

48



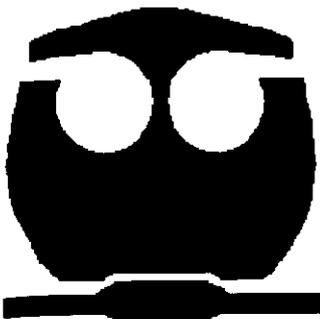
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS SISTEMAS CmEn Y CmPn + AGUA A 25°C.

T E S I S QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERA QUIMICA P R E S E N T A: JEPHTE RAQUEL CRUZ ALIPHAT

300363



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

200



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 está 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.

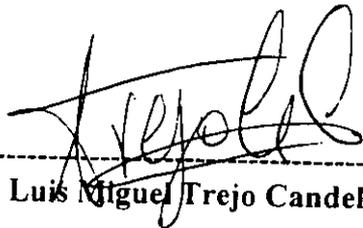
JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

- PRESIDENTE :** Prof. TERESA G. UNDA CARBOTT.
VOCAL: Prof. JESUS GRACIA FADRIQUE.
SECRETARIO: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.
1er.SUPLENTE : Prof. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.
2do .SUPLENTE : Prof. GLINDA IRAZOQUE PALAZUELOS.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

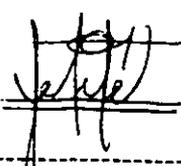
Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas.
Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR:



Dr. Luis Miguel Trejo Candelas.

SUSTENTANTE:



Jephthé Raquel Cruz Aliphath.

"Un pensamiento que se estanca es un pensamiento que se muere"

DEDICATORIAS

Este trabajo lo dedico con todo mi cariño principalmente a mis padres; por todo el amor, apoyo y confianza que depositaron en mí y por el esfuerzo realizado para que pudiera, concluir mis estudios.

A mi madre que con su amor ,cariño y confianza me enseñó el camino para crecer con rectitud.

A mi padre que con su cariño y apoyo incondicional, procuro que nunca me faltara nada para realizar con éxito todas mis metas.

A mis hermanos Jerem y Armando, por todos los momentos tan padres e inolvidables que he pasado con ellos y por que siempre han estado a mi lado cuando los he necesitado.

A Edgar que con amor y paciencia, me enseñó a disfrutar de la vida, y me apoyo en los momentos más difíciles de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A ese algo o alguien que me da paz y bienestar día con día, guía mis pasos y me hace más fuerte en los momentos más difíciles.

A la U.N.A.M y en especial a la Facultad de Química por que en ella adquirí el conocimiento necesario para desenvolverme en el área laboral.

Al Jurado asignado, por el tiempo invertido en revisar y mejorar éste trabajo.

A Luis Miguel por su amistad, experiencia, apoyo y por las oportunidades que me brindó.

A todos aquellos que me ayudaron con asesoría técnica y sugerencias.

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

A todos los mencionados y a los que omití sin querer, mi más profundo agradecimiento.

También quisiera dar mi agradecimiento al proyecto PAPIIT (Décima y Undécima Etapa) por facilitar la divulgación de los resultados en congresos nacionales y al proyecto PROBETEL por haberme apoyado con una beca para realizar este trabajo.

ÍNDICE

	Pag.
Introducción	1
Capítulo I. Antecedentes.	
I.1 Tensión superficial.	3
I.2 Tensión superficial de soluciones acuosas (Anfifilos y Tensoactivos).	5
I.3 Adsorción de anfifilos y tensoactivos en soluciones acuosas.	7
I.4 Agregación de anfifilos en agua.	8
I.5 Anfifilos CmEn y Cm Pn.	11
I.6 Estudios previos relevantes de los sistemas CmEn y CmPn en agua.	
I.6.a) Solubilidad.	13
I.6.b) Propiedades termodinámicas.	14
I.6.c) Actividad superficial.	17
Capítulo II. Desarrollo experimental.	
II.1 Objetivo.	24
II.2 Hipótesis.	25
II.3 Diseño experimental.	26
II.4 Reactivos utilizados.	27
II.5 Tensión superficial.	
II.5.a) Fundamentos del método de Presión Máxima de Burbuja.	35
II.5.b) Equipo	37
II.5.c) Diseño Experimental.	40
II.5.d) Tratamiento Termodnámico de los datos.	41

Capítulo III.	Análisis de resultados.	
III.1	Pruebas de solubilidad.	46
III.2	Validación del Método de Presión Máxima de Burbuja.	47
III.3	Tensión superficial y composición operacional de agregación.	48
III.4	Concentración superficial de saturación, área transversal y Efectividad en la adsorción.	57
III.5	Parámetros pC_{20} y Eficiencia en la adsorción.	61
III.6	Ajuste de resultados experimentales.	66
Capítulo VI.	Conclusiones y recomendaciones.	
	Conclusiones	70
	Recomendaciones para trabajos futuros	72
Bibliografía		73
Apéndice		
	A) Datos experimentales	83
	B) Regla de Traube	102

INTRODUCCIÓN

Tensoactivos del tipo no iónicos CmEn (éteres monoalquílicos de oligómeros del etilenglicol de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{(m-1)}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n\text{OH}$, han permitido caracterizar la eficiencia y efectividad de su adsorción en la superficie líquido-aire, el valor de la cmc, estructura de cristales líquidos en soluciones concentradas, el comportamiento de espuma persistente, sus microemulsiones en regiones de mezclas ternarias con alcanos, etc. lo que ha ayudado a multiplicar sus aplicaciones industriales y comerciales.

Existen pocos estudios de los anfífilos con $m < 6$, estos no se consideran como tensoactivos porque, por ejemplo, los agregados que forman en solución son muy variables y se forman por pocos monómeros. Estos compuestos en solución acuosa exhiben un cambio abrupto en múltiples propiedades a una composición característica no necesariamente la cmc. Existe a la fecha debates sobre que nombre se debe a la estructura y real causa - efecto de esta composición (CAC, CIHC X_{cac} , X_{op} , etc.) y saber si se comporta similar a la cmc cuando se modifican m y n.

Otros sistemas similares, menos estudiados, son las soluciones acuosas de anfífilos no iónicos tipo CmPn (éteres monoalquílicos de oligómeros del propilenglicol, con fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{(m-1)}(-\text{OC}_3\text{H}_6-)_n\text{OH}$ que poseen el grupo propoxilo $(-\text{OC}_3\text{H}_6-)$ el cual presenta un grupo CH_3 con respecto al grupo etoxilado y que presentan un carácter más hidrofóbico.

El objetivo general de este trabajo es el estudio termodinámico del comportamiento superficial de estos sistemas líquidos binarios vía la determinación de tensión superficial (σ) de la mezcla en el intervalo diluido de composición.

En particular se desea caracterizar la adsorción de algunos de los anfifilos C_mE_n con $m < 6$ y $n < 4$ y los anfifilos del tipo C_mP_n con $m = 1$ y $n < 4$ en la superficie líquido-aire a 25 °C, en términos de su eficiencia (se relaciona a aquella composición donde se presenta un efecto fijo en la adsorción) y efectividad (se relaciona al valor máximo de adsorción posible en la interfase). Es importante determinar el efecto de modificar m o n en la composición donde se presentan agregados y se compara el comportamiento superficial de los grupos etoxilo y propoxilo. De esta manera se espera contar con las bases para un estudio posterior de propiedades más complejas, en particular el comportamiento de la estabilidad de espuma transitoria que se forman con soluciones de estos anfifilos en agua.

Para su presentación, este trabajo se ha organizado en cuatro capítulos y la introducción correspondiente. En el capítulo I se presentan los fundamentos de diversa información termodinámica y fisicoquímica, que servirán como base para la discusión de los resultados. En el capítulo II se establecen los objetivos, las hipótesis, y en general se describe la metodología experimental utilizada. En el capítulo III se presentan y discuten los resultados obtenidos y en el capítulo IV se muestran las conclusiones y recomendaciones del estudio. En la parte final de este trabajo se anexa la bibliografía y en el apéndice se incluyen los resultados experimentales.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan las bases termodinámicas y fisicoquímicas para interpretar los resultados obtenidos. Se incluyen conceptos generales referentes a la tensión superficial, su comportamiento en sistemas binarios acuosos, su relación con el fenómeno de agregación y la importancia del efecto hidrofóbico. Se presenta, además, un análisis de los datos publicados en la literatura de interés como son solubilidad, tensión superficial y la energía de agregación de anfifilos en agua, los métodos para su determinación.

1.1 Tensión Superficial.

Una forma de explicar la presencia de este estado de tensión en la superficie es utilizar el modelo microscópico molecular para el caso de un líquido. Este estado se debe a la existencia de las fuerzas atractivas de van der Waals entre las moléculas. Las moléculas que están situadas en el seno de un líquido están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones mientras que, las que están situadas en la superficie o interfase líquido - aire experimentan fuerzas de atracción no equilibradas que provocan un empuje ó tirón neto hacia el interior del bulto, como se muestra en la figura 1.

La acción de esta fuerza hace que tantas moléculas como sea posible abandonen la superficie, para pasar al interior del líquido, con lo cual la superficie tenderá a contraerse espontáneamente, reduciendo tanto el área superficial como su energía superficial. Por esta razón las gotas de los líquidos y las burbujas de gas tienden a la forma esférica, es la que presenta el estado de mínima energía.

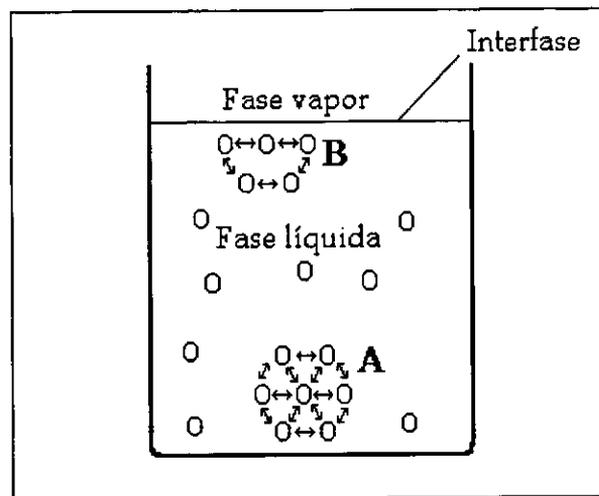


Figura 1. Representación de las interacciones Van de Waals entre las moléculas de un líquido en el interior y su superficie.

Como cada líquido posee una estructura molecular diferente que implican interacciones van der Waals de diferente magnitud, entonces cada líquido está caracterizado por su propia tensión superficial. En el caso del agua, polialcoholes, formamida, etc. la presencia extra de interacciones, puente de hidrógeno hace que estos líquidos tengan mayores tensiones superficiales. Del mismo modo, los n-alcanos solo presentan fuerzas van der Waals y así sus tensiones superficiales son las menores de entre los líquidos.

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

En literatura especializada (Hiemenz, 1997) se habla del cambio de energía de Gibbs en función del cambio en área superficial a temperatura, presión y composición en el caso de una mezcla constantes. Entonces su unidad en el sistema internacional es el J/m^2 que es idéntico al N/m . Como esta unidad es muy grande normalmente se utiliza un submúltiplo, el mN/m que es idéntico a la dina/cm, que se utilizó mucho con anterioridad.

1.2 Tensión superficial de soluciones acuosas. (anfifilos y Tensoactivos)

La presencia de un soluto no siempre afecta la tensión superficial del solvente porque aparecen nuevas interacciones. El valor final corresponderá, a aquel estado que presente la menor energía para el sistema, tanto en bulto como en superficie. Para el caso de soluciones acuosas, se presentan generalmente tres tipos de conductas de la tensión superficial en función de la composición del soluto a condiciones ambientales de presión y temperatura (figura 2):

En el comportamiento tipo A se observa un incremento lineal y ligero en la tensión superficial al aumentar la composición que es característico de soluciones de electrolitos fuertes y azúcares. La curva tipo B es donde existe un decremento mediano de la tensión superficial, el cual se presenta en soluciones acuosas de anfifilos de bajo peso molecular. La curva tipo C, donde la tensión superficial decrece drásticamente para después permanecer prácticamente constante y ocurre en soluciones de jabones y tensoactivos (Becher, 1985).

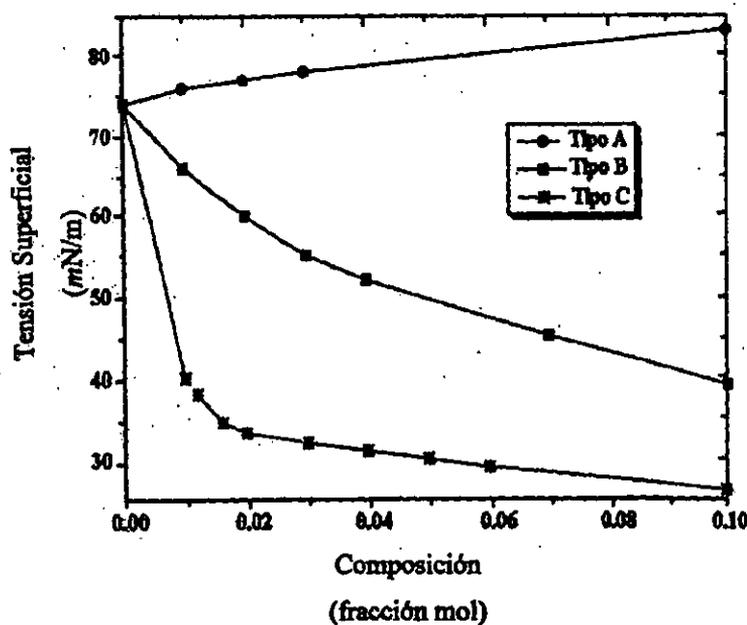


Figura 2. Conductas típicas de las curvas de tensión superficial vs composición de sistemas acuosos (Becher, 1985).

Los anfifilos son compuestos cuya estructura molecular tiene grupos funcionales de características polares (como grupos hidroxilo, ácido, etc) y no polares (como grupos metileno), que comúnmente se ubican en dos partes distintas : *i) polar* (donde se concentran los grupos polares) y que en el caso de soluciones acuosas se llama porción hidrofílica (afinidad por el agua), y *ii) no polar* (formada generalmente por una cadena alquílica) y que en el caso de soluciones acuosas se llama porción hidrofóbica (su afinidad por el agua es menor y en ocasiones se malinterpreta que “la repele”, lo que no ocurre). Ejemplos de anfifilos típicos son los n-alcoholes y los ácidos carboxílicos. Al agregar estos compuestos la tensión superficial disminuye, porque introducen a la solución los grupos metileno que generan menores energías superficiales.

Cuando la cadena alquílica de los anfifilos es de alrededor de ocho grupos metileno se ha encontrado que las moléculas así formadas poseen una gran actividad superficial donde se identifican con un nombre diferente : tensoactivos que se refiere a “agentes de actividad en tensión superficial”. Estos tensoactivos pueden existir en una gran variedad de combinaciones derivadas del arreglo que tienen los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, así como de su tamaño, número y tipo. Esto determina propiedades y/o características como la actividad superficial, capacidad de solubilizar un tercer componente por formación de micelas, etc.

Los tensoactivos se clasifican en cuatro grupos según la carga que se genera en la porción hidrofóbica al ser ionizados o no en agua: *1) aniónico*, cuando la porción hidrofílica incluye los grupos funcionales ácidos carboxílicos, sulfonatos, sulfatos, y su contraión es generalmente Na^+ ; *2) catiónico*, cuando la porción es la cabeza polar como es el caso de sales cuaternarias de amonio o derivados de alquil piridínios, y su contraión es normalmente el Cl^- ; *3) anfotérico*, con una porción hidrofílica formada, por lo general, betainas o sulfobetainas y cuya carga depende del pH de la solución; y *4) no iónico*, que no presentan carga y entre sus ejemplos están los compuestos etoxilados, los óxidos de aminas, los sulfóxidos y los óxidos de fosfina (Clint, 1992).

1.3 Adsorción de anfifilos y tensoactivos en soluciones acuosas.

En la interfase líquido-aire de soluciones acuosas de moléculas de anfifilos o tensoactivos existe una concentración extra de estas moléculas (adsorción) con respecto a la que se presenta en el bulto (Clint, 1992) y las conductas tipo B y C de la figura 2 son consecuencia de este fenómeno. Por ejemplo, en una solución equimolar de agua ($\sigma = 72$ mN/m) y metanol ($\sigma = 22$ mN/m) se tiene igual número de moléculas de anfifilo y solvente en el seno del líquido. Si esto ocurriera también en la superficie entonces se debería de obtener para la solución una tensión superficial de 47 mN/m (media aritmética) y, sin embargo, el valor experimental es de 29 mN/m. Este valor mucho menor al esperado se explica por la presencia en la superficie de más moléculas del componente con menor tensión superficial (el alcohol).

Es decir, la actividad superficial de un anfifilo se debe a la distribución irregular de moléculas entre la superficie y el seno de la solución. En el contexto del modelo microscópico, implica que las moléculas del anfifilo tienden al arreglo en la interfase líquido - aire y de todas las posibilidades de orientación escogen la más viable: los grupos hidrofílicos en la fase acuosa y sus porciones hidrocarbonadas hidrofóbicas dirigidas a la fase vapor (figura 3). Esta situación es energéticamente más favorable que la disolución completa en cualquier de las dos fases.

En el caso de un tensoactivo la actividad superficial produce adsorción en la superficie que llega, en un momento, a formar una capa monomolecular orientada o monocapa que prácticamente satura la superficie y no permite ubicar más moléculas de soluto (figura 3) y que se conoce como saturación superficial (Hiemenz, 1997).

Como uno de los objetivos principales de la química de superficies es determinar la cantidad de material que se adsorbe en una interfase, se han ideado diferentes procedimientos para su discusión (Clint, 1992). El hecho de que en toda adsorción la tensión superficial se modifica en función de la composición de soluto y emplea esta información en la ecuación de adsorción de Gibbs ($-\mathrm{d}\sigma = \Gamma \mathrm{d}\mu$, donde μ es el potencial

químico del soluto) para realizar el cálculo. Esta ecuación, en la forma $\Gamma = -\left(\frac{d\sigma}{dX}\right)_T \frac{X}{RT}$, es la expresión termodinámica que relaciona la concentración de superficie Γ (en moles/m²) del soluto con su fracción mol (X). Entonces, cualquier disminución de σ en función de X hace que la derivada ($d\sigma/dX$) sea negativa y Γ positiva. Mientras más drástica sea la disminución de σ mayor es Γ .

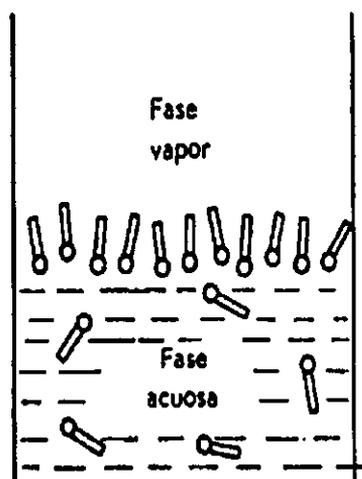


Figura 3. Adsorción de moléculas de un tensoactivo en forma de una monocapa orientada en la interfase aire - agua. La parte circular de las moléculas representa a la cabeza constituida por un grupo polar hidrofílico y la parte rectangular la cola hidrocarbonada no polar.

1.4 Agregación de anfifilos en agua.

Las soluciones de tensoactivos en agua alcanzan rápidamente una composición a partir de la cual la tensión es prácticamente constante lo que indica, según la ecuación de Gibbs, un máximo en Γ y así la saturación superficial; al continuar agregando soluto la solución no exhibe precipitación de la supuesta fase en exceso ni forma multicapas. Como Γ ya

no aumenta debe existir un mecanismo energéticamente favorable que permita introducir más soluto en la solución. Este mecanismo es la micelización y se conoce desde principios del siglo XX a raíz de los experimentos de los grupos de McBain y de Bury; (*micella* = objeto pequeño) o agregados de dimensión coloidal de decenas de moléculas anfifílicas con sus cabezas polares dirigidas hacia el agua y sus porciones hidrofóbicas interactuando entre sí. Estos agregados se forman espontáneamente en solución en condiciones fijas de composición, temperatura y fuerza iónica (figura 4) (Patterson, 1987).

La existencia de estos agregados explica el cambio abrupto en diferentes propiedades (densidad, viscosidad, presión osmótica, etc) en un intervalo dado de composición que luego se llama "concentración crítica de formación de micelas" (CMC). Hartley interpretó en forma correcta su formación y propuso la forma esférica para la micela. Actualmente se conoce que no es una perfecta esfera y que el interior de la misma tiene una gran movilidad (figura 4) (Menger, 1998).

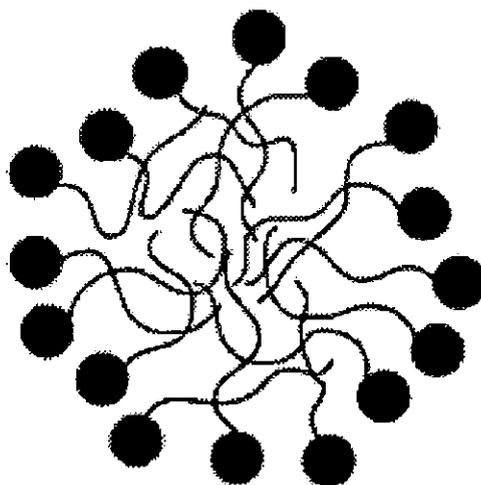


Figura 4. Representación actual de una micela (Menger, 1998).

Una de las propiedades más utilizadas para determinar la presencia de micelas en agua, es la tensión superficial se presenta como, función del logaritmo de la concentración

donde la CMC se asigna a la composición donde se presenta un cambio drástico de pendiente (figura 5). Conforme se absorben las moléculas del anfifilo en la interfase líquido - aire (con la correspondiente disminución en σ) hasta llegar a una región donde la superficie está totalmente saturada (la pendiente es máxima y constante). En este momento se inicia la formación de micelas y la tensión superficial permanece casi constante.

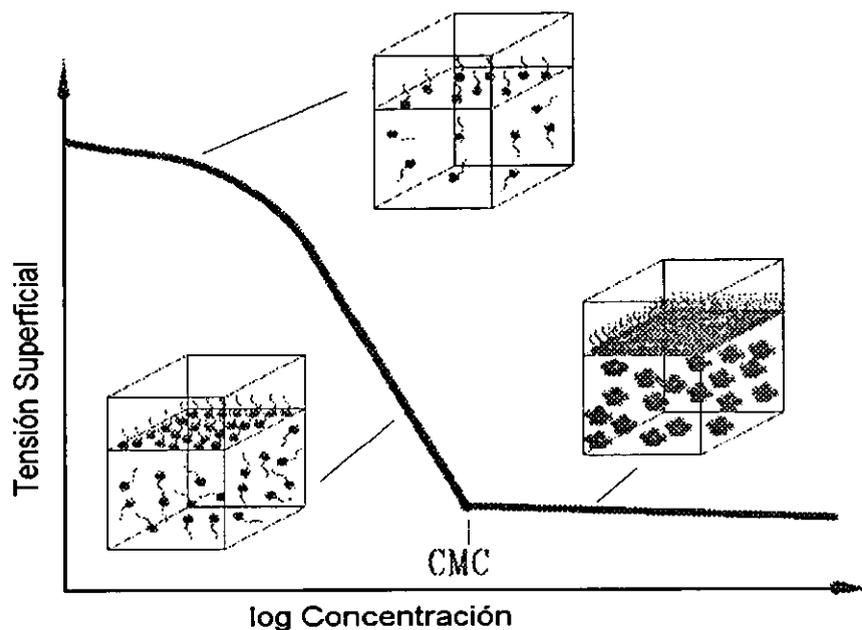


Figura 5. Curva esquemática de tensión superficial vs logaritmo de la concentración indicando la estructura del bullo y la superficie para un tensoactivo en agua.

El caso de las soluciones acuosas de anfifilos con cadena hidrocarbonada menor a seis grupos metileno (ácidos carboxílicos, el 2-butoxietanol, n-alcoholes, etc.) adquirieron nuevas importancias con los estudios sobre micro emulsiones de los 90's. Estos estudios, junto con la información acumulada desde los primeros estudios del grupo de McBain concluyen que estas moléculas se adsorben en la superficie y exhiben un cambio abrupto en múltiples propiedades a una composición mayor en varios ordenes de magnitud y presentan agregados menores a diez moléculas. La composición donde se presenta este cambio se denomina cAc (concentración de agregación crítica) por Kon-no, 1974 &

Smith, 1994, CIHC (concentración de interacciones hidrofóbicas crítica) (Haak, 1986), composición de agregación crítica X_{cac} (Kahlweit, 1991) y, recientemente, fracción mol operacional X_{op} (Zana, 1993).

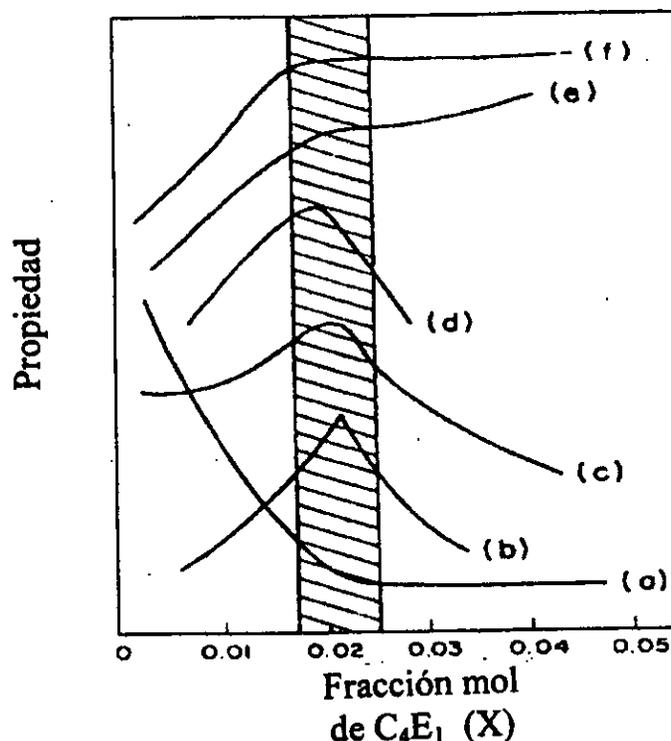


Figura 6. Esquema del comportamiento de (a) tensión superficial, (b) estabilidad de espuma, (c) capacidad calorífica, (d) velocidad de ultrasonido, (e) expansividad, (f) entalpía molar parcial del anfifilo 2-Butoxietanol en agua a 25 °C alrededor de $X \approx 0.02$ (Castillo, 1990).

1.5 Anfifilos C_mE_n y C_mP_n .

Estos anfifilos son del tipo no iónicos. El primer grupo se conoce como alcoholes etoxilados o éteres monoalquílicos de oligómeros del etilenglicol y poseen una fórmula $CH_3-(CH_2)_{(m-1)}(-O-CH_2-CH_2-)_nOH$ de abreviatura C_mE_n . De acuerdo al número de grupos metileno m y etoxilo n en estos compuestos se puede incrementar su carácter hidrofílico (al aumentar n) o hidrofóbico (al aumentar m). Los miembros más sencillos

de esta familia (con $n=0$) son los n-alcoholes. Su aplicación particular depende de su balance hidrofílico-hidrofóbico. En general tienen un amplio uso industrial como solventes.

De esta familia, los elementos estudiados presentan $m < 8$ y $n \leq 3$, son líquidos en condiciones ambientales y sus propiedades termodinámicas cambian regularmente. Sus grupos hidroxilo y etoxilo les confieren una moderada polaridad mientras que el primero permite su asociación vía puentes de hidrógeno que hace que sus densidades, puntos de ebullición y tensiones superficiales sean mayores que los n-alcanos de peso molecular similar.

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

El segundo grupo, los alcoholes propoxilados o éteres monoalquílicos de oligómeros del propilenglicol poseen la fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{(m-1)}(-\text{OC}_3\text{H}_6-)_n\text{OH}$ y se abrevian C_mP_n , poseen el grupo propoxilo $(-\text{OC}_3\text{H}_6-)$ que presenta una ramificación con respecto al grupo etoxilado y sobretodo, porque tiene un carácter más hidrofóbico. Los elementos que nos interesan presentan $m = 1$ y $n \leq 3$ y son líquidos.

I.6 Estudios previos relevantes de los sistemas CmEn y CmPn en agua.

I.6.a) Solubilidad.

Los anfífilos CmEn y CmPn con m y n pequeñas ($m < 3$ y $n < 3$) son, en general, solubles en todas proporciones (Riddick, 1986, Barton, 1984 & Stephenson, 1993) lo que se puede explicar por los favorables puentes de hidrógeno entre agua – anfífilo (figura 7). Sin embargo, al aumentar la porción hidrofóbica (m) se presenta miscibilidad parcial, como en los n-alcoholes a partir del n-butanol.

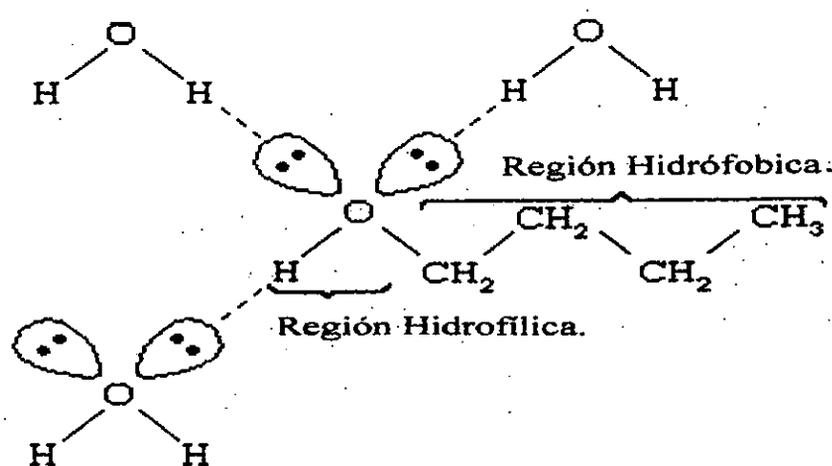


Figura 7. Molécula de n-butanol interactuando con moléculas de agua via puentes de hidrógeno (Enciclopedia británica, 2001).

La miscibilidad se incrementa dramáticamente al aumentar la porción hidrofílica n , p. ej. el sistema n-butanol + agua presenta una temperatura crítica de solubilidad superior a 100 °C, la mezcla con el anfífilo C₄E₁ presenta una temperatura crítica de solubilidad inferior a 49 °C y todas las soluciones del anfífilo C₄E₂ son completamente soluble entre 0 y 100 °C (Kalweit, 1985). Resultados recientes confirman que C₁E₁, C₂E₁, C₃E₁, isoC₃E₁, tertC₄E₁, C₁E₂, C₂E₂ y C₄E₂ son completamente soluble entre 0 y 95 °C mientras que C₄E₁, isoC₄E₁, C₆E₁ y C₆E₂ presentan solubilidad parcial (Stephenson, 1993).

I.6.b) Propiedades termodinámicas.

Para los sistemas agua + alcohol, se han publicado una gran variedad de propiedades termodinámicas en todo el intervalo de composición a temperatura ambiente. De una revisión hasta los 80's (Franks, 1985) establece que: *i)* su energía de Gibbs de exceso G^E es positiva, lo que indica desviaciones positivas a la idealidad de sus presiones de vapor (son mayores que las de su mezclado ideal) y *ii)* su entalpía de exceso H^E es menor a TS^E y así el proceso de mezclado esta controlado por la contribución entrópica, lo que microscópicamente se asocia a la degradación del orden tridimensional del agua (Rowlinson, 1982). El comportamiento de H^E en función de la composición es compleja: a bajas composiciones del alcohol H^E es negativa; al aumentar la fracción mol del alcohol X adquiere un mínimo. A composiciones altas se llega a presentar un máximo endotérmico. Para explicar esta conducta, se considera que en la zona de alta dilución se favorece principalmente la formación de enlaces agua - agua por el soluto (H^E exotérmico) hasta que, transitando por un mínimo de H^E , se rompen más puentes de hidrógeno de los que se forman (H^E endotérmico) y la estructura general se destruye progresivamente. Por otro lado, la C_p^E de las mezclas agua + alcohol son positivas en todo el intervalo de composición y de gran magnitud en valores diluidos de X , lo que indica la ocurrencia de cambios en la estructura del agua debidas al soluto (Franks, 1985).

Estudios similares realizados en todo el intervalo de composición para los anfifilos C_mE_n y C_mP_n revelan una conducta similar a la que se comento para el caso de los alcoholes (Hvidt, 1993).

No obstante que estos sistemas han sido estudiados, el perfeccionamiento de las técnicas tradicionales de medición, el desarrollo de nuevos equipos experimentales y el uso de enfoques teóricos modernos, han optimizado la comprensión de la conducta fisicoquímica en el intervalo diluido de composición de los anfifilos C_mE_n y C_mP_n con m y n pequeñas en agua (véanse las revisiones de Douheret, 1996, Davis, 1998a), sobretodo para el anfifilo C_4E_1 (desde el trabajo seminal de Roux, 1978 hasta las revisiones de Castillo, 1990, Hvidt, 1993, Quirion, 1990, Koehler, 1994, Koga, 1996)

y los alcoholes (véanse los análisis y revisiones de Davis, 1991, Douheret, 1994, D'Angelo, 1994a, Koga, 1999, Onori, 1996, Tamura, 2000, Tanaka, 1996, Zana, 1993). En general, estas investigaciones indican que, dependiendo de la longitud de m , estos anfifilos a dilución infinita (región I, figura 8) se autoasocian y forman agregados similares a las micelas a una composición característica, que disminuye con la temperatura, donde se presenta un cambio abrupto en múltiples propiedades como las mostradas en la figura 6. A temperatura fija y al aumentar la composición, aparece un nuevo esquema de mezclado, el de pseudofases de anfifilo puro con agua adsorbida en su frontera (Koga, 1996).

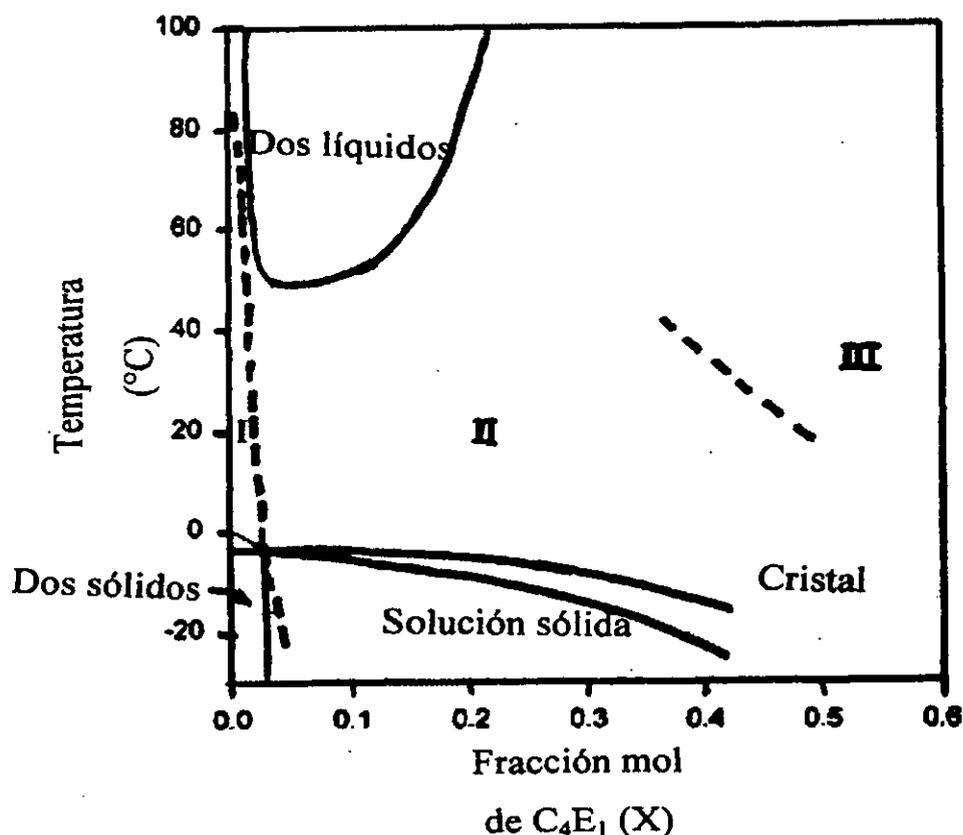


Figura 8. Diagrama de fases LL y SL del C_4E_1 en agua indicando entre ellos los esquemas de mezclado monómero I, agregado II y pseudofase III (Koga, 1996).

Entre las diferencias principales entre los agregados de estos anfifilos y las micelas de un tensoactivo se advierte que los agregados presentan menos de diez moléculas en microsegundos (Quirion, 1990, Zana, 1993), etc.

La tabla 1 contiene una síntesis de la fracción mol operacional X_{op} obtenidos de datos termodinámicos de bulto para soluciones acuosas de los anfifilos C_mE_n con $m < 4$ y $n \leq 3$ a 25 °C : C_mE_0 (Douheret, 1994 y 1995, Tamura, 1999, Tanaka, 1996, Zana, 1993), C_1E_n (Douheret, 1995), C_mE_2 (Douheret, 1992), C_mE_3 (Douheret, 1996), C_3E_1 (Douheret, 1999), $isoC_3E_1$ (Douheret, 1994), C_4E_1 (Tanaka, 1996), C_4E_2 (Douheret, 1996) & $isoC_4E_1$ (Doi, 2000). Estos resultados muestran que, en general y aparte de cierta discordancia actual para alcoholes y la falta de algunos datos, la composición de agregación aumenta al disminuir m o al ramificar la porción alquílica. Sin embargo, el efecto de n aun no es claro: parece disminuir X_{op} al aumentar n para m pequeños ($m = 1$ o 2) pero en m mayores (como $m = 4$) X_{op} aumenta al incrementar n .

Tabla 1. Fracción mol operacional X_{op} de agregación para anfifilos C_mE_n con $m < 4$ y $n \leq 3$ en agua a 25 °C (diversos autores).

Anfifilo C_mE_n	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$m = 1$	0.63 ⁽⁹³⁾ , 0.123 ⁽⁹⁵⁾ , 0.16 ⁽⁹⁶⁾	0.067 ⁽⁹⁵⁾	0.046 ⁽⁹⁵⁾	0.035 ⁽⁹⁵⁾ , 0.07 ⁽⁹⁶⁾
$m = 2$	0.257 ⁽⁹³⁾ , 0.125 ⁽⁹⁶⁾	¿?	0.0556 ⁽⁹²⁾	0.055 ⁽⁹⁶⁾
$m = 3$	0.091 ⁽⁹³⁾ , 0.06 ⁽⁹⁴⁾ , 0.07 ⁽⁹⁶⁾	0.050 ⁽⁹⁹⁾	¿?	¿?
$m = iso3$	0.12 ⁽⁹³⁾ , 0.075 ⁽⁹⁴⁾ , 0.08 ⁽⁹⁶⁾	0.052 ⁽⁹⁴⁾	¿?	¿?
$m = 4$	No presenta	0.0175 ⁽⁹⁶⁾	0.0152 ⁽⁹²⁾ , 0.06 ⁽⁹⁶⁾	0.05 ⁽⁹⁶⁾
$m = iso4$	0.67 ⁽⁹³⁾ , 0.045 ⁽⁹⁶⁾	0.020 ⁽⁰⁰⁾	¿?	¿?
$m = tert4$	0.055 ⁽⁹⁹⁾	¿?	¿?	¿?

El símbolo ¿?, significa que no se han determinado.

Recientemente se ha intentado cuantificar las bases termodinámicas de este proceso de agregación y se ha encontrado (Tabla 2) que es un proceso espontáneo, endotérmico y dominado por la contribución entrópica que se puede atribuir al famoso efecto hidrofóbico (Davis, 1998b).

Tabla 2. Contribuciones termodinámicas al proceso de agregación de anfifilos C_mE_1 en agua a 25 °C (Davis, 1994b).

Anfifilo	C_1E_1	C_2E_1	C_4E_1
ΔG (kJ/mol)	- 5.80	- 5.87	- 7.29
ΔH (kJ/mol)	6.75	10.65	15.49
ΔS (J/K mol)	42.1	55.4	76.4

1.6.c) Actividad superficial.

Existen estudios previos sobre la tensión superficial de los n-alcoholes en agua a diversas temperaturas. Un análisis publicado en 1983 menciona diez referencias para el caso del metanol, 16 para etanol, cuatro para propanol y dos para butanol (McLure, 1983). Estos estudios iniciaron con el trabajo de Traube en 1885, se han perfeccionado con el tiempo (p. ej. Posner, 1952, Clint, 1969; Sokolowski, 1983, Kahlweit, 1991; Jachimaska, 1995, Vázquez, 1995, Aspee, 1996, Aratono, 1997, Glinski 1998 & 2001, etc.) y en todos ellos se presenta una disminución importante de la tensión superficial del agua (adsorción). Aquí se destacan algunos resultados, junto con aquellos similares para los anfifilos C_mE_n y C_mP_n relevantes en este estudio.

En 1969 Clint calculó la energía estándar de adsorción (tabla 3). Encontró que la energía de Gibbs es negativa para todos los n-alcoholes (la adsorción es espontánea), que su magnitud aumenta con el peso molecular de manera que los alcoholes de gran cadena alquílica como decanol llegan a formar monocapas (Clint, 1969) y que el proceso de adsorción es controlada por efectos entrópicos.

Tabla 3. *Parámetros termodinámicos estándar de adsorción (kcal/mol) a 25 °C de n-alcoholes en agua (Clint, 1969).*

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

En 1982 y 1983 Sokolowski publica la concentración superficial de saturación Γ_{sat} (en moles/m²) y el área transversal a^s (en Å²/molécula) correspondiente para los anfifilos CmEn (m de 4 a 8, n de 1 a 5) y CmPn (m de 1 a 4, n de 1 a 8) e incluso para los n-alcoholes (m de 4 a 8) utilizando la información publicada por Posner en 1952. En la tabla 4 se muestran los resultados para los anfifilos C₁Pn (Sokolowski, 1982) y en la tabla 5 los correspondientes para los anfifilos C₄En (Sokolowski, 1983)

Tabla 4. *Concentración superficial de saturación Γ_{sat} (moles/m²) y área transversal a^s (Å²/molécula) de anfifilos C₁Pn en agua a 25 °C (Sokolowski, 1982).*

Propiedad	C ₁ P ₁	C ₁ P ₂	C ₁ P ₃	C ₁ P ₄	C ₁ P ₅
10 ⁶ Γ_{sat}	2.38	2.25	2.12	2.02	1.92
a^s	70	74	78	82	87

Tabla 5. *Concentración superficial de saturación Γ (moles/m²) y área transversal a^s (Å²/molécula) de anfifilos C₄En en agua a 25 °C (Sokolowski, 1983).*

Propiedad	C ₄ E ₀	C ₄ E ₁	C ₄ E ₂	C ₄ E ₃	C ₄ E ₄
10 ⁶ Γ_{sat}	4.45	3.44	3.11	2.84	2.62
a^s	37	48	53	58	63

Se observa en ambos casos, que al aumentar el número de grupos propoxilo o etoxilo la concentración superficial de saturación disminuye (o aumenta el área transversal) y el efecto es mayor en los anfifilos C_mP_n porque el grupo propoxilo es de mayor tamaño. Lo relevante entre grupos de resultados es la conducta similar, interpretados como una disminución en el carácter hidrofílico de las moléculas (Solowski, 1991), en acuerdo con la naturaleza hidrofóbica del grupo propoxilo pero en contradicción con el supuesto carácter hidrofílico del grupo etoxilado (Rosen, 1989).

En 1986 Daggetti analiza las curvas de tensión superficial de los anfifilos C_1E_1 , C_2E_1 y C_4E_1 en agua a 25 °C, establece que las interacciones laterales entre estas moléculas son muy débiles o inexistentes, calcula Γ_{sat} y a^s y las compara con la obtenida por modelos moleculares bajo la consideración de que las moléculas estuvieran extendidas y tuvieran una orientación planar a^s_{planar} y vertical $a^s_{vertical}$ en la superficie (tabla 6).

Tabla 6. Concentración superficial de saturación Γ_{sat} (moles/m²) y área transversal a^s (Å²/molécula) de anfifilos C_mE_1 en agua a 25 °C (Daggetti, 1986).

Anfifilo	$10^6 \Gamma_{sat}$	a^s	a^s_{planar}	$a^s_{vertical}$
C_1E_1	4.8	35	46	25
C_2E_1	4.7	35	55	25
C_4E_1	4.4	38	73	25

La concentración superficial de saturación disminuye al aumentar la cadena alquílica ya que se incrementa el carácter hidrofóbico de la molécula. Con respecto a la orientación de las moléculas en la interfase, los resultados comparativos de las áreas transversales indican que no presentan una configuración extendida o que no se ubican de forma perpendicular.

Desde los estudios de Elizalde, 1988, para el anfifilo C_4E_1 en agua, sobre tensión superficial y estabilidad de espuma transitoria a diferentes temperaturas, se ha establecido que este anfifilo presenta un cambio drástico de pendiente de la curva σ vs $\log X$ similar

al que presentan los tensoactivos. El valor a 25 °C se ha reproducido adecuadamente por diferentes grupos de investigadores: $X_{op} = 0.0160$ Elizalde, 1988; $X_{op} = 0.0170$ Kilpatrick, 1987; $0.81 \text{ M} \approx X_{op} = 0.014$ Smith, 1994; $X_{op} = 0.0175$ D'Angelo, 1994b y se han publicado estudios mas detallados en función de la temperatura que muestran a la X_{cac} disminuir (D'Angelo, 1994b, Knecht, 1995). De estos datos se han calculado para la agregación $\Delta H = 9.6 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S = 66 \text{ J/K mol}$, que son similares en signo y magnitud a los mostrados en la tabla 2 (15.49 y 76.4 respectivamente, Davis, 1994b). Kahlweit analiza resultados precisos de tensión superficial y establece valores de X_{op} para alcoholes en agua 25 °C (tabla 7) (Kahlweit, 1991)

Tabla 7. X_{op} de alcoholes en agua a 25 °C (Kahlweit, 1991).

C_mE_0	C_2E_0	C_3E_0	C_4E_0	$secC_4E_0$
X_{op}	0.16	0.07	0.0251	0.049

En 1994 Smith analiza sus resultados de tensión superficial para los anfifilos C_4E_n en agua a 25 °C y establece X_{op} de 0.0144 para C_4E_1 , 0.0113 para C_4E_2 y 0.0093 para C_4E_3 , que indican que al incrementar el número de grupos etoxilados unidos a una cadena hidrocarbonada pequeña la molécula se torna, sorpresivamente, menos hidrofílica (Smith, 1994), que confirman resultados anteriores (Sokolowski, 1983).

En 1995 Vázquez publica nuevos datos en todo el intervalo de composición a siete diferentes temperaturas entre 20 y 50 °C para el caso de metanol, etanol y propanol (Vázquez, 1995).

En 1996 Aspee reporta el efecto de la topología de la molécula del alcohol (el grado de ramificación de las porciones alquílica y la posición del grupo hidroxílico) en la adsorción superficial y para cuantificar este utilizo los conceptos eficiencia y la eficacia en la adsorción que normalmente se aplican a tensoactivos (Rosen, 1989).

Efectividad (effectiveness en inglés) se refiere al valor máximo de adsorción posible en la interfase. Como una medida de esta propiedad, Rosen sugirió el uso de Γ_{sat} (Rosen,

1989). Eficiencia (efficiency en inglés) se relaciona a aquella composición donde se presenta un efecto fijo en la adsorción. Como una medida de esta propiedad Rosen sugirió el uso del parámetro pC_{20} , i.e. el $-\log$ de la concentración del anfífilo necesaria para obtener una disminución de 20 mN/m en la presión superficial (Rosen, 1989).

En este contexto Aspee calculo Γ_{sat} (moles/m²), α^s (Å²/molécula) y pC_{20} a partir de valores publicados con anterioridad para algunos alcoholes C₄Em en agua a 25 °C (tabla 8). También incluyo el valor mínimo alcanzado por σ en la saturación (σ_{min})

Tabla 8. Γ_{sat} (moles/m²), α^s (Å²/molécula), pC_{20} y σ_{min} (mN/m) para alcoholes C₄Em a 25 °C (excepto secC₄E₀ a 20 °C) (Aspee, 1996).

C ₄ Em	C ₄ E ₀	SecC ₄ E ₀	tertC ₄ E ₀
10 ⁻⁶ Γ_{sat}	5.20	5.32	3.79
α^s	31.9	31.2	43.8
pC_{20}	0.83	0.71	0.67
σ_{min}	27.7	25.4	23.1

Aspee estableció con estos resultados (mas lo de nonanoles y decanoles lineales y ramificados) que al ramificar la porción alquílica Γ_{sat} disminuye, el área transversal aumenta y entonces la efectividad en la adsorción disminuye, lo que esta de acuerdo con una orientación perpendicular de estas moléculas en la interfase. También encontró que los alcoholes ramificados poseen menores pC_{20} que el alcohol lineal y así son menos eficientes en la adsorción (i.e. uno requiere mayor cantidad de anfífilo para alcanza la disminución de 20 mN/m de σ). Esta menor tendencia del soluto a cubrir la interfase se relaciona directamente con su menor hidrofobicidad (Aspee, 1996).

Recientemente se han publicado estudios detallados de tensión superficial para alcoholes en agua: para tertC₄E₀ en todo el intervalo de composición (27 soluciones) a once temperaturas entre 5 y 30 °C (Glinski 1995), para C₃E₀ en todo el intervalo de

composición (25 soluciones) a once temperaturas entre 5 y 30 °C (Glinski 1996), para C_2E_0 en todo el intervalo de composición (33 soluciones) a nueve temperaturas entre 15 y 35 °C (Aratono, 1997), para C_1E_0 , C_2E_0 y C_4E_0 en todo el intervalo de composición (al menos 17 soluciones) a once temperaturas entre 5 y 30 °C (Glinski 1998) & para $isoC_3E_0$ en todo el intervalo de composición a temperaturas entre 5 y 30 °C (Glinski, 2001). Con esta información fue posible hacer un estudio termodinámico superficial (H y S superficiales) detallado. Se encontró que todos los alcoholes estudiados (excepto C_1E_0) presentan un máximo en la entropía superficial a bajas composiciones ($X C_2E_0 \approx 0.04$, $X C_3E_0 \approx 0.005$, $X isoC_3E_0 \approx 0.01$, $X C_4E_0 \approx 0.003$, $X tertC_4E_0 \approx 0.0015$) que esta cantidad controla, en este intervalo, la formación de la superficie y que C_3E_0 y C_4E_0 presentan un segundo máximo a una composición posterior ($X C_3E_0 \approx 0.03$ y $X C_4E_0 \approx 0.001$). El primer máximo se relaciona a la destrucción de la altamente estructurada superficie inicial del solvente por la adición de moléculas de soluto, inicialmente con una distribución al azar (región I figuras 9 y 10) y que llega a ser máxima antes de alcanzar un alto empaquetamiento (región II figuras 9 y 10).

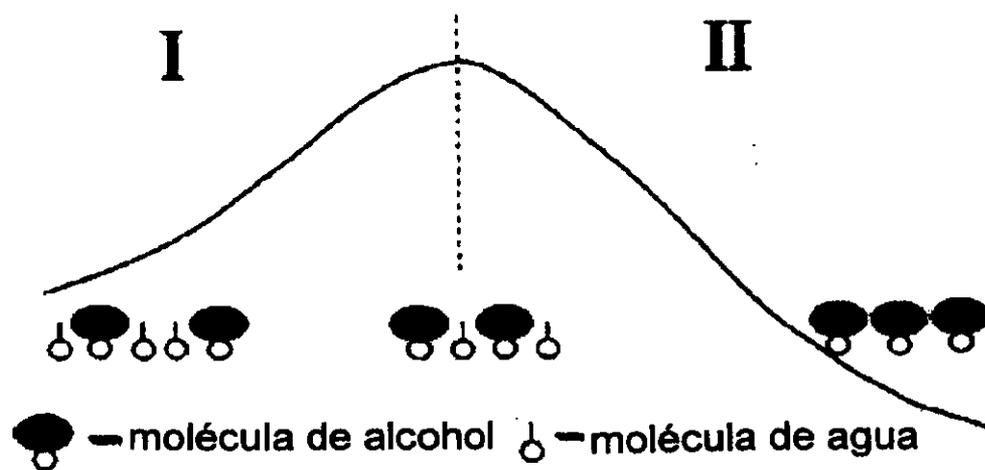


Figura 9. Esquema del ordenamiento alrededor del máximo de entropía superficial en alta dilución de alcoholes en agua (Glinski 1998)

El segundo máximo se interpreta considerando que al aumentar la ocupación de la interfase por el soluto ocurre una reorientación de sus moléculas que facilitan un mejor empaque entre las configuraciones trans de las cadenas alquílicas de n-propanol y n-

butanol (sección entre las regiones II y III, figura 10) ; entre este estado y el máximo empaquetamiento (región IV figura 10) se logra una mayor adsorción de moléculas de soluto en la interfase (Glinski 1998)

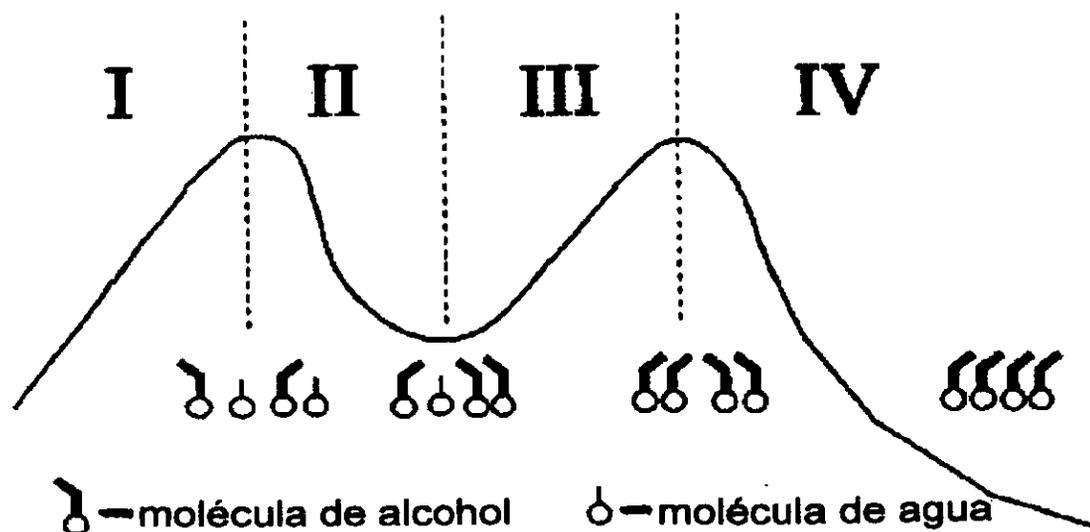


Figura 10. Esquema del ordenamiento alrededor de los dos máximos de entropía superficial en alta dilución para C_3E_0 y C_4E_0 en agua (Glinski 1998)

Este esquema se apoya por el hecho de que no se observa doble máximo en C_2E_0 , $isoC_3E_0$ y $tertC_4E_0$. En el caso de los alcoholes ramificados, las moléculas son consideradas esféricas que a diferencia de los alcoholes lineales y así su empaquetamiento depende menos de la interacción mutua entre moléculas adsorbidas.

En altas composiciones del alcohol la entropía superficial ya no es el factor dominante (lo es el factor energético) y en ellas la superficie está cubierta por una monocapa ordenada y compuesta de moléculas adsorbidas del soluto (Aratono, 1997, Glinski 1998)

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo contiene los objetivos, hipótesis y diseño experimental de esta tesis, así como una breve descripción de los reactivos utilizados (indicando algunas propiedades útiles), el fundamento y la técnica de medición de la tensión superficial por el método de presión máxima de burbuja (PM) y un ejemplo del tratamiento termodinámico de los datos obtenidos.

II.1 Objetivos.

1. Caracterizar la actividad superficial de los sistemas binarios alcoholes etoxilados CmEn y alcoholes propoxilados CmPn en agua mediante el análisis del comportamiento de la tensión superficial estática en función de la composición a 25°C.

1.1 Determinar los parámetros termodinámicos de adsorción (pC_{20} , concentración superficial de saturación, área transversal; presión superficial de saturación) y agregación ("cmc" y ΔG°_{agr}) de los diferentes sistemas bajo estudio, compararlos entre sí y contra los valores publicados.

1.2 Analizar el efecto de los grupos funcionales **etoxilo** (CH_2CH_2O) y **propoxilo** (C_3H_7O) en la adsorción y agregación de los sistemas en estudio.

1.3 Comparar la efectividad y eficiencia en la adsorción de los solutos CmEn y CmPn en agua.

- 1.4 Seleccionar el método más adecuado (ecuación de estado superficial de Langmuir o Temkin, ecuación de ajuste, cálculo de tensión superficial de exceso, etc.) para representar el comportamiento superficial de estos sistemas.
 - 1.5 Iniciar el estudio de la conducta de la estabilidad de espumas transitorias de los sistemas binarios CmEn y CmPn en agua.
2. Reproducir los resultados publicados en la literatura sobre tensión superficial de los sistemas de interés.

II.2 Hipótesis.

- El grupo funcional etoxilo ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) en los anfifilos CmEn (con m de 1 a 4) debe comportarse como hidrofílico. Es decir que, al aumentar n en estos solutos, la composición de agregación aumentara, la concentración superficial de saturación aumentara, etc.
- El grupo funcional propoxilo ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$) en los anfifilos C₁Pn tiene un carácter hidrofóbico
- Los anfifilos C₁Pn son mas efectivos (i.e . uno requiere menor cantidad de este anfifilo para alcanza la disminución de 20 mN/m de σ) pero menos eficaces (presentan menores concentraciones superficiales de saturación) en la adsorción superficial que los anfifilos C₁En.
- Todos los solutos CmEn y CmPn en estudio forman agregados en agua.
- El método de Temkin es adecuado para representar la actividad superficial de estos sistemas.

II.3 Diseño experimental.

Primero se efectúa un extensa revisión bibliográfica para conocer : *i)* valores de tensión superficial o parámetros termodinámicos de adsorción, saturación o agregación publicados en la literatura, *ii)* la solubilidad de los sistemas CmEn y CmPn en agua y así establecer el intervalo de composición a estudiar (cuando fue necesario se hicieron pruebas de solubilidad en agua) y *iii)* propiedades termodinámicas y de toxicidad de los solutos puros y las soluciones acuosas correspondientes.

Con el propósito de determinar la precisión de la técnica de preparación de composiciones y de medición de tensión superficial, así como el equipo utilizado (método de presión máxima de burbuja), se procedió a reproducir la curva de tensión superficial en función de la fracción mol de algunos de los sistemas CmE₀ y C₄E₁ en agua a 25 °C publicados en la literatura (Aratono, 1999; Vázquez, 1995; Kahlweit, 1991; Posner, 1952).

Para caracterizar la actividad superficial de los sistemas binarios CmEn y CmPn en agua se determina el comportamiento de la tensión superficial de estos sistemas en función de la composición en el intervalo de alta dilución, hasta una fracción mol $X_1 < 0.5$ a 25°C con el método de presión máxima de burbuja. Con los resultados experimentales se calcularon los parámetros termodinámicos correspondientes y fueron comparados con los datos publicados en la literatura. De su análisis se sometieron a prueba las hipótesis.

Para seleccionar el método más adecuado para representar el comportamiento superficial de estos sistemas se ajustan los resultados obtenidos con diferentes métodos, como ecuaciones de estado superficiales (como las de Langmuir o Temkin), ecuaciones multiparamétricas de ajuste, tratamiento tipo propiedad de exceso, etc.

Con el análisis global de los resultados, se puede iniciar el estudio del comportamiento de la estabilidad de espumas transitorias de algunos sistemas binarios CmEn y CmPn en agua (utilizando el método dinámico de Bikerman). Los resultados dinámicos así obtenidos se relacionan con la actividad superficial estática.

II.4 Reactivos utilizados.

Agua (H₂O) [7732-18-5] {óxido de hidrógeno, hielo, óxido de hidrógeno} Líquido incoloro, inodoro e insípido altamente polar. *Propiedades:* Masa molecular M.M. 18.015 g/mol, Punto de ebullición P.eb. 100.00 °C, Punto de fusión P.f. 0.00 °C, Densidad ρ_{25} 0.9970 g/cm³, Viscosidad η_{25} 0.8902 cP, Tensión superficial σ_{25} 71.81 mN/m. Se usó agua desionizada en un sistema Nanopure de Barnsted (Dubuque, IA, U.S.A.) con una resistividad específica de 17.7 M Ω . Esta agua se almacenó en un recipiente de teflón libre de impurezas “bag in a bottle” de Berghof (Concord, C.A., U.S.A.) para mantener su calidad. Se usó como disolvente para las soluciones acuosas. (Riddick, 1986 & Lucassen-Reynders, 1981).

n-ALCOHOLES

Metanol (C₁E₀) [67-56-1] (CH₃OH) {alcohol metílico, alcohol de madera, carbinol, metilol, hidróxido de metilo, monohidróxido de metano} Líquido incoloro, volátil, con un olor característico, muy polar, miscible en agua, alcoholes, éter, benceno, cetonas y muchos otros disolventes orgánicos. *Propiedades:* M.M. 32.04 g/mol, P.eb. 64.54 °C, P.f. -97.56 °C, ρ_{25} 0.7864 g/cm³, η_{25} 0.5513 cP, σ_{25} 22.30 mN/m. *Riesgos:* inflamable, peligroso riesgo de incendio límites explosivos en el aire 6-36.5% en volumen, tóxico por ingestión (provoca ceguera). (Riddick, 1986 Lucassen-Reynders, 1981; Hawley 1993). El metanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99.8%

Etanol (C₂E₀) [64-17-5] (C₂H₅OH) {alcohol etílico, alcohol, alcohol de grano, anhidrol, metilcarbinol, hidrato de etilo, hidróxido de etilo, alcohol de melaza} Líquido incoloro, limpio, volátil, con un olor etéreo a vino y sabor picante, miscible en agua, metanol, éter, cloroformo y acetona. *Propiedades:* M.M. 46.07 g/mol, P.eb. 78.3 °C, P.f. -114.49 °C,

ρ_{25} 1.59 g/cm³, η_{25} 1.17 cP, σ_{25} 23.1 dina/cm. *Riesgos*: está clasificado como droga depresora, aunque se oxida rápidamente en el cuerpo y por lo tanto no es acumulativa, la ingestión de incluso cantidades moderadas provoca una disminución de las inhibiciones, frecuentemente seguido de somnolencia, cefaleas o náuseas. La ingesta más prolongada provoca pérdida del control motor de los nervios, respiración superficial y en caso extremos inconsciencia e incluso la muerte. El grado de intoxicación se determina por la concentración de alcohol en el cerebro, inflamable, peligroso riesgo de incendio límites explosivos en el aire 3.3-19% en volumen. (Riddick, 1986 Lucassen-Reynders, 1981; Hawley 1993). El etanol utilizado es marca Aldrich con una pureza del 99.9%.

n-Propanol (C₃E₀) [71-23-8] (C₃H₇OH) {alcohol propílico, 1-propanol, etilcarbinol, propan-1-ol} Líquido incoloro, volátil, con olor similar al etanol; miscible en agua, etanol, éter, benceno, cetonas y otros disolventes orgánicos. *Propiedades*: M.M. 60.09 g/mol, P.eb. 97.15 °C, P.f. -126.2 °C, ρ_{25} 0.7996 g/cm³, η_{25} 1.94 cP, σ_{25} 23.105 dina/cm. *Riesgos*: inflamable, peligroso riesgo de incendio, límites explosivos en el aire 2-13% en volumen, tóxico por absorción cutánea. (Riddick, 1986; Hawley 1993). El n-propanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99.5%.

n-Butanol (C₄E₀) [71-36-3] (C₄H₉OH) {alcohol butírico, 1-butanol, alcohol butílico, propilcarbinol, butan-1-ol} Líquido incoloro, volátil, con olor a vino poco soluble en agua, miscible con alcohol y éter. *Propiedades*: M.M. 74.12 g/mol, P.eb. 117.72 °C, P.f. -88.62 °C, ρ_{25} 0.8057 g/cm³, η_{25} 2.5710 cP, σ_{25} 24.225 dina/cm. *Riesgos*: tóxico con inhalación prolongada, irrita los ojos, se absorbe por la piel, inflamable, moderado riesgo de incendio, límites explosivos en el aire 2-13% en volumen. (Riddick, 1986; Hawley 1993). El n-butanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99.8%.

n-Pentanol (C₅E₀) [71-41-0] (C₅H₁₁OH) {alcohol n-amílico primario, alcohol pentílico, 1-pentanol, n-butylcarbinol, 1-pentol, pentanol-1, pentasol, n-pentan-1-ol} Líquido incoloro, volátil, olor suave, ligeramente soluble en agua, miscible con alcohol, benceno

y éter narcó. *Propiedades*: M.M. 88.15 g/mol, P.eb. 137.98 °C, P.f. -78.2°C, ρ_{25} 0.8108 g/cm³, η_{25} 3.5128 cP σ_{25} 25.16 dina/cm. *Riesgos*: narcótico e irritante, moderado riesgo de incendio, límite explosión en el aire es de 1.2% en volumen. (Riddick, 1986; Hawley 1993). El n-pentanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%.

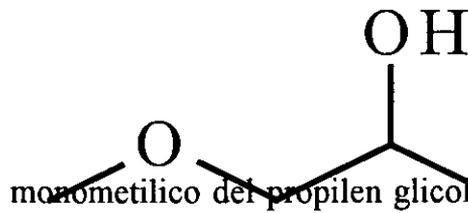
n-Hexanol (C₆E₀) [111-27-3 , 25917-35-5] (C₆H₁₃OH) {alcohol hexílico, 1-hexanol, amil carbinol, hexan-1-ol, alcohol C-6, alcohol caproico } Líquido incoloro, ligeramente soluble en agua, miscible en alcohol y éter. *Propiedades*: M.M. 102.17 g/mol, P.eb. 157 °C, P.f. -44.6°C, ρ_{25} 0.8153 g/cm³, η_{25} 4.592 cP, σ_{25} 25.7461dina/cm. *Riesgos*: combustible. (Riddick, 1986; Hawley 1993). El n-hexanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 98%.

n-Heptanol (C₇E₀) (C₇H₁₅OH) [111-70-6 , 53535-33-4] {alcohol enantílico, 1-heptanol, alcohol heptílico, alcohol C-7 } Líquido incoloro, fragante, ligeramente soluble en agua, miscible en alcohol y éter. La solución en agua es coloidal, 1 L de agua disuelve a 1g de alcohol. *Propiedades*: M.M. 116.2 g/mol, P.eb. 175.8 °C, P.f. -34.6 °C, , ρ_{25} 0.8187 g/cm³ , η_{20} 7.04 cP , σ_{25} 26.52dina/cm. *Riesgos*: combustible. (Riddick, 1986; Hawley 1993). El n-heptanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 98%.

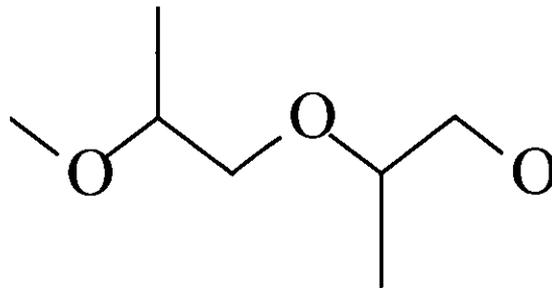
n-Octanol (C₈E₀) [111-87-5 , 29063-28-3] (C₈H₁₇OH) {alcohol n-octílico primario, 1-n-octanol, alcohol C-8, heptilcarbinol} Líquido incoloro, con olor aromático penetrante, inmisible con agua y glicerina, miscible en alcohol, cloroformo, aceites minerales. *Propiedades*: M.M. 130.23 g/mol, P.eb. 195.15 °C, P.f. -14.97 °C, , ρ_{25} 0.8215 g/cm³ , η_{20} 7.36 cP , σ_{25} 27.10 dina/cm. *Riesgos*: combustible, punto de inflamación 81.1°C. (Riddick, 1986; Hawley 1993). El n-heptanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99.6%.

PROPOXIALCOHOLESEter monometílico del propilenglicol(C₁P₁) [107-98-21] (CH₃CH(OH)CH₂OCH₃)

{1-methoxy-2-propanol, 1-metoxi propan-2-ol, metoxiéter del propilen glicol, eter alfa (o 1)

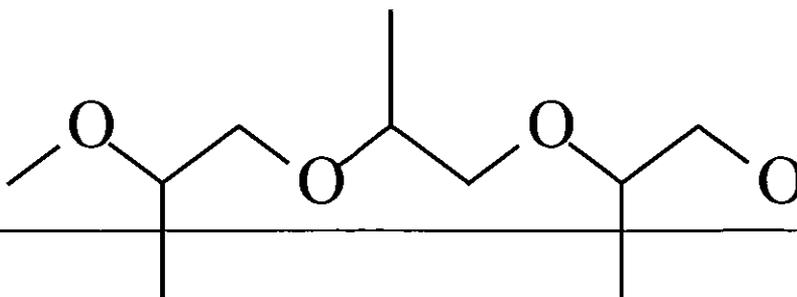


monometílico del propilen glicol, PGME, 1-metoxi-2-hidroxi propano} Líquido incoloro, miscible en agua, metanol, éter. *Propiedades:* M.M. 90.12 g/mol, P.eb. 120.1 °C, ρ_{25} 0.922 g/cm³. *Riesgos:* inflamable, moderado riesgo de incendio, punto de inflamación 36.1°C. (Riddick, 1986, Hawley 1993). El éter monometílico del propilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 98%.

Eter monometílico del dipropilenglicol (C₁P₂) [34590-94-8] (CH₃OC₃H₆OC₃H₆OH)

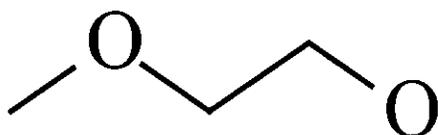
{Eter metílico del oxybispropanol, Bis-(2-metoxipropil) éter, 1 (o 2) - (2-metoximetiletoxi), (2-metoximetiletoxi) propanol}

Líquido incoloro, miscible en agua, VM&P nafta, acetona, etanol, benceno, tetracloruro de carbono, éter, metanol, monoclorobenceno y éter de petróleo. *Propiedades:* M.M.148.20 g/mol, P.eb. 189 °C, ρ_{25} 0.950 g/cm³, η_{25} 3.5 cP. *Riesgos:* combustible, tóxico, se absorbe por la piel, punto de inflamación 85°C. (Riddick, 1986, Hawley 1993). El éter monometílico de dipropilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 97%.



Eter monometílico del tripropilenglicol (C_1P_3) [25498-49-1] ($CH_3(OC_3H_6)_3OH$) {2-(2-metoximetiletoxi)metiletoxi propanol} Líquido incoloro, miscible en agua, nafta VMP, acetona, etanol, benceno, tetracloruro de carbono, éter, metanol, monoclorobenceno. *Propiedades:* M.M. 206.29 g/mol, P.eb. 242 °C, ρ_{25} 0.961 g/cm³, η_{25} 5.5 cP. *Riesgos:* combustible, punto de inflamación 121°C. (Riddick, 1986, Hawley 1993). El éter monometílico del tripropilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 95%.

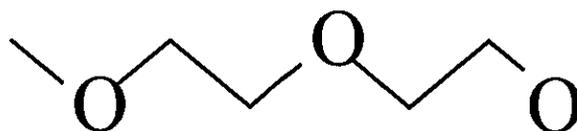
ETOXIALCOHOLES



Eter monometílico del etilenglicol

(C_1E_1) [109-86-4] ($CH_3OCH_2CH_2OH$) {2-metoxietanol, metil Cellosolve, metil oxitol, metil glicol, eter monometil

glicolico, metoxihidroxietano, metil etoxol} Líquido incoloro, olor suave agradable, estable, miscible en agua, hidrocarburos, alcoholes, cetonas y glicoles. *Propiedades:* M.M. 76.10 g/mol, P.eb. 124.5 °C, ρ_{25} 0.965 g/cm³. *Riesgos:* tóxico por ingestión e inhalación, moderado riesgo de incendio, punto de inflamación 43.3°C. (Riddick, 1986, Hawley 1993). El éter monometílico del etilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99.9%.



Eter monometílico del dietilenglicol (C_1E_2) [111-77-3] ($CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$) {2-(2-metoxietoxi)etanol, metil dioxitolo, 2- β -metil-carbitol, 2-beta-metil carbitol, 3,6-dioxa-1-heptanol} Líquido incoloro, miscible en agua. *Propiedades*: M.M. 120.15 g/mol, P.eb. 194 °C, ρ_{25} 1.010 g/cm³. *Riesgos*: combustible, punto de inflamación 93.3°C. (Riddick, 1986, Hawley 1993). El éter monometílico del dietilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99 %.

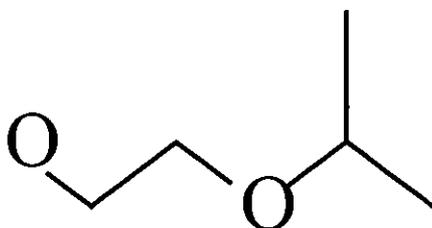
Eter monometílico del trietilenglicol (C_1E_3) [112-35-6] ($CH_3(OCH_2CH_2)_3OH$) {metiltriglicol, 2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etanol, metoxi triglicol} *Propiedades*: M.M. 164.20 g/mol, P.eb. 122 °C, ρ_{25} 1.026 g/cm³. *Riesgos*: irritante. El éter monometílico del dietilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 95 %.

Eter monoetilico del etilenglicol (C_2E_1) [110-80-5] ($C_2H_5OCH_2CH_2OH$) {2-etoxietanol, disolvente Cellosolve, eter etil glicolico, oxitol} Líquido incoloro, prácticamente inodoro, miscible en agua e hidrocarburos. *Propiedades*: M.M. 90.12 g/mol, P.eb. 135 °C, ρ_{25} 0.9311 g/cm³. *Riesgos*: tóxico por adsorción cutánea, moderado riesgo de incendio, punto de inflamación 48.9°C. (Riddick, 1986, Hawley 1993). El éter monoetilico del etilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99 %.

Eter monoetilico del dietilenglicol (C_2E_2) [111-90-0] ($C_2H_5OCH_2CH_2O-CH_2CH_2OH$) {2-(2-etoxietoxi)etanol, disolvente "Carbitol", etil carbitol, diglicol monometil éter, etoxi diglicol, 3,6-dioxa-1-octanol, 1-hidroxi-3,6-dioxaoctane, o-etildigol, 3,6-dioxaoctan-1-ol, 2-(beta-etoxietoxi)etanol } Líquido incoloro, hidrosκόpicó; suave olor agradable, ligeramente viscoso, estable, miscible en agua y disolventes orgánicos comunes. *Propiedades*: M.M. 134.18 g/mol, P.eb. 195-202 °C, ρ_{25} 0.999 g/cm³. *Riesgos*: combustible, punto de inflamación 96.1°C. (Riddick, 1986, Hawley 1993). El Eter monoetilico del etilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%.

Eter monoetilico del trietilenglico (C_2E_3) [112-50-5] ($C_2H_5O(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2OH$) {2-(2-(2-etoxietoxi)etoxi)etanol, 3,6,9-trioxaundecanol, etoxitriglicol } *Propiedades:* : M.M. 178.23 g/mol, ρ_{25} 1.020 g/cm³. El Eter monoetilico del trietilenglicol utilizado es marca Fluka con una pureza reportada del 98%.

Eter monopropilico del etilenglicol (C_3E_1) [2807-30-9] ($C_3H_7OCH_2CH_2OH$) {propoxietanol, propil cellosolve, 3-oxa-1-hexanol } El eter monopropilico del etilenglicol utilizado es marca Desconocida (Eastern Chemical) y la pureza no reportada.



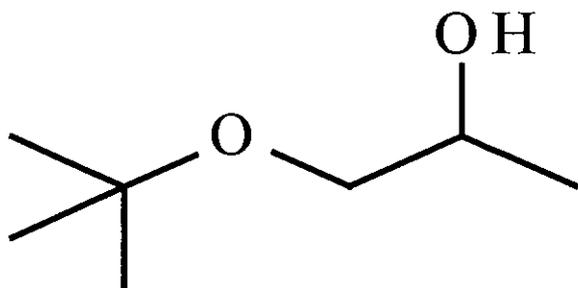
Eter monoisopropilico del etilenglicol (isoC₃E₁) [109-59-1] ($((CH_3)_2CHOCH_2CH_2OH$) {2-Isopropoxietanol, IPE, isopropilglicol, isopropil Cellosolve, isopropoxietanol,

2-(1-metiletoxi)etanol, 4-metil-3-oxa-1-pentanol } Líquido móvil. *Propiedades:* M.M. 104.15 g/mol, P.eb. 139.5-144 °C, ρ_{25} 0.999 g/cm³. *Riesgos:* tóxico por absorción cutánea, combustible, punto de inflamación 49°C (Riddick, 1986, Hawley 1993). El eter monoisopropilico del etilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%.

Eter monobutilico del etilenglicol (C_4E_1) [111-76-2] ($CH_3(CH_2)_3OCH_2CH_2OH$) {2-butoxietanol, butil Cellosolve, butil oxitol, beta-butoxietanol, 2-butoxi-1-etanol, o-butil etilen glicol, 3-oxa-1-haptanol, 2-n-butoxietanol, 2-n-butoxi-1-etanol} Líquido incoloro, olor débil, miscible en agua y alcohol. *Propiedades:* M.M. 118.18 g/mol, P.eb. 171.2 °C, ρ_{25} 0.903 g/cm³. *Riesgos:* material tóxico, combustible, punto de inflamación 61°C (Riddick, 1986, Hawley 1993). El eter monobutilico del etilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%.

Eter monobutilico del dietilenglicol (C_4E_2) ($CH_3(CH_2)_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$) [112-34-5] {butoxidiglicol, butil carbitol, 2-(2-n-butoxietoxi)etanol, butoxidietilen glicol, o-

butil dietilene glicol, butil dioxitol, 3,6-dioxa-1-decanol, 3,6-dioxadecanol} *Propiedades:* M.M. 162.23 g/mol, P.eb. 231°C, ρ_{25} 0.967 g/cm³. El eter monobutilico del dietilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%.



Eter monosiobutilico del propilen glicol,

t-butil éter

(tertC₄P₁)

[57018-52-7]

((CH₃)₃COCH₂CH(OH)CH₃) {1-(1,1-dimetiletoxi)-2-propanol, 1-*tert*-butoxi-2-propanol}

Propiedades: M.M. 132.21 g/mol, P.eb. 143°C, ρ_{25} 0.874 g/cm³. El eter monotertbutilico del propilenglicol utilizado es marca Fluka con una pureza reportada del 98%.

Eter monopentilico del etilenglicol (C₅E₁) [6196-58-3] (CH₃(CH₂)₄OCH₂CH₂OH) { pentilglicol, 2-(pentiloxi)etanol }. *Propiedades:* M.M. 132.21 g/mol, ρ_{25} 0.893 g/cm³. (Riddick, 1986, Hawley 1993). El eter monopentilico del etilenglicol utilizado es marca Fluka con una pureza reportada del 97%.

Eter monohexilico del etilenglicol (C₆E₁) [112-25-4] (CH₃(CH₂)₅OCH₂CH₂OH) {N-hexil "Cellosolve", 2-(hexiloxi)-etanol} Líquido blanco acuoso. *Propiedades:* M.M. 146.23 g/mol, P.eb. 208.1°C, ρ_{25} 0.888 g/cm³. *Riesgos:* combustible, punto de inflamación 90.5°C. (Riddick, 1986, Hawley 1993). El eter monohexilico del etilenglicol utilizado es marca Fluka con una pureza reportada del 99%.

Eter monohexilico del dietilenglicol (C₆E₂) [112-59-4] (CH₃(CH₂)₅OCH₂CH₂O-CH₂CH₂OH) {"Carbitol", n-hexil, 3,6-dioxa-1-dodecanol, 2-(2-hexiloxietoxi)etanol, 3,6-dioxadodecan-1-ol } Líquido blanco acuoso. *Propiedades:* M.M. 190.29 g/mol, P.eb. 260°C, ρ_{25} 0.888 g/cm³, η_{25} 8.6 cP. *Riesgos:* combustible, punto de inflamación 140.5°C.

La presión necesaria para mantener la burbuja disminuye al aumentar R , el aumento de presión producirá un crecimiento indefinido y desprenderá la burbuja. Así, habrá una cierta presión crítica, $p_{\text{máx}}$, necesaria para que se forme y se desprenda la burbuja. A partir de la medición de la presión máxima de la burbuja, puede obtenerse el valor de (σ) . Si $p_{\text{máx}}$ es la presión máxima requerida para formar la burbuja y p_h es la presión en la profundidad del extremo del capilar, h , entonces:

$$P_{\text{máx}} = P_h + \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Tomando que p_h es igual al producto de ρgh .

$$P_{\text{max}} = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde: σ es la tensión superficial del sistema, r es el radio interno del capilar, ρ es la densidad del sistema, g la constante de gravedad y h la columna hidrostática.

II.5.b) Equipo.

Se determino la tensión superficial con el método de presión máxima de burbuja (MPMB), utilizando un tensiómetro SensaDyne 6000 (figura 12), diseñado en 1983 por la Chem-Dyne Research Corp. (Millwaukee, W.I., U.S.A.). Este equipo tiene un intervalo de medición de 5 a 100 mN/m , y una precisión de $\sigma \approx 0.1mN/m$ entre 0 a 100°C. El equipo usado esta conformado por varias partes:

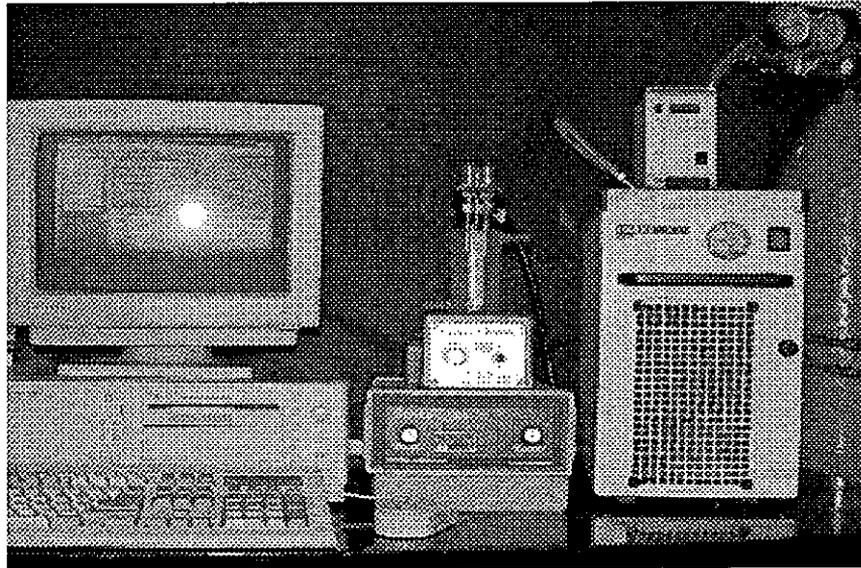


Figura 12. *Tensiómetro SensaDyne 6000*

1.- El sistema de medición experimental que incluye :

- i) Una celda cilíndrica de vidrio de 9.5 cm de altura por 4.3 cm de radio y una capacidad de 50 mL. Posee una camisa de vidrio 10.5 cm de altura por 5.5cm de radio, por donde se circula el fluido termostático para el control de temperatura (25°C).
- ii) Dos tubos de vidrio o acero inoxidable de 6 cm de altura, con 2mm (r_1) y 0.25 mm (r_2) de radio en su punta que se sumergen a la misma profundidad dentro de la celda (figura 13). Cada capilar esta conectado por medio de una manguera al sistema de medición. La celda y los tubos se encuentran sujetos por un soporte

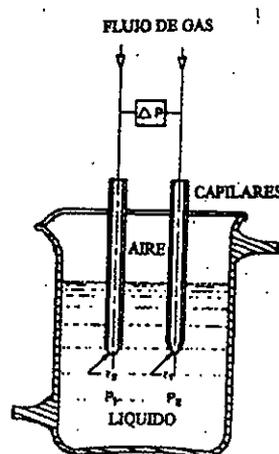


Figura 13. *Esquema de los tubos y la celda de vidrio del tensiómetro comercial SensaDyne 6000*

iii) Un sistema de medición que contiene un controlador de presión , un controlador de flujo, y un transductor que detecta la diferencia de presión que ejerce cada capilar y la información es traducida a voltaje.

2.- Una computadora con un procesador 386, en donde se encuentra instalado el software que detecta el voltaje y genera resultados de tensión superficial. Para el cálculo de la tensión, el software realiza la siguiente operación: en la punta de cada tubo se forman burbujas con una presión máxima representada por

$$P^{\max}_i = 2\sigma_i/r_i + \Delta\rho_i g z_i \quad (\text{Ecuación 3})$$

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

$$\Delta P^{\max}_{2,1} = 2\sigma (1/r_2 + \Delta\rho_2 g z_2) - (1/r_1 + \Delta\rho_1 g z_1) \quad (\text{Ecuación 4})$$

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

$$\Delta P^{\max} = m\sigma + b \quad (\text{Ecuación 5})$$

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

$$\sigma = (\Delta P^{\max}_w - b) / m \quad (\text{Ecuación 6})$$

- 3.- Un baño termostático de marca Cole-Parmer Instrumet modelo 1268-14, con una precisión de ± 0.02 °C
- 4.- Un tanque de nitrógeno marca Linde con una pureza de 99.98%. Se trabajo a una presión de entrada al tensiómetro de entre 40 y 60 psig.
- 5.- Un termómetro digital Cole-Parmer modelo 8403 (± 0.01 °C).
- 6.- Una balanza digital Mettler modelo PM400, con precisión de 0.0001 g

II.5.c) Diseño experimental.

La tensión superficial se determino a los componentes puros y a las mezclas de composición conocida preparadas por pesada ($\partial X \approx 0.001$, $X_1 = \text{fracción mol}$) en la región diluida, utilizando una balanza digital Mettler modelo PM400. La temperatura se controla a 25 ± 0.05 °C con un baño termostático de precisión 0.01 °C y un termómetro digital acoplado a termisores YSI de precisión ± 0.01 °C. El flujo de nitrógeno empleado para formar las burbujas fue

aproximadamente 1 burbuja/segundo para el tubo de menor diámetro y un poco menor para el otro.

Con respecto a la medición experimental de la tensión superficial, primero se pesan 30 gramos de agua que se verten en la celda, se sumergen los capilares y el termómetro en la celda y se empieza la corrida agitando el sistema. Cuando el sistema se mantiene a la temperatura deseada (25°C) se determina la tensión superficial. El iniciar midiendo el valor del agua permite garantizar que el equipo permanezca calibrado. Entonces los capilares se retiran y se agrega la primera cantidad pesada del anfifilo y la mezcla se agita vigorosamente para homogenizarla (con un agitador magnético recubierto de teflón). Cuando el sistema adquiere la temperatura deseada, se sumergen de nuevo los capilares y se determina la tensión superficial hasta que permanezca constante. El procedimiento se repite a mayor composición, las veces que sean necesarias hasta llegar al límite de solubilidad o capacidad de la celda.

Cuando se termina la evaluación en todo el intervalo de composición del sistema en estudio, la celda y los capilares se limpian a profundidad con etanol y acetona y todo el sistema de medición se seca.

Al conocer la masa agregada del anfifilo y del agua se calcula la fracción mol de la solución para cada mezcla preparada. Tomemos en cuenta que las soluciones se encontraban en todo momento en contacto con la atmósfera y que los líquidos utilizados tiene una presión de vapor muy baja a 25°C, estimamos una incertidumbre $\partial X_1 \approx 0.001$ en todas las composiciones preparadas.

II.5.d) Tratamiento Termodinámico de los datos

El conjunto de pares de datos experimentales composición en fracción mol del anfifilo X y tensión superficial σ de cada anfifilo en agua a 25 °C se utilizan para construir las gráficas de σ vs X , así visualizar la conducta de cada anfifilo y calcular la presión superficial π correspondiente a cada valor de tensión superficial. La presión superficial

(π) es la diferencia de la tensión superficial del solvente puro σ^0 menos la tensión superficial de la solución en estudio σ :

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (\text{Ecuación 7})$$

Los pares de datos (π , X) se utilizan para obtener parámetros termodinámicos de superficie. Relacionados al proceso de adsorción : i) la concentración superficial de saturación (Γ_{sat}), ii) el área transversal de las moléculas del anfifilo (A^s_1), iii) el pC_{20} y iv) la presión superficial de saturación (π_{sat}). Relacionados al proceso de agregación tenemos : v) la concentración operacional de agregación crítica (X_{cac}) y vi) el cambio en la energía libre de agregación ($\Delta G^{\circ}_{\text{agr}}$).

La concentración operacional de agregación crítica (X_{cac}) es similar a la concentración micelar crítica (cmc) presente en sistemas acuosos con tensoactivos y se obtiene

Es posible calcular la concentración superficial del soluto Γ_1 en todo el intervalo de composición a partir de los datos de π vs X o su logaritmo natural vía la ecuación de adsorción de Gibbs ($-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1$) en la forma :

$$\Gamma_1 = \frac{X_1}{RT} \frac{d\pi}{dX_1} = \frac{1}{RT} \frac{d\pi}{d \ln X_1} \quad (\text{Ecuación 8})$$

donde Γ_1 está en moles/m², π en mN/m, R = 8.3144 J/mol K y T en K. Este procedimiento puede hacerse derivando gráficamente o aplicando la derivada a una expresión que represente la conducta π vs X o su logaritmo natural. Los resultados publicados en la literatura indican que este procedimiento genera valores similares a los obtenidos con técnicas directas, como las que utilizan tensoactivos marcados radiactivamente (Tajima, 1971; Adamson, 1990 & Clint, 1992).

Para calcular la concentración superficial de saturación Γ_{sat} se utiliza la pendiente máxima $\partial\pi/\partial\ln X$ antes de que la curva experimental π vs X muestre un segundo cambio drástico de pendiente asociado a la agregación en X_{cac} (figura 14).

Esto se puede expresar en la siguiente ecuación (Rosen, 1989 & Clint, 1992):

$$\Gamma_{sat} = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{\partial\pi}{\partial\ln X} \right)_{X_1(X_{cac})} \quad (\text{Ecuación 9})$$

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

La concentración superficial de saturación (Γ_{sat}) corresponde a la situación donde la superficie líquido - aire de la solución alcanza su máximo empaquetamiento y en donde las moléculas del anfifilo se encuentran lo más cerca unas de otras, con sus porciones hidrofílicas inmersas en el solvente y su sección hidrofóbica emergente sobre la superficie. En estas condiciones su valor inverso se relaciona al área transversal por molécula (A^s_1) proporciona información del grado de empaquetamiento y la orientación de las moléculas del anfifilo adsorbidas en la superficie líquido - aire.

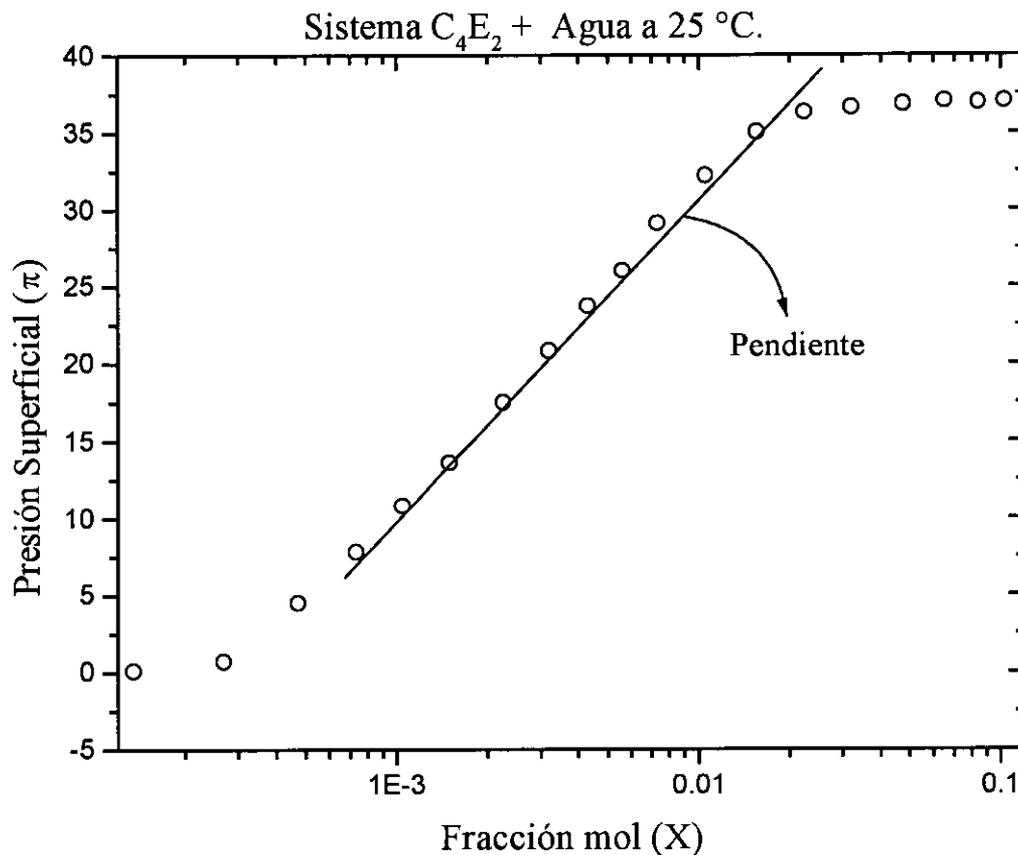


Figura 14. Esquema que indica la pendiente máxima $\partial\pi/\partial\ln X$ antes de X_{cac} para el sistema C_4E_2 en agua a 25 °C.

La ecuación para calcular A_1^s en Å^2 por molécula, a partir de Γ_{sat} en moles/ m^2 es:

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

donde A_1^s esta en Å^2 por molécula, N_A es el número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol) y 10^{20} es un factor de conversión. Este valor A_1^s proporciona información del grado de empaquetamiento y la orientación de las moléculas del anfifilo adsorbidas

en la superficie líquido - aire y comparar con dimensiones de la molécula obtenidas por modelos moleculares (Rosen, 1989).

El pC_{20} es el menos logaritmo de la fracción mol de la solución cuando se alcanza una presión superficial de 20 mN/m . Este valor se determina analíticamente de gráfica de presión superficial vs el logaritmo de la fracción mol (figura 15).

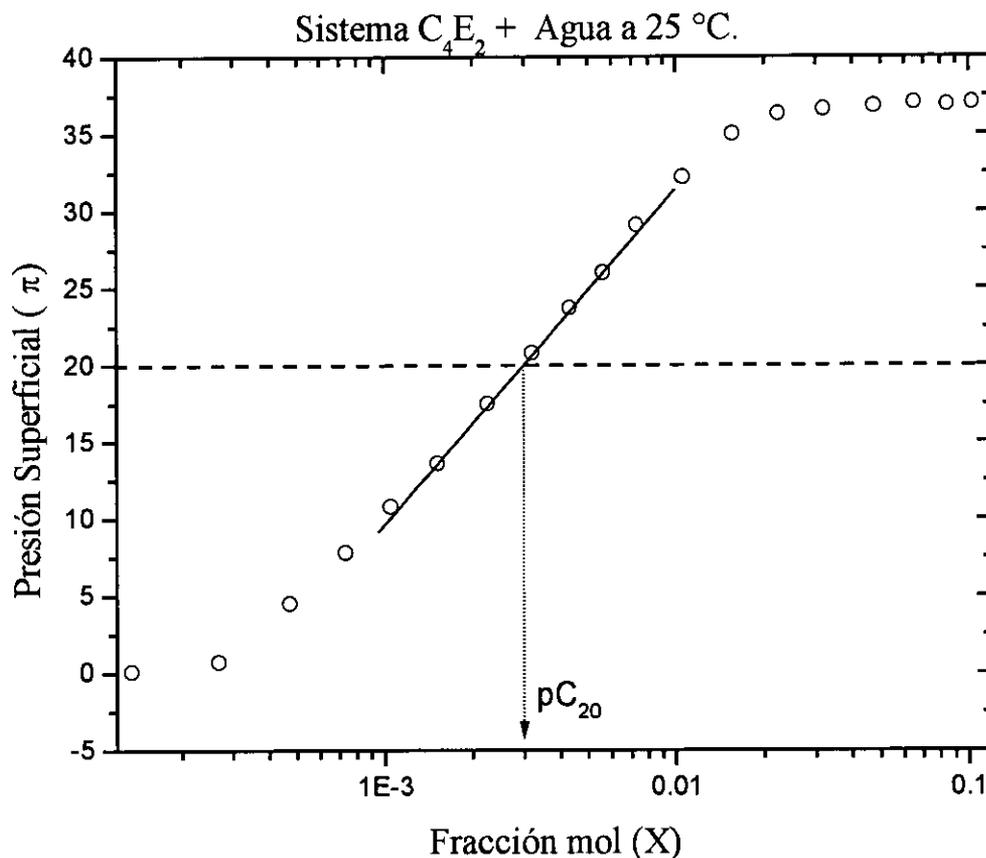


Figura 15. Esquema que indica la obtención del valor pC_{20} de la gráfica de π vs $\ln X$ para el sistema C_4E_2 en agua a 25 °C.

La presión superficial de saturación π_{sat} en mN/m se obtiene de la curva experimental π vs X en el momento en que aparece su segundo cambio de pendiente, que también se asocia a la agregación.

La concentración operacional de agregación crítica (X_{cac}) es similar a la concentración micelar crítica (cmc) presente en sistemas acuosos con tensoactivos y se obtiene de la intersección de las rectas (ajustadas por mínimos cuadrados) antes y después del segundo cambio de pendiente en la curva π vs $\ln X$ (figura 16).

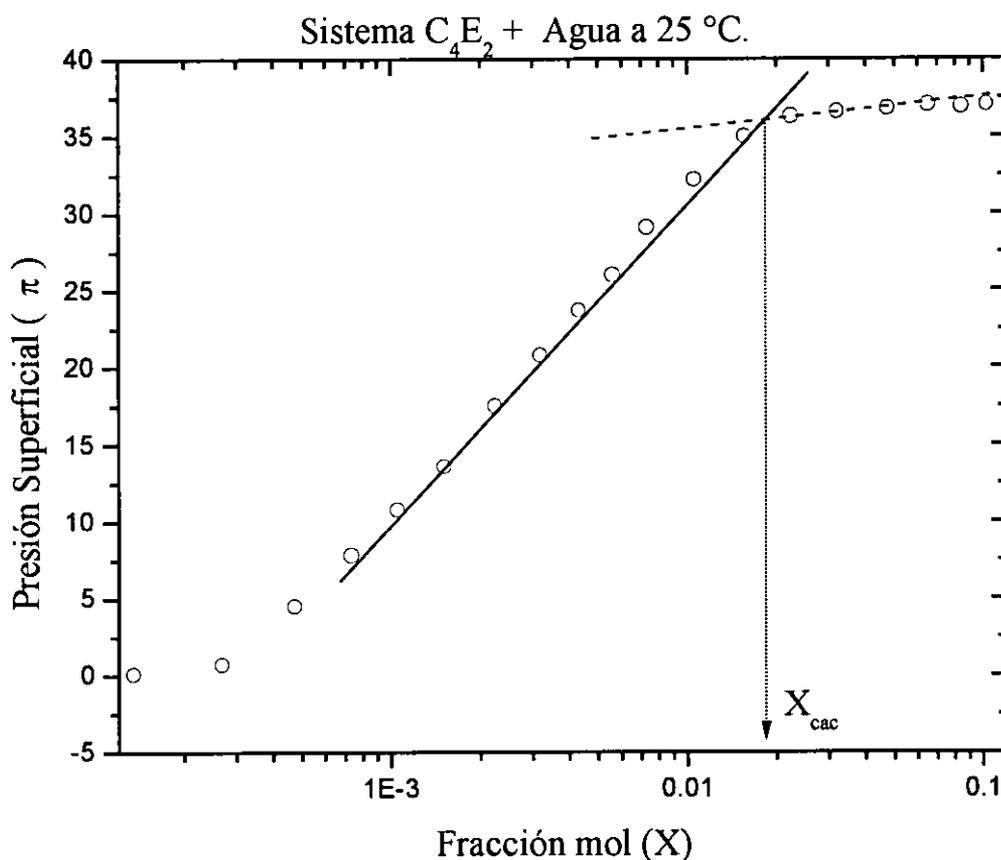


Figura 16. Esquema que indica la obtención de la concentración operacional de agregación crítica (X_{cac}) de la grafica de π vs $\ln X$ para el sistema C_4E_2 en agua a 25 °C.

Finalmente, la energía libre de agregación (ΔG°_{agr}) se calcula con la expresión :

$$\Delta G^{\circ}_{agr} = RT \ln X_{cac} \quad (\text{Ecuación 11})$$

CAPITULO III.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados, su análisis, discusión y en algunos casos la comparación de los resultados obtenidos con los reportados en la literatura. Se incluyen los parámetros termodinámicos de agregación y absorción obtenidos de los resultados experimentales. Se presenta el análisis del efecto de los grupos etoxilo y propoxilo en la adsorción y agregación de los sistemas en estudio, indicando cual de estos sistemas es más efectivo y cual es más eficiente.

III.1 Pruebas de solubilidad.

Con la información publicada en la literatura se pudo establecer el límite de composición en que se realizaron las mediciones experimentales a 25 °C. Así, los sistemas C_mE_0 + agua varían desde solubilidad total (metanol C_1E_0 hasta propanol C_3E_0) a n-butanol C_4E_0 , que presenta solubilidad parcial (tabla 9).

Tabla 9. Solubilidad (en fracción mol) de los anfifilos C_mE_0 en agua a 25°C (Barton, 1984).

Solubilidad	C_4E_0	C_5E_0	C_6E_0	C_7E_0	C_8E_0
OH en H ₂ O	1.91×10^{-2}	4.58×10^{-3}	1.06×10^{-3}	2.70×10^{-4}	7.56×10^{-5}

Del resto de los anfifilos C_mE_n estudiados se sabe que los compuestos C_5E_1 , C_6E_1 y C_6E_2 presentan solubilidad parcial y en el caso de los anfifilos C_1P_n con n de 1 a 3 que su solubilidad en agua no está publicada en la literatura. Las pruebas revelaron que son completamente solubles a 25 °C.

III.2 Validación del método de presión máxima de burbuja.

Para verificar la confiabilidad de la técnica empleada y de los resultados experimentales obtenidos se reprodujo la curva de tensión superficial vs fracción mol del sistema metanol + agua a 25 °C cuyos resultados se encuentran publicados en la literatura (Vázquez, 1995). En la figura 17 se puede observar que los valores obtenidos experimentalmente, reproducen adecuadamente a los valores de la literatura, presentando el mismo comportamiento, una disminución prácticamente constante de la σ en función del $\log X$.

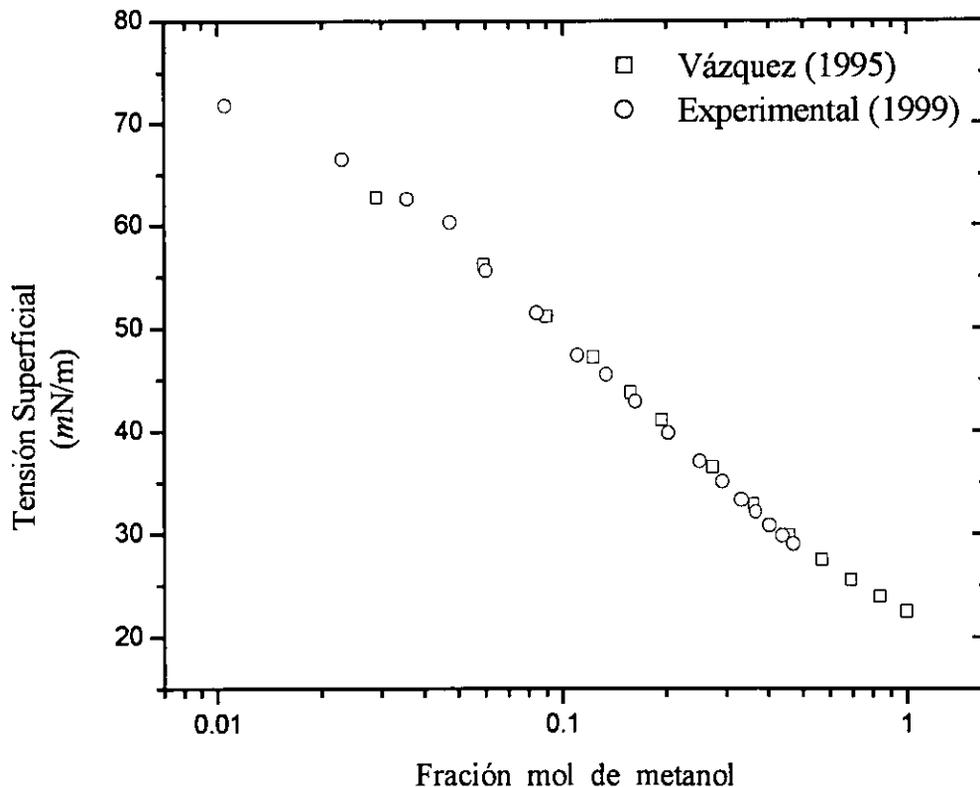


Figura 17. Tensión superficial experimental y publicada en la literatura (Vázquez, 1995) del sistema metanol C_1E_0 + agua a 25°C.

III.3 Tensión superficial y composición operacional de agregación.

Para los anfifilos C_mE_0 en agua (figura 18) se obtuvo una gran disminución de la tensión superficial al aumentar la composición y que se presenta a menor composición al incrementar la parte alquímica m .

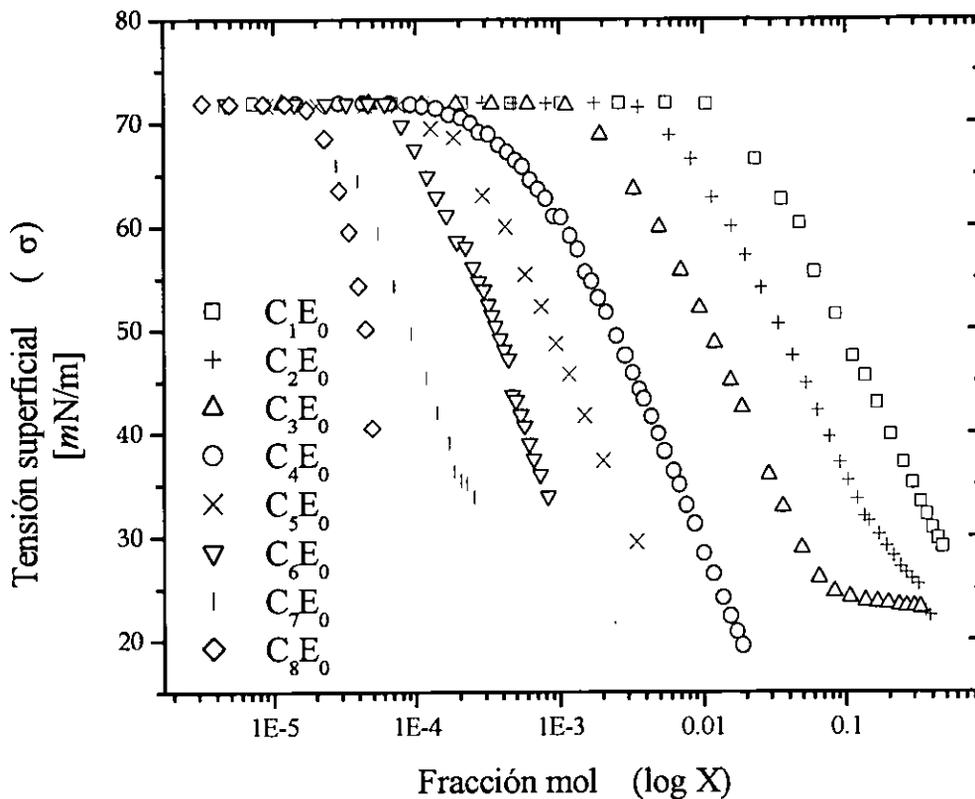


Figura 18. Tensión superficial experimental de anfifilos C_mE_0 en agua a 25°C.

En esta grafica se observa que, solo el n-propanol C_3E_0 presenta el segundo cambio drástico de pendiente σ vs $\log X$ asociado a una posible agregación en solución. Un estudio mas detallado de estos resultados (tabla 10) muestra que los tres primeros miembros de esta familia homologa presentan cambio a una concentración que se le asigna el nombre de composición o fracción mol operacional X_{op} de agregación y que

disminuye al incrementar la porción hidrofóbica, que es el caso común en sistemas acuosos con tensoactivos.

Tabla 10. Fracción mol operacional X_{op} de agregación de los anfifilos C_mE_0 en agua a 25°C.

C_mE_0	X_{op}	X_{op} literatura
C_1E_0	0.11	0.63 ⁽⁹³⁾ , 0.123 ⁽⁹⁵⁾ , 0.16 ⁽⁹⁶⁾
C_2E_0	0.055	0.257 ⁽⁹³⁾ , 0.125 ⁽⁹⁶⁾
C_3E_0	0.025	0.091 ⁽⁹³⁾ , 0.06 ⁽⁹⁴⁾ , 0.07 ⁽⁹⁶⁾

En esta tabla se incluyen también los valores de X_{op} obtenidos de datos termodinámicos de bulto publicados en la literatura (Douheret, 1994 , 1995, Tanaka, 1996 y Zana, 1993). Al comparar los valores de X_{op} experimentales con los publicados continua la disparidad existente en las magnitudes de estas composiciones.

En el caso de los anfifilos C_mE_1 en agua (figura 19) se obtuvo una disminución similar de la tensión superficial al aumentar la composición que también se presenta a menor composición al incrementar la parte alquímica m. Resultados similares se presentan para los anfifilos C_mE_2 en agua (figura 20).

En estos sistemas como en los anteriores se observa que, tanto el anfifilo C_4E_1 como en anfifilo C_3E_1 presentan el segundo cambio drástico de pendiente σ vs log X asociado a una posible agregación en solución. Un estudio mas detallado de estos resultados (tabla 11) muestra que los cuatro primeros miembros de esta familia homologa e incluso el anfifilo $isoC_3E_1$ presentan una X_{op} , que disminuye también al incrementar la porción hidrofóbica y aumenta al ramificar esta porción hidrofóbica, como se encuentra publicado en la literatura [C_mE_0 (Douheret, 1994 y 1995, Tamura, 1999, Tanaka, 1996, Zana, 1993), C_1E_n (Douheret, 1995), C_mE_2 (Douheret, 1992),, C_mE_3 (Douheret, 1996), C_3E_1 (Douheret, 1999), $isoC_3E_1$ (Douheret, 1994), C_4E_1 (Tanaka, 1996), C_4E_2 (Douheret, 1996) & $isoC_4E_1$ (Doi, 2000)] (tabla 1).

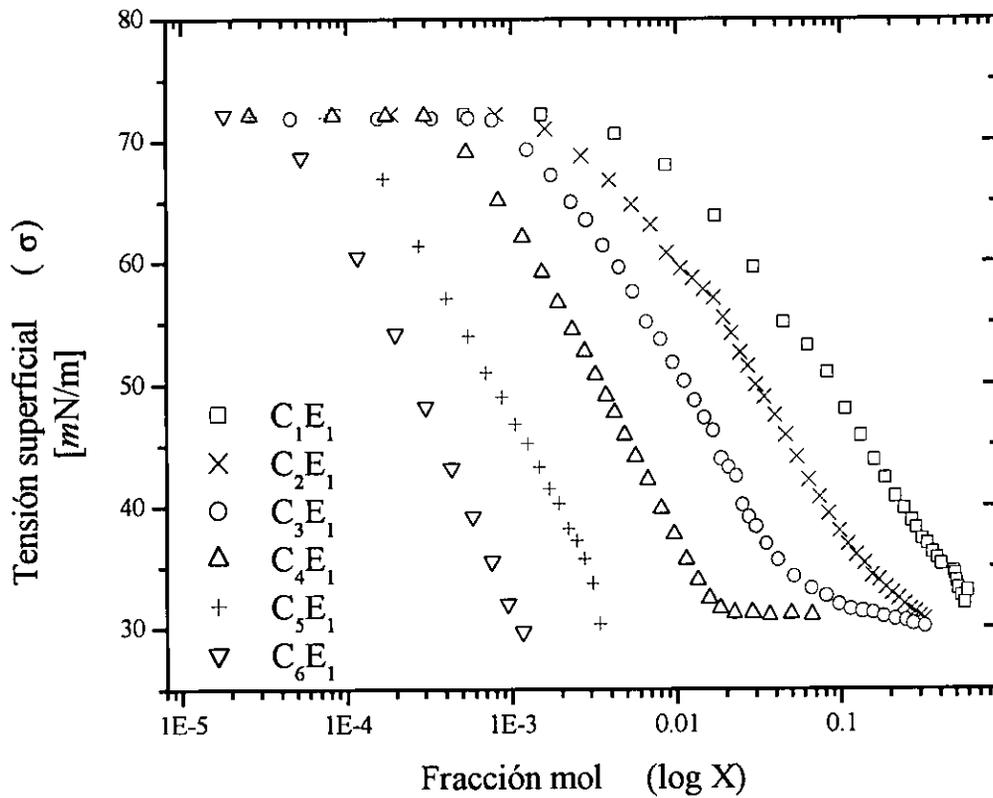


Figura 19. Tensión superficial experimental de anfifilos C_mE_1 en agua a 25°C .

Tabla 11. Fracción mol operacional X_{op} de agregación experimental y publicada en la literatura para los anfifilos C_mE_1 en agua a 25°C .

C_mE_1	X_{op} experimental	X_{op} literatura
C_1E_1	0.0625	0.067 ⁽⁹⁵⁾
C_2E_1	0.037	
C_3E_1	0.020	0.050 ⁽⁹⁹⁾
iso C_3E_1	0.025	0.052 ⁽⁹⁴⁾
C_4E_1	0.017	0.0175 ⁽⁹⁶⁾

Al comparar los valores de X_{op} experimentales con los publicados en la literatura (tabla 11) obtenidos de datos termodinámicos de bulto (Douheret, 1995, Douheret, 1999, Douheret, 1994, Tanaka, 1996) se observa diferencia entre los valores de los grupos de mediciones aunque los valores aquí obtenidos presentan magnitudes mas razonable que las publicadas hasta el momento.

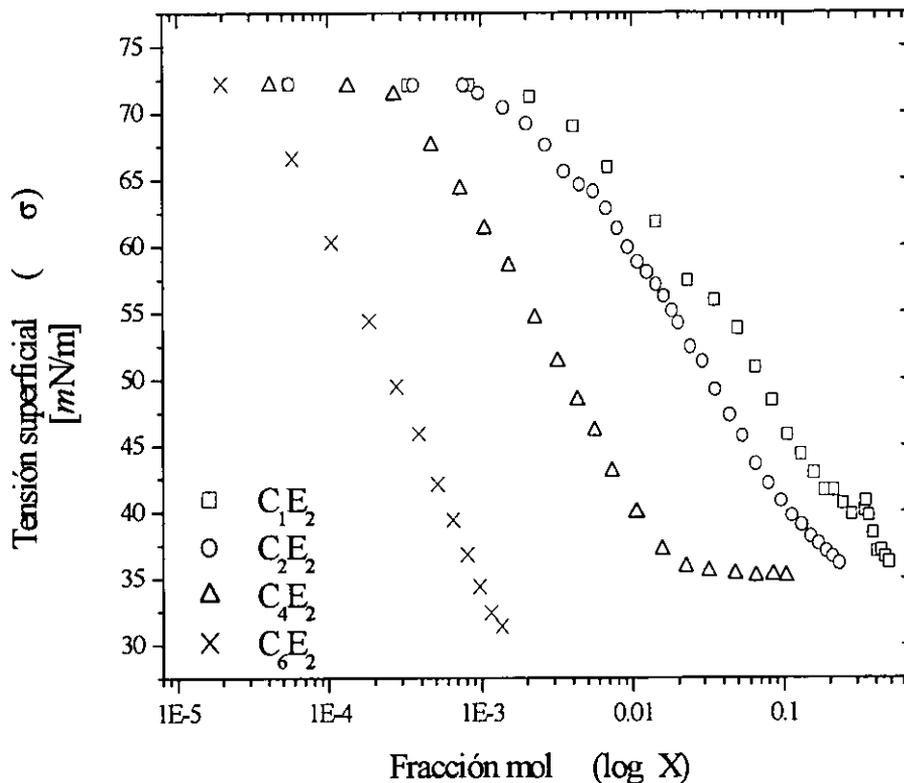


Figura 20. Tensión superficial experimental de anfifilos C_mE_2 en agua a 25°C.

En los sistemas C_mE_2 + agua se observa que, solo el anfifilo C_4E_2 presenta una clara X_{op} mientras que un estudio mas detallado (tabla 11) muestra que los cuatro primeros miembros de esta familia homologa presentan una X_{op} , que disminuye al incrementar la porción hidrofóbica y que presentan magnitudes mas razonable que las publicadas hasta el momento en la literatura (Douheret, 1992, 1995 & 1996).

Tabla 12. Fracción mol operacional X_{op} de agregación experimental y publicada en la literatura para los anfifilos C_mE_2 en agua a 25°C.

C_mE_2	X_{op}	X_{op} literatura
C_1E_2	0.045	0.046 ⁽⁹⁵⁾
C_2E_2	0.031	0.0556 ⁽⁹²⁾
C_4E_2	0.019	0.0152 ⁽⁹²⁾ , 0.06 ⁽⁹⁶⁾

Para analizar el efecto de mantener constante la porción hidrofóbica (m) de valor pequeño e incrementar la porción hidrofílica (n) en este comportamiento se presentan, por ejemplo, los resultados de los anfifilos C_2E_n (figura 13). Se observa que todos estos anfifilos parecen seguir la misma curva en la región diluida ($X < 0.1$); que alrededor de $X \sim 0.1$ cada curva se desvía hasta alcanzar la tensión superficial del anfifilo puro, que aumenta con n.

En este análisis detallado se observa también que (tabla 13), todos estos anfifilos C_2E_n con n de 0 a 3 (e incluso los anfifilos tipo C_1E_n en la tabla 14) presentan una X_{op} que, sorprendentemente, disminuye al aumentar la porción “hidrofílica” (tabla 13). De esta manera se aclara la duda existente en la literatura (Douheret, 1992, 1995 & 1996, Tanaka, 1996, Zana, 1993)

Tabla 13. Fracción mol operacional X_{op} de agregación experimental y publicada en la literatura para de los anfifilos C_2E_0 en agua a 25°C.

C_2E_n	X_{op} experimental	X_{op} literatura
C_2E_0	0.055	0.257 ⁽⁹³⁾ , 0.125 ⁽⁹⁶⁾
C_2E_1	0.037	
C_2E_2	0.020	0.0556 ⁽⁹²⁾
C_2E_3	0.003	0.055 ⁽⁹⁶⁾

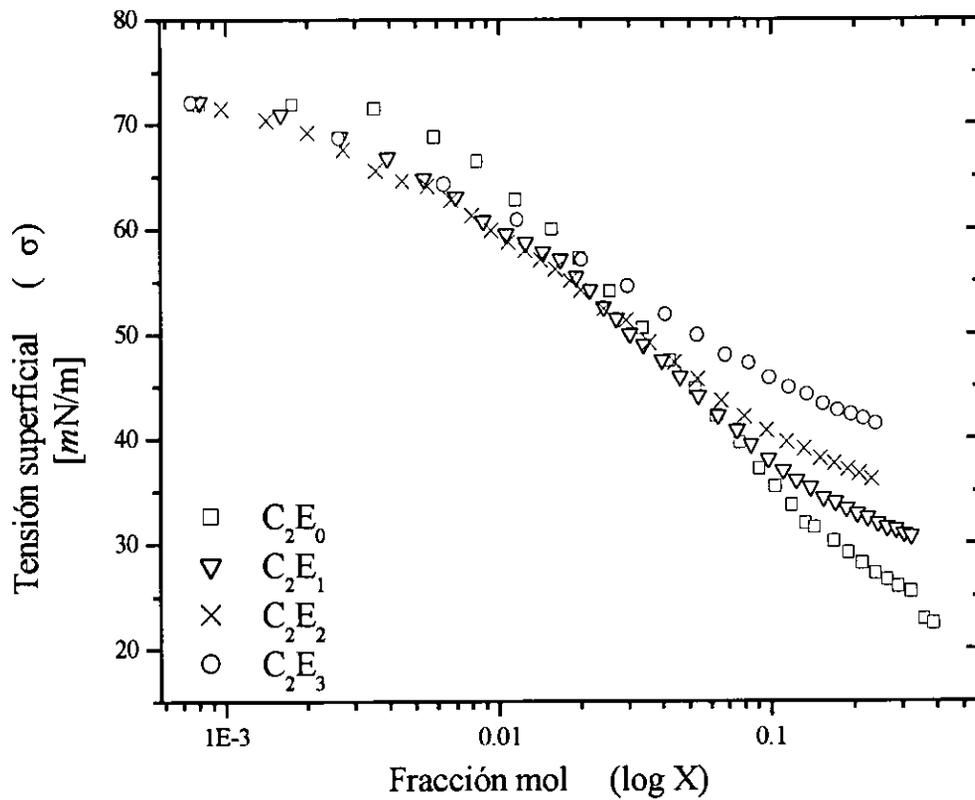


Figura 21. Tensión superficial experimental de anfifilos C_2E_n en agua a 25°C .

Tabla 14. Fracción mol operacional X_{op} de agregación de agregación experimental y publicada en la literatura para los anfifilos C_1E_0 en agua a 25°C .

C_1E_n	X_{op} experimental	X_{op} literatura
C_1E_0	0.110	0.63 ⁽⁹³⁾ , 0.123 ⁽⁹⁵⁾ , 0.16 ⁽⁹⁶⁾
C_1E_1	0.063	0.067 ⁽⁹⁵⁾
C_1E_2	0.045	0.046 ⁽⁹⁵⁾
C_1E_3	0.031	0.035 ⁽⁹⁵⁾ , 0.07 ⁽⁹⁶⁾

El caso del efecto de n en X_{op} aplicado a una porción hidrofóbica mayor puede obtenerse al analizar los resultados de los anfifilos C_4E_n en agua a $25^\circ C$ (figura 22 y tabla 15).

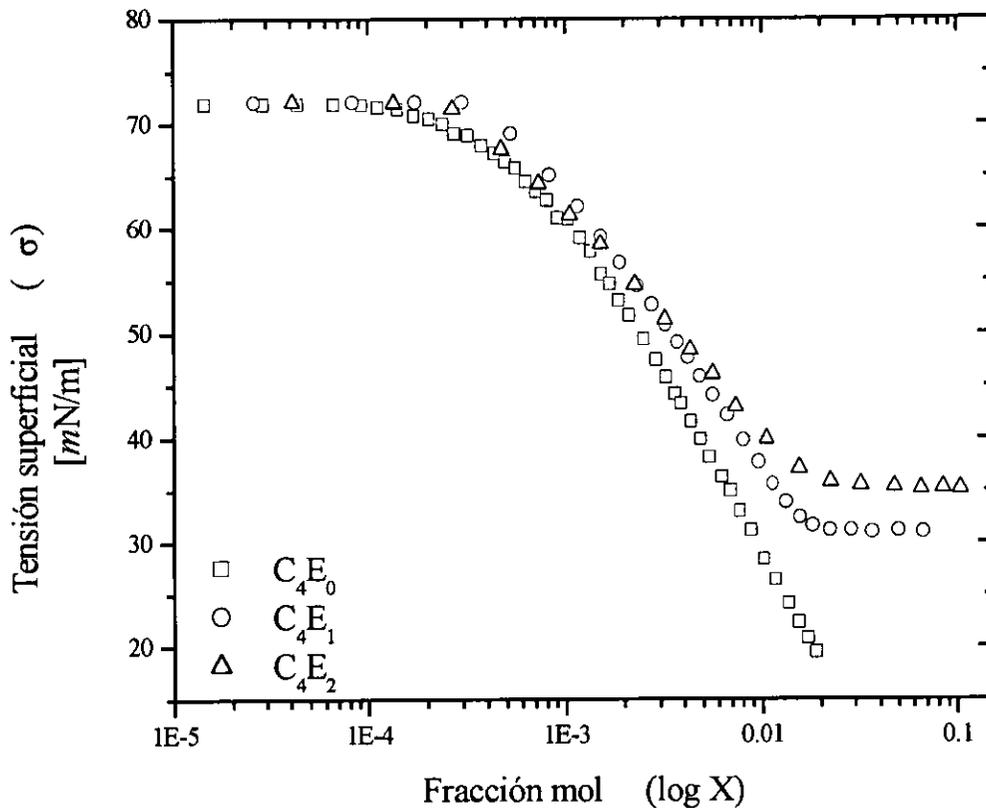


Figura 22. Tensión superficial experimental de anfifilos C_4E_n en agua a $25^\circ C$.

Las curvas de tensión superficial en el intervalo de mayor dilución siguen un comportamiento lineal hasta llegar al primer cambio drástico de pendiente σ vs $\log X$ que precede a la disminución radical de la tensión superficial hasta el segundo cambio drástico de pendiente σ vs $\log X$ asociado a una posible agregación en solución en X_{op} que aumenta al incrementarse la porción "hidrofílica". Para estos anfifilos, como es el caso común en los sistemas con tensoactivos no iónicos (tabla 15) y en contradicción con lo publicado hasta el momento en la literatura para los mismos sistemas con otras

técnicas (Douheret, 1992 & 1993, & Tanaka, 1996) e incluso la misma técnica (Smith, 1994 donde X_{op} de 0.0144 para C_4E_1 , 0.0113).

Tabla 15. Fracción mol operacional X_{op} de agregación experimental y publicada en la literatura para los anfifilos C_4E_n en agua a 25°C.

C_4E_n	X_{op} experimental	X_{op} literatura
C_4E_0	NO PRESENTA	NO PRESENTA
C_4E_1	0.0017	0.0175 ⁽⁹⁶⁾
C_4E_2	0.0019	0.0152 ⁽⁹²⁾ , 0.06 ⁽⁹⁶⁾

Por ultimo, en lo que respecta a la conducta superficial y la posible composición operacional de agregación de los sistemas C_1P_n con n de 1 a 3 en agua podemos observar (figura 23) que las curvas de tensión superficial en el intervalo de mayor dilución siguen un comportamiento lineal hasta llegar al primer cambio drástico de pendiente σ vs $\log X$ que precede a la disminución radical de la tensión superficial hasta que aparece el segundo cambio drástico de pendiente σ vs $\log X$ asociado a una posible agregación en solución en X_{op} , en particular solo presente para el anfifilo C_1P_3 , pero de un estudio mas detallado (tabla 16) se observa que todos estos anfifilos presentan una X_{op} que disminuye de magnitud al incrementar la porción hidrofílica (mayor numero de grupos propoxilos).

Tabla 16. Fracción mol operacional X_{op} de agregación experimental para los anfifilos C_mP_n en agua a 25°C.

C_mP_n	X_{op} experimental
C_1P_1	0.20
C_1P_2	0.10
C_1P_3	0.060
TertC4P1	0.0035

Para estos sistemas no existen valores publicados de X_{op} por lo que no se puede hacer comparación, excepto indicar que el orden de magnitud donde ocurren estos valores es similar al de los anfifilos C_1E_n en agua (tabla 14).

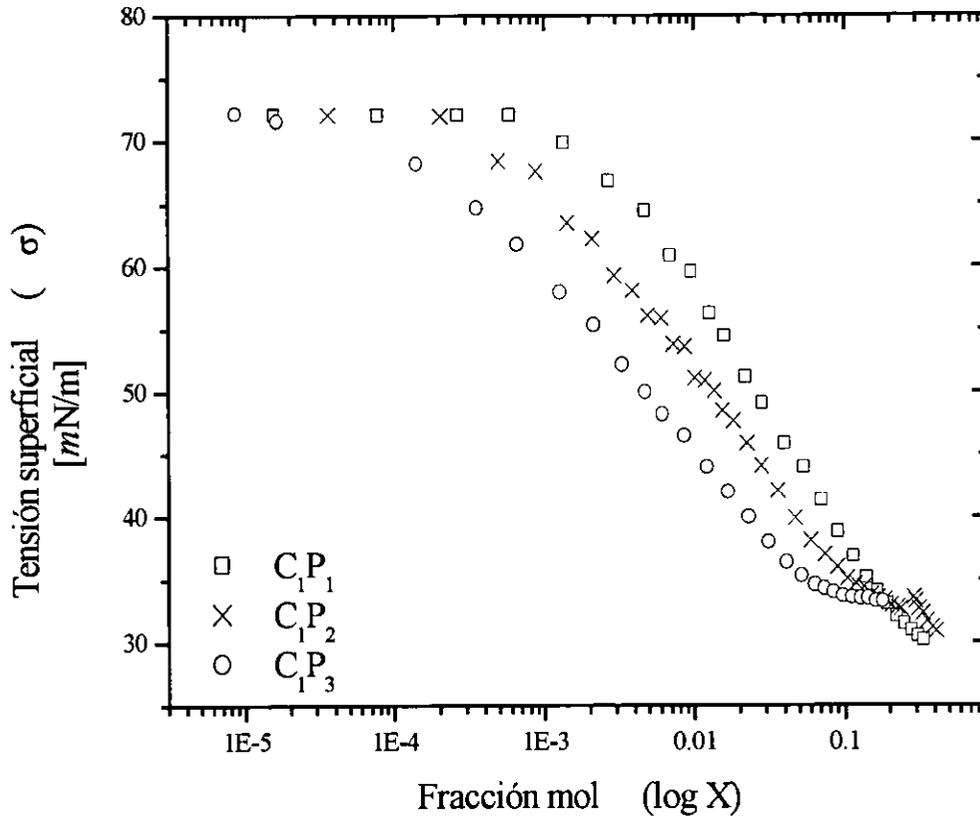


Figura 23. Tensión superficial experimental de anfifilos C_1P_n en agua a $25^\circ C$.

III.4 Concentración superficial de saturación, área transversal y Efectividad en la adsorción.

A los resultados obtenidos en la experimentación se aplica la ecuación de adsorción de Gibbs para obtener la concentración superficial de saturación Γ_{sat} (ecuación 9) y de su valor inverso (ecuación 10) se calcula el área transversal A_1^s de las moléculas de los anfifilos. La tabla 17 contiene estos resultados calculados para los anfifilos C_mE_0 en agua incluyendo los publicados en la literatura (Sokolowski, 1983).

Tabla 17. Concentración superficial de saturación Γ_{sat} y área transversal A_1^s molecular experimentales y publicados en la literatura (Sokolowski, 1983) de los anfifilos C_mE_0 en agua a 25°C.

C_mE_0	Γ_{sat} (moles/m ²)	A_1^s (Å ² /molécula)	Γ_{sat} (literatura)	A_1^s (literatura)
C_1E_0	5.34×10^{-06}	31.1		
C_2E_0	5.30×10^{-06}	31.3		
C_3E_0	5.51×10^{-06}	30.1		
C_4E_0	5.82×10^{-06}	28.5	4.45×10^{-06}	37
C_5E_0	5.90×10^{-06}	28.2	4.70×10^{-06}	35
C_6E_0	6.73×10^{-06}	24.7	4.88×10^{-06}	34
C_7E_0	8.27×10^{-06}	20.1	4.93×10^{-06}	34
C_8E_0	10.97×10^{-06}	15.1	5.46×10^{-06}	33

En esta tabla se observa que aunque los resultados tienen diferencias con los publicados, se mantienen en el mismo orden de magnitud y presentan el mismo efecto al aumentar la porción hidrofóbica, Γ_{sat} aumenta y A_1^s disminuye. Estos argumentos, en términos de la efectividad en la adsorción indican que son mas efectivos los anfifilos de mayor tamaño, ya que presentan un numero mayor de moléculas adsorbidas para una área fija.

En relación a la configuración de las moléculas en la superficie líquido-aire de todos estos anfífilos podemos tener una idea si comparamos las áreas transversales obtenidas con las calculadas para moléculas similares vía los valores publicados de tamaños atómicos, ángulos de enlace y longitudes de enlace de los grupos funcionales metileno, metilo y éter. De esta forma, si suponemos que las moléculas tienen una forma cilíndrica y sin interacción todas deberían mostrar la misma área transversal mínima de 25 \AA^2 por molécula. Al calcular la longitud de dos anfífilo como C_1E_1 y C_4E_1 se obtienen 46 y 73 \AA^2 (Daghetti, 1986). Entonces, para todos los anfífilos C_mE_0 parece ser que cuando las moléculas saturan la interfase líquido-aire presentan una orientación inclinada o su configuración no es extendida.

Resultados similares se obtienen para los anfífilos C_mE_1 (tabla 18) y C_mE_2 (tabla 19) que incluyen los valores publicados en la literatura (Daghetti, 1986, Sokolowski, 1983). En estas tablas se observan, de nuevo, diferencias de los resultados obtenidos con los publicados, pero ambos poseen el mismo orden de magnitud y presentan el mismo efecto al aumentar la porción hidrofóbica, Γ_{sat} aumenta, A_1^s disminuye y el anfífilo es más efectivo. También se observa que dentro del error experimental no se encontraron diferencias significativas en estos parámetros entre C_3E_1 y su isomero ramificado $\text{iso}C_3E_1$.

Las áreas transversales que presentan estos anfífilos C_mE_1 y C_mE_2 son $> 25 \text{ \AA}^2$ y a las de los anfífilos C_mE_0 correspondientes. Si se consideran las interacciones favorables de los grupos etoxilos presentes con el agua, entonces se puede suponer que su configuración no es extendida.

Tabla 18. Concentración superficial de saturación Γ_{sat} y área transversal A_1^s molecular experimentales y publicados en la literatura (Daggetti, 1986, Sokolowski, 1983) de los anfifilos C_mE_1 en agua a 25°C.

C_mE_0	Γ_{sat} (moles/m ²)	A_1^s (Å ² /molécula)	Γ_{sat} (literatura)	A_1^s (literatura)
C_1E_1	3.75×10^{-06}	44.3	4.8×10^{-06}	35
C_2E_1	3.80×10^{-06}	43.0	4.7×10^{-06}	35
C_3E_1	3.90×10^{-06}	42.6		
iso C_3E_1	3.90×10^{-06}	42.6		
C_4E_1	4.72×10^{-06}	35.2	3.53×10^{-06}	47
C_5E_1	4.43×10^{-06}	37.5	3.59×10^{-06}	46
C_6E_1	5.51×10^{-06}	30.1	3.76×10^{-06}	44

Tabla 19. Concentración superficial de saturación Γ_{sat} y área transversal A_1^s molecular experimentales y publicados en la literatura (Sokolowski, 1983) de los anfifilos C_mE_2 en agua a 25°C.

C_mE_0	Γ_{sat} (moles/m ²)	A_1^s (Å ² /molécula)	Γ_{sat} (literatura)	A_1^s (literatura)
C_1E_2	2.53×10^{-06}	65.5		
C_2E_2	2.38×10^{-06}	69.8		
C_4E_2	3.63×10^{-06}	45.7	3.17×10^{-06}	52
C_6E_2	4.64×10^{-06}	35.8	3.43×10^{-06}	48

Si se mantiene constante la porción hidrofóbica (m) y se incrementar la porción hidrofílica (n) obtenemos los resultados de la tabla 20. Se observa que Γ_{sat} disminuye, A_1^s aumenta y la molécula se torna menos efectiva al incrementar el número de grupos etoxilo en estos compuestos para cualquiera de los tamaños aquí estudiados de la porción hidrofóbica. Esto indica una conducta global mas hidrofílica al aumentar n y fijar m, lo que puede deberse, de nueva cuenta, al mayor numero de interacciones favorables entre el agua y los grupos etoxilo.

Tabla 20. Concentración superficial de saturación Γ_{sat} y área transversal A_1^s molecular experimentales de algunos anfifilos C_mE_n en agua a 25°C.

C_mE_n	Γ_{sat} (moles / m ²)	A_1^s (Å ² /molécula)
C_1E_0	5.34×10^{-06}	31.1
C_1E_1	3.75×10^{-06}	44.3
C_1E_2	2.53×10^{-06}	65.5
C_1E_3	3.20×10^{-06}	51.9
C_2E_0	5.30×10^{-06}	31.3
C_2E_1	3.80×10^{-06}	43.0
C_2E_2	2.38×10^{-06}	69.8
C_2E_3	2.96×10^{-06}	56.1
C_4E_0	5.82×10^{-06}	28.5
C_4E_1	4.72×10^{-06}	35.2
C_4E_2	3.63×10^{-06}	45.7

Con respecto al efecto de incrementar la porción hidrofílica en los anfifilos C_1P_n con n de 1 a 3 en agua se puede observar (tabla 21) que Γ_{sat} disminuye, A_1^s aumenta y la molécula se torna menos efectiva en la adsorción al incrementar el número de grupos propoxilo en estos compuestos tipo C_mP_n .

Tabla 21. Concentración superficial de saturación Γ_{sat} (mol/m²) y área transversal A_1^s (Å²/molécula) experimentales y publicados en la literatura (Sokolowski, 1982) de anfifilos C_mP_n en agua a 25°C.

C_mP_n	Γ_{sat} exp.	Γ_{sat} lit	A_1^s exp	A_1^s lit
C_1P_0	5.34×10^{-06}		31.1	
C_1P_1	3.47×10^{-06}	2.38×10^{-06}	47.8	70
C_1P_2	2.87×10^{-06}	2.25×10^{-06}	57.9	74
C_1P_3	2.53×10^{-06}	2.12×10^{-06}	65.7	78
tert C_4P_1	3.97×10^{-06}		41.8	

El efecto de incrementar el tamaño de la porción hidrofóbica (de C_1P_1 a $tertC_4P_1$) es el de aumentar Γ_{sat} , disminuir A_1^s y así entonces tornar a la molécula más efectiva en la adsorción, como en los anfifilos C_mE_n .

Por último, podemos comparar los grupos de anfifilos (C_1P_n tabla 21 y C_1E_n tabla 20). Sus parámetros Γ_{sat} y A_1^s son similares y entonces tienen una efectividad comparativa (i. e. el número máximo de moléculas que presentan para una misma área es del mismo orden de magnitud).

III.5 Parámetro pC_{20} y Eficiencia en la adsorción.

En las gráficas experimentales π vs $\log X$ obtenidas se interpola el parámetro pC_{20} (figura 15) que es el $-\log$ de la concentración del anfifilo en fracción mol necesaria para obtener una disminución de 20 dinas/cm en la presión superficial. La tabla 22 contiene estos resultados obtenidos para los anfifilos C_mE_0 en agua y solo se incluyen aquellos valores de este parámetro publicados en la literatura (Aspee, 1996).

Tabla 22. Parámetro pC_{20} experimental y publicado en la literatura (Aspee, 1996) de los anfifilos C_mE_0 en agua a 25°C.

C_mE_0	pC_{20} experimental	pC_{20} literatura
C_1E_0	1.08	
C_2E_0	1.55	
C_3E_0	2.03	
C_4E_0	2.68	0.89
C_5E_0	3.13	1.42
C_6E_0	3.50	2.00
C_7E_0	3.09	2.56
C_8E_0	4.38	3.05

En esta tabla se observa que los resultados tienen diferencias con los publicados corregidos para tomar en cuenta la solubilidad de estos anfifilos C_mE_n (ver tabla 9) en el bulto de la solución acuosa (Barton, 1984)), se mantienen en el mismo orden de magnitud y presentan el mismo efecto al aumentar la porción hidrofóbica el pC_{20} aumenta, lo que en términos de la eficiencia en la absorción que los anfifilos de mayor tamaño son más eficientes, ya que se necesita menor cantidad de tensoactivo para tener la disminución de 20 mN/m de tensión superficial.

Resultados similares se obtienen para los anfifilos C_mE_1 (tabla 23) y C_mE_2 (tabla 24). En estas tablas muestran, de nuevo, que al aumentar el tamaño de la porción hidrofóbica pC_{20} aumenta y el anfifilos se torna más eficiente.

Al ramificar la porción hidrofóbica del anfifilo (de C_3E_1 a $isoC_3E_1$) su pC_{20} disminuye de 2.00 a 1.92, indicando que la ramificación de la porción alquímica en anfifilos C_mE_n los hace más hidrofílicos, de menor actividad superficial, como se ha encontrado para los alcoholes C_4E_0 (tabla 8, Aspee, 1996).

Tabla 23. *Parámetro pC_{20} experimental de los anfifilos C_mE_1 en agua a 25°C.*

C_mE_1	pC_{20} experimental
C_1E_1	1.19
C_2E_1	1.57
C_3E_1	2.00
$isoC_3E_1$	1.92
C_4E_1	2.54
C_5E_1	3.20
C_6E_1	3.64

Tabla 24. *Parámetro pC_{20} experimental de los anfifilos C_mE_2 en agua a 25°C.*

C_mE_2	pC_{20} experimental
C_1E_2	1.25
C_2E_2	1.59
C_4E_2	2.52
C_6E_2	3.68

Para analizar el efecto de mantener constante la porción hidrofóbica (m) e incrementar la porción hidrofílica (n) muestran los resultados de la tabla 25.

Tabla 25. *Parámetro pC_{20} experimental de algunos anfifilos C_mE_n en agua a 25°C.*

C_mE_n	pC_{20} experimental
C_1E_0	1.08
C_1E_1	1.19
C_1E_2	1.25
C_1E_3	1.33
C_2E_0	1.55
C_2E_1	1.57
C_2E_2	1.59
C_2E_3	1.39
C_4E_0	2.68
C_4E_1	2.54
C_4E_2	2.52
C_6E_0	3.50
C_6E_1	3.64
C_6E_2	3.68

Se observa que pC_{20} aumenta al incrementar el número de grupos etoxilo (porción hidrofílica). Esto indica una conducta global mas hidrofóbica al aumentar n y fijar m , lo que esta en contradicción con la idea general de que el grupos etoxilo en estas condiciones no es tan hidrofílico como uno supone.

Una conducta similar en alta cobertura superficial para estos mismos sistemas, se ha explicado considerando que al aumentar los grupos etoxilados aumentan las interacciones inter e intramoleculares entre los anfifilos C_mE_n y su hidrofílicidad disminuye (Sokolowski, 1983).

Con respecto al efecto en pC_{20} de incrementar la porción hidrofílica en los anfifilos C_1P_n con n de 1 a 3 en agua se puede observar (tabla 26) que este parámetro aumenta y la molécula se torna mas eficiente en la adsorción (mas hidrofóbica o de mayor actividad superficial) al incrementar el número de grupos propoxilo (de carácter hidrofóbico) en estos compuestos tipo C_mP_n .

Tabla 26. Parámetro pC_{20} experimental de algunos anfifilos C_mP_n en agua a 25°C.

C_mP_n	pC_{20} experimental
C_1P_0	1.08
C_1P_1	1.67
C_1P_2	2.03
C_1P_3	2.49
tert C_4P_1	2.66

El efecto de incrementar el tamaño de la porción hidrofóbica (de C_1P_1 a tert C_4P_1) es el de aumentar en pC_{20} y la molécula es mas eficiente en la adsorción, como en el caso de los anfifilos C_mE_n .

Por ultimo, podemos comparar los grupos de anfifilos (C_1P_n tabla 26 vs C_1E_n tabla 25 y figura 24). Los anfifilos con grupo propoxilados poseen mayores pC_{20} que los anfifilos

etoxilados y entonces son mas eficientes, mas hidrofóbicos, mas activos superficialmente (i. e. a una composición fija disminuyen mas la tensión superficial del solvente) esto se debe al carácter hidrofóbico del grupo propoxilo (C_3H_7O) en comparación del grupo etoxilo (CH_2CH_2O).

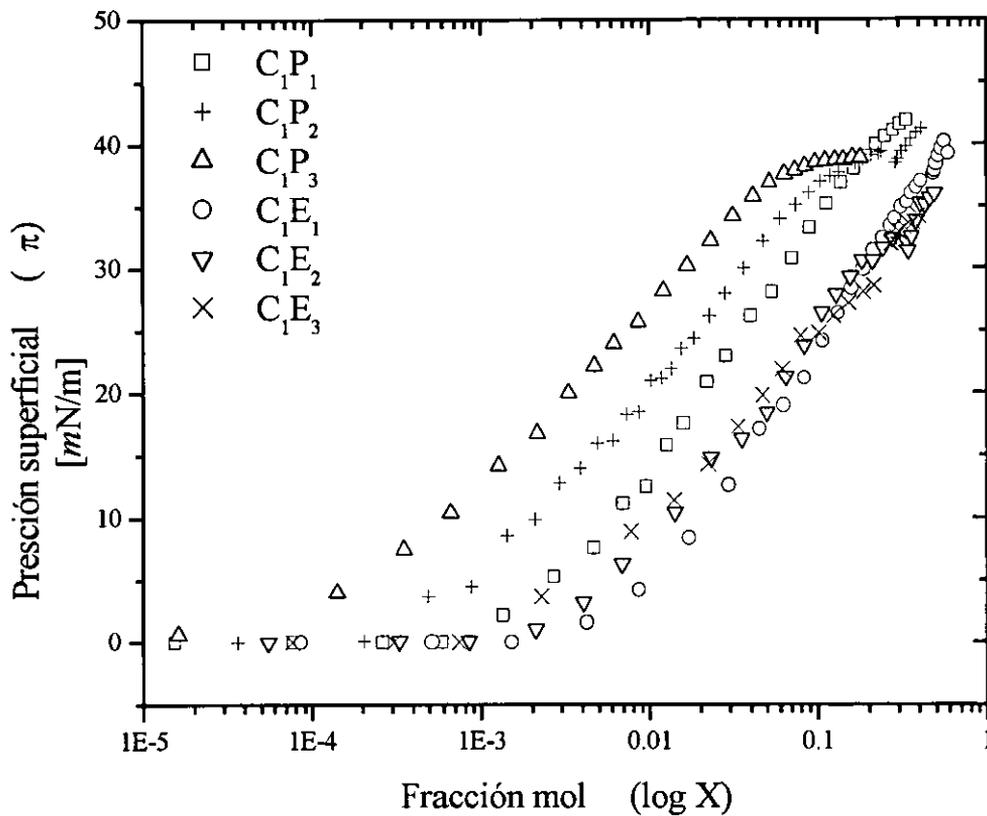


Figura 24. Presión superficial experimental de anfifilos C_1P_n y C_1E_n en agua a $25^\circ C$.

III.6 Ajuste de resultados experimentales.

Los resultados experimentales σ como función de X (o en la forma de propiedad de exceso) pueden ajustarse a expresiones polinomiales, ecuaciones de estado, isothermas de adsorción, etc. con el objetivo de representar su actividad superficial con pocos parámetros de ajuste. Las formas más tradicionales han sido emplear isothermas de adsorción o ecuaciones de estado como las de Freundlich, Volmer, Langmuir, Szyskoski, etc. (Couper, 1984, Garret, 1976, Lucassen-Reynders, 1964).

Una isoterma de adsorción es la expresión matemática que relaciona la concentración de bulto X a su concentración superficial Γ , a una temperatura constante, i. e. $X = f(\Gamma)$; mientras que una ecuación superficial de estado es la expresión matemática que describe la película superficial y relaciona la presión superficial π a la concentración superficial Γ , i. e. $\pi = f(\Gamma)$. Una ecuación de estado describe únicamente interacciones y movimientos laterales de las moléculas adsorbidas mientras que una isoterma de adsorción explica además las interacciones entre el bulto y la superficie. Estas dos expresiones se relacionan entre sí con la ecuación de adsorción de Gibbs (Couper, 1984).

En el caso de anfífilos y tensoactivos C_mE_n en agua, se ha recomendado utilizar las isothermas de Langmuir y de Temkin, a pesar de sólo aplicarse antes de la X_{op} y la cmc (Burczyk, 1981; Garret, 1976; Sokolowski, 1983 & 1991). En particular se prefiere evitar utilizar la isoterma de Langmuir porque sobreestima la saturación superficial y además genera una curva Γ vs X asintótica antes de la X_{op} y la cmc , mientras que la isoterma de Temkin genera resultados más realistas (Sokolowski, 1983 & 1991).

La isoterma de Temkin (Temkin, 1944) considera un proceso ideal de adsorción molecular en donde la película adsorbida forma una monocapa en la que no se presentan interacciones moleculares laterales pero donde la energía de adsorción de las moléculas Q depende de la cobertura superficial $Q = Q_0(1+a\theta)$, donde $\theta = \Gamma/\Gamma_{sat}$

(Adamson, 1990). Entonces, la concentración superficial se relaciona a la concentración en el bulto X con la ecuación :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{sat} RT}{Q_o a} \ln X + const \quad (\text{Ecuación 11})$$

Al sustituir Γ con la ecuación de adsorción de Gibbs ($\Gamma = [X/RT](d\pi/dX)$) y luego de integrar la expresión resultante se obtiene la ecuación integral de Temkin-Gibbs :

$$\ln B + \ln X = g\pi^{1/2} / RT \quad (\text{Ecuación 12})$$

Para ajustar los resultados experimentales π vs X a esta ecuación debe realizarse una regresión lineal de los datos en la forma $\ln X$ vs $\pi^{1/2}$. En la expresión lineal se evalúa de la pendiente a $g = (2Q_o a / \Gamma_{sat})^{1/2}$ y con ella puede obtenerse Γ en función de π para cualquier composición anterior a la X_{op} y/o cmc utilizando :

$$\Gamma = \frac{2\pi^{1/2}}{g} \quad (\text{Ecuación 13})$$

La tabla 27 muestra la comparación entre los valores experimentales de Γ_{sat} con los calculados con el modelo de Temkin y con los publicados en la literatura en los anfífilos $C_m E_0$, mientras que la tabla 28 hace lo propio para los anfífilos $C_m E_n$ y $C_m P_n$.

Tabla 27. Comparación de la concentración superficial de saturación Γ_{sat} experimental con la obtenida utilizando la isoterma de adsorción de Temkin y con la publicada en la literatura en los anfifilos C_mE_0 en agua a 25°C.

C_mE_n	Γ_{sat} experimental	Γ_{sat} Temkin	Γ_{sat} literatura
C_1E_0	5.34×10^{-06}	8.0×10^{-06}	
C_2E_0	5.30×10^{-06}	8.7×10^{-06}	
C_3E_0	5.51×10^{-06}	8.4×10^{-06}	
C_4E_0	5.82×10^{-06}	7.9×10^{-06}	4.45×10^{-06}
C_5E_0	5.90×10^{-06}	7.8×10^{-06}	4.70×10^{-06}
C_6E_0	6.73×10^{-06}	12.2×10^{-06}	4.88×10^{-06}
C_7E_0	8.27×10^{-06}	11.2×10^{-06}	4.93×10^{-06}
C_8E_0	10.97×10^{-06}	17.9×10^{-06}	5.46×10^{-06}

Estos resultados mantienen la misma conducta y orden de magnitud por lo que el modelo de Temkin es adecuado para representar la conducta de $\sigma = f(X)$ en soluciones acuosas de estos anfifilos.

Tabla 28. Comparación de la concentración superficial de saturación Γ_{sat} experimental con la obtenida utilizando la isoterma de adsorción de Temkin y con la publicada en la literatura en los anfifilos C_mE_0 en agua a 25°C.

C_mE_n	Γ_{sat} experimental	Γ_{sat} Temkin	Γ_{sat} literatura
C_1E_1	3.75×10^{-06}	6.1×10^{-06}	4.8×10^{-06}
C_1E_2	2.53×10^{-06}	5.4×10^{-06}	
C_1E_3	3.20×10^{-06}	3.6×10^{-06}	
C_2E_1	3.80×10^{-06}	6.7×10^{-06}	4.7×10^{-06}
C_2E_2	2.38×10^{-06}	6.1×10^{-06}	
C_2E_3	2.96×10^{-06}	4.1×10^{-06}	
iso C_3E_1	3.90×10^{-06}	5.8×10^{-06}	
C_3E_1	3.90×10^{-06}	5.5×10^{-06}	
C_4E_1	4.72×10^{-06}	6.8×10^{-06}	3.53×10^{-06}
C_4E_2	3.63×10^{-06}	5.5×10^{-06}	3.17×10^{-06}
C_5E_1	4.43×10^{-06}	5.9×10^{-06}	3.59×10^{-06}
C_6E_1	5.51×10^{-06}	7.4×10^{-06}	3.76×10^{-06}
C_6E_2	4.64×10^{-06}	7.2×10^{-06}	3.43×10^{-06}
C_1P_1	5.34×10^{-06}	5.8×10^{-06}	2.38×10^{-06}
C_1P_2	3.47×10^{-06}	4.5×10^{-06}	2.25×10^{-06}
C_1P_3	2.87×10^{-06}	3.6×10^{-06}	2.12×10^{-06}
tert C_4P_1	3.97×10^{-06}	4.9×10^{-06}	

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

- ☞ Todos los anfifilos C_mE_n y C_mP_n estudiados se adsorben en la superficie agua – aire.

- ☞ El comportamiento experimental de σ vs fracción mol muestra, para la mayoría de los anfifilos C_mE_n y C_mP_n estudiados, un segundo cambio drástico de pendiente a una fracción mol única para cada sistema, denominada composición (fracción mol) operacional de agregación X_{op} .

- ☞ Para los sistemas C_mE_n en agua con $m \geq 4$ y n entre 0 y 2 se obtiene una fracción mol operacional que disminuye cuando se incrementa la porción hidrofóbica (m), como es el caso común de los tensoactivos en agua.

- ☞ Se demuestra que para los sistemas C_mE_n con $m = 1$ y 2 & C_1P_n en agua existe una disminución de la fracción mol operacional cuando se incrementa la porción hidrofílica (n).

☞ En relación a la efectividad en el proceso de adsorción en la interfase agua-aire se demuestra que en los anfifilos CmEn y CmPn con cadena alquílica pequeña ($m < 4$) son mas efectivos:

- i) aumentar el número de grupos alquílicos m,
- ii) aumentar el número n de grupos etoxilo (aunque de forma ligera) y sobretodo, propoxilo
- iii) trabajar con una cadena alifática lineal en lugar de una ramificada.

☞ En relación a la eficiencia en el proceso de adsorción en la interfase agua-aire, todos los anfifilos CmEn y CmPn con cadena alquílica pequeña ($m < 4$) poseen una eficiencia comparativa, sin afectar si se modifica m o n o se trabaja con cadenas alquílicas ramificadas.

☞ El conjunto de resultados confirma la naturaleza hidrofóbica del grupo propoxilado y que el grupo etoxilado se comporta como “hidrofóbico” en anfifilos CmEn con cadenas alquílicas pequeña ($m < 4$).

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Completar el estudio termodinámico de la agregación y adsorción de anfifilos CmEn y CmPn en agua al :

- i) Añadir más anfifilos de la misma serie , con mayor número de grupos etoxilados (n) y propoxilados (n) o con mayor longitud de la cadena alquílica m, así como ramificar y ciclar estas.

- ii) Efectuar estudios en función de la temperatura y en un mayor intervalo de composición de los aquí realizados.

Realizar el mismo estudio termodinámico de la agregación y adsorción de anfifilos CmEn y CmPn en otros solventes similares al agua, como la formamida, el etilenglicol y el glicerol.

Iniciar el estudio de otras propiedades fisicoquímicas de interés y relacionadas a los proceso de agregación y adsorción, como la estabilidad de espuma transitoria.

Verificar el comportamiento “hidrofóbico” del grupo etoxilado en anfifilos CmEn con cadenas alquílicas pequeña ($m < 4$) utilizando otras técnicas de equilibrio y no equilibrio.

BIBLIOGRAFÍA

- Alberty R.A & Sibeby R.J., (1997), Physical Chemistry , second ed., John Wiley & Sons 40-41.
- Adamson W.A., (1990), Physical Chemistry of Surfaces. 5th ed. Wiley Interscience.
- Aratono M., Toyomasu T., Villeneuve M., Uchizono Y., Takiue T., Motomura K., Ikeda N., (1997), "Thermodynamic study on the surface formation of the mixture of water and ethanol" *J.Colloid Interface Sci*, 191 (1): 146-153.
- Aspee A., Lissi E., (1996), Interfacial free energy of alkanols in aqueous solutions: Dependence with hydrophobicity and topology of the solute, *J.Colloid Interface Sci*. 178 (1): 298-302.
- Barton A.F.M., (1984), Alcohols with Water en Solubility Data Series, A.S.Kertes (ed.) Vol. 15 Pergamon Press.
- Becher P., (1985), Emulsion Robert E. Krieger Publishing Company, Maladar Florida.
- Becher P., (1990), Emulsion Robert E. Krieger Publishing Company, Maladar Florida.
- Burczyk B., Piaseck A., Para G. & Sokolowski A., (1981), "Chemical Structure and Surface Activity. IV Adsorption of 2-Alkyl-1,3-Dioxolanees at Water-Air and aqueous Solution-Mercury Interfaces", *J. Colloid Interface, Sci.* **80** 123-131.
- Castellan G., (1987), Fisicoquímica , 2a ed., Addison-Wesley Iberoamericana..

-
- Castillo R.C., Domínguez H.C. & Costas M., (1990), "Determination of Mutual Diffusion Coefficients in Water-Rich 2-Butoxyethanol/Water Mixtures Using the Taylor Dispersion Technique", *J. Phys. Chem.*, **94** 8731-8734.
 - Clint J.H., Corkill J.M., Goodman J.F. & Tate J.R., (1969), "Adsorption of n-Alkanols at the Air/Aqueous Solution Interface", F.M.Fowkes (ed.) Hydrophobic Surfaces 180-188 Academic Press.
 - Clint J.H., (1992), Surfactant Aggregation Blackie & Sons Ltd.
 - Couper A., (1984), "Thermodynamics of Surfactant Solutions", Surfactants T.F. Tardos (ed) Academic Press.
 - D'Angelo M.D., Onori G., & Santucci A., (1994a), "Self-association of Monohydric Alcohols in Water : Compressibility and Infrared Absorption Measurements", *J.Chem.Phys.*, **100** 3107-3113.
 - D'Angelo, M.D., Onori G. & Santucci A. (1994b), "Study of Aggregation of n-Butoxyethanol in Water by Compressibility and Surface Tension Measurements", *Chem.Phys.Lett.*, **220** 59-63.
 - Daggetti A., Trasatti S., Zagorska I. & Koczorowski Z., (1986) "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.
 - Davis, M.I. & Douhéret G., (1991), "Patterns of molecular aggregation in aqueous mixtures of the type $C_mE_{2m+1} \cdot (OC_2H_4)_n \cdot OH$ Part 1. Applications of an empirical model to some C_mE_0 plus water systems", *Thermochim. Acta* **188** 229-247.
-

-
- Davis M.I., Douheret G., (1998a), "Group contributions to the thermodynamic properties of cluster formation by non-ionic amphiphiles in their aqueous mixtures", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 94 (16): 2389-2394 AUG 21.
 - Davis M.I., Molina M.C., Douheret G., (1998b), "Excess molar enthalpies of 2-methoxy ethanol + water and 2-ethoxy ethanol+water at 25 degrees C", *Thermochimica Acta*, 317 (2): 105-109 JUL 9.
 - Doi H , Tamura T., Murakami S., (2000), "Thermodynamic properties of aqueous solution of 2-isobutoxyethanol at T D .293:15, 298.15, and 303.15 K, below and above LCST", *J. Chem. Thermodynamics*, 32, 729–741.
 - Douheret G., Salgado C., Davis M.I., Loya J., (1992), "Ultrasonic speeds and isentropic functions of 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol + water at 298.15-k", *Thermochimica acta*, 207 313-328 oct 1.
 - Douheret G., Holczer M.B., Peyrelier R., (1994), "Speeds of sound and excess volumetric properties of mixtures of water with 2-propanol and with ethylene-glycol monoisopropyl ether at 298.15-K", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39 (4): 868-872 oct.
 - Douheret G., lajoie P., Davis M.I, Ratliff J.L., Ulloa J., Hoiland H. (1995), "Volumetric properties of binary-mixtures of water with methoxy(ethoxy)(n) ethanols", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 91 (15): 2291-2298 aug 7.
-

-
- Douheret G., Davis M.I., Ulloa J., Hoiland H., Fjellanger J. (1996), "Ultrasonic speeds and volumetric properties of binary mixtures of water with 2-[2-(2-alkoxyethoxy)ethoxy]ethanols at 298.15K" *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 92 (13): 2369-2379 JUL 7.
 - Douheret G., Davis M.I., Hoiland H., (1999), "Speeds of sound and excess volumetric properties of mixtures of water with ethylene glycol monopropyl ether at 298.15 K", *Journal of Molecular Liquids* 80 (1): 1-18 APR.
 - Elizalde F., Gracia J. & Costas M., (1988), "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.
 - Encilopaedia Británica, "Alcohols información", <http://search.eb.com/>.
 - Franks F. & Desnoyers J.E., (1985), "Alcohol-Water Revisited", *Water Science Reviews*, I F.Franks (ed.), 171-232.
 - Garnet P.R., (1976), "Dynamic Dilatational Surface Properties of Submicellar Multicomponent Surfactant Solutions. Part2. Thermodynamics of Adsorption and Comparision with Experiment", *J. Chem. Soc, Faraday Trans. I* 72 2174-2184 .
 - Glinski J., Chavepeyer G., Platten J.K., (1995), "Surface-properties of diluted aqueous-solutions of tert-butyl alcohol", *Journal of Chemical Physics*, 102 (5): 2113-2117.

-
- Glinski J., Chavepeyer G., Platten J.K., (1996), "Surface properties of diluted aqueous solutions of normal propyl alcohol", *Journal of Chemical Physics*, 104 (21): 8816-8820.
 - Glinski J., Chavepeyer G., Platten J.K., Smet P. (1998), "Surface properties of diluted aqueous solutions of normal short-chained alcohols", *Journal of Chemical Physics*, 109 (12): 5050-5053.
 - Glinski J., Chavepeyer G., Platten J.K., (2001), "Surface properties of diluted aqueous solutions of solutes containing isopropyl hydrophobic group", *Journal of Chemical Physics*, 114 (13): 5702-5706.
 - Haak J.R., Engberts J.B.F.N., (1986), "Kinetic evidence for a critical hydrophobic interaction concentration", *Journal of the American Chemical Society*, 108 (7): 1705-1706.
 - Hartley, G.S., (1936), Aqueous Solutions of praffin-chain salts Herman & Cie.
 - Hiemenz P.C. & Rajagopalan R., (1997), Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3a. ed. Marcel Dekker.
 - Huang H. & Verrall R.E., (1994), "Thermodynamics of mixed micellar systems of sodium octanoate and ethoxylated alcohols in water at 25-degrees-C", *Journal of Solution Chemistry*, 23 (8): 925-954.
 - Hvidt A. & Koga Y., (1993), "Excess Thermodynamic Properties of Mixtures of 2-Butoxyethanol and Water at 25 °C", *Thermochim. Acta*, 228 39-46.

-
- Jachimska B., Lunkenheimer K., Malysa K., (1995), "Effect of position of the functional-group on the equilibrium and dynamic surface-properties of butyl alcohols", *J. Colloid Interface Sci.*, 176 (1): 31-38.
 - Kahlweit M., Buss G. & Jen J., (1991) , "Adsorption of Amphiphiles at Water / Air Interfaces", *J. Phys. Chem.*, 95 5580-5586.
 - Kilpatrick P.K., Davis H.T., Scriven L.E. & Miller W.G., (1987), "Microstructure in n-Alkane-Water Electrolyte Mixtures with Small Ethoxylated Alcohol Amphiphiles", *J. Coll. Interface Sci.*, 118 270-285.
 - Knecht B. & Woermann D., (1995), "Composition dependence of the liquid/air interfacial-tension of 2-butoxyethanol/water mixtures at temperatures below the lower critical-temperature", *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 99 (8): 1067-1069.
 - Koehler R.D., Schubert K.V., Strey R., Kaler E.W., (1994), "The Lifshitz line in binary-systems - structures in water c(4)e(1) mixtures", *Journal of Chemical Physics*, 101 (12): 10843-10849 dec 15.
 - Koga Y., (1996), "Mixing schemes in aqueous solutions of nonelectrolytes: A thermodynamic approach", *Journal of Physical Chemistry*, 100 (13): 5172-5181 mar 28.
 - Koga Y., (1999), "Fluctuations in aqueous methanol, ethanol, and propan-1-ol: amplitude and wavelength of fluctuation" *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie* , 77 (12): 2039-2045.
-

-
- Kon-no, K., Jin-no T., & Kitahara A., (1974) , “Solubility, Critical Aggregating or Micellar Concentration, and Aggregate Formation of Nonionic Surfactants in Nonaqueous Solutions”, *J. Colloid Interface Sci.* , 49 383-389.
 - Lucassen-Reynders E.H., (1981), Chemical Safety Data Sheets Vol I 7577.
 - McLure I.A., Pegg L.L. & Soares V.A.M., (1984), "A Bibliography of Gas-Liquid Surface Tensions for Binary Liquid Mixtures" D.H.Everett (rep.) Colloid Science Vol.4 ,The Royal Society of Chemistry, Cap. 4 238-322.
 - Menger F. M., Zana R., Lindman, B., (1998), “Portraying the Structure of Micelles”, *J. Chem. Educ.*, 75 115.
 - Onori G., Santucci A., (1996) , “Dynamical and structural properties of water/alcohol mixtures”, *Journal of Molecular Liquids*, 69: 161-181 jul.
 - Partington J.R., (1955), An Advanced Treatise on Physical Chemistry Vol. II The Properties of Liquids. Longmans, Green and Co. 134-135.
 - Patterson L.K., (1987), “Micelles” Encyclopedia of Physical Science and Technology Vol (218 –293) Academic Press.
 - Posner A.M., Anderson J.R. & Alexander A.E., (1952) , "The Surface Tension and Surface Potential of Aqueous Solutions of normal Aliphatic Alcohols", *J. Colloid Sci.*, 7 623-644.
 - Quirion F., Magid L.J. & Drifford M., (1990), "Aggregation and Critical Behavior of 2-Butoxyethanol in Water", *Langmuir*, 6 244-249.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

-
- Riddick J.A., Bunger W.B. & Sakano T.K., (1986) , Organic solvents : physical properties and methods of purification 4a ed. New York, Wiley.
 - Roux G., Perron G. & Desnoyers J.E., (1978) , "Model Systems for Hydrophobic Interactions : Volumes and Heat Capacities of n-Alkoxyethanols in Water", *J. Sol .Chem.*, **7** 639-654.
 - Rosen M.J., (1989) , Surfactans and Interfacial Phenomena Wiley-Interscience.
 - Rowlinson J.S. & Swinton F.L., (1982) , Liquids and liquid mixtures, 3a ed. London, Butterworth Scientific.
 - Rusanov A.I. & Prokhorv V.A., (1996), Interfacial Tensiometry Elsevier, Amsterdam Holanda 250-262.
 - Smith S., Wiseman P., Boudreau L., Maragoni G. & Palepu R., (1994), "Effect of Microheterogeneity on Bulk and Surface Properties of Binary Mixtures of Polyoxyethylene Glycol Monobutyl Ether with Water ", *J. Sol. Chem.*, **23** 207-222.
 - Sokolowski A. & Chlebicki J., (1982) , "The effect of polyoxypropylene chain length in nonionic surfactants on their adsorption at the aqueous solution-air interface", *Tenside Deterg.*, **19(5)** 282-286 .
 - Sokolowski A. & Burczyk B., (1983) , "Chemical Structure and Activity VIII. Statistical Evaluation of Adsorption at the Aqueous Solution – Air Interface", *J.Colloid Interface Sci.*, **94** 369-379.

-
- Sokolowski A., (1991), "Chemical Structure and thermodynamics of Amphiphile Solutions 2. Effective Length of Alkyl Chain in Oligooxyalkylenated alcohols", *Colloids and Surfaces*, **56** 239-249.
 - Stephenson R.M., (1993), "Mutual solubilities : water-glycol ethers and water-glycol esters", *J. Chem. Eng. Data*, **38**, No.1, .134-138.
 - Tajima K., Muramatsu M. & Sasaki T. , (1970), "Radiotracer Studies on Adsorption of Surface Active Substance at Aqueous Surface I. Accurate Measurements of Adsorption of Tritiated Sodium Dodecylsulfate" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** 1991-1998.
 - Tamura K., Osaki A., Koga Y., (1999), "Compressibilities of aqueous tert-butanol in the water-rich region at 25 degrees C: Partial molar fluctuations and mixing schemes", *Physical Chemistry Chemical Physics* ,1 (1): 121-126 JAN 1.
 - Tamura K., Hu J.H., Trandum C., Westh P., Haynes C.A., Koga Y., (2000), "Mixing scheme of aqueous butan-1-ol in the water-rich region at 25 degrees C: Excess chemical potential, partial molar enthalpy, entropy and volume, heat capacity compressibility and thermal expansivity", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (3): 355-359 FEB 1.
 - Tanaka S.H., Yoshihara H.I., Ho A.W.C., Lau F.W., Westh P., Koga Y., (1996); "Excess partial molar enthalpies of alkane-mono-ols in aqueous solutions", *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie*, **74** (5): 713-721 MAY.
-

- Temkin, M.I., "Zhur.Fiz.Kim." 15296 (1941).
- Vázquez G., Alvarez E. & Navaza J.M., (1995) ,-"Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C", *J. Chem. Eng. Data*, **40** 611-614.
- Vinogradov S.N. & Linnel R.H., (1971), Hydrogen Bonding , Van Nostrand Reinhold Co.
- Wieczorek S.A., (1996), "Thermodynamics of aqueous mixtures of polyoxyethene glycol monoethers .3. Excess molar volumes of {2-(2-butoxyethoxy)ethanol plus water}", *Journal of Chemical Thermodynamics*, **28** (7): 787-796 JUL.
- Zana R., Eljebari M.J., (1993) , "Fluorescence Probing Investigation of the Self-Association of Alcohols in Aqueous Solution", *J.Phys.Chem.*, **97** 11134-11136.

APÉNDICE

A) Datos experimentales.

Sistema C_1E_0 + agua a $25^\circ C$.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
7.15E-06	71.9	0.2
6.87E-05	71.9	0.2
2.09E-04	71.9	0.2
4.59E-04	71.9	0.2
0.00102	71.9	0.2
0.00262	71.9	0.2
0.00549	71.9	0.2
0.01052	71.8	0.3
0.02306	66.5	5.6
0.03558	62.6	9.5
0.04737	60.3	11.8
0.05999	55.6	16.5
0.08449	51.5	20.6
0.11078	47.4	24.7
0.13469	45.5	26.6
0.16271	42.9	29.2
0.20307	39.8	32.3
0.25124	37.1	35
0.29121	35.1	37
0.33188	33.3	38.8
0.36516	32.1	40
0.40222	30.8	41.3
0.43785	29.8	42.3
0.47166	29	43.1

Sistema C₂E₀ + agua a 25°C.

X _{op}	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
4.04E-05	72	0.1
1.24E-04	72	0.1
2.90E-04	72	0.1
4.77E-04	71.9	0.2
8.03E-04	71.9	0.2
0.00175	71.9	0.2
0.00352	71.5	0.6
0.00582	68.8	3.3
0.00828	66.5	5.6
0.01145	62.8	9.3
0.01556	60	12.1
0.01964	57.2	14.9
0.02554	54.1	18
0.03355	50.6	21.5
0.04224	47.5	24.6
0.05237	44.8	27.3
0.06246	42.2	29.9
0.07608	39.6	32.5
0.09004	37.1	35
0.10306	35.4	36.7
0.11823	33.6	38.5
0.13227	31.9	40.2
0.14259	31.5	40.6
0.168	30.2	41.9

X _{op}	σ (mN/m)	π (mN/m)
0.18965	29.1	43
0.2123	28.1	44
0.2374	27.1	45
0.26177	26.5	45.6
0.28771	25.9	46.2
0.3197	25.4	46.7
0.35736	22.8	49.3
0.38661	22.4	49.7

Sistema C_3E_0 + agua a $25^\circ C$.

X_{op}	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
1.16E-05	71.9	0.2
4.70E-05	71.9	0.2
1.11E-04	71.8	0.3
1.90E-04	71.8	0.3
3.37E-04	71.8	0.3
6.01E-04	71.8	0.3
0.00111	71.7	0.4
0.00192	68.8	3.3
0.00328	63.6	8.5
0.00494	59.9	12.2
0.00699	55.7	16.4
0.00944	52.1	20
0.01194	48.7	23.4
0.0154	45	27.1
0.01857	42.4	29.7
0.02885	35.9	36.2
0.03603	32.8	39.3
0.04883	28.8	43.3
0.06439	26	46.1
0.08248	24.6	47.5
0.10588	24.1	48
0.13576	23.7	48.4
0.16445	23.6	48.5
0.19533	23.5	48.6

X_{op}	σ (mN/m)	π (mN/m)
0.23334	23.3	48.8
0.26345	23.2	48.9
0.2998	23.2	48.9
0.33162	23.1	49

Sistema C₄E₀ + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
1.44E-05	71.9	0.2
2.88E-05	71.9	0.2
4.32E-05	71.9	0.2
6.61E-05	71.9	0.2
9.23E-05	71.8	0.3
1.12E-04	71.6	0.5
1.41E-04	71.4	0.7
1.72E-04	70.8	1.3
2.05E-04	70.5	1.6
2.40E-04	70	2.1
2.74E-04	69.1	3
3.19E-04	68.9	3.2
3.75E-04	67.9	4.2
4.33E-04	67.2	4.9
4.95E-04	66.4	5.7
5.56E-04	65.8	6.3
6.28E-04	64.5	7.6
7.08E-04	63.6	8.5
8.06E-04	62.7	9.4
9.11E-04	61	11.1
0.00103	60.9	11.2
0.00118	59.1	13
0.00134	57.8	14.3
0.00152	55.6	16.5

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0.00168	54.7	17.4
0.00187	53.1	19
0.00212	51.7	20.4
0.0025	49.4	22.7
0.00288	47.5	24.6
0.00324	45.8	26.3
0.00359	44.2	27.9
0.00387	43.3	28.8
0.00435	41.6	30.5
0.00486	39.9	32.2
0.00538	38.2	33.9
0.00622	36.3	35.8
0.00684	35	37.1
0.00765	33	39.1
0.00873	31.2	40.9
0.01014	28.4	43.7
0.01176	26.4	45.7
0.01369	24.1	48
0.01542	22.3	49.8
0.0171	20.8	51.3
0.01886	19.5	52.6

Sistema C_5E_0 + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
9.01E-06	71.7	0.4
2.01E-05	71.7	0.4
4.45E-05	71.7	0.4
7.58E-05	71.7	0.4
1.28E-04	69.5	2.6
1.82E-04	68.6	3.5
2.91E-04	63	9.1
4.19E-04	60	12.1
5.77E-04	55.4	16.7
7.47E-04	52.3	19.8
9.41E-04	48.7	23.4
0.00116	45.7	26.4
0.00149	41.7	30.4
0.002	37.3	34.8
0.00342	29.5	42.6

Sistema C_6E_0 + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
6.09E-05	71.9	0.2
7.96E-05	69.8	2.3
9.83E-05	67.5	4.6
1.22E-04	64.9	7.2
1.40E-04	62.9	9.2
1.64E-04	61.1	11
1.92E-04	58.6	13.5
2.20E-04	58.1	14
2.48E-04	56.1	16
2.71E-04	54.7	17.4
2.95E-04	53.9	18.2
3.18E-04	52.5	19.6
3.37E-04	51.4	20.7
3.56E-04	50.4	21.7
3.84E-04	49.1	23
4.12E-04	48.1	24
4.40E-04	47.2	24.9
4.68E-04	43.7	28.4
4.96E-04	43.2	28.9
5.33E-04	41.8	30.3
5.66E-04	40.7	31.4
6.13E-04	39	33.1
6.60E-04	37.5	34.6
7.30E-04	36	36.1
8.23E-04	33.9	38.2

Sistema C_6E_0 + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
4.68E-06	71.9	0.2
1.40E-05	71.9	0.2
2.34E-05	71.9	0.2
3.28E-05	71.9	0.2
4.68E-05	71.9	0.2

Sistema C_7E_0 + agua a 25°C .

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
4.23E-06	71.9	0.2
9.23E-06	71.9	0.2
2.73E-05	65.9	6.2
3.92E-05	64.4	7.7
5.42E-05	59.4	12.7
7.07E-05	54.3	17.8
9.22E-05	49.7	22.4
1.18E-04	45.4	26.7
1.40E-04	42	30.1
1.68E-04	39	33.1
1.83E-04	36.3	35.8
2.03E-04	35.4	36.7
2.21E-04	35.1	37
2.52E-04	33.8	38.3

Sistema C_8E_0 + agua a 25°C .

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
3.19E-06	71.9	0.2
4.97E-06	71.8	0.3
8.52E-06	71.8	0.3
1.21E-05	71.8	0.3
1.70E-05	71.3	0.8
2.27E-05	68.5	3.6
2.87E-05	63.5	8.6
3.41E-05	59.5	12.6
3.98E-05	54.3	17.8
4.44E-05	50.1	22
4.93E-05	40.5	31.6

Sistema C₁E₁ + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.2	0
8.54E-05	72.2	0
5.17E-04	72.2	0
0.00152	72.2	0
0.00424	70.6	1.6
0.00863	68	4.2
0.01714	63.8	8.4
0.02934	59.6	12.6
0.04464	55.1	17.1
0.06268	53.2	19
0.08255	51	21.2
0.10657	48	24.2
0.13189	45.8	26.4
0.1587	43.8	28.4
0.18544	42.3	29.9
0.21332	40.8	31.4
0.2412	39.8	32.4
0.26787	38.8	33.4
0.2851	38.2	34
0.30963	37.3	34.9
0.33431	36.9	35.3
0.35862	36.2	36
0.38278	35.7	36.5
0.4068	35.2	37

Sistema C₂E₁ + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.2	0
1.88E-04	72.2	0
8.04E-04	72.2	0
0.0016	71	1.2
0.00264	68.8	3.4
0.00392	66.8	5.4
0.00536	64.8	7.4
0.00696	63.1	9.1
0.00872	60.8	11.4
0.0106	59.5	12.7
0.01252	58.7	13.5
0.01449	57.8	14.4
0.01676	57.1	15.1
0.01916	55.5	16.7
0.02156	54.2	18
0.02422	52.6	19.6
0.02702	51.5	20.7
0.03022	50	22.2
0.03388	49	23.2
0.03957	47.5	24.7
0.04605	45.9	26.3
0.05385	44.1	28.1
0.06348	42.2	30
0.07429	40.8	31.4
0.08392	39.4	32.8

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0.09758	38	34.2
0.10998	36.9	35.3
0.12302	36	36.2
0.13823	35.3	36.9
0.15398	34.3	37.9
0.17004	33.9	38.3
0.18714	33.3	38.9
0.20449	32.8	39.4
0.223	32.4	39.8
0.24263	31.9	40.3
0.26197	31.5	40.7
0.2821	31.3	40.9
0.30179	30.9	41.3
0.32083	30.7	41.5

Sistema C₃E₁ + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72	0
4.59E-05	71.9	0.1
1.55E-04	71.9	0.1
3.32E-04	71.9	0.1
5.47E-04	71.9	0.1
7.70E-04	71.7	0.3
0.00124	69.3	2.7
0.00174	67.2	4.8
0.0023	65	7
0.00284	63.5	8.5
0.00359	61.4	10.6
0.00447	59.6	12.4
0.00545	57.6	14.4
0.00657	55.1	16.9
0.00799	53.7	18.3
0.00951	51.8	20.2
0.01112	50.3	21.7
0.0129	48.7	23.3
0.01474	47.3	24.7
0.01668	46.2	25.8
0.01863	43.9	28.1
0.02065	43.2	28.8
0.02286	42.5	29.5
0.02503	40.1	31.9
0.02749	39.1	32.9

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0.03021	38.3	33.7
0.03504	36.9	35.1
0.04144	35.6	36.4
0.05191	34.2	37.8
0.06611	33.2	38.8
0.08146	32.6	39.4
0.0975	31.9	40.1
0.11423	31.5	40.5
0.13479	31.3	40.7
0.15568	31.2	40.8
0.18208	30.9	41.1
0.21416	30.7	41.3
0.24835	30.6	41.4
0.27411	30.3	41.7
0.32033	30.1	41.9

Sistema isoC₃E₁ + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72	0
9.57E-05	72	0
4.17E-04	72	0
0.00123	70.1	1.9
0.00232	66.8	5.2
0.00371	62.9	9.1
0.00532	59.6	12.4
0.00718	57.1	14.9
0.00931	54.4	17.6
0.01167	52.2	19.8
0.01437	50.3	21.7
0.01675	48.5	23.5
0.02299	45.1	26.9
0.03238	41.6	30.4
0.04238	38.9	33.1
0.05312	37	35
0.06873	35.1	36.9
0.08799	33.7	38.3
0.10603	33.1	38.9
0.12464	32.4	39.6
0.14494	32.1	39.9
0.17151	31.8	40.2
0.19932	31.5	40.5
0.22538	31.1	40.9
0.25544	31	41
0.28518	30.7	41.3

Sistema C₄E₁ + agua a 25°C.

X _{op}	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.2	0
2.58E-05	72.1	0.1
8.27E-05	72.1	0.1
1.74E-04	72.1	0.1
2.99E-04	72.1	0.1
5.30E-04	69.1	3.1
8.30E-04	65.1	7.1
0.00116	62.1	10.1
0.00152	59.2	13
0.00191	56.7	15.5
0.00233	54.5	17.7
0.00276	52.7	19.5
0.00322	50.8	21.4
0.00372	49.1	23.1
0.0042	47.7	24.5
0.00483	45.9	26.3
0.00562	44.1	28.1
0.00666	42.2	30
0.00803	39.8	32.4
0.00961	37.7	34.5
0.01138	35.6	36.6
0.01335	33.9	38.3
0.01569	32.4	39.8
0.01821	31.6	40.6
0.02229	31.2	41

X _{op}	σ (mN/m)	π (mN/m)
0.02863	31.2	41
0.0366	31	41.2
0.04963	31.1	41.1
0.0665	31	41.2

Sistema C₅E_I + agua a 25°C.

X _{op}	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
2.64E-05	72.1	0
7.55E-05	72	0.1
1.67E-04	66.9	5.2
2.76E-04	61.4	10.7
4.02E-04	57.1	15
5.40E-04	54	18.1
6.95E-04	51	21.1
8.64E-04	49	23.1
0.00105	46.8	25.3
0.00124	45.2	26.9
0.00146	43.3	28.8
0.00168	41.5	30.6
0.00192	40.3	31.8
0.00219	38.2	33.9
0.00246	37.2	34.9
0.00275	35.7	36.4
0.00306	33.7	38.4
0.00339	30.4	41.7

Sistema C₆E_I + agua a 25°C.

X _{op}	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.2	0
1.80E-05	72.2	0
5.28E-05	68.7	3.5
1.17E-04	60.5	11.7
1.98E-04	54.2	18
3.02E-04	48.2	24
4.32E-04	43.2	29
5.78E-04	39.2	33
7.53E-04	35.5	36.7
9.41E-04	32	40.2
0.00116	29.7	42.5

Sistema C₁E₂ + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.2	0
5.49E-05	72.2	0
3.31E-04	72.1	0.1
8.42E-04	72.1	0.1
0.0021	71.2	1
0.00406	69	3.2
0.00685	65.9	6.3
0.01415	61.8	10.4
0.02299	57.4	14.8
0.03508	55.9	16.3
0.04969	53.8	18.4
0.06443	50.9	21.3
0.08326	48.4	23.8
0.10565	45.8	26.4
0.1293	44.3	27.9
0.15578	42.9	29.3
0.18253	41.6	30.6
0.21063	41.6	30.6
0.24231	40.6	31.6
0.27825	39.8	32.4

Sistema C₂E₂ + agua a 25°C.

X _{op}	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.2	0
5.59E-05	72.2	0
3.61E-04	72.1	0.1
7.70E-04	72.1	0.1
9.65E-04	71.5	0.7
0.00141	70.4	1.8
0.002	69.2	3
0.00269	67.6	4.6
0.00355	65.6	6.6
0.00446	64.6	7.6
0.00551	64.1	8.1
0.00669	62.8	9.4
0.00795	61.3	10.9
0.00931	59.9	12.3
0.0108	58.8	13.4
0.01245	58	14.2
0.01416	57.1	15.1
0.01603	56.2	16
0.01811	55.1	17.1
0.01985	54.2	18
0.02422	52.4	19.8
0.02932	51.3	20.9
0.03546	49.2	23
0.04409	47.3	24.9
0.05339	45.7	26.5

X _{op}	σ (mN/m)	π (mN/m)
0.06507	43.6	28.6
0.07913	42.1	30.1
0.09585	40.8	31.4
0.11314	39.7	32.5
0.13069	39	33.2
0.14961	38.1	34.1
0.16796	37.6	34.6
0.18821	37	35.2
0.2082	36.6	35.6
0.22962	36.1	36.1

Sistema C₄E₂ + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
4.08E-05	72.1	0
1.35E-04	72	0.1
2.68E-04	71.4	0.7
4.72E-04	67.6	4.5
7.34E-04	64.3	7.8
0.00105	61.3	10.8
0.00151	58.5	13.6
0.00225	54.6	17.5
0.00319	51.3	20.8
0.0043	48.4	23.7
0.0056	46.1	26
0.0073	43	29.1
0.01053	39.9	32.2
0.01555	37.1	35
0.02242	35.8	36.3
0.03199	35.5	36.6
0.04738	35.3	36.8
0.06503	35.1	37
0.0843	35.2	36.9
0.1029	35.1	37

Sistema C₆E₂ + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.2	0
1.96E-05	72.2	0
5.84E-05	66.6	5.6
1.05E-04	60.3	11.9
1.85E-04	54.4	17.8
2.77E-04	49.5	22.7
3.86E-04	45.9	26.3
5.14E-04	42.1	30.1
6.49E-04	39.4	32.8
8.07E-04	36.8	35.4
9.68E-04	34.4	37.8
0.00115	32.4	39.8
0.00135	31.4	40.8

Sistema C₁E₃ + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.2	0
7.62E-05	72.2	0
3.05E-04	72.2	0
7.36E-04	72.2	0
0.00227	68.5	3.7
0.00771	63.3	8.9
0.01399	60.8	11.4
0.02213	57.9	14.3
0.03325	54.9	17.3
0.04637	52.4	19.8
0.06137	50.3	21.9
0.07911	47.6	24.6
0.10129	47.4	24.8
0.12456	46	26.2
0.15206	45	27.2
0.18522	44.1	28.1
0.21384	43.6	28.6

Sistema C₂E₃ + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.2	0
3.09E-05	72.1	0.1
1.31E-04	72.1	0.1
3.77E-04	72.1	0.1
7.48E-04	72.1	0.1
0.0026	68.7	3.5
0.00632	64.3	7.9
0.01165	60.9	11.3
0.02005	57.1	15.1
0.02964	54.6	17.6
0.04072	51.9	20.3
0.05324	49.9	22.3
0.06749	48	24.2
0.08216	47.2	25
0.09812	45.8	26.4
0.11531	44.9	27.3
0.13398	44.2	28
0.1535	43.3	28.9
0.17331	42.7	29.5
0.19421	42.3	29.9
0.21558	41.9	30.3
0.23826	41.4	30.8

Sistema tertC₄P₁ + agua a 25°C. Sistema C₁P₁ + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
5.64E-05	72.1	0
2.21E-04	71	1.1
4.63E-04	65.8	6.3
7.92E-04	61.2	10.9
0.00119	58.4	13.7
0.00164	54.6	17.5
0.00217	52	20.1
0.00284	49.4	22.7
0.00362	47.1	25
0.00459	44.7	27.4
0.00559	42.9	29.2
0.00678	40.9	31.2
0.00799	39.2	32.9
0.00929	37.7	34.4
0.01081	36.1	36
0.01241	34.6	37.5
0.01416	33.4	38.7
0.01612	32	40.1
0.01825	30.8	41.3
0.02056	29.8	42.3
0.02307	28.8	43.3
0.02669	27.8	44.3
0.03222	27.2	44.9

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
1.54E-05	72.1	0
7.70E-05	72.1	0
2.62E-04	72.1	0
5.81E-04	72.1	0
0.00134	69.9	2.2
0.00268	66.8	5.3
0.00465	64.5	7.6
0.00692	60.9	11.2
0.0095	59.6	12.5
0.01258	56.3	15.8
0.01576	54.5	17.6
0.02178	51.2	20.9
0.02806	49.1	23
0.0396	45.9	26.2
0.05321	44	28.1
0.06989	41.3	30.8
0.08928	38.8	33.3
0.11309	36.9	35.2
0.1381	35.2	36.9
0.16388	34.1	38
0.19179	33.1	39
0.22047	32.1	40
0.2492	31.5	40.6
0.27783	31	41.1
0.30518	30.5	41.6
0.33339	30.2	41.9

Sistema C_1P_2 + agua a 25°C.

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0
3.62E-05	72.1	0
2.04E-04	72	0.1
4.91E-04	68.4	3.7
8.73E-04	67.6	4.5
0.00143	63.5	8.6
0.00209	62.2	9.9
0.00292	59.3	12.8
0.00386	58.1	14
0.00489	56.1	16
0.00605	55.9	16.2
0.00727	53.8	18.3
0.00859	53.6	18.5
0.01009	51.1	21
0.0117	50.9	21.2
0.01349	50.1	22
0.0154	48.5	23.6
0.01814	47.7	24.4
0.02238	45.9	26.2
0.02789	44.1	28
0.03588	42.1	30
0.04701	39.9	32.2
0.05968	38.1	34
0.07369	37	35.1
0.08892	36	36.1

Xop	σ (mN/m)	π (mN/m)
0.10368	35.1	37
0.11819	34.7	37.4
0.13392	34.4	37.7
0.15092	33.8	38.3
0.16728	33.6	38.5
0.1858	33.4	38.7
0.20535	33	39.1
0.22641	32.8	39.3
0.23582	32.7	39.4

B)Regla de Traube.

Traube encontró que los alcoholes, ácidos grasos, aldehídos y ésteres disminuyen la tensión superficial del agua; según sus observaciones la tensión superficial de una solución que contiene %v de la sustancia, es dada por:

$$\text{Tensión superficial} = K (e^{\%v} - 1)$$

donde K es una constante. El %v de dos alcoholes ó ácidos que presenten la misma tensión superficial deben de seguir una proporción constante. Por ejemplo para el ácido fórmico y el ácido acético la proporción es 3:1, es decir, 30%v en solución de ácido fórmico tiene la misma tensión superficial que un 10%v en solución de ácido acético. Las diferencias en la tensión superficial de sustancias en solución con dos diferentes concentraciones es proporcional al peso molecular de los solutos, también observa que en soluciones diluidas a concentraciones bajas, la tensión superficial decrece tres veces por cada grupo CH₂ adicional en cualquier serie dada.