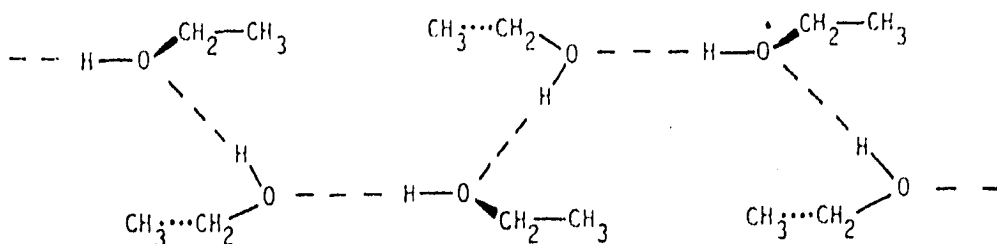


Figura 11. Estructura del etanol con las cadenas en zig-zag unidas por puentes de hidrógeno [27]

Con respecto a la alta constante dieléctrica y momento dipolar que presentan los polialcoholes, ésta se debe a que en el estado puro presentan un equilibrio entre varios tipos de multímeros pero en especial domina la cadena enrollada, que tiene un alto momento dipolar [25].

1.6 Estudios Previos de Agregación en Solventes Polares No Acuosos.


Existen pocos estudios sobre el proceso de agregación o micelización de anfífilos no iónicos en solventes polares no acuosos [17, 28, 29, 30, 31].

En 1967 Mac Donald [28] obtuvo la aparente CMC de los anfífilos éter monododecílico del tetraetilenglicol ($C_{12}E_4$), éter monododecílico del hexaetilenglicol ($C_{12}E_6$) y éter monododecílico del octaetilenglicol ($C_{12}E_8$) en formamida a 21 °C via mediciones de tensión superficial en función de la composición (tabla 3). Posteriormente, en 1970 [29] obtuvo ΔG_m , ΔH_m y ΔS_m a 25 °C para estos mismos sistemas (tabla 3) y determinó que los anfífilos estudiados no se presentaban agregados en N-metilformamida y N,N-dimetilformamida puros, pero sí lo hacían en mezclas con agua al 76 % y al 75% en peso para el $C_{12}E_6$

Tabla 3. Cmc (fracción mol) a 21 °C, y ΔG_m , ΔH_m (en kJ/mol) y ΔS_m (J/mol K) de $C_{12}E_4$, $C_{12}E_6$ y $C_{12}E_8$ a 25 °C en formamida [28, 29].

Anfífilo	cmc	ΔG_m	ΔH_m	ΔS_m
$C_{12}E_4$	1.258×10^{-4}	- 17.0	- 2.3	49
$C_{12}E_6$	1.224×10^{-4}	- 16.6	- 3.6	43
$C_{12}E_8$	1.171×10^{-4}	- 16.2	- 3.1	44

Como ΔG_m es negativo para todos estos anfífilos en formamida se dice que su proceso de micelización es espontáneo. Al comparar las magnitudes de ΔH_m y $T\Delta S_m$ se obtiene que el término entrópico de micelización es mayor, igual que ocurren con el $C_{12}E_6$ en agua ($\Delta G_m = - 33.0$ kJ/mol, $\Delta H_m = 16.3$ kJ/mol y $\Delta S_m = 155$ J/mol K) [29].

En 1971 se midieron las tensiones superficiales en función de la composición a 27.5 °C del anfífilo *p,t*-nonilfenol nona etoxilado ($t-C_9H_{19}$ --[OCH₂ CH₂]₉-OH) NFE(9) en diferentes solventes. A los sistemas que presentaron un cambio de pendiente brusco en la gráfica σ vs el logaritmo de la concentración del anfífilo (figura 2) se les asignó una cmc y ΔG_m se calculó de la ecuación $\Delta G_m = RT \ln cmc$. La tabla 4 muestra éstos resultados en forma descendente para algunos solventes [17].

La característica común de todos estos solventes en donde se formaron micelas es que presentan una red tridimensional unida por enlaces puente de hidrógeno. No se observó micelización en solventes que sólo presentan arreglos bidimensionales en su estructura líquida (N-Metilformamida, Metanol, Etanol) o que se encuentran desordenados (N,N-Dimetilformamida, Diodometano y Tolueno).

Tabla 4. Cmc (fracción mol) ΔG_m (kJ/mol) del NFE(9) en diversos solventes [17].

Solvente	cmc	ΔG_m
Agua	5.6×10^{-5}	- 24.43
1,2,3-Propanotriol	8.7×10^{-5}	- 22.71
1,2-Etanodiol	1.25×10^{-2}	- 10.41
Formamida	1.57×10^{-2}	- 10.37
1,3-Propanodiol	1.6×10^{-1}	- 6.90
1,4-Butanodiol	3.39×10^{-1}	- 4.56
1,2-Propanodiol	5.0×10^{-1}	- 1.71

En 1975 se estudió la adsorción y la agregación micelar de los anfífilos éter monododecílico del hexaetilenglicol ($C_{12}E_6$) y éter monotetradecílico del hexaetilenglicol ($C_{14}E_6$) en formamida a 25, 30 y 40 °C vía mediciones de tensión superficial. Entre la concentración 10^{-2} M y la cmc se calcularon las áreas transversales de estos tensoactivos. Se obtuvo un valor de 63 \AA^2 para cada molécula de $C_{12}E_6$ y un valor de 72 \AA^2 para cada molécula de $C_{14}E_6$ a 25 °C. De estos valores se obtiene que el área transversal correspondiente a los seis grupos etoxilados adsorbidos en la superficie formamida-aire fué de 73 \AA^2 , de mayor magnitud que el valor en agua (41.6 \AA^2) [30].

La tabla 5 contiene las cmc y los parámetros termodinámicos de micelización para estos anfífilos a 25 °C. En forma similar a lo encontrado en la tabla 3, los resultados de esta tabla indican que el proceso de micelización de estos anfífilos en formamida es espontáneo (ΔG_m negativo). Pero, a diferencia de la tabla 3, se obtiene que el término ΔH_m es mayor que el término $T\Delta S_m$, lo que indica que en este caso la

entalpía controla la micelización, a diferencia de lo que ocurre en el agua, donde este mismo proceso es dominado por la entropía. Además, los valores obtenidos de ΔS_m son mucho más pequeños que los obtenidos en agua ($\Delta S_m = 130 \text{ J/mol K}$ para $C_{12}E_6$), indicando que el grado de estructuración de la formamida alrededor de la porción hidrocarbonada del anfifilo es menor que en agua.

Tabla 5. Cmc (fracción mol), ΔG_m , ΔH_m (en kJ/mol) y ΔS_m (J/mol K) de $C_{12}E_6$ y $C_{14}E_6$ en formamida a 25°C [30].

Anfifilo	cmc	ΔG_m	ΔH_m	ΔS_m
$C_{12}E_6$	7.06×10^{-4}	- 16.0	- 29.0	- 43.0
$C_{14}E_6$	2.37×10^{-4}	- 18.7	- 15.4	12.0

El número de agregación micelar obtenido vía sedimentación fué de 30 ± 3 para $C_{12}E_6$ y de 64 ± 5 para $C_{14}E_6$ a 25°C en formamida vs 250 para $C_{12}E_6$ en agua.

En 1990 se estudió la agregación de diferentes anfifilos del tipo éter monoalquílico de varios polietilenglicoles (C_mE_n): $C_{12}E_3$, $C_{12}E_4$, $C_{12}E_5$ y $C_{16}E_8$ en formamida a diferentes temperaturas según el anfifilo (15.5 , 25 , 40 y 80°C) vía mediciones de tensión superficial y de coeficientes de autodifusión del anfifilo y el solvente. Se obtuvieron cambios drásticos de tensión superficial y un valor constante de ésta por arriba de una composición característica. Como no se apreció separación de fases alguna se concluyó que estos sistemas forman micelas [31]. El coeficiente de autodifusión de todos los anfifilos estudiados disminuyó rápidamente a partir de una concentración particular y en experimentos realizados a diferentes temperaturas, lo que corrobora la formación de agregados de anfifilos en formamida (figura 12).

La tabla 6 contiene las cmc y los parámetros de micelización para los anfífilos estudiados a 25 °C derivadas a partir de mediciones de tensión superficial (i.e. cmc^σ , ΔG_m^σ , etc.) y de coeficientes de autodifusión (cmc^{ad} , ΔG_m^{ad} , etc.) Se observa que ambas técnicas producen resultados similares.

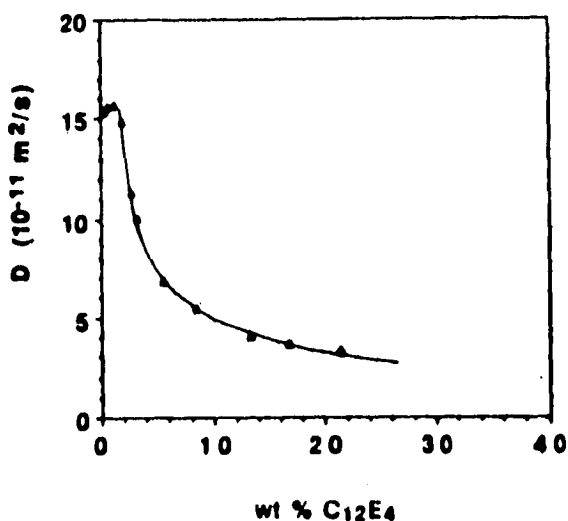


Figura 12. Coeficientes de auto difusión del anfífilo C₁₂E₄ en formamida a 25 °C [31]

Tabla 6. Cmc (fracción mol), ΔG_m , ΔH_m (en kJ/mol) y ΔS_m (J/mol K) de C₁₂E₄, C₁₂E₅ y C₁₆E₈ en formamida a 25 °C obtenidas vía tensión superficial (A^σ) o coeficientes de autodifusión (A^{ad})[31].

C _m E _n	X _{cmc^σ}	X _{cmc^{ad}}	ΔG ^σ	ΔG ^{ad}	ΔH ^{ad}	ΔS ^{ad}
C ₁₂ E ₄	7.22×10 ⁻⁴	8.49×10 ⁻⁴	-17.93	-17.53	-52.0	-114
C ₁₂ E ₅	10.05×10 ⁻⁴	8.49×10 ⁻⁴	-17.11	-17.53		
C ₁₆ E ₈	2.00×10 ⁻⁴		-21.11		-4.0	57

De lo anterior, se concluye que el proceso de micelización de estos anfifilos en formamida es espontáneo, y que este proceso es dominado por la entalpía para el anfifilo $C_{12}E_4$, y por la entropía en el caso del anfifilo $C_{16}E_8$. Los valores de ΔS_{ad} son negativos o pequeños que en el caso del agua, lo que indica que el grado de estructuración de la formamida alrededor de la porción lipofílica del anfifilo es menor que en agua. En conclusión, el comportamiento de sistemas de C_mE_n en formamida son cualitativamente similares y cuantitativamente menores a los correspondientes en sistemas acuosos [31].

CAPITULO II.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Objetivo.

Iniciar los estudios sobre el fenómeno de agregación del 2-Butoxietanol en solventes polares no acuosos mediante el análisis de datos de tensión superficial en función de la composición.

2.2 Hipótesis.

Se espera que el análisis de los resultados establezca la existencia de agregados del anfifilo en soluciones polares no acuosas y que la formación de agregados sea mayor en solventes altamente asociados vía puentes de hidrógeno intermoleculares y que presenten una estructura tridimensional.

2.3 Diseño del experimento.

Se realizan mediciones de tensión superficial y densidad (para corregir las tensiones superficiales) en todo el intervalo de composición a 25 °C en agua y los siguientes solventes polares no acuosos : glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, formamida, N-metilformamida y N,N-dimetilformamida, que se seleccionaron por tener una tensión superficial mucho mayor que la del anfifilo. De los datos experimentales se calculan parámetros termodinámicos de adsorción y, en su caso, de agregación, utilizando la termodinámica de superficies y el tratamiento de la isoterma de adsorción de Temkin-Gibbs. Los resultados obtenidos se comparan con los valores reportados en la literatura para el agua.

2.4 Propiedades de las Sustancias Utilizadas.

2-Butoxietanol (Éter monobutílico del etilenglicol ó 3-oxaheptanol ó butil celosolve) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Líquido incoloro miscible en agua, alcoholes, éteres, glicerina, acetona y dimetilformamida. Sus propiedades físicas son : Masa molar M.M. 118.176 g/mol, Punto de ebullición P.eb. 170.2 °C, Punto de fusión

P.f. $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, Densidad ρ_{25} 0.89625 g/cm^3 , viscosidad η_{25} 3.15 cP ., tensión superficial σ_{25} 27.4 dina/cm . Se prepara a partir de la reacción de óxido de etileno con butanol. Es capaz de formar peróxidos explosivos e inestables. Este compuesto se usa ampliamente en la industria como solvente para celulosa, pinturas, lacas, tintes y barnices, y se usa también como disolvente en el lavado en seco. Es dañino si se inhala, traga ó absorbe por la piel. La toxicidad de este compuesto está asociada con cambios en la sangre y con efectos secundarios sobre órganos como el hígado, bazo y riñón. También es irritante del sistema respiratorio [18,32]. El reactivo utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada por el fabricante del 99%.

Agua H₂O Se usó agua destilada y luego desionizada en un sistema Nanopure de Barnsted (Dubuque, IA, USA) con una resistividad específica de $18\text{ M}\Omega$. Esta agua se almacenó en un recipiente de teflón libre de impurezas "bag in a bottle" de Berghof (concord, CA, U.S.A.) para mantener su calidad. Se uso como disolvente para las soluciones acuosas así como para lavar el material utilizado. Sus propiedades son : M.M. 18.015 g/mol , P.eb. $100.00\text{ }^{\circ}\text{C}$, P.f. $0.00\text{ }^{\circ}\text{C}$, ρ_{25} 0.997047 g/cm^3 , η_{25} 0.89025 cP ., σ_{25} 71.81 dina/cm [18,32].

Glicerol (Glicerina ó 1,2,3 Propanotriol) $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ Líquido incoloro, inodoro, soluble en agua y alcohol M.M. 92.095 g/mol , P.eb. $290.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, P.f. $18.18\text{ }^{\circ}\text{C}$, ρ_{25} 1.2559 g/cm^3 , η_{25} 945 cP ., σ_{20} 63.3 dina/cm [18,32]. El glicerol utilizado es marca Mallinckrodt con una pureza del 99.9 %.

Etilenglicol (1,2 Etanodiol ó 1,2 dihidroxietano ó 2 hidroxietanol) $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ Líquido incoloro higroscópico de sabor dulce y viscoso, soluble en agua, compuestos alifáticos, alcoholes, glicerina, ácido acético, acetona, cetonas, aldehidos, piridina. Ligeramente soluble en éter dietílico e insoluble en benceno, hidrocarburos clorados, petróleo y aceites. M.M. 62.069 g/mol , P.eb. $197.54\text{ }^{\circ}\text{C}$, P.f. $-12.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, ρ_{25} 1.11 g/cm^3 , η_{15} 26.09 cP ., σ_{20} 48.69 dina/cm . El etilenglicol es un líquido inflamable [18,32]. El Etilenglicol utilizado es marca Baker con una pureza reportada del 99.5 %.

Dietilenglicol (3-oxapentano-1,5-diol) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Líquido incoloro, limpio viscoso y prácticamente sin olor. Soluble en agua, compuestos alifáticos, alcoholes, etc. e insoluble en benceno, hidrocarburos clorados. M.M. 106.122 g/mol, P.eb. 245.69 °C, P.f. -7.8 °C, ρ_{20} 1.1164 g/cm³, η_{25} 30 cP., σ_{20} 48.5 dina/cm: El dietilenglicol es un químico estable y inflamable a altas temperaturas [18,32]. El reactivo que se uso es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%.

1,2 Propanodiol (Propilenglicol ó trimetilglicol) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ Líquido incoloro de sabor ligeramente agrio, viscoso, higroscópico, soluble en agua, alcohol etílico y éter etílico. M.M. 76.095 g/mol, P.eb. 187.6 °C, P.f. -60 °C, ρ_{25} 1.0328 g/cm³, η_{20} 56.0 cP., σ_{25} 36.51 dina/cm. El 1,2 Propanodiol es estable bajo condiciones ordinarias, pero tiende a oxidarse a altas temperaturas dando productos tales como el propional, ácido láctico, ácido acético y ácido pirúvico [18,32]. El 1,2 Propanodiol usado es reactivo Aldrich con una pureza del 99%.

Formamida HCONH_2 Líquido incoloro, irritante, higroscópico, soluble en agua y acetona. M.M. 45.041 g/mol, P.eb. 210.5 °C, P.f. 2.55 °C, ρ_{25} 1.12915 g/cm³, η_{25} 3.302 cP., σ_{25} 58.15 dina/cm. [18,32]. La formamida utilizada es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%.

N-Metilformamida $\text{HCONH}(\text{CH}_3)$ Líquido incoloro, irritante, soluble en agua y acetona. M.M. 59.068 g/mol, P.eb. 180-185 °C, P.f. -3.8 °C, ρ_{25} 0.9988 g/cm³, η_{25} 1.65 cP., σ_{25} 39.46 dina/cm [18,32]. El reactivo utilizado es Aldrich con una pureza reportada por el fabricante del 99%.

N-Dimetilformamida $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ Líquido incoloro con olor a amina, miscible con el agua, cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno, éter dietílico y acetona. M.M. 73.095 g/mol, P.eb. 153.0 °C, P.f. -60.43 °C, ρ_{25} 0.94387 g/cm³, η_{25} 0.802 cP., σ_{25} 36.42 dina/cm. La dimetilformamida es moderadamente flamable [18,32]. El reactivo utilizado es marca Aldrich con una pureza del 99%. Se debe evitar el contacto y inhalación con la formamida, N-N metilformamida y la N-

Dimetilformamida ya que afecta el sistema cardiovascular, por lo que se tomaron precauciones tales como utilizar guantes y trabajar en lugares ventilados.

2.5 Tensión Superficial.

Para determinar la tensión superficial en la interfase líquido/aire de las soluciones estudiadas se utilizó el método del anillo con un tensiómetro Du Noüy CENCO 70535. Este método tiene su fundamento en la determinación de la fuerza máxima necesaria F para separar un anillo metálico (de peso F_{anillo}) de la superficie de un líquido (fuerza superficial $F_{\text{sup}} = \sigma \times \text{perímetro}$) según la ecuación 1 :

$$F = F_{\text{anillo}} + \sigma(4\pi R) \quad (1)$$

donde el perímetro del anillo en contacto con la superficie es $4\pi R$ y R es el radio promedio de la circunferencia del anillo (figura 13) [33].

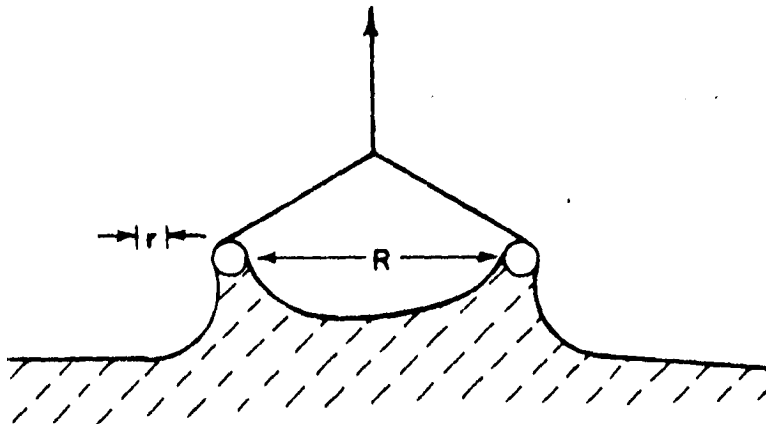


Figura 13. Esquema del método del anillo para determinar la tensión superficial.

En la práctica, la ecuación 1 no se recomienda ya que al separar el anillo de la superficie de trabajo siempre se lleva consigo cierta cantidad de líquido (que depende de las dimensiones del anillo) y así la fuerza F medida debe corregirse con un factor. En 1930, Harkins y Jordan [34] realizaron un estudio completo del factor de

corrección f y encontraron que dependía de dos variables adimensionales $f = f(R^3/V$ y $R/r)$, donde V es el volumen del líquido levantado por el anillo y r es el radio del alambre.

El tensiómetro Du Noüy CENCO 70535 utilizado proporciona directamente un valor experimental de tensión superficial σ^* que debe corregirse utilizando el procedimiento descrito por Harkins y Jordan [34] para obtener el valor real σ :

$$\sigma = f\sigma^* \quad (2)$$

2.5.1 Procedimiento seguido para medir la Tensión Superficial.

La figura 14 contiene un esquema del equipo experimental completo para determinar tensiones superficiales. Este consta del tensiómetro, de la celda de trabajo, de un agitador magnético, de un termómetro digital Cole-Parmer modelo 8403 acoplado a termistores YSI de precisión ± 0.01 °C y de un baño termostático Haake modelo D8-GH de precisión ± 0.01 °C.

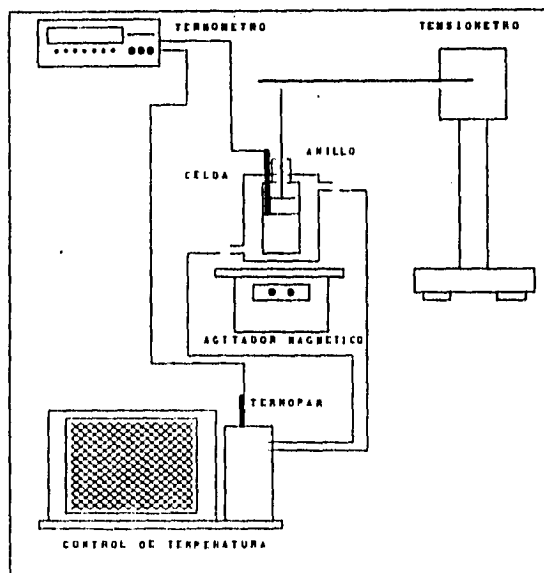


Figura 14. Equipo experimental completo para determinar Tensión Superficial.

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

El tensiómetro Du Noüy CENCO 70535 utilizado es esencialmente una balanza de torsión. Al aplicar torsión sobre el alambre unido a la escala se levantan el brazo de torsión y el anillo ubicado en su extremo. Esto se realiza hasta que el anillo se separa de la superficie y entonces se lee la tensión superficial experimental σ^* en la escala graduada de 0 a 90 dinas/cm. El valor decimal se obtiene con ayuda de una escala vernier (figura 15). Este equipo cuenta con una precisión de 0.1 mN/m y el anillo empleado (Fisher Scientific) está construido de una aleación de Platino e Iridio y sus dimensiones son circunferencia media de 6.020 cm y relación de radios $R/r = 53.928$.

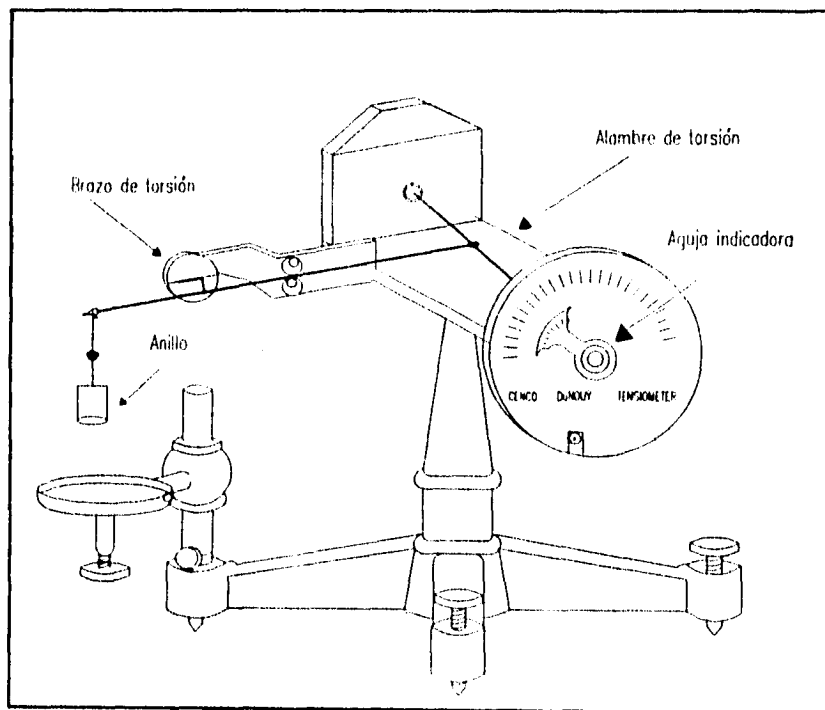


Figura 15. Esquema del tensiómetro Du Noüy.

La temperatura se controla a 25 ± 0.05 °C y se preparan una por una las composiciones seleccionadas registrando los pesos de cada componente con una balanza analítica Mettler modelo At 2509 de Precisión ± 0.00001 g. Primero se preparan individualmente soluciones en las fracciones mol de 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 y 1.0, que se trazan para observar la región de mayor cambio. En ésta, se realizan mediciones minuciosas separadas una de la otra en una fracción mol de 0.01 o menor, dependiendo de la respuesta del sistema.

Las primeras composiciones se preparan al agregar a la celda el volumen del solvente V_2 y el volumen del anfífilo V_1 calculados para cada composición (X_1 , X_2) mediante la ecuación 3.

$$V_1 = \frac{V_T}{\left(1 + \frac{X_2 \rho_1 M_2}{X_1 \rho_2 M_1}\right)} \quad (3)$$

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

Para las composiciones más cercanas se preparó una composición inicial con el procedimiento descrito y después se fué añadiendo la cantidad calculada de anfífilo para obtener la composición deseada. Este procedimiento se repite hasta cuatro veces más. Después, la celda debe limpiarse y secarse para agregar composiciones mayores.

La mezcla colocada en la celda se agitada vigorosamente para homogeneizarla con un agitador magnético cubierto de teflón. Al conocer la masa vaciada del anfífilo y del solvente se calculó la fracción mol de la solución. Tomando en cuenta la diferente preparación de cada composición trabajada (unas directamente y otras concentrando), que las soluciones se encontraban en todo momento en contacto con la atmósfera pero que todos los líquidos utilizados tienen una presión de vapor muy baja a 25 °C, estimamos una incertidumbre $\delta X_1 = 0.0005$ en todas las composiciones preparadas.

Una vez preparada cada solución se le determina su tensión superficial experimental σ^* con el procedimiento experimental recomendado en la norma ASTM D-1331-89 [35], que se basa en los avances progresivos reportados en este método [34, 36,37,38,39]. Primero, el equipo se alinea horizontalmente y la temperatura del sistema se regula. Se coloca el anillo limpio en el tensiómetro (esta limpieza se realiza sumergiendo el anillo en acetona y secándolo a la flama del mechero Bunsen, se repite la operación pero ahora empleando como disolvente agua destilada) y la escala se ajusta a cero (se gira el tornillo de torsión de manera que el indicador óptico (aguja) coincida con la marca de equilibrio, Una vez logrado esto, se fija la escala graduada con el indicador de torsión en el cero de la escala). Se acerca la celda de trabajo hasta que haga contacto con el anillo. Se procede a separar éste dándole torsión lentamente al alambre y bajando la celda de manera simultánea, cuidando de mantener la posición de equilibrio del brazo de torsión (figura 15). En el momento que anillo se separa drásticamente de la superficie se toma la tensión superficial experimental σ^* .

Para poder asegurar que la calibración es la correcta, es necesario comprobar ésta mediante una prueba: Esta prueba consiste en colocar sobre el anillo un objeto con una masa m entre 500 y 800 mg ($F = mg$, donde g es el valor de la aceleración de la gravedad en la Ciudad Universitaria, la cual es de 977.94 cm/s^2). Se le aplica torsión al alambre hasta que el indicador óptico alcance la posición de equilibrio, la tensión T (dinas/cm) aplicada al alambre, debe coincidir con el valor obtenido de la ecuación 1, es decir $T = mg/4\pi R$.

Para evitar tener errores durante las mediciones es necesario tener cuidado de que el anillo haga contacto con el líquido de forma horizontal [34,35] y asegurar que el ángulo de contacto entre el anillo y la superficie sea cero, evitando de la capilaridad con la pared de la celda [40]. Esto último se logra evitar por las dimensiones de la celda de trabajo.

Las mediciones obtenidas con el tensiómetro σ^* deben corregirse empleando un factor f que depende de las dimensiones del anillo y de la cantidad de material que arrastra el anillo al despegarse de la superficie [34]. El procedimiento para obtener este factor es el siguiente : i) Primero se calcula la cantidad de solución que levanta el anillo empleando $m = 4\pi R\sigma^*/g$, ii) luego se obtiene el volumen correspondiente $V = m/\rho$ (aquí es donde se requiere conocer el valor experimental de densidad ρ de cada solución), iii) entonces se calcula la relación R^3/V , donde R en nuestro caso fué de $6.02/2\pi$. Conociendo la relación R/r que indica el tamaño del anillo (relación proporcionada por el fabricante, en nuestro caso fué de 53.92) y la relación R^3/V uno obtiene el factor f en tablas publicadas por Harkins y Jordan [34]. En nuestro caso, los valores de f utilizados, correspondientes a $R/r = 53.92$ se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Factores de corrección f para $R/r = 54$.

R^3/V	f	R^3/V	f	R^3/V	f	R^3/V	f
0.90	0.943	1.15	0.926	1.55	0.906	1.95	0.891
0.92	0.942	1.20	0.923	1.60	0.904	2.00	0.890
0.94	0.940	1.25	0.920	1.65	0.902	2.10	0.886
0.96	0.939	1.30	0.917	1.70	0.900	2.20	0.883
0.98	0.937	1.35	0.915	1.75	0.898	2.30	0.880
1.00	0.936	1.40	0.913	1.80	0.896	2.40	0.878
1.05	0.932	1.45	0.910	1.85	0.895	2.50	0.875
1.10	0.929	1.50	0.908	1.90	0.893	2.60	0.872

El valor corregido de todas las tensiones superficiales medidas experimentalmente se obtiene de $\sigma = \sigma^*f$. Con este procedimiento se estima que la incertidumbre en σ es ± 0.1 dinas/cm.

2.6 Densidades.

Las densidades se determinaron empleando un densímetro de celda vibratoria modelo 030D SODEV (Sherbrooke, P.Q., Canadá), cuyo funcionamiento está basado en las propiedades de un oscilador mecánico. La frecuencia de vibración de una celda que consiste de un tubo de acero inoxidable sujeto en un extremo y lleno de la solución a estudiar, está relacionada con su masa por unidad de longitud y con la constante de restitución de la fuerza. La frecuencia de resonancia de la celda τ depende de la densidad ρ del fluido que contiene y se relaciona mediante la ecuación 4.

$$\rho = A + B\tau^2 \quad (4)$$

donde A y B son constantes del instrumento, las cuales se calculan midiendo el periodo de resonancia de dos fluidos de densidad conocida [41]. En este trabajo, los líquidos de referencia empleados para obtener la densidad de todos los sistemas medidos fueron el ciclohexano (C_6H_{12} , Mallinckrodt con pureza del 99.9%, ρ_{25} 0.77389 g/cm³) y el tetracloruro de carbono (CCl_4 , Baker con pureza del 99.9 %, ρ_{25} 1.58439 g/cm³). La densidad de cada solución o líquido puro se obtiene con el promedio de las lecturas de τ y aplicando la ecuación mencionada. La cantidad de líquido que requiere el densímetro es del orden de 1cm³ pero se prepararon cinco cm³. Para obtener densidades de alta precisión y reproductibilidad, se requiere de sumo cuidado en la preparación de las soluciones (se pesan rápido las masas en matraces aforados con tapón esmerilado que poseen un mínimo espacio para el vapor encima de la solución), en el llenado de la celda (evitando introducir burbujas de aire al sistema), en el procedimiento de medición (se introducen las soluciones a un flujo constante de 1 cm³/minuto), y al cuidar que las fluctuaciones de temperatura en el sistema no sean mayores a $\pm 0.001^\circ C$. Esto se obtuvo con un control de temperatura modelo CT-L SODEV (figura 1), calibrado con un termómetro de Pt. La precisión en la medida de densidad $\delta\rho$ es de ± 0.00001 g/cm³ [41].

CAPITULO III.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Sistema 2-Butoxietanol en Agua.

Para verificar la confiabilidad de la técnica empleada y de los resultados experimentales obtenidos se midió la tensión superficial del sistema 2-Butoxietanol en agua en todo el intervalo de composición a 25°C y se comparó con los valores reportados en la literatura [1,42,43,44] (figura 16). Se observa que ambos grupos de valores tiene el mismo comportamiento : una disminución inicial drástica y constante de σ vs $\ln X_1$ hasta alcanzar un valor constante, como ocurre con los tensoactivos.

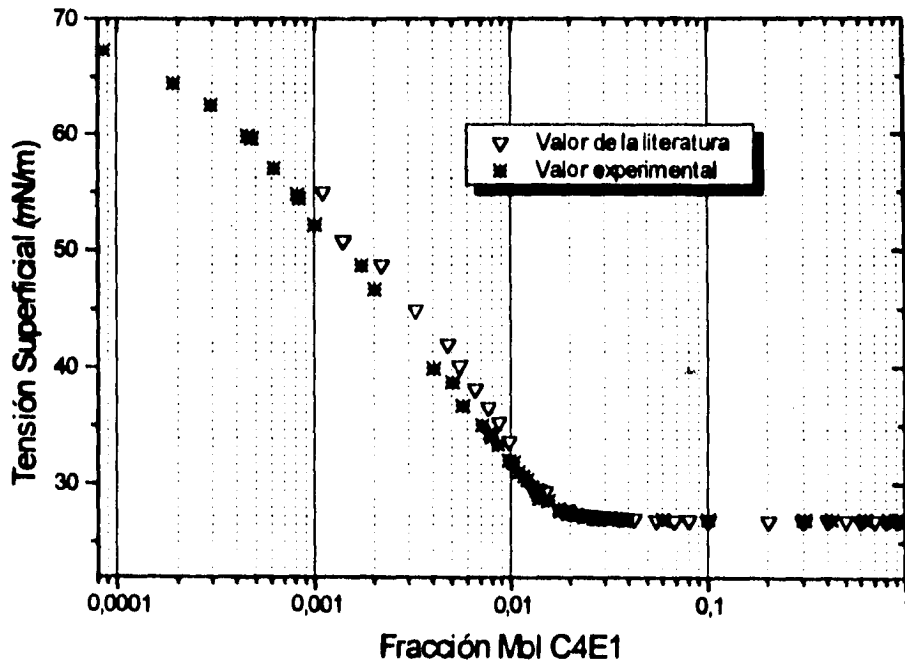


Figura 16. Comparación de valores experimentales del sistema 2-Butoxietanol en agua a 25 °C vs valores de la literatura [1].

3.1.1 Tratamiento Termodinámico.

El siguiente paso consistió en procesar todos los valores experimentales de σ vs X_1 del sistema 2-Butoxietanol en Agua para obtener algunos parámetros termodinámicos como el cambio de energía de Gibbs estándar de adsorción (ΔG°_{ads}), la concentración de agregación crítica (X_{CAC}), la concentración superficial de saturación (Γ_{sat}), el área superficial transversal (σ^*), y el cambio de la energía de Gibbs estándar de agregación (ΔG°_{agr}) [45].

El ΔG°_{ads} se calcula en la región de dilución infinita mediante la ecuación 5.

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln(\partial\pi/\partial X_1)_{X \rightarrow 0} \quad (5)$$

donde $R = 8.3144 \text{ J/mol K}$ y $T = 298.15 \text{ }^\circ\text{K}$. El valor de la pendiente $\pi/\partial X_1$ a dilución infinita se obtiene de la gráfica de presión superficial vs composición (figura 17).

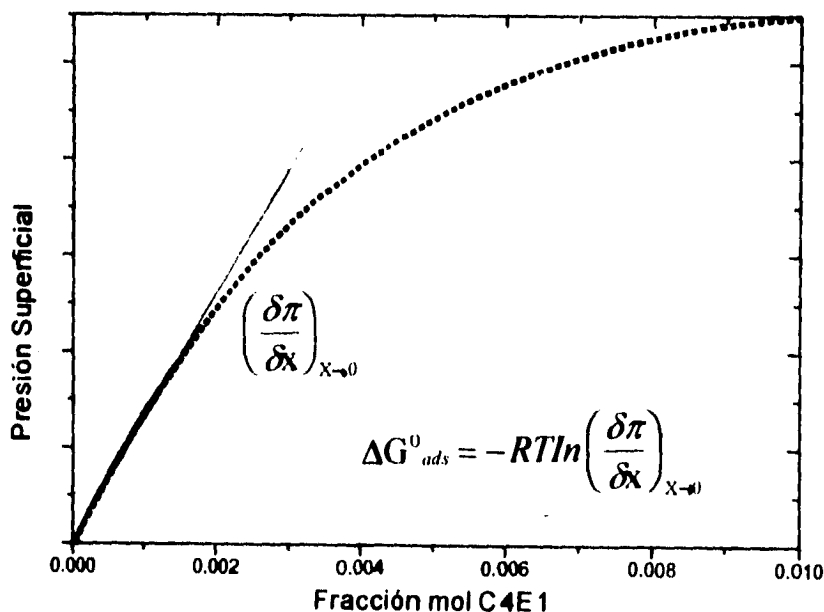


Figura 17. Gráfica esquemática de Presión Superficial vs Fracción Mol de C4E1 en la región diluida indicando el cálculo del ΔG°_{ads}

En este trabajo se obtuvo un valor de $\Delta G^{\circ}_{ads} = -24.5$ kJ/mol, que se compara bien con los valores de la literatura ($\Delta G^{\circ}_{ads} = -25.78$ [42], -20.7 [43], -20.7 [1] y -20.5 [44] kJ/mol). Este valor indica que el proceso de adsorción del anfifilo en la superficie líquido - aire en la región de dilución infinita es espontáneo.

Para aquellos anfifilos de cadena hidrofóbica corta que forman agregados en agua menores con un número de agregación menor a veinte monómeros se ha definido la concentración de agregación crítica (CAC) [46,44] en lugar de la CMC. La CAC se define como la concentración a partir de la cuál se comienzan a formar los agregados en la solución y se puede notar por un cambio drástico en la pendiente de la curva de presión superficial vs logaritmo de la fracción mol (figura 18).

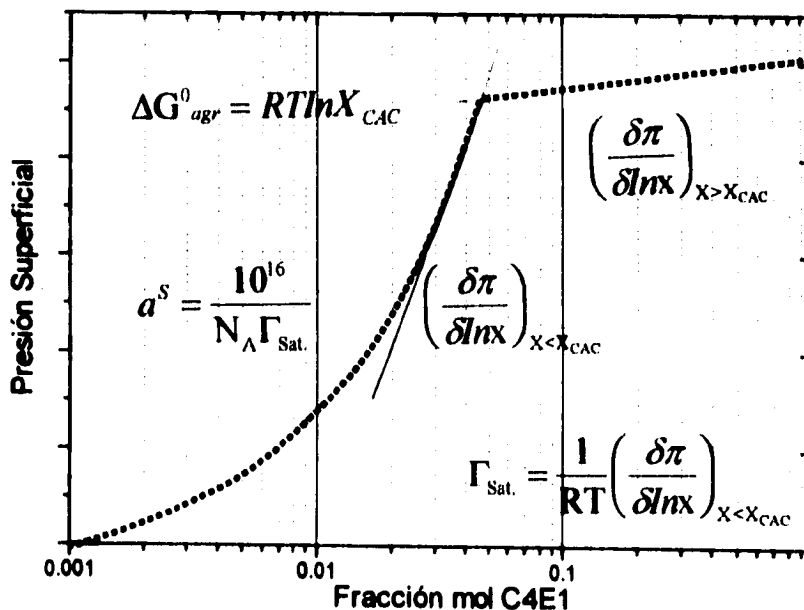


Figura 18. Gráfica esquemática de Presión Superficial vs logaritmo de la Fracción Mol de C4E1 en todo el intervalo de composición indicando el cálculo de X_{CAC} , ΔG°_{agr} , Γ_{sat} y a^s .

Este concepto de la CAC se ha aplicado al caso extremo de la agregación de alcoholes en agua [47,48] donde se habla de una CAC operacional, calculada con mediciones de tensión superficial, dispersión de rayos X de bajo ángulo y de neutrones, etc. El valor de X_{CAC} se muestra en la tabla 8 junto con los valores de la literatura.

El ΔG°_{CAC} se calcula con la ecuación 6 y se muestra en la tabla 8.

$$\Delta G^{\circ}_{CAC} = RT \ln X_{CAC} \quad (7)$$

La concentración superficial de saturación es la concentración (moles/m²) en la superficie líquido - aire que tiene el anfífilo al encontrarse en el máximo empaquetamiento (figura 2). El cálculo de Γ_{sat} se lleva a cabo con la ecuación 8.

$$\Gamma_{sat} = (1/RT)(\delta\pi/\delta\ln X)_{X < X_{CAC}} \quad (8)$$

en donde el valor de $(\delta\pi/\delta\ln X)_{X < X_{CAC}}$ corresponde a la pendiente de la línea recta antes de la concentración de agregación crítica (figura 18).

En cuanto al área superficial transversal a^S (Å² por molécula) se calcula mediante la ecuación 9.

$$a^S = 10^{20}/N_A \Gamma_{sat} \quad (9)$$

en donde N_A es el número de Avogadro = 6.022×10^{23} moléculas por mol, Γ_{sat} se encuentra en moles/m² y 10^{12} es un factor de conversión. Los valores de Γ_{sat} y a^S se muestran en la tabla 8 junto con los valores de la literatura.

En la tabla 8 se observa que los valores obtenidos son muy similares a los reportados en la literatura. Por ejemplo, la X_{CAC} reportada recientemente es de 0.0175 [4]. De esta manera se confirma la confiabilidad de la técnica de medición y del análisis de resultados utilizados.

El valor negativo de ΔG°_{agr} a 25 °C indica que el proceso de agregación del anfífilo 2-Butoxietanol en el bulto de la solución acuosa es espontáneo.

Tabla 8. Comparación de valores experimentales de X_{CAC} , ΔG°_{agr} (en kJ/mol), Γ_{sat} (en 10^6 mol/m²) y a^s (\AA^2 /molécula) con los reportados en la literatura a 25 °C.

Parámetro	Experimental	[1]	[42]	[43]	[44]
X_{CAC}	0.0168	0.0160			0.014
ΔG°_{agr}	- 10.1	- 10.2			- 10.5
Γ_{sat}	3.82	4.2	3.53	4.40	4.62
a^s	43.4	39.0	47.0	38.0	35.9

El área superficial transversal de una molécula de anfifilo adsorbido en la superficie líquido - aire en un estado saturado se encuentra alrededor de 40 \AA^2 . La comparación de este valor con el reportado para una molécula del anfifilo orientada vertical (25 \AA^2) y horizontalmente (73 \AA^2) en una configuración extendida [43] nos indica que la molécula del anfifilo en estas condiciones puede encontrarse en una situación intermedia.

3.1.2 Tratamiento de Isotermas de Adsorción.

Otra manera de determinar y verificar la presencia de agregados en la solución, así como los valores de algunos parámetros termodinámicos (ΔG°_{ads} , Γ_{sat} , y a^s), es utilizando isotermas de adsorción, las cuales son ecuaciones que relacionan la concentración de superficie (Γ) con la concentración en el bulto (X) en todo el intervalo de composición anterior a la agregación. Existen numerosas isotermas como las de Henry, Langmuir, Freundlich, Temkin, etc, [33], las cuales se muestran en la tabla 9. En este trabajo se seleccionó emplear la isoterma de adsorción de Temkin en la forma integral (utilizándola junto con la ecuación de adsorción de Gibbs) porque ha probado reproducir los resultados experimentales de tensión superficial para anfifilos no iónicos del tipo $C_{1n}E_n$ en agua [42].

Tabla 9. Isotermas de adsorción [33].

Isoterma	$\theta = f(X)$	$\Gamma = f(X)$
Henry	$\theta = B \times X$	$\Gamma = \Gamma_{Sat} \times B \times X$
Langmuir	$\frac{\theta}{1-\theta} = B \times X$	$\Gamma = \Gamma_{Sat} \left(\frac{B \times X}{1 + B \times X} \right)$
Freundlich	$\theta = B \times X^{1/B}$	$\Gamma = \Gamma_{Sat} \times B \times X^{1/B}$

La isoterma de adsorción de Temkin es :

$$\Gamma = \Gamma_{sat} \frac{RT}{Q_0 a} \ln X + constant \quad (10)$$

donde $Q_0 a$ es la energía de adsorción en función de la cobertura superficial [33].

Al combinar esta isoterma con la ecuación de adsorción de Gibbs uno obtiene la isoterma de adsorción de Temkin-Gibbs [42] :

$$\ln X + B = \frac{g\pi^{1/2}}{RT} \quad (11)$$

En la práctica, uno gráfica $\ln X$ vs $\pi^{1/2}$ y ajusta los datos con una regresión lineal. Este tratamiento se aplicó a los valores de presión superficial y composición del sistema 2-Butoxietanol en agua (figura 19). Se observan dos regiones lineales : la primera que se comporta según la isoterma de adsorción de Temkin-Gibbs, y la segunda donde la $\pi^{1/2}$ es prácticamente constante. En la intersección de ambas líneas se tiene la concentración de agregación crítica.

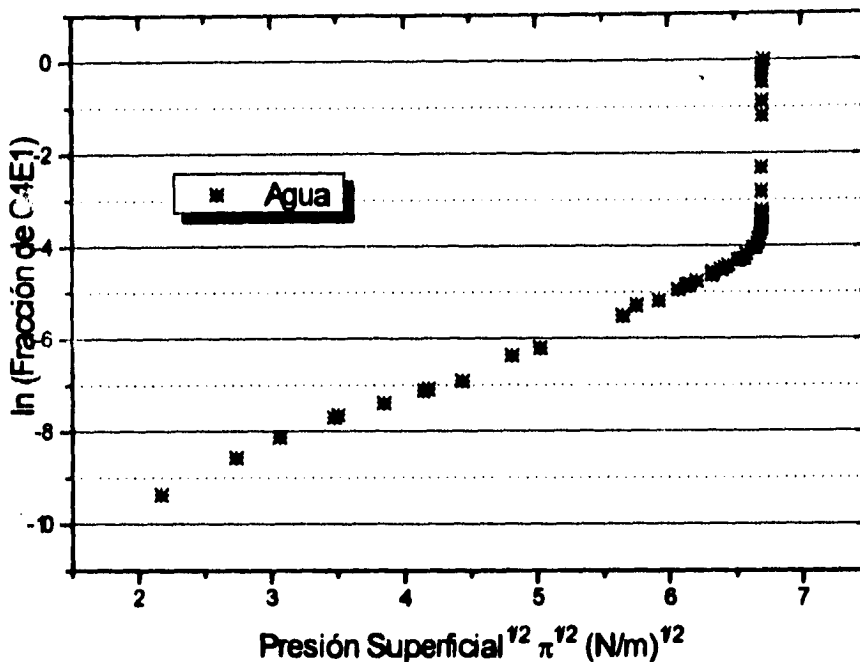


Figura 19. Gráfica del logaritmo de la Fracción Mol de C4E1 vs (presión superficial)^{1/2} (aplicación de la isoterma de Temkin-Gibbs) en todo el intervalo de composición a 25 °C.

Del ajuste lineal de la primera recta (en este caso 27 datos se comportan en forma lineal con una r = 0.9983) se calcula el cambio de energía de Gibbs estándar de adsorción según la ecuación :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln B \tag{12}$$

donde R = 8.3144 J/mol K, T = 298.15 K y ln B corresponde al valor de la ordenada al origen (figura 19). El valor que se obtiene de ΔG_{ads} es de - 29.07 kJ/mol, que se compara en forma adecuada con el valor obtenido vía la ecuación 5 (-24.5 kJ/mol).

La concentración superficial de saturación se calcula a partir de :

$$\Gamma_{sat} = \frac{2 \pi_{sat}^{1/2}}{g} \tag{13}$$

donde π es la presión superficial de saturación y g es un valor constante que se obtiene del valor de la pendiente (figura 19). El valor que se obtiene de Γ_{sat} es de 4.76×10^{-6} mol/m², que se compara bien con el valor obtenido vía la ecuación 8 (4.76×10^{-6} mol/m²). Apartir de ésta Γ_{sat} se calcula el área transversal de la molécula en la superficie por medio de la ecuación 9. El área que se obtiene es de 34.8 Å² por molécula, que se compara bien con el valor obtenido con la Γ_{sat} obtenido vía la ecuación 8 (43.4 Å² por molécula).

De esta manera, la aplicación de la isoterma de absorción de Temkin-Gibbs proporciona parámetros muy semejantes a los del tratamiento termodinámico, lo que valida el uso de esta isoterma para los sistemas en estudio.

3.2 Sistemas 2-Butoxietanol en Solventes Polares no Acuosos.

Los resultados se clasificaron en dos grupos, dependiendo de la estructura química del solvente : Amidas y Polialcoholes. Para cada grupo de datos se presenta la tensión y la presión superficial en función de la fracción mol del anfifilo. Del análisis visual y de la aplicación de la isoterma de absorción de Temkin-Gibbs se determina que sistemas pueden presentar agregados en solución. Estos sistemas se comparan con.

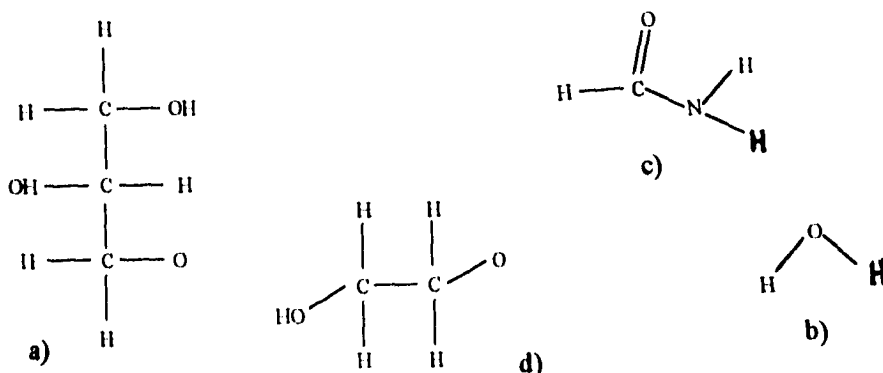


Figura 20. Estructura Química de algunos solventes utilizados, Glicerina (a), Agua (b), Formamida (c) y Etilenglicol (d).

3.2.1 Sistemas 2-Butoxi-etanol en Amidas.

Los solventes que se utilizaron en este grupo son: Formamida, N-metilformamida y N,N-dimetilformamida. Los datos experimentales de tensión superficial se trazaron en función de la fracción mol (figura 21) donde, para tener una referencia, se incluyó al agua.

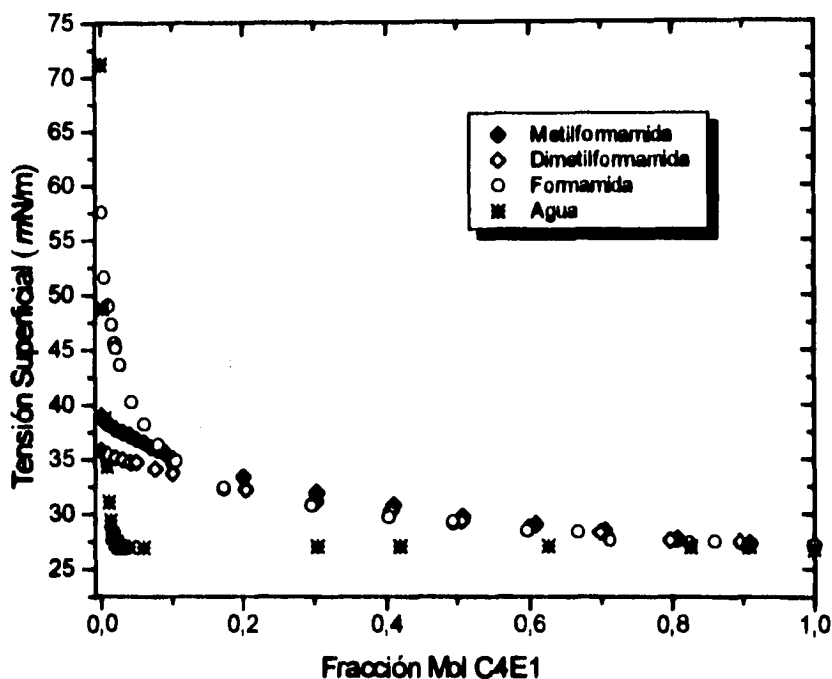


Figura 21. Resultados de σ vs fracción mol de C4E1 en amidas a 25 °C.

Se observa que el sistema con formamida tiene un drástico decaimiento pero menor al observado para el agua. En cambio, los sistemas con N-metilformamida y N,N-dimetilformamida no presentan una gran disminución y, de hecho, su decaimiento es suave. Sin embargo, estos resultados por sí solos no indican ni el efecto del anfífilo en la disminución de la tensión superficial del solvente ni la presencia de agregados en solución, por lo que se requiere utilizar otras formas de presentación de resultados.

Para obtener el efecto del anfífilo en la disminución de la tensión superficial del solvente se trazan los datos en forma de la presión superficial (figura 22), donde se observa que el anfífilo abate en mayor proporción ($\pi \approx 45$) y más rápidamente la tensión superficial en agua (a partir de $X_1 \approx 0.02$), mientras que para formamida el abatimiento es de $\pi \approx 27$ y ocurre a una mayor composición (a partir de $X_1 \approx 0.2$). Para N-metilformamida y N,N-dimetilformamida la reducción de tensión máxima es de tan sólo $\pi \approx 7$, es decir, no presentan un cambio significativo.

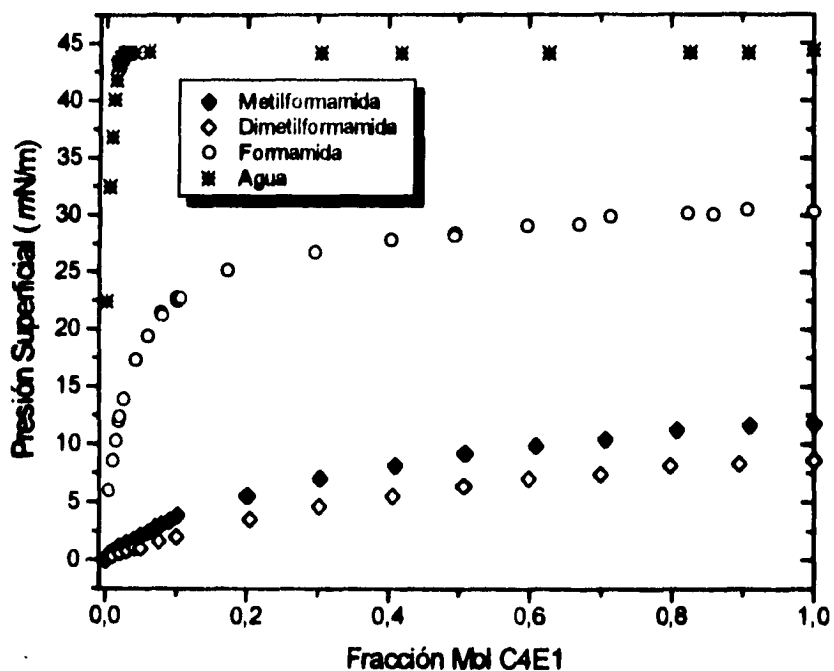


Figura 22. Resultados de π vs fracción mol de C4E1 en amidas a 25 °C.

De los resultados de π vs fracción mol a dilución infinita se calculó el ΔG°_{ads} con la ecuación 5 para la formamida (-15.0 kJ/mol), para la N-metilformamida (-9.2 kJ/mol) y para la N,N-dimetilformamida (-7.2 kJ/mol). Estos valores indican que el anfífilo C4E1 se adsorbe con más facilidad en la formamida que en las otras amidas.

Para visualizar la posible presencia de agregados en solución se traza la curva de π en función del logaritmo de la fracción mol de C_4E_1 (figura 23). En ella se nota perfectamente que los sistemas con agua y formamida tienen un cambio drástico de pendiente, similar al de la figura 2, donde se satura la superficie y se forman micelas.

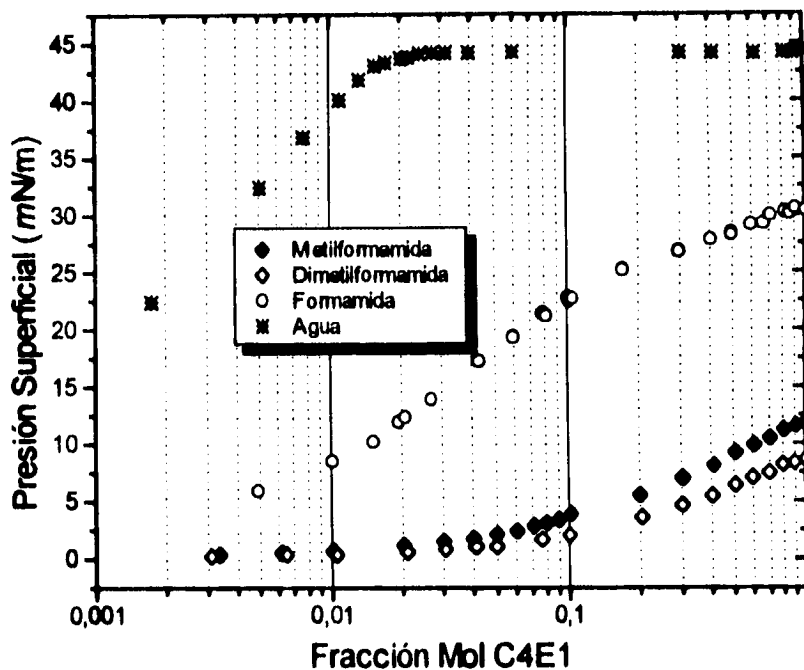


Figura 23. Resultados de π vs logaritmo de la fracción mol de C_4E_1 en amidas a 25 °C.

El comportamiento del sistema con formamida es similar al de tensoactivos en solución acuosa : i) pendiente inicial constante relacionada a la adsorción inicial, ii) cambio moderado de pendiente a otra de mayor valor relacionado a la saturación superficial, y iii) cambio drástico de pendiente a otra de magnitud muy pequeña. Estos cambios son menores en el sistema con formamida. El cambio drástico de pendiente que se relaciona a la posible formación de agregados ocurre en $X_{CAC} = 0.157$, calculada de la intersección entre las líneas rectas antes y después, obtenidas por regresión lineal.

La conducta de π vs $\ln X_1$ de los sistemas con N-metilformamida y N,N-dimetilformamida sólo presenta la pendiente inicial constante relacionada a la adsorción inicial y cambio moderado de pendiente a otra de mayor valor hasta alcanzar una fracción mol de 1, lo que implica en estos sistemas la saturación superficial se alcanza hasta la composición correspondiente al anfífilo puro y así, no ocurre formación de agregados en solución.

Para verificar la posible existencia de agregados en el sistema con formamida se aplicó el tratamiento de la isoterma de Temkin-Gibbs a los resultados de estos sistemas (figura 24). Se observa que el sistema con formamida presenta una conducta similar a la del sistema con agua, una pendiente inicial seguida de un cambio drástico de pendiente alrededor de una composición característica (la CAC), mientras que los otros sistemas no presentan el cambio súbito de pendiente.

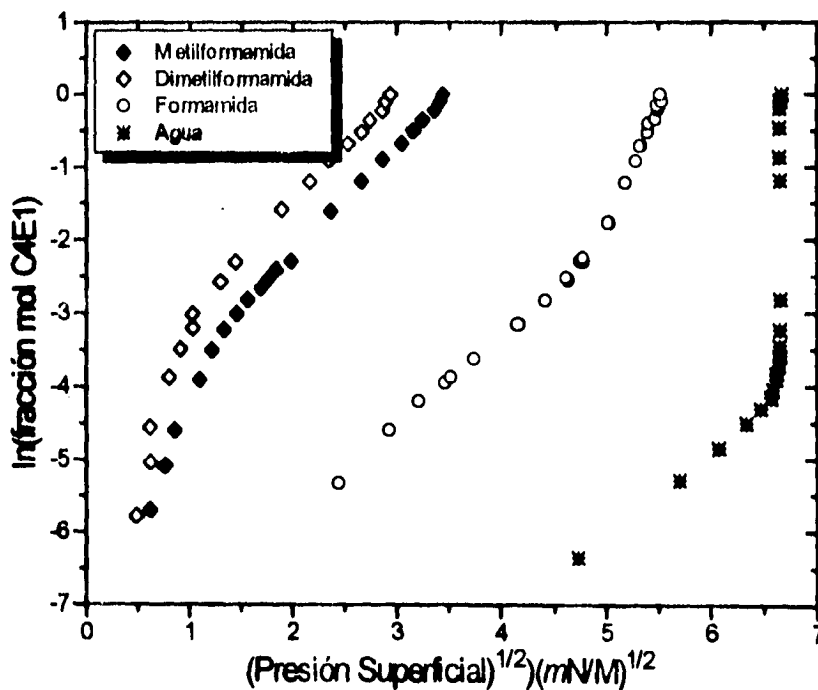


Figura 24. Resultados de $\ln X_1$ de CAE1 vs $\pi^{1/2}$ (isoterma de Temkin) en amidas a 25 °C.

3.2.2 Sistemas 2-Butoxietanol en Polialcoholes.

Los solventes de este grupo que se seleccionaron fueron la Glicerina, el Etilenglicol, el Dietilenglicol, y el 1,2 Propanodiol (Propilenglicol). Al analizar las curvas de tensión superficial en función de la composición (figura 25) se puede observar que en la curva que corresponde a la glicerina el 2-Butoxietanol abate drásticamente la tensión, en forma similar a como la hace con el agua. Algo parecido se presenta en la curva del sistema con etilenglicol. En el caso de los sistemas con 1,2-propanodiol y dietilenglicol no se observan cambios drásticos.

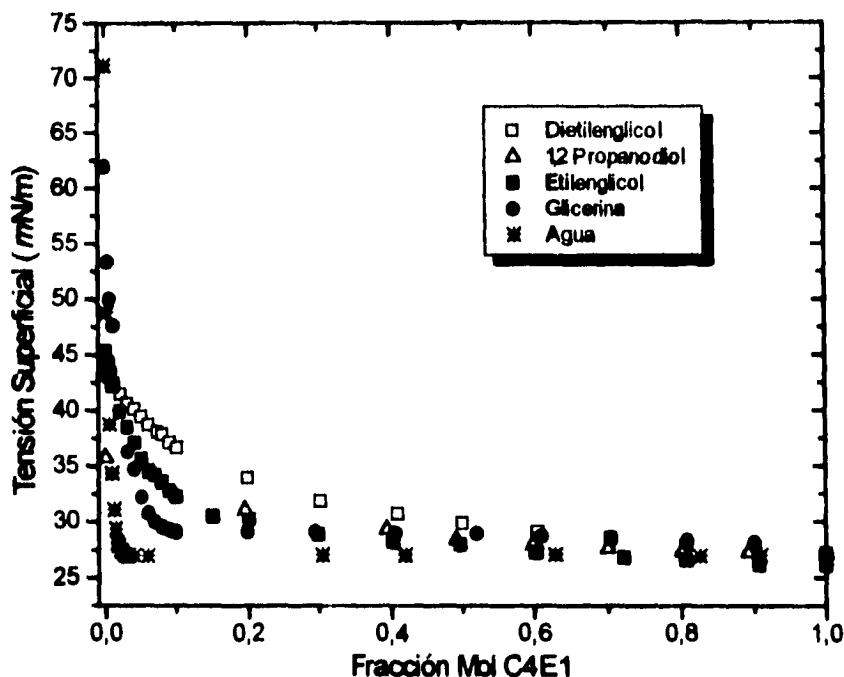


Figura 25. Resultados de σ vs la fracción mol de C4E1 en polialcoholes a 25 °C.

Para analizar más detalladamente la reducción de tensión superficial en cada solvente se trazo una gráfica de la presión superficial vs la fracción mol (figura 26), tal y como se hizo con los sistemas de 2-Butoxietanol en amidas.

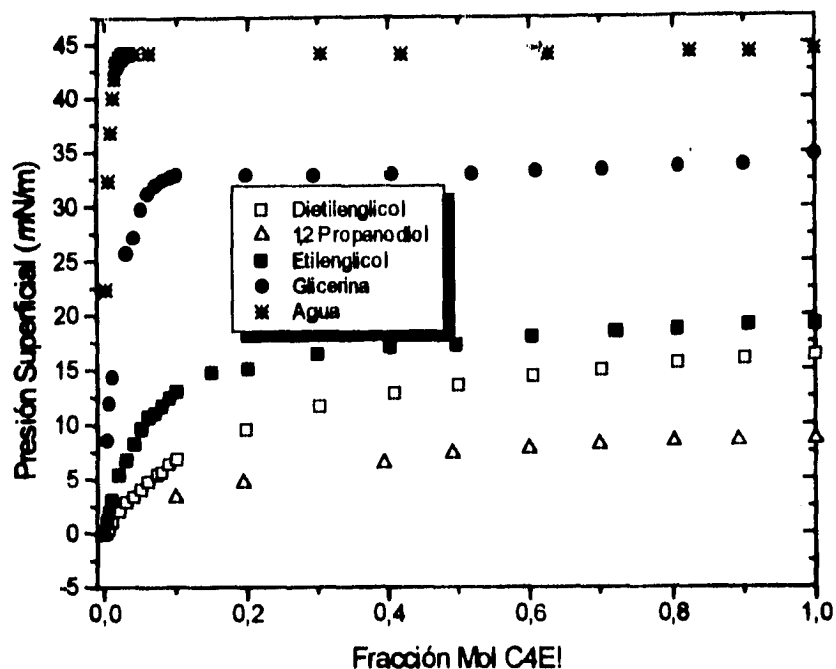


Figura 26. Resultados de π vs la fracción mol de C4E1 en polialcoholes a 25 °C.

Se observa que el anfífilo abate en mayor proporción ($\pi \approx 45$) y más rápidamente la tensión superficial en agua (a partir de $X_1 \approx 0.02$), mientras que para la glicerina y el etilenglicol el abatimiento respectivo es de $\pi \approx 33$ y 15, y ocurren a mayores composiciones (a partir de $X_1 \approx 0.1$ y 0.2). En cambio, para dietilenglicol y el propilenglicol la reducción de tensión máxima es de tan sólo $\pi \approx 13$ y 7.

De los resultados de π vs fracción mol a dilución infinita se calculó el ΔG°_{ads} con la ecuación 5 para la glicerina (-17.7 kJ/mol), para el etilenglicol (-14.2 kJ/mol), para el dietilenglicol (-11.0 kJ/mol) y para el propilenglicol (-6.4 kJ/mol). Estos valores indican que el anfífilo C₄E₁ se adsorbe espontáneamente en la superficie líquido-aire de todos los solventes como en el agua ($\Delta G^\circ_{ads} = -24.5$ kJ/mol), y que esta adsorción es mayor en el siguiente orden de solventes glicerina > etilenglicol > dietilenglicol > propilenglicol.

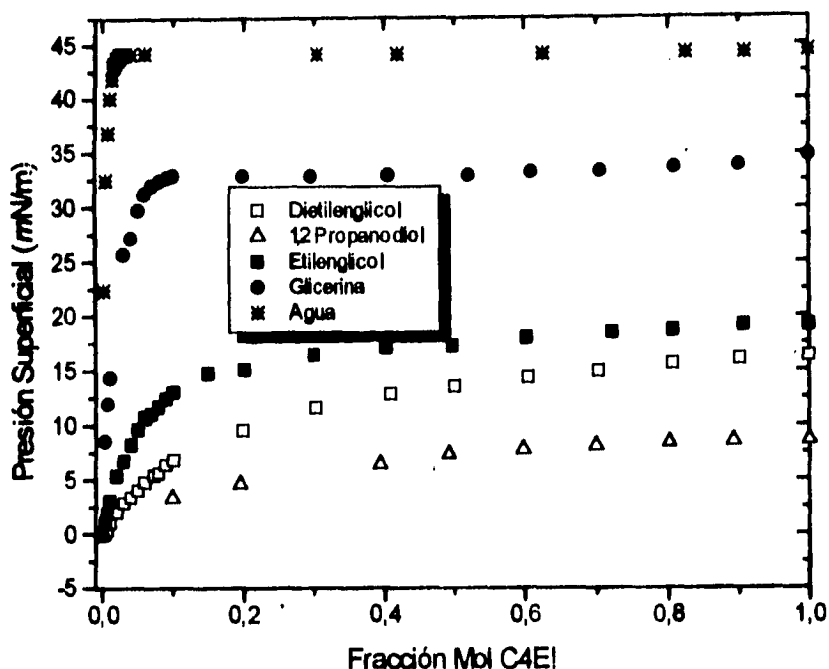


Figura 26. Resultados de π vs la fracción mol de C4E1 en polialcoholes a 25 °C.

Se observa que el anfífilo abate en mayor proporción ($\pi \approx 45$) y más rápidamente la tensión superficial en agua (a partir de $X_1 \approx 0.02$), mientras que para la glicerina y el etilenglicol el abatimiento respectivo es de $\pi \approx 33$ y 15, y ocurren a mayores composiciones (a partir de $X_1 \approx 0.1$ y 0.2). En cambio, para dietilenglicol y el propilenglicol la reducción de tensión máxima es de tan sólo $\pi \approx 13$ y 7.

De los resultados de π vs fracción mol a dilución infinita se calculó el ΔG°_{ads} con la ecuación 5 para la glicerina (-17.7 kJ/mol), para el etilenglicol (-14.2 kJ/mol), para el dietilenglicol (-11.0 kJ/mol) y para el propilenglicol (-6.4 kJ/mol). Estos valores indican que el anfífilo C₄E₁ se adsorbe espontáneamente en la superficie líquido-aire de todos los solventes como en el agua ($\Delta G^\circ_{ads} = -24.5$ kJ/mol), y que esta adsorción es mayor en el siguiente orden de solventes glicerina > etilenglicol > dietilenglicol > propilenglicol.

Para visualizar la posible presencia de agregados en solución se traza la curva de π en función del logaritmo de la fracción mol de C_4E_1 para estos sistemas (figura 27). En ella se nota perfectamente que los sistemas con glicerina y etilenglicol tienen un cambio drástico de pendiente, similar al de la figura 2, típico de sistemas de tensoactivos en agua, donde se satura primero la superficie y luego, en ausencia de evidencia física de formación de una segunda fase al aumentar la composición, se asume la formación de micelas en solución.

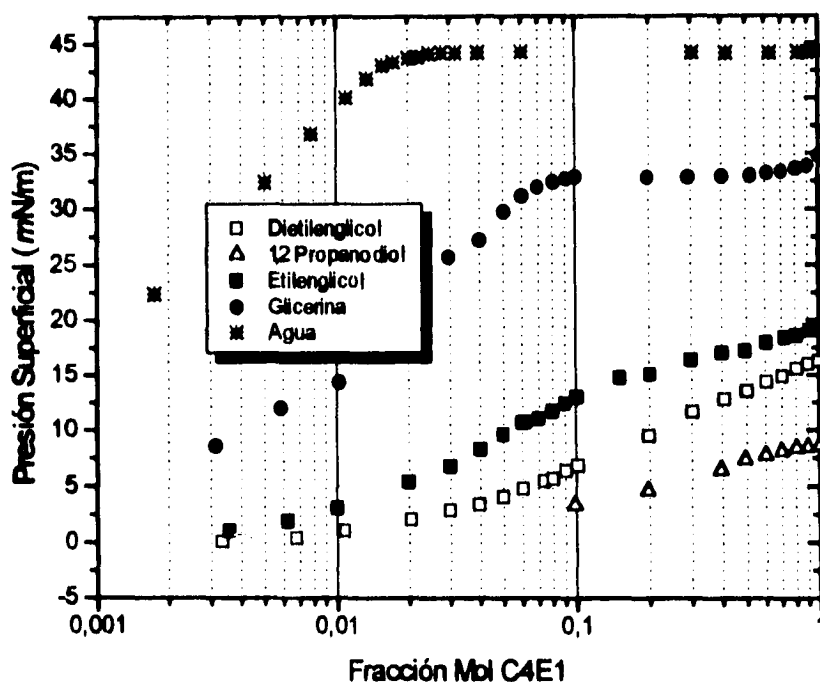


Figura 27. Resultados de π vs logaritmo de la fracción mol de C_4E_1 en polialcoholes a 25 °C.

El cambio drástico de pendiente que se relaciona a la formación de agregados ocurre en $X_{CAC} = 0,0685$ para glicerina y en $X_{CAC} = 0,132$ para el etilenglicol. Estos valores se calcularon de la intersección entre las líneas rectas (obtenidas por regresión lineal) antes y después del cambio drástico de pendientes.

La conducta de π vs $\ln X_1$ del sistema con dietilenglicol sólo presenta la pendiente inicial constante relacionada a la adsorción inicial y un cambio moderado de pendiente a otra de mayor valor hasta el anfifilo puro. Para el sistema con 1,2 propanodiol se obtiene sólo una conducta lineal. Así, se concluye que en estos sistemas parece que no ocurre formación de agregados en solución.

Para verificar la existencia de agregados en los sistemas con glicerina y etilenglicol se aplicó el tratamiento de la isoterma de Temkin-Gibbs a todos los sistemas del 2-butoxietanol con polialcoholes (figura 28). Se observa que los sistemas con glicerina y etilenglicol presentan una conducta similar a la del sistema con agua, es decir, una pendiente inicial seguida de un cambio drástico de pendiente alrededor de una composición característica (la CAC), mientras que los otros sistemas no presentan este cambio súbito de pendiente.

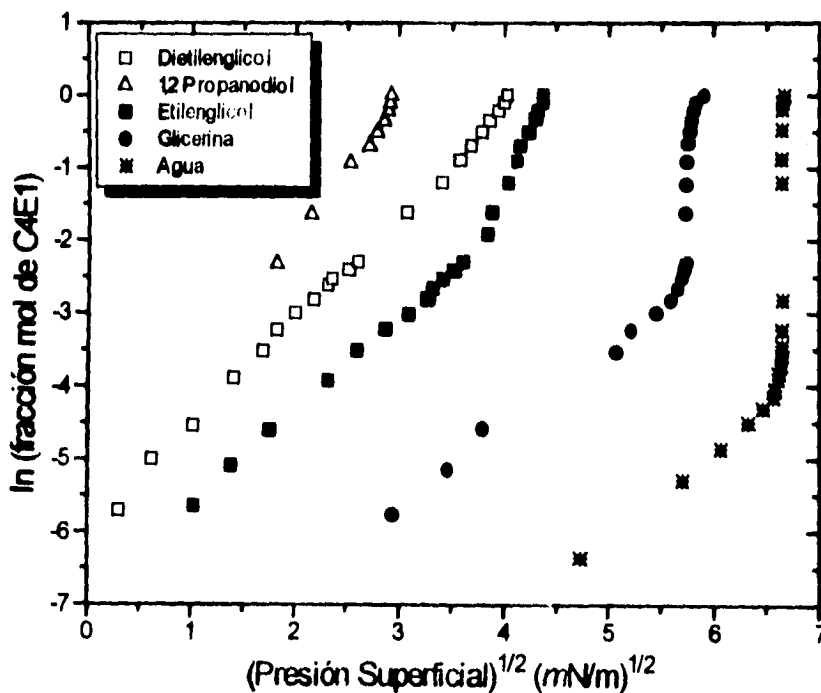


Figura 28. Resultados de $\ln X_1$ de C4E1 vs $\pi^{1/2}$ (isoterma de Temkin) en polialcoholes a 25 °C.

3.3 Caracterización de la Agregación del anfifilo 2-Butoxietanol en Agua, Glicerina, Formamida y Etilenglicol a 25 °C.

Una vez que se ha determinado qué sistemas pueden formar agregados en solución (en forma gráfica y con ayuda de la isoterma de Temkin) se procede a obtener los parámetros termodinámicos para caracterizar la saturación superficial (necesaria para que después ocurra la agregación) y la formación de agregados.

Primero se trazan todos los sistemas seleccionados en forma de π vs el logaritmo de la fracción mol del anfifilo y se detecta cada CAC (figura 29). Entonces se evalúa la pendiente $(\delta\pi/\delta\ln X)_{X < X_{CAC}}$ para cada sistema y con ayuda de las ecuaciones 8 y 9 se calculan Γ_{sat} y a^s (tabla 10).

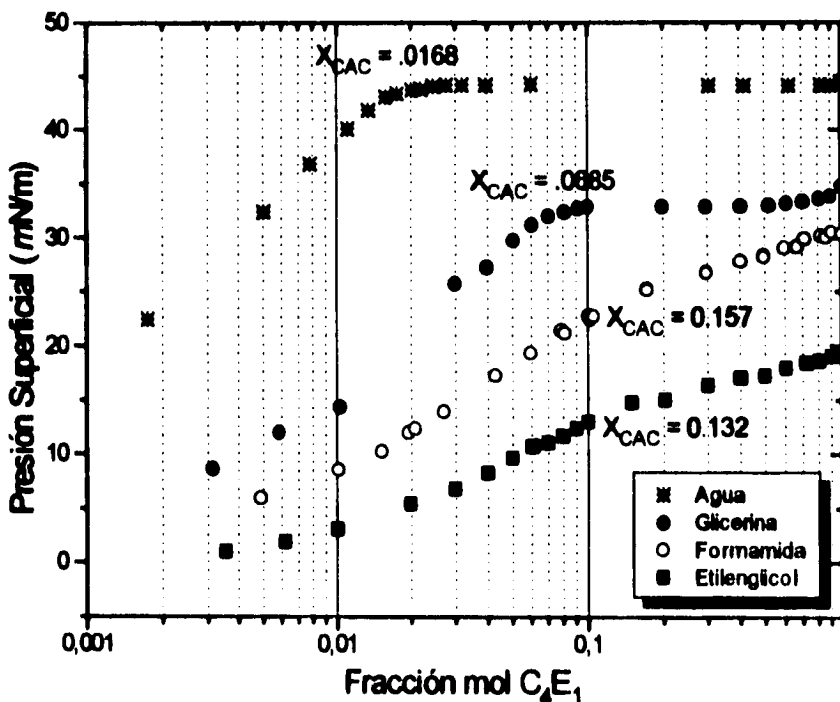


Figura 29. Resultados de π vs logaritmo de la fracción mol de C₄E₁ en agua, glicerina, formamida y etilenglicol a 25 °C indicando la CAC

Tabla 10. Valores experimentales de π_{sat} y $(\delta\pi/\delta\ln X)X < X_{\text{CAC}}$ (en mN/m) Γ_{sat} (en $10^6 \text{ mol}/m^2$) y a^s ($\text{Å}^2/\text{molécula}$) obtenidos con las ecuaciones 8 y 9 y al aplicar la isoterma de Temkin (g/RT en $(m/N)^{1/2}$) para el anfifilo $C_{4}E_1$ en diferentes solventes a 25°C

Solvente	Agua	Glicerina	Formamida	Etilenglicol
π_{sat}	43.9	32.4	14.3	25.6
$(\delta\pi/\delta\ln X)$	-9.47	-9.26	-6.51	-4.96
Γ_{sat}	3.82	3.74	2.63	2.00
a^s	43.4	44.2	63.1	83.0
g/RT (Temkin)	35.6	33.8	39.9	39.8
Γ_{sat} (Temkin)	4.75	4.29	3.22	2.42
a^s (Temkin)	34.9	38.7	51.4	68.5

Se observa que el área superficial transversal de una molécula de anfifilo adsorbido en la superficie líquido - aire en un estado saturado depende del solvente y disminuye en el orden : agua < glicerina < formamida < etilenglicol. Al comparar cada valor con el reportado para una molécula del anfifilo orientada vertical (25 Å^2) y horizontalmente (73 Å^2) en una configuración extendida [43] se obtiene que las moléculas del anfifilo 2-Butoxietanol se pueden encontrar en una situación intermedia para el agua, la glicerina y la formamida, y que para el etilenglicol puede encontrarse en una posición horizontal. Estos resultados son consistentes con la estructura tridimensional más compacta en bulto y superficie para agua > glicerina > formamida > etilenglicol.

Resultados similares se obtienen al trazar todos los sistemas seleccionados en forma de $\ln X_1$ vs $\pi^{1/2}$ para obtener los parámetros de ajuste de la isoterma de

Temkin-Gibbs (figura 30). Con el valor de la pendiente se evalúa Γ_{sat} de cada sistema (ecuación 13) y se calcula α^S (ecuación 9). Los valores se presentan en la tabla 10.

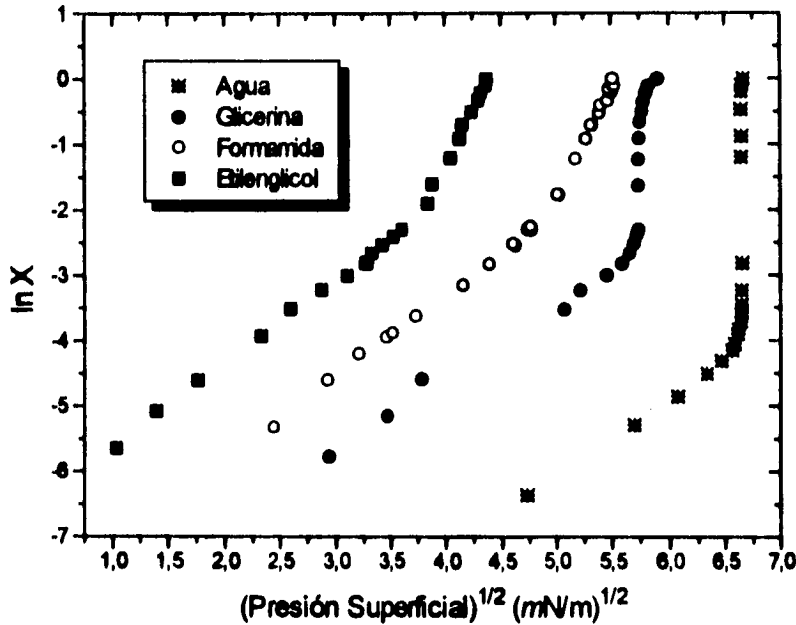


Figura 30. Resultados de $\ln X_1$ de C4E1 vs $\pi^{1/2}$ en diversos solventes a 25 °C

Con las CAC (figura 29) se calculan las ΔG°_{agr} (ecuación 7) (tabla 11). Se obtiene que la agregación del 2-Butoxietanol es espontaneo en todos estos solventes y que ΔG°_{agr} es mayor en agua > glicerina > etilenglicol \approx formamida, en el mismo orden al reportado para el tensoactivo no iónico NFE(9) [17].

Tabla 11. CAC (en fracción mol de C₄E₁) y ΔG°_{agr} (en kJ/mol) para el anfifilo C₄E₁ en diferentes solventes a 25 °C.

Solvente	Agua	Glicerina	Etilenglicol	Formamida
X_{CAC}	0.0168	0.0685	0.132	0.157
ΔG°_{agr}	-10.1	-6.7	-5.0	-4.6

CAPITULO IV.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

4.1 Conclusiones.

1. La medición de tensión superficial en todo el intervalo de composición permite establecer la posible presencia de agregados en soluciones de solventes polares no acuosos si al trazarse la curva de presión superficial en función del logaritmo de la composición o al aplicar a los datos la isoterma de adsorción de Temkin-Gibbs, se encuentra un cambio drástico de pendiente.

2. El anfifilo 2-Butoxietanol se adsorbe espontáneamente a 25 °C en la superficie líquido-aire de todos los sistemas estudiados, siguiendo el siguiente orden de mayor a menor adsorción agua > glicerina > formamida > etilenglicol > dietilenglicol > N-metilformamida > N,N-dimetilformamida > propilenglicol.

3. El anfifilo 2-Butoxietanol satura la superficie líquido-aire a 25 °C en la región diluida de los sistemas con agua, glicerina, formamida y etilenglicol. El área superficial transversal en Å² de cada molécula de anfifilo en estas condiciones fué de 34,8 para el agua, 38.7 para la glicerina, 51.4 para la formamida y 68.5 para el etilenglicol, donde estos valores se calcularon al aplicar la isoterma de Temkin. Al comparar cada valor con el reportado para una molécula del anfifilo orientada vertical (25 Å²) y horizontalmente (73 Å²) en una configuración extendida [43] se obtiene que las moléculas del anfifilo 2-Butoxietanol se encuentran posiblemente en una situación intermedia.

4. El anfifilo 2-Butoxietanol forma agregados en solución a 25 °C en los solventes agua, glicerina, etilenglicol y formamida. Las concentraciones de agregación críticas CAC respectivas ocurren a fracciones mol de 0.0168, 0.0685, 0.132 y 0.157 y los valores de ΔG°_{agr} respectivos son de - 10.1, - 6.7, - 5.0 y - 4.6 kJ/mol.

5. El anfifilo 2-Butoxietanol forma disoluciones moleculares en solución a 25 °C en dietilenglicol, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida y propilenglicol.

4.2 Recomendaciones para trabajos futuros.

1. Las magnitudes termodinámicas calculadas en este trabajo suponen una conducta ideal en solución, i. e. coeficientes de actividad unitarios. Esto es válido sólo a dilución infinita y no necesariamente en los intervalos donde se presentó la agregación de los sistemas estudiados. Se recomienda determinar los coeficientes de actividad para corregir estos valores (se sugiere el método de presiones de vapor). Además, esta medición puede corroborar la posible formación de agregados [11].

2. En las soluciones de anfifilos no iónicos en agua se ha reportado que, alrededor de 25 °C, la CAC disminuye al aumentar la temperatura (p. ej. para el C_4E_1 en agua [4, 44]) pero que aumenta al incrementar la temperatura en formamida (p. ej. para $C_{12}E_6$, $C_{14}E_6$ [30] y $C_{12}E_4$ y $C_{16}E_8$ [31]). Se recomienda repetir el estudio realizado en este trabajo para el anfifilo C_4E_1 en función de la temperatura. De esta manera podrán obtenerse la entalpía y la entropía del proceso de agregación estudiado.

3. Para poder explicar mejor el proceso estudiado y su relación con el efecto solvofóbico [17] se recomienda estudiar la agregación del anfifilo C_4E_1 y de otros anfifilos más hidrofóbicos como C_6E_1 y C_8E_1 en solventes polares no acuosos midiendo propiedades termodinámicas de bulto, como el volumen, entalpía, capacidad calorífica [1], compresibilidad [4], número de agregación [31], etc.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Elizalde, F.; J.Gracia & M. Costas " Effect of aggregates in bulk and Surface Properties. Surface Tension, Foam Stability, and Heat Capacities for 2-Butoxyethanol + Water." *J. Phys. Chem.* **92** 3565 - 3568 (1988).

[2] Quirion, F., L.J. Magid & M. Drifford " Aggregation and Critical Behavior of 2-Butoxyethanol in Water " *Langmuir* **6** 244 - 249 (1990).

[3] Castillo, R.C.; H.C.Dominguez & M.Costas "Determination of Mutual Diffusion Coefficients in Water-Rich 2-Butoxyethanol/Water Mixtures Using the Taylor Dispersion Technique" *J. Phys. Chem.* **94** 8731 - 8734 (1990).

[4] D'Angelo, M.; G. Onori & A. Santucci " Study of aggregation of n-butoxyethanol in water by compressibility and surface tension measurements " *Chem. Phys. Letters* **220** 59 - 63 (1994).

[5] Becher, P. Emulsion Robert E. Krieger Publishing Company, Maladar florida pp. 22-25 (1985).

[6] Patterson, L.K. "Micelles" en Encyclopedia of Physical Science and Technology Volumen 8 pp. 281-293 Academic Press (1987).

[7] Lucassen-Reynders, E. (ed.) Anionic Surfactants. Physical Chemistry of Surfactant Action Marcel Dekker Inc. pp. 75-77 (1981).

[8] Gormally, J. & E. Wyn-Jones (eds.) Studies in Physical and Theoretical Chemistry Elsevier Sc. Pub. Co. pp. 1-6 (1983).

[9] Rosen, M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena John Wiley & Sons pp 108 - 169 (1989).

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

[11] La Mesa, C. & G.A.Ranieri "Link Between Bulk and Surface Activity in Micellar Solutions" *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **97** 620 - 624 (1993).

- [12] Couper, A. "Thermodynamics of Surfactant Solutions" en Surfactants T.F.Tadros (ed.) pags. 19 - 52 Academic Press (1984).
- [13] Kruus, Peeter Liquids and Solutions "Structure and Dynamics" pags. 1-26, 483 - 492 Marcel Dekker, Inc. (1977).
- [14] Xi-KUI Jiang "Hydrophobic-Lipophilic Interactions. Aggregation and Self Coiling of Organic Molecules" *Acc. Chem. Res.* **21** 362 - 367 (1988).
- [15] Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry Second edition, pags. 51 - 70 Verlagsgesellschaft (1988).
- [16] Rosky, P. J. "The Structure of Polar Molecular Liquids" *Ann. Rev. Phys. Chem.* **36** 321 - 346 (1985).
- [17] Ray, A. "Solvophobic Interactions and Micelle Formation in Structure Forming Nonaqueous Solvents" *Nature* **231** 313 - 315 (1971).
- [18] Riddick J. A.; W.B. Bunger & T.K. Sakano Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification Vol. II Techiques of Chemistry John Wiley & Sons (1986).
- [19] Challis, B.C. & J.A.Challis "Amines and Related Compounds" en Comprehensive Organic Chemistry. Volumen 2. J.O.Sutherland (ed.) pags. 957-999 Pergamon Press (1979).
- [20] Jorgensen, W.L. & C.J.Swenson "Optimized Intermolecular Potential Functions for Amides and Peptides. Structure and Properties of Liquid Amines" *J.Am.Chem.Soc.* **107** 569 - 578 (1985).
- [21] Leader, G.R. & J.F.Gormeley "The Dielectric Constant of N-Methylamides" *J.Am.Chem.Soc.* **73** 5731 - 5733 (1951).
- [22] Wilkinson S. G. "Alcohols, Phenols, Ethers, and Related Compounds" en Comprehensive Organic Chemistry. Volumen 1 J.F..Stoddart (ed.) pags. 662-665 Pergamon Press (1979).

[23] Gibson, R.E. & O.H. Loeffler "Pressure-Volume-Temperature Relations in Solutions. V. The Energy-Volume Coefficients of Carbon Tetrachloride, Water and Ethylene Glycol" *J. Am. Chem. Soc.* **63** 898 - 906 (1941).

[24] Garawi, M.; J.C. Dore & D.C. Champebney "Structural Studies of Liquid D-glycerol II. Molecular Conformations and Long Range Correlations" *Mol. Phys.* **62** 475 - 487 (1987).

[25] McDuffie, G.E. & T.A. Litovitz "Dielectric Relaxation in Associated Liquids" *J. Chem. Phys.* **37** 1699 - 1705 (1962).

[26] Ikada, E. "Dielectric Properties of Some Diols" *J. Phys. Chem.* **75** 1240 - 1246 (1971).

[27] Jorgensen, W.L. "Simulation of Liquid Ethanol Including Internal Rotation" *J. Am. Chem. Soc.* **103** 345 - 350 (1981).

[28] McDonald "The micellar properties of some non-ionic surface-active agents in polar solvents" *J. Pharm. Pharmac.* **19** 411 (1967).

[29] McDonald "Thermodynamics of micellization of some non-ionic surfactants in mixed solvents" *J. Pharm. Pharmac.* **22** 774 - 777 (1970).

[30] Couper, A.; G.P. Gladden & B.T. Ingram "Adsorption of Surface Active Agents in a Non-aqueous Solvent" *Discuss. Faraday Soc.* **59** 63 - 75 (1975).

[31] Jonströmer, M.; M. Sjöberg & T. Wärnheim "Aggregation and Solvent interaction in Nonionic Surfactant Systems with Formamide" *J. Phys. Chem.* **94** 7549 - 7555 (1990)

[32] Lucassen-Reynders, E. Chemical Safety Data Sheets Vol 1 p 75-77 (1981).

[33] Adamson, A.W. Physical Chemistry of Surfaces 5a. ed. pags. 23 - 25; 615, 616, 651, 692 - 696 Wiley-Interscience (1990).

[34] Harkins, W.D. & H. Jordan "A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull on a Ring" *J. Amer. Chem. Soc.* **52** 1751 - 1772 (1930).

[35] Norma ASTM D-1331-89 "Standard Test Methods for Surface and Interfacial Tension of Solutions of Surface-Active Agents".

[36] Zuidema H. H. & George W. Waters. "Ring Method for the Determination of Interfacial Tension" *Ind. Eng. Chem. Anal.* **13** 312 - 313 (1941).

[37] Fox, H. W. & C.H. Chrisman, Jr. "The Ring Method of Measuring Surface Tension for Liquids of High Density and Low Surface Tension." *J. Phys. Chem.* **56** 284 - 287 (1952).

[38] Hub, C. & S. G. Mason "A Rigorous Theory of Ring Tensiometry" *Colloid & Polymer Sci.* **253** 566 - 580 (1975).

[39] Hub, C. & S. G. Mason "A Rigorous Theory of Ring Tensiometry: Addendum on the Wall Effect" *Colloid & Polymer Sci.* **255** 460 - 467 (1977).

[40] Furlong Neil. D.; Pamela A. Freeman.; Ian M. Metcalfe & Lee R. White "Wall Effects in du Noüy Ring Tensiometry" *J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **79** 1701 - 1719 (1983).

[41] Picker, P.; E.Tremblay & C.Jolicoeur "A High-Precision Digital Readout Flow Densimeter for Liquids" *J.Sol.Chem.* **3** 377 - 384 (1974).

[42] Sokolowski, A. & B.Burczyk "Chemical Structure and Surface Activity VIII. Statistical Evaluation of the Influence of Alkyl Monoethers of Polyoxyethylene Glycols Structure on their Adsorption at the Aqueous Solution-Air Interface" *J.Colloid Interface Sci.* **94** 369 - 379 (1983)

[43] Daggetti, A.; S.Trasatti; I.Zagorska & Z.Koczorowski "Adsorption of Aliphatic Monoethers of Ethylene Glycol (Alkoxyethanol) at the Free Water Surface and at the Hg/Solution Interface" *J.Electroanal.Chem.* **204** 299 - 313 (1986).

[44] Smith, S.; P. Wiseman.; L. Boudreau.; G. Marangoni. & R. Palepu "Effect of Microheterogeneity on Bulk and Surface Properties of Binary Mixtures of Polyoxyethylene Glycol Monbutyl Ethers With Water" *J. Solution. Chem.* **23** 207 - 222 (1994).

[45] Rosen, M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena pags. 65 - 69, 90 - 93 & 154 - 155 Wiley-Interscience (1989).

[46] Kon-no, K.; T.Jin-no & A.Kitahara "Solubility, Critical Aggregating or Micellar Concentration, and Aggregate Formation of Nonionic Surfactants in Nonaqueous Solutions" *J.Colloid Interface Sci.* 49 383 - 389 (1974).

[47] Kahlweit, M.; Busse, G.; & Jen, J. " adsorption of Amphiphiles at Water/Air Interfaces" *J. Phys. Chem.* 95 5580 - 11136 (1991).

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

CAPITULO V.

APÉNDICE.

Sistema 2-Butoxietanol en 1,2 Propanodiol

Fracción Mol	Tensión superficial	Fracción Mol	Tensión superficial
0	35.74	0.59795	27.98
0.098724	32.39	0.699131	27.63
0.194775	31.1	0.801404	27.36
0.393372	29.31	0.892338	27.28
0.490992	28.38	1	27.19

Fracción Mol	Densidad	Fracción Mol	Densidad
2.08E-02	1.03217	0.294074	0.97419
4.02E-02	1.03016	0.354542	0.9647
5.89E-02	1.02297	0.406442	0.9583
8.17E-02	1.01693	0.449515	0.95123
0.104386	1.01457	0.50222	0.9464
0.140132	1.00828	0.607088	0.93197
0.182322	0.99738	0.693919	0.92276
0.20269	0.9959	0.789519	0.91349
0.220901	0.98778	0.900262	0.90366
0.279029	0.97683	1	0.89596

ESTA VESSE NO PODE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Sistema 2-Butoxietanol en Formamida

Fracción Mol	Tensión Superficial	Fracción Mol	Tensión Superficial
0	57.56	0.171977	32.32
0.004892	51.6	0.171977	32.42
0.010106	49.01	0.29643	30.78
0.015125	47.32	0.29643	30.8
0.019388	45.59	0.403142	29.75
0.0207	45.20	0.494279	29.17
0.026834	43.62	0.494281	29.32
0.042737	40.28	0.596153	28.49
0.059421	38.22	0.667531	28.38
0.078829	36.14	0.712515	27.67
0.081028	36.35	0.823661	27.36
0.100703	34.78	0.858107	27.51
0.101734	35.06	0.90691	27.05
0.105201	34.84	1	27.19

Fracción Mol	Densidad	Fracción Mol	Densidad
5.10E-02	1.09663	0.257828	1.01086
6.84E-02	1.08631	0.298197	0.99959
9.14E-02	1.0746	0.300234	0.99883
9.78E-02	1.07211	0.326039	0.9922
0.133381	1.05536	0.348758	0.98661
0.148531	1.0495	0.449475	0.96451
0.158148	1.04517	0.49566	0.95645
0.180427	1.03664	0.50228	0.95541
0.198139	1.03066	0.708059	0.92534
0.210893	1.02591	0.906601	0.90406
0.241906	1.01572	1	0.89565

Sistema 2-Butoxietanol en Dietilenglicol

Fracción Mol	Tensión Superficial	Fracción Mol	Tensión Superficial
0	43.47	0.090343	37.09
0.003325	43.37	0.101256	36.66
0.006743	43.08	0.198821	33.95
0.010742	42.41	0.302457	31.81
0.020351	41.45	0.408046	30.67
0.029682	40.58	0.499839	29.91
0.039706	40.11	0.604634	29.1
0.050025	39.44	0.702947	28.57
0.060018	38.68	0.80666	27.9
0.073353	38.03	0.900101	27.46
0.079843	37.85	1	27.19

Fracción Mol	Densidad	Fracción Mol	Densidad
0.020997	1.11061	0.263276	1.05143
4.00E-02	1.1021	0.286348	1.04663
0.05918	1.09946	0.299084	1.03376
0.081873	1.09544	0.355534	1.02025
0.102468	1.08408	0.407765	1.00837
0.123082	1.08159	0.461177	0.99655
0.141196	1.08138	0.608198	0.96599
0.162312	1.07475	0.710559	0.94625
0.188002	1.06528	0.799235	0.93007
0.203585	1.0578	0.886104	0.91494
0.22374	1.05433	1	0.89615
0.243452	1.0537		

Sistema 2-Butoxietanol en N-metilformamida

Fración Mol	Tensión Superficial	Fración Mol	Tensión Superficial
0	39	0.090209	35.62
0.003356	38.62	0.101725	35.09
0.006211	38.43	0.200084	33.42
0.010109	38.28	0.302922	31.97
0.02023	37.8	0.409453	30.84
0.030098	37.52	0.508105	29.77
0.040037	37.24	0.608065	29.08
0.049842	36.9	0.704697	28.51
0.060343	36.57	0.806611	27.76
0.070921	36.14	0.909916	27.39
0.079956	35.9	1	27.19

Fración Mol	Densidad	Fración Mol	Densidad
2.14E-02	0.99463	0.28346	0.95386
4.09E-02	0.99069	0.309775	0.94977
6.16E-02	0.9867	0.355917	0.94457
8.46E-02	0.98246	0.413923	0.93854
0.141684	0.97291	0.454745	0.93461
0.164178	0.96935	0.501541	0.93042
0.196494	0.96458	0.58622	0.92339
0.206476	0.96311	0.693752	0.9173
0.22321	0.96078	0.803124	0.90825
0.244588	0.95791	0.897772	0.90248
0.25684	0.95621	1	0.89649

Sistema 2-Butoxietanol en N-N dimetilformamida

Fracción Mol	Tensión Superficial	Fracción Mol	Tensión Superficial
0	35.82	0.203772	32.26
0.003094	35.58	0.301063	31.17
0.006474	35.44	0.405632	30.31
0.020927	35.2	0.50645	29.42
0.030599	35	0.597916	28.77
0.040934	34.76	0.69883	28.34
0.049636	34.77	0.7975	27.63
0.07627	34.14	0.894506	27.49
0.100167	33.76	1	27.19

Fracción Mol	Densidad
5.00E-02	0.9405
0.104834	0.93691
0.149404	0.93412
0.202317	0.93093
0.24941	0.92822
0.297743	0.92557
0.384633	0.92102
0.460322	0.91734
0.597598	0.91124
0.695562	0.90727
0.789598	0.90372
0.89566	0.90001
1	0.89659

Sistema 2-Butoxietanol en Agua

Fracción Mol	Tensión Superficial	Fracción Mol	Tensión Superficial
0	71.2	0.027703	27.01
0.001743	48.79	0.031795	27.01
0.005052	38.76	0.039542	27.01
0.007794	34.35	0.060119	26.94
0.011042	31.1	0.304722	27.04
0.013484	29.37	0.418651	27.06
0.015692	28.14	0.626965	27.08
0.017461	27.86	0.826116	27.01
0.020107	27.48	0.908936	27.02
0.021839	27.39	1	26.78
0.024417	27.1		

Fracción Mol	Densidad	Fracción Mol	Densidad
1.74E-03	0.99666	4.97E-02	0.98091
5.05E-03	0.99594	6.01E-02	0.97736
7.79E-03	0.99542	7.93E-02	0.97119
1.10E-02	0.99486	9.94E-02	0.96594
1.35E-02	0.99442	0.196864	0.93712
1.57E-02	0.99395	0.304722	0.93244
1.75E-02	0.99346	0.418651	0.92215
2.01E-02	0.99255	0.512498	0.91563
2.18E-02	0.99191	0.626965	0.90916
2.44E-02	0.99085	0.705204	0.9055
0.027703	0.98948	0.826116	0.90076
3.18E-02	0.98777	0.908936	0.898
3.36E-02	0.98706	1	0.89533
3.95E-02	0.98472		

Sistema 2-Butoxietanol en Etilenglicol

Fracción Mol	Tensión Superficial	Fracción Mol	Tensión Superficial
0	45.27	0.089852	32.82
0.003551	44.21	0.100167	32.25
0.006223	43.34	0.149915	30.48
0.010038	42.18	0.201408	30.18
0.019881	39.87	0.299568	28.87
0.029907	38.5	0.401933	28.21
0.040146	36.99	0.496928	28.01
0.049885	35.64	0.602845	27.29
0.060068	34.57	0.721751	26.81
0.061432	34.48	0.807056	26.6
0.070014	34.2	0.90665	26.19
0.079468	33.53	1	26.13
0.079826	33.58		

Fracción Mol	Densidad	Fracción Mol	Densidad
0.024908	1.09885	0.299568	1.01025
5.13E-02	1.08858	0.401933	0.98412
7.53E-02	1.07756	0.496928	0.96531
0.102365	1.07221	0.602845	0.94459
0.128762	1.05723	0.721751	0.9274
0.152854	1.05472	0.807056	0.91718
0.174245	1.04197	0.90665	0.90548
0.191443	1.04119	1	0.89598

Sistema 2-Butoxietanol en Glicerina

Fracción Mol	Tensión Superficial	Fracción Mol	Tensión Superficial
0	62	0.100128	29.1
0.003133	53.37	0.198538	29.12
0.005832	49.99	0.294503	29.11
0.010255	47.62	0.405323	29.04
0.029671	36.25	0.51951	28.98
0.039783	34.74	0.60892	28.75
0.050543	32.22	0.703708	28.62
0.060005	30.77	0.808546	28.34
0.069927	30.02	0.899946	28.11
0.081	29.56	1	27.19
0.091469	29.28		

Fracción Mol	Densidad
2.02E-02	1.24411
3.99E-02	1.23369
0.058894	1.22315
7.93E-02	1.21208
9.97E-02	1.20094
0.195054	1.15074
0.392071	1.06614
0.616493	0.99344
0.78224	0.94727
1	0.89595