

150



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTABILIDAD DE LA ESPUMA TRANSITORIA  
FORMADO POR DIOLES EN AGUA A 25°C.

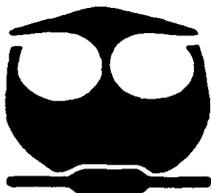
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERA QUIMICA**

**P R E S E N T A :**

**CARMEN GABRIELA SOLIS Y GONZALEZ**



MEXICO, D. F.



2002

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA**

**PRESIDENTE** :Prof .GLINDA IRAZOQUE PALAZUELOS

**VOCAL**:Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA

**Secretario**: Prof .LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

**1er.SUPLENTE** :Prof .MARIA EUGENIA COSTAS BASIN

**2do .SUPLENTE** :Prof LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA

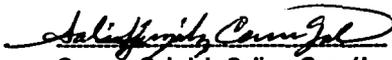
**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA**

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

**ASESOR:**

  
Dr .Luis Miguel Trejo Candelas

**SUSTENTANTE :**

  
Carmen Gabriela Solis y González

**A mi madre por su ejemplo , entusiasmo , cariño y apoyo incondicional .**

**Con cariño a mi hermano  
Ulises Solís**

**A mis abuelitos CARMEN SOLIS, y LUIS GONZAGA  
Por su recuerdo**

## **Agradecimientos**

A la M en C Glinda Irazoque ,y al M en C Castro Acuña Carlos Mauricio por revisar el presente trabajo.

A Luis Miguel Trejo por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo , por su paciencia , enseñanza y sus comentarios para dirigir esta tesis sabiamente .

A todo mis compañeros del laboratorio , Jephthé por su gran amistad incondicional y su valiosas ayudas y opiniones durante la realización de este trabajo , Lupita por brindarme su amistad y comentarios , a Efrén por sus vallosas fotografías en este presente trabajo , a Ernesto por sus comentarios y opiniones en las gráficas y portada , A Gonzalito , por facilitarme la dirección de impresiones y poder imprimir más tesis de lo contemplado , A Ibette , Gilberto ,Angeles ,Silvia, Ximena y Angel por su amistad .Ala Señora Manuela por su confianza y mantenerme mi liugra limpio en el laboratorio

A todos mis compañeros por su amistad y confianza e hicieron más placentero mi vida estudiantil.

A todos los mencionados y a los que omití sin querer , mil gracias

## INDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
Objetivos Hipótesis	3
<b>CAPITULO 1 ANTECEDENTES</b>	
1.1 Tensión Superficial	4
1.2 Tensión Superficial de soluciones acuosas	6
1.3 Adsorción y Agregación de anfifilos en agua	7
1.4 Espumas líquidas acuosas	12
1.4.1 Definiciones	12
1.4.2 Formación	12
1.4.3 Preparación	15
1.4.4 Propiedades y espumabilidad	15
1.5 Espumas líquidas transitorias acuosas	17
1.5.1 Características	17
1.5.2 Medidas de su estabilidad	19
1.5.2.1 Índice de espumabilidad de Bikerman	19
1.5.2.2 Tiempo de retención de Malysa	22
1.6 Propiedades reológicas superficiales	23
1.7 Información general de agua y dioles	27
1.7.1 Agua	28

1.7.2	Dioles	28
1.8	Estudios previos relevantes en los sistemas diol+agua	30
1.8.1	Densidad	30
1.8.2	Tensión superficial	33
1.8.3	Viscosidad	36
1.8.4	Espumabilidad	38
<b>CAPITULO 2</b>	<b>Desarrollo Experimental</b>	<b>40</b>
2.1	Diseño Experimental	40
2.2	Sustancias	41
2.3	Preparación de soluciones	45
2.4	Medición de estabilidad de la espuma transitoria	47
2.4.1	Parámetro $\Sigma$	47
2.4.2	Equipo Experimental	48
2.4.3	Método experimental	51
2.4.4	Obtención de $\Sigma$	52
2.5	Tratamiento de datos de tensión superficial	54
2.5.1	Isotermas de absorción	54
2.5.1.1	Henry	55
2.5.1.2	Volmer	56
2.5.1.3	Langmuir	56
2.5.1.4	Temkin	57

2.5.1.5 Freundlich	58
2.5.2 Elasticidad superficial de Gibbs	58
<b>CAPITULO III Análisis de Resultados</b>	
3.1 Estabilidad de las espumas transitorias	60
3.1.1 Etanediol y propanedioles	60
3.1.2 Butanediolos	60
3.2 Isotermas de adsorción y elasticidad de gibbs	73
3.2.1 Anfifilo de prueba	73
3.2.2 Etanediol y propanedioles	76
3.2.3 Butanediolos	86
<b>CAPITULO IV . Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>87</b>
Bibliografía	90
Apéndice	100

---

## INTRODUCCIÓN

Los dioles son compuestos formados por moléculas similares a los n-alcános pero al poseer dos grupos hidroxilo (fórmula condensada es  $C_mH_{2m}(OH)_2$ , donde C es una cadena alifática con m carbonos y los grupos hidroxilo OH se encuentran, generalmente, en diferentes carbonos) funcionan modelos sencillos de moléculas biológicas más complicadas. Además tanto los compuestos puros como de soluciones acuosas poseen una gran gama de aplicaciones comerciales.

Ejemplos : como disolvente ,agente de mezclado en insecticidas , en la síntesis de polímeros , plásticos y aditivo en alimentos.

Las soluciones acuosas de esta familia, junto con la de los alcoholes, son una de las más estudiadas con métodos físicoquímicos, particularmente vía la termodinámica de equilibrio. Por ejemplo, se sabe que cuando  $m > 6$  algunos de estos compuestos forman micelas en agua, dependiendo de la cercanía de ambos grupos hidroxilo. Sin embargo, no obstante la variedad de resultados publicados no existe un estudio sistemático de la conducta de la espuma (sea transitoria o persistente) formada por estos sistemas.

En éste trabajo caracterizaremos tesis la conducta de la estabilidad de la espuma transitoria que pueden formar las soluciones acuosas de los dioles  $C_mH_{2m}(OH)_2$  con  $m \leq 4$  en todo el intervalo de composición a  $25^\circ C$  vía la medición del índice de estabilidad de espuma de Bikerman.

Las espumas líquidas son sistemas coloidales fuera de equilibrio muy comunes tanto en el hogar como en la industria. Se forman al dispersar burbujas de aire o un gas en una pequeña cantidad de solución de un anfífilo o de un tensoactivo. Un anfífilo es una molécula cuya estructura contiene dos porciones distinguibles que son relativamente de carácter polar y no-polar (como son los dioles) y, normalmente, sus soluciones acuosas forman espumas con tiempos de vida de segundos, por lo que se les llama transitorias, evanescentes o dinámicas.

---

Este trabajo se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se describen conceptos generales como la tensión superficial y las espumas transitorias, así como algunos resultados publicados en la literatura de varias propiedades fisicoquímicas en los sistemas de nuestro interés. En el segundo capítulo se detallan los objetivos e hipótesis de este estudio y se describe la técnica experimental y de análisis que usaremos en este trabajo. En el tercer capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos. Y en el cuarto capítulo se resumen las conclusiones de éste trabajo y se plantean algunas recomendaciones para trabajos futuros.

Al final se presentan la bibliografía consultada y un apéndice con todos los datos experimentales y calculados de éste trabajo.

### **Objetivos**

1-Confirmar la conducta de la espuma transitoria del sistema binario 1,2-ethanediol o etilenglicol ( $1,2C_2D$ ) en agua.

2.- Obtener el comportamiento de la espuma transitoria para las mezclas acuosas de los siguientes dioles : 1,2 propanodiol o propilenglicol ( $1,2C_3D$ ), 1,3 propanodiol o trimetilenglicol ( $1,3C_3D$ ), 1,2 butanodiol ( $1,2C_4D$ ), 1,3 butanodiol ( $1,3C_4D$ ), 1,4 butanodiol ( $1,4C_4D$ ) y 2,3 butanodiol ( $2,3C_4D$ ) en función de la composición a  $25^\circ C$ .

3.- Seleccionar la isoterma de adsorción (Langmuir, Temkin, extendida de Langmuir, etc) más adecuada para obtener la elasticidad superficial de Gibbs y realizar su cálculo.

4.-Relacionar el comportamiento de la espuma transitoria de estos sistemas acuosos con las conductas de la tensión superficial estática y la elasticidad superficial de Gibbs en función de la composición.

---

## Hipòtesis.

- 1.-Se espera encontrar que todas las soluciones acuosas de los dioles en estudio presenten un máximo en la estabilidad de su espumas transitorias en función de su composición.
- 2.-Se espera comprobar que la aplicación de la isoterma de adsorción extendida de Langmuir proporciona el método mas adecuado para calcular la elasticidad superficial de Gibbs.
- 3.-Se espera corroborar que el máximo de estabilidad ocurre en donde el cambio de tensión superficial estática vs composición es mayor para estos sistemas.
- 4.-Se espera determinar que la conducta de la elasticidad superficial de Gibbs vs composición es directamente proporcional al comportamiento de la estabilidad de espumas transitorias en los sistemas de anfífilos en agua.
- 5.-Al analizar parte de la amplia bibliografía existente se espera que todos los dioles en estudio formen espumas transitorias ,que presenten un máximo en función de la composición y que aquellos dioles con menor tensión superficial (TS 1,2-butanodiol  $\approx$  TS 2,3-butanodiol < TS 1,2-propanodiol  $\approx$  1,3-butanodiol ) sean los que posean la mayor actividad superficial y , por extensión ,la mejor estabilidad de espuma transitoria .
- 6.-Se espera corroborar que el máximo de estabilidad (propiedad dinámica ) ocurre en donde el cambio de tensión superficial estática vs composición es mayor para estos sistemas (propiedad de equilibrio).

## **CAPITULO 1**

### **Antecedentes**

Se incluyen conceptos generales referentes a la tensión superficial, su conducta en sistemas binarios acuosos y su relación con el fenómeno de agregación. Se presenta un panorama general sobre las espumas transitorias, qué son, cómo se preparan, cómo se caracterizan, qué factores afectan su estabilidad, etc. Por último, se muestran y analizan también algunos resultados publicados en la literatura de varias propiedades fisicoquímicas de los sistemas de interés.

#### **1.1 Tensión superficial.**

La tensión superficial se refiere a la aparente membrana flexible (tensión) que aparece la zona de contacto de dos fases (interfase) que ayuda a explicar la forma de las gotas, el ascenso de líquidos en paredes, etc. Cuando una de las fases es el aire la interfase se llama superficie. En la actualidad el término correcto es energía superficial (Hiemenz, et al 1997). Para explicar esta propiedad de superficie se utiliza el modelo microscópico de un líquido. Este estado se debe a la existencia de las fuerzas atractivas de van der Waals (VdW) entre las moléculas que forman la interfase líquido-vapor. Las moléculas que están en el interior de un líquido están sometidas a fuerzas iguales en todas direcciones pero las que están en la superficie no están equilibradas y la fuerza neta sobre ellas provoca un empuje hacia el interior del líquido (figura 1.1).

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

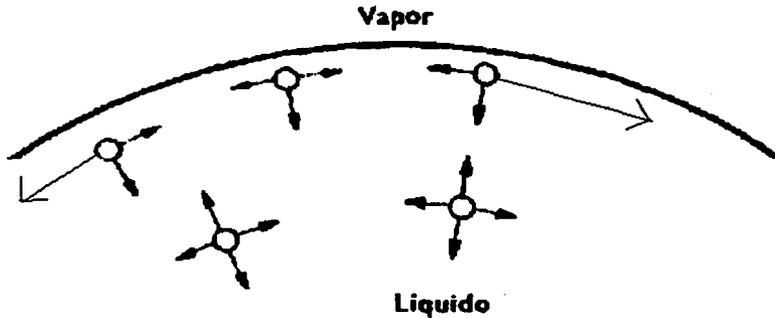


Figura 1.1. Atracciones moleculares en la superficie y en el interior de un líquido.

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

Como cada líquido posee una estructura molecular diferente, sus interacciones VdW son de diferente intensidad, y entonces cada líquido tiene su propia tensión superficial. En el caso del agua, polialcoholes, formamida, etc. la presencia extra de enlaces de hidrógeno hace que estos líquidos tengan las

mayores tensiones superficiales. Los n-alcenos solo presentan fuerzas VdW sus tensiones superficiales son las menores de entre los líquidos comunes.

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

### 1.2 Tensión superficial de soluciones acuosas

La presencia de un soluto afecta la tensión superficial del solvente porque aparecen nuevas interacciones. El valor final corresponderá al estado que presente la menor energía para el sistema. Para el caso de soluciones acuosas se presentan generalmente tres tipos diferentes de conductas de la tensión superficial en función de la composición del soluto a condiciones ambientales (Figura 1.2).

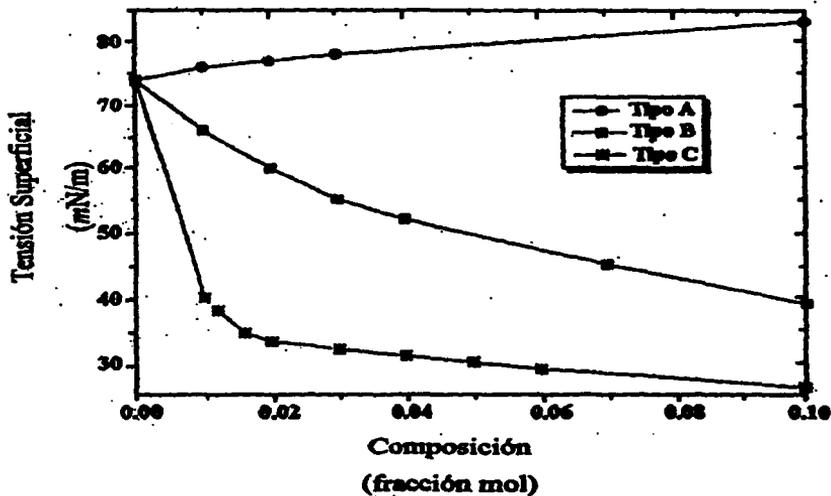


Figura 1.2. Conductas típicas de las curvas de tensión superficial vs composición de sistemas acuosos (Becher, 1972).

En el caso A se observa un incremento lineal en la tensión superficial al aumentar la composición, como ocurre en soluciones de electrolitos fuertes y azúcares. La curva B es una disminución mayor, se presenta en soluciones acuosas de anfífilos de bajo peso molecular. En el caso C la tensión superficial disminuye drásticamente y luego permanece casi constante. Esta curva aparece en soluciones de jabones y tensoactivos (Becher, 1972).

Los anfífilos son compuestos cuya estructura molecular tiene grupos funcionales de características polares (como grupos hidroxilo, ácido, etc) y no polares (como grupos metilo y metileno), que comúnmente se ubican en dos partes distintas, la cabeza polar (donde se concentran los grupos polares) y que en el caso de soluciones acuosas se llama porción hidrofílica (afinidad por el agua), y la cola 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 mal interpreta que "la repele", lo que no ocurre). Ejemplos de anfífilos típicos son los n-alcoholes y los ácidos carboxílicos que, al agregarlos al agua disminuyen la tensión superficial porque introducen a la solución los grupos metileno que generan menores energías superficiales. Se dice que mientras mas disminuyan la tensión superficial del agua su actividad superficial es mayor. (Becher, 1972).

Cuando la cadena alquílica de los anfífilos es de alrededor de ocho grupos metileno se ha encontrado que las moléculas así formadas poseen una gran actividad superficial (porqué introducen muchos grupos metileno) y se identifican con el nombre "tensoactivos" que se refiere a "agentes de gran actividad en la tensión superficial". Estos tensoactivos pueden existir en una gran variedad de combinaciones derivadas del arreglo que tienen sus grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, así como de su tamaño, número y tipo, esto determina ciertas propiedades y/o características tales como la actividad superficial, capacidad de solubilizar un tercer componente, la formación de micelas, etc. (Patterson, 1987).

### 1.3 Adsorción y agregación de anfífilos en agua

Muchos experimentos demuestran que la superficie líquido – vapor de soluciones acuosas de anfífilos o tensoactivos tiene una concentración extra de moléculas de los solutos (o adsorción) con respecto a la que se presenta en el interior de la solución, que sus grupos hidrofílicos se ubican en la fase acuosa y sus colas hidrocarbonadas hidrofóbicas son dirigidas a la fase vapor (Clint, 1992).

Para tensoactivos, su gran actividad superficial produce una gran adsorción en la superficie que es proporcional a la disminución de tensión superficial (figura 1.3). Y llega un momento en que es tal la adsorción que se forma una capa monomolecular orientada a la monocapa que prácticamente llena la superficie y que se conoce como saturación superficial (Clint, 1992).

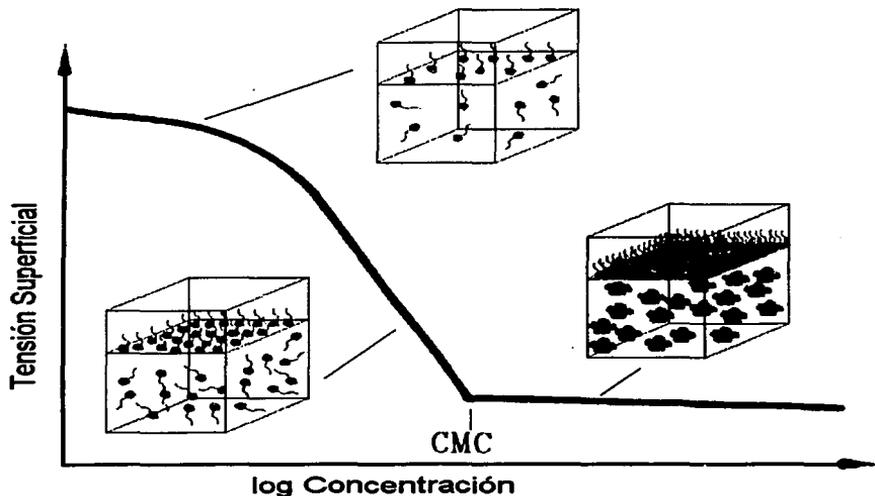


Figura 1.3 Esquema de la conducta de la tensión superficial vs concentración y la estructura del bulto y la superficie para un tensoactivo en agua.

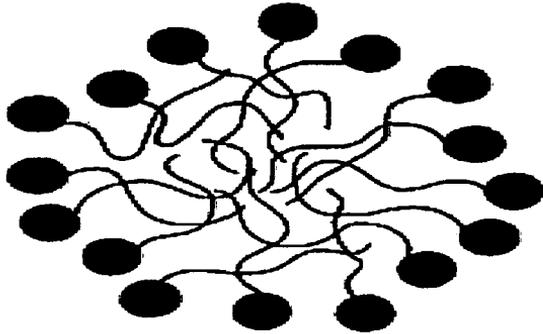
Posterior a ésta saturación la tensión superficial es prácticamente constante y al continuar agregando tensoactivo a la solución se forman micelas (micela = objeto pequeño), que son agregados de dimensión coloidal de decenas de moléculas anfifílicas con sus cabezas polares dirigidas hacia el agua y sus porciones hidrofóbicas interactuando entre sí. Las micelas se forman espontáneamente en la "concentración crítica de formación de micelas" o "CMC", que se obtiene experimentalmente en el cambio abrupto de múltiples propiedades (tensión superficial en la figura 1.3, densidad, viscosidad, etc) (Patterson, 1987).

Originalmente se propuso que la micela tuviera forma esférica y actualmante se sabe que no es una perfecta esfera y que el interior de la misma tiene una gran movilidad (figura 1.4) (Menger et al, 1998).

Una micela es una estructura altamente desorganizada con múltiples cadenas , cavidades y contactos de agua e hidrocarbano y deformaciones de una forma esférica , Se presenta micela como (brushheap) una porción de las moléculas en desorden más que los rayos de una rueda .

No se puede situar 50 a 100 grupos metilos terminales en un punto tal como el centro de la esfera.

Es más representativo de un objeto en tercera dimensión . Sin embargo las cadenas no están dibujadas con su verdadero radio Van der Waals a pesar que en parte la estructura de la micela es desconocida hasta . Por lo anterior se describe de una manera más adecuada la no alineación de una micela líquida en su interior.(Zana ,1998)



**Figura 1.4. Representación actual de una micela (Menger, 1998).**

Una de las formas más sencillas para determinar la presencia de micelas en agua es medir la tensión superficial y trazar su gráfica en función del logaritmo de la concentración. La CMC se asigna a la composición donde se presenta un cambio drástico de pendiente  $\partial\sigma/\partial\log X$  (Figura 1.3).

El caso de los anfífilos con cadena hidrocarbonada menor a seis grupos metileno (como el 2-butoxietanol, los n-alcoholes, los dioles, etc.) disueltos en agua se ha estudiado a fondo (Frank et al, 1985; Kahlweit et al, 1991; Quirion et al, 1990; Zana et al, 1993) porque exhiben también un cambio abrupto en múltiples propiedades (figura 1.5) aunque ocurre a una composición mayor en varios ordenes de magnitud ( $X \sim 10^{-2}$ ) que las de los tensoactivos ( $X \sim 10^{-5}$ ). Se ha determinado que los anfífilos más grandes de éste grupo forman agregados con alrededor de diez moléculas y se ha propuesto que la composición donde presentan agregación se llame CAC (concentración de agregación crítica) (Smith et al, 1994), composición de agregación crítica  $X_{cac}$  (Kahlweit et al, 1991) y fracción mol operacional  $X_{op}$  (Zana et al, 1993).

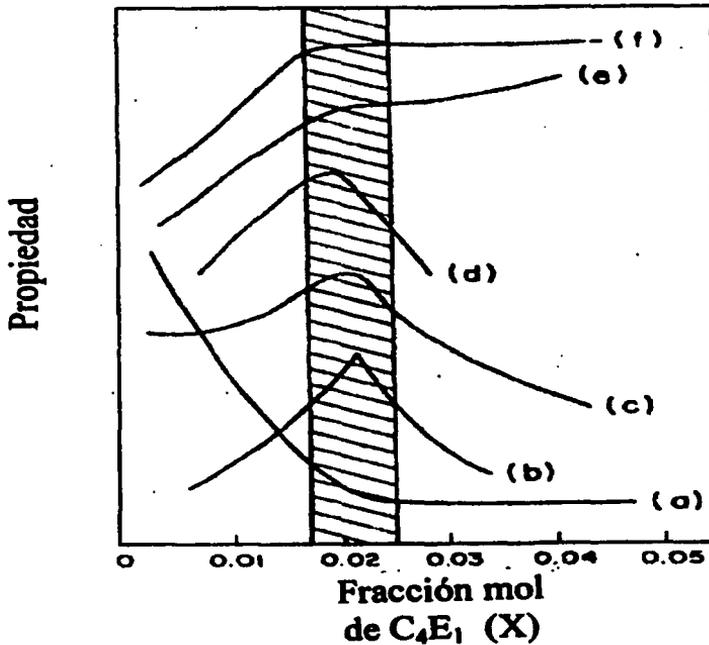


Figura 1.5. Comportamiento de  $\sigma$  (a), estabilidad de espuma transitoria (b)  $C_p$  molar aparente (c), velocidad de sonido (d), expansividad (e), y H molar parcial (f) de 2-Butoxietanol en agua a 25 °C vs composición (Castillo et al, 1990).

---

## **1.4 Espumas líquidas acuosas**

### **1.4.1 Definiciones**

Una espuma líquida es un sistema coloidal fuera de equilibrio que se forma al dispersar burbujas de aire o un gas en una pequeña cantidad de, generalmente, una solución acuosa de un anfifilo o de un tensoactivo. Si bien es cierto que una espuma líquida típica su fase gaseosa se encuentra subdividida en un arreglo tridimensional de grandes cavidades poliédricas de gas, su dimensión coloidal proviene de la película delgada de líquido y anfifilo o tensoactivo adsorbido llamada lamela (diminutivo en latín de lamina) que las mantiene separadas (Schram, 1993). Pero también se presentan espumas líquidas formadas de cavidades esféricas de gas separadas por lamelas relativamente gruesas, tanto en sistemas acuosos (Malysa et al, 1995) como no acuosos, y a estas últimas se prefiere llamar emulsiones o dispersiones gaseosas (Callaghan, 1989).

### **1.4.2 Formación**

Cuando una burbuja de aire o gas se introduce a una solución acuosa de un anfifilo presenta momentáneamente una superficie vacía a donde el anfifilo se adsorbe poco a poco con su porción hidrofílica en la fase acuosa y su cola hidrofóbica en la fase gas (figura 1.6).

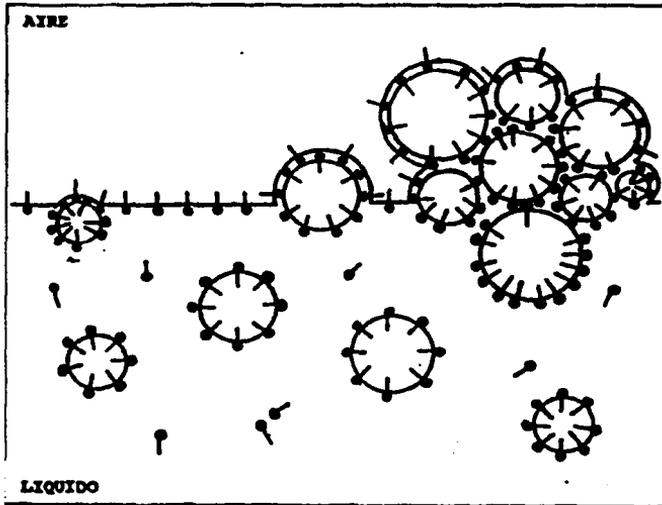


Figura 1.6 Esquema que muestra las burbujas de aire de solución acuosa de un anfifilo en su superficie formando una espuma.

Como su densidad es mucho menor, las burbujas ascienden a la superficie y ahí se rodean de una segunda película con moléculas adsorbidas de anfifilo con solución líquida intermedia (lamela). El conjunto de éstas burbujas con lamela es una espuma líquida.

Si la espuma se forma con soluciones acuosas de tensoactivos, generalmente sus burbujas tienen tiempos de vida entre minutos a horas, entonces la espuma se llama persistente o permanente. En contraste, las espumas formadas en soluciones acuosas de anfifilos tienen tiempos de vida de segundos y se les llama transitorias o evanescentes (Kitchener, 1964).

Otra clasificación muy común de espumas líquidas se refiere a la forma que adoptan sus burbujas, sea poliédrica (polyesderschaum) o esférica (figura 1.7).

Como éste factor depende básicamente del grado de humectación en la lamela también se conocen como espumas secas y húmedas (kugelschaum).

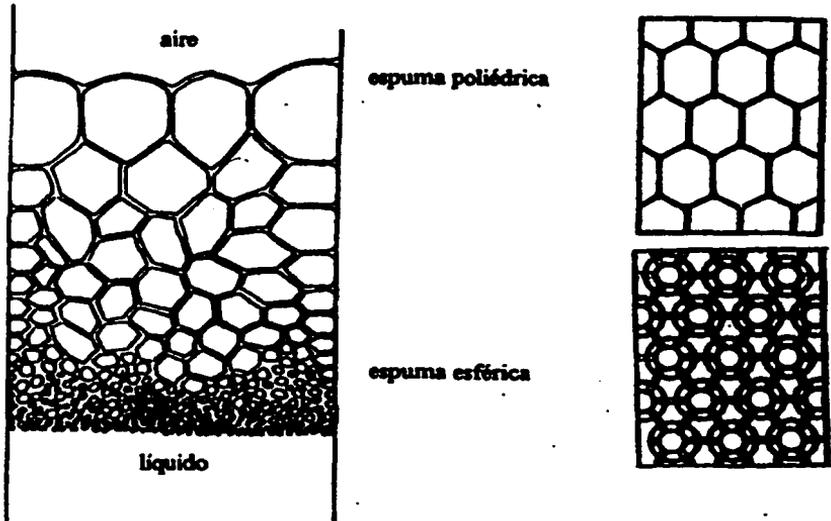


Figura 1.7 Columna típica de una espuma y sus formas (Weire et al,1999).

En una columna típica de espuma persistente (como la que forma una cerveza vaciada) pueden coexistir ambos tipos de estructura. La fuerza de gravedad hace que el líquido al interior de la lamela descienda provocando que las burbujas superiores se sequen y formen estructuras poliédricas mientras que las burbujas inferiores tienden a ser esféricas (Weire et al,1999).

En general, una espuma líquida acuosa típica está constituida por un 95% de aire y un 5% de solución, cuyo 99% es agua y el 1% restante constituido por tensoactivos y aditivos como alcoholes y polímeros.

### **1.4.3 Preparación**

Los métodos más comunes de preparar espumas líquidas acuosas son: i) Dispersar o esparcir un gas dentro de un líquido por un tubo de diámetro muy reducido o vía un objeto poroso, ii) mezclar aire y solución entre sí, iii) agitar el líquido en presencia de aire, y iv) sobresaturar el líquido con un gas para luego dejar a éste nuclear (figura 1.8) (Weaire et al, 1999).

En ésta figura se observa que la estructura de una espuma líquida depende crucialmente de su método de preparación y que, de estos métodos resulta atractivo el de dispersar el gas utilizando un flujo bajo y constante ya que puede producir espumas monodispersas. Al aumentar el flujo se forman distintos tamaños de burbujas, i. e. una espuma polidispersa.

### **1.4.4 Propiedades y espumabilidad**

Una espuma líquida acuosa, como cualquier sistema coloidal, posee una estructura característica así como propiedades reológicas, eléctricas, ópticas, etc. (Prud'homme et al, 1996; Weaire et al, 1999; Wilson, 1996). Sin embargo, en el caso de las espumas transitorias la propiedad más estudiada por su interés práctico es su espumabilidad, la tendencia de un líquido para formar y mantener una espuma.

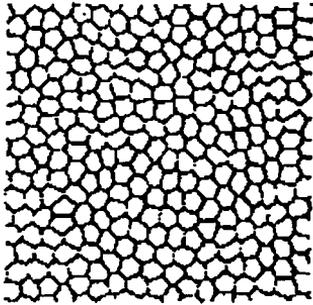
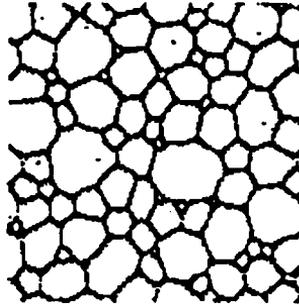
**Gas dispersado****Gas dispersado (flujo turbulento)**

Figura 1.8 Estructura obtenida de espuma según su preparación (Weaire, 1999).

Como una espuma persistente tiene tiempo de vida largo su espumabilidad puede determinarse tanto con su habilidad (para formar espuma) como su estabilidad (persistencia de la espuma). En un experimento típico se burbujea gas a la solución, se produce un volúmen metaestable de espuma que se incrementa con el tiempo y puede llegar a desbordar el sistema de medición. La habilidad se asocia comúnmente al volúmen máximo generado de espuma para un tiempo fijo o a la pendiente volúmen de espuma – flujo de gas. La estabilidad se determina normalmente fijando un volúmen formado y determinando el tiempo medio del colapso de esta columna (Bikerman, 1973). Recientemente se han publicado nuevas formas de medir la espumabilidad en espumas persistentes (Domingo et al, 1992; Rusanov et al , 1998).

Una espuma transitoria (evanescente, esférica, húmeda y dinámica) existe prácticamente solo durante el tiempo de acción de las fuerzas que la forman.

Tradicionalmente su estabilidad y/o su habilidad se ha determinado con numerosos métodos y equipos arbitrarios (el tiempo de vida de burbujas sencillas, el tiempo de colapso de la espuma luego de formarla por agitación, la relación entre la altura de la espuma y el flujo de aire inyectado, la altura de la espuma que se mantiene luego de cinco segundos de una agitación "estándar", etc, (Bikerman, 1973

Cualquiera que sea el caso, se encuentra que el volúmen formado depende del método de formación y su altura temporal se debe a un equilibrio estacionario entre su velocidades de formación (habilidad) y colapso (estabilidad) (Nishioka et al, 1996; Wilson, 1996).

## **1.5 Espumas liquidas transitorias acuosas**

### **1.5.1 Características**

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

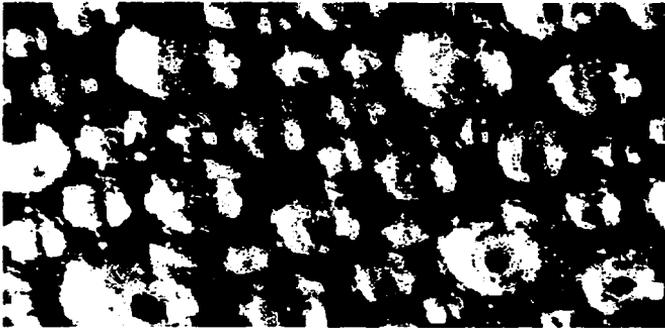


Figura 1.9 Burbujas en una espuma liquida transitoria (Prud'homme, 1996).

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

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

## 1.5.2 Medidas de su estabilidad

### 1.5.2.1 Índice de espumabilidad de Bikerman

Para establecer la espumabilidad de una espuma transitoria como una propiedad característica de la solución estudiada (como la tensión superficial o la viscosidad) e independiente del aparato y procedimiento empleado (geometría de la celda, forma de producción de la espuma, cantidad de líquido utilizado, etc.), Bikerman propuso en 1938 como unidad de espumabilidad la relación entre el volumen promedio estacionario de espuma  $V$  formado en condiciones dinámicas con flujo volumétrico pequeño  $F$  de gas inyectado a la solución. Sugirió como símbolo de este cociente el símbolo  $\Sigma$  (de  $\Sigma\alpha\pi\omega\nu\sigma$  = espuma en griego, Bikerman, 1938).

$$\Sigma = \frac{V}{F} \quad (1.1)$$

Este parámetro indica el tiempo promedio de residencia de una burbuja dentro de la espuma antes que colapse en la superficie (i. e. su tiempo de vida) y es característico de la composición original de una solución que ha sido forzada a mantener una espuma transitoria en estado estacionario (Bikerman, 1938 & 1973).

Este índice de espumabilidad  $\Sigma$  se ha utilizado en la literatura como medida de la estabilidad tanto de espumas transitorias (Callaghan, 1989 & 1993; Elizalde et al, 1988; Estrada-Alexanders et al, 1999; Gracia et al, 1986; Nishioka et al, 1996; Ross et al, 1975; 1976, 1981 & 1985; Townsend et al, 1986; Tuinier et al, 1996; Waltermo et al, 1996) como persistentes (Beneventi et al, 2001).

La figura 1.10 muestra una celda típica de medición: cilíndrica con un vidrio poroso en su inferior.

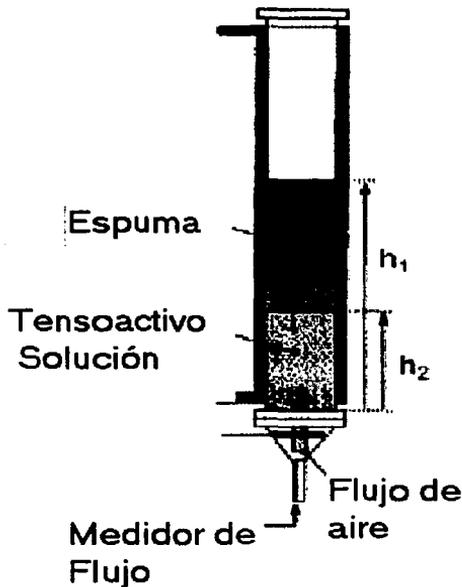


Figura 1.10. Celda de medición del índice de espumabilidad de Bikerman (Beneventi et al, 2001).

En el procedimiento general de medición (llamado "método dinámico de Bikerman") la espuma se forma continuamente al introducir burbujas de gas (flujo constante) a través del vidrio poroso en la disolución líquida. La altura de la espuma aumenta y eventualmente alcanza un valor constante que se registra para el flujo determinado de gas. Se modifica el flujo del gas y se obtiene una nueva altura constante. Al trazar la curva altura de espuma vs flujo de gas (figura 1.11) se obtiene que su relación ( $\Sigma$ , se mantiene constante al principio y luego se dispersa para flujos mayores.

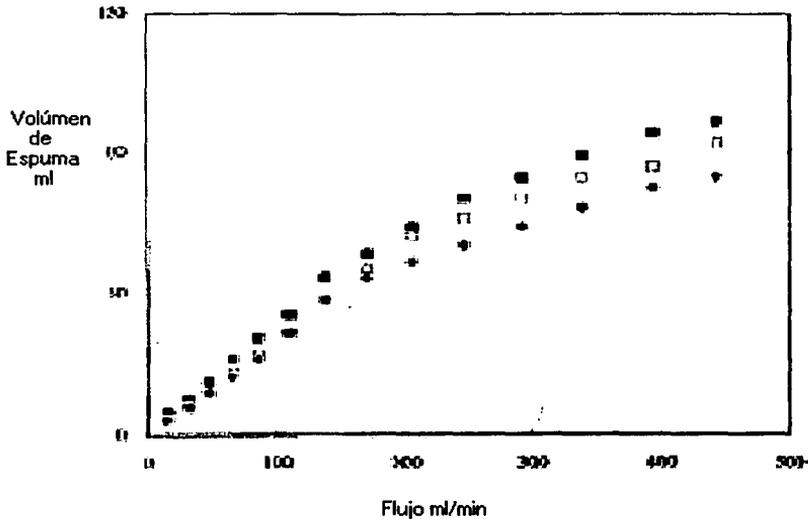


Figura 1.11 Esquema de resultados típico de la altura de una espuma transitoria en función del flujo de gas (Waltermo,1996).

En el primer intervalo lineal altura de espuma vs flujo de gas, el parámetro  $\Sigma$  representa un equilibrio entre la velocidad de generación de burbujas en la parte inferior de la columna de espuma y la velocidad de su colapso en la parte superior (Bikerman, 1973; Weaire, 1999).

Este procedimiento se repite a otras composiciones. Como los líquidos puros no espumas se ha encontrado que  $\Sigma$  es máxima a una composición característica ( $X_{max}$ ) que depende de la temperatura (figuras 1.12).

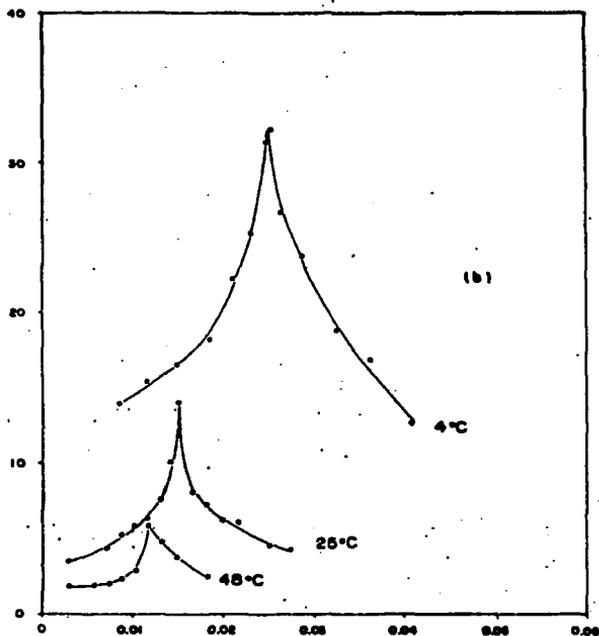


Figura 1.12. Altura de espuma H del sistema 2-butoxietanol + agua en función de la fracción mol del alcohol a 4, 25 y 48 °C (Elizalde et al, 1988).

### 1.5.2.2 Tiempo de retención de Malysa

El índice dinámico de espumabilidad o tiempo de retención (rt) se definió en 1975 , como la pendiente de la parte lineal del cambio del volúmen total del sistema (espuma y solución) con el flujo de gas (Malysa et al, 1975; Czarnecki et al, 1982). Este parámetro es el tiempo promedio que una burbuja de gas que utiliza para atravesar la solución de la espuma. Se ha utilizado extensamente (Jachimska et al, 1995; Malysa et al, 1985, 1991, 1992 & 1995; Wantke et al,

1994) y se ha encontrado que en soluciones diluidas se incrementa al aumentar la composición hasta alcanzar una meseta constante (figura 1.13).

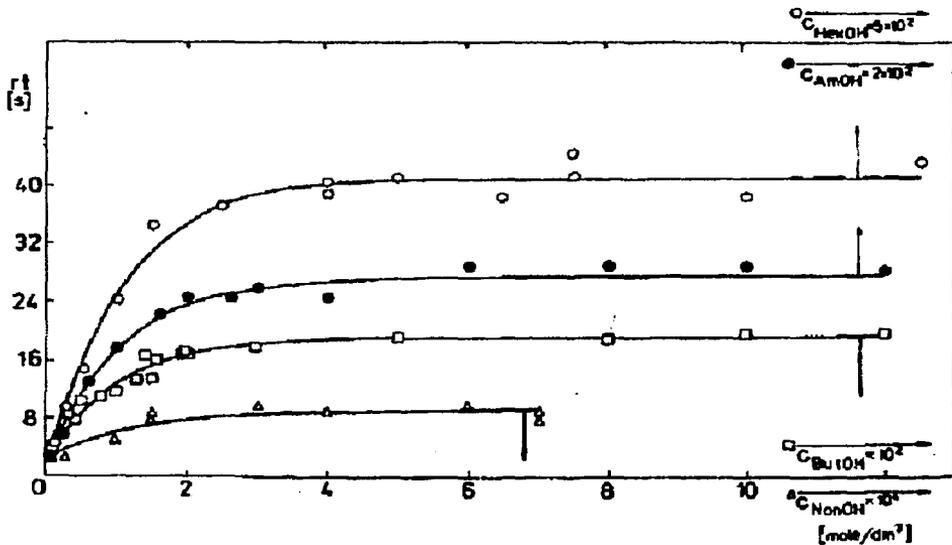


Figura 1.13 Tiempo de retención de soluciones acuosas de n-alcoholes en función de la molaridad del alcohol a 25 °C (Malysa et al, 1995).

## 1.6 Propiedades reológicas superficiales

Cuando la interfase gas-líquido de una solución acuosa de un anfífilo o tensoactivo se somete a una variación de su área, los fenómenos de adsorción y desorción del anfífilo disuelto originan una conducta viscoelástica que ayudan a explicar la formación y estabilidad de las espumas y las emulsiones (Langevin, 2000).

La elasticidad y la viscosidad superficiales son los parámetros reológicos que aparecen. Los más estudiados se refieren a situaciones de compresión o extensión del área superficial que se llaman dilatacionales en la literatura especializada.

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

$$E_{Gibbs} = \frac{2d\sigma}{d \ln A} \quad (1.2)$$

donde el factor 2 refleja la presencia de dos películas superficiales en una lamela.

Este parámetro se puede visualizar al suponer que se extiende (o comprime) una parte del área superficial de una película (o lamela). En la parte extendida (comprimida) la tensión superficial es temporalmente mayor (menor) que en las partes adyacentes de la película (se presenta un gradiente de tensión superficial entre ambas zonas) y aparece una elasticidad superficial (Efecto Plateau-Marangoni-Gibbs) que tiende a reestablecer la forma original de la película (o lamela) (figura 1.14) (Lucassen-Reynders et al, 2001).

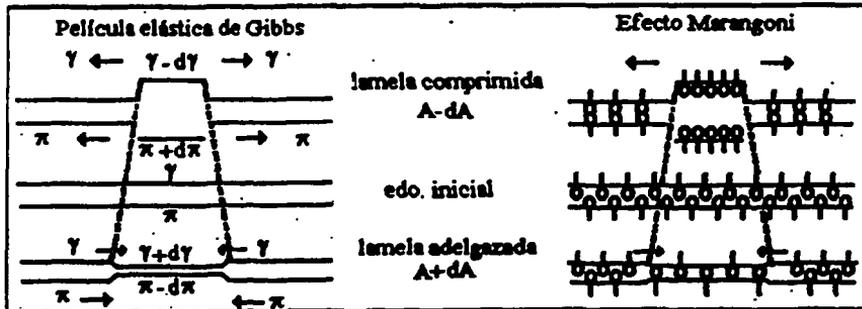


Figura 1.14 Esquema del efecto Gibbs-Marangoni (Höfer,1998).

Tanto la elasticidad como la viscosidad superficial son medidas de la rigidez de la superficie líquida que han sido medidas con diversas técnicas dinámicas y/o estáticas para diferentes sistemas pero esta misma diversidad limita su definición e interpretación (Prins et al, 2001). Una forma muy aceptada consiste en realizar mediciones dinámicas en función de la frecuencia de compresión o extensión de la superficie. En esta medida temporal los fenómenos de relajación son importantes y el resultado es una cantidad compleja (modulo dilatacional viscoelástico) que contiene la elasticidad dilatacional  $\varepsilon$  y la viscosidad dilatacional  $\kappa$  (parte imaginaria del modulo complejo  $\tilde{\varepsilon}$ ) como respuesta lineal a una deformación sinusoidal de frecuencia  $\omega$  (Langevin, 2000; Lucassen-Reynders et al, 2001).

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon + i\omega\kappa \quad (1.3)$$

La elasticidad también puede calcularse (Danov et al, 2000) para una película superficial en situaciones estáticas o dinámicas a partir de las ecuaciones de estado superficiales si se utiliza la definición de Gibbs en la forma :

$$E_{Gibbs} \equiv -\Gamma_1 \left( \frac{d\sigma}{d\Gamma_1} \right) \quad (1.4)$$

donde  $\Gamma_1$  es la concentración superficial del soluto. Para algunas ecuaciones de estado superficiales muy sencillas la expresión de la elasticidad de Gibbs en condiciones estáticas es (Danov et al, 2000; Malysa et al, 1995) :

$$E_{Gibbs} (Henry) \equiv RT\Gamma_1 \quad (1.5)$$

$$E_{Gibbs} (Langmuir) = RT\Gamma_1 \left( \frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} \right) \quad (1.6)$$

$$E_{Gibbs} (Frumkin) = RT\Gamma_1 \left( \frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} - \frac{2\beta\Gamma_1}{RT} \right) \quad (1.7)$$

donde  $\Gamma_{\infty}$  es la concentración superficial de saturación del soluto en la superficie y  $\beta$  es un parámetro de ajuste de la ecuación de Frumkin.

Con respecto a la relación de esta propiedad con la estabilidad de espumas transitorias se presentan los siguientes resultados experimentales de tiempos de retención ( $rt$ ) y elasticidades superficiales dinámicas o efectivas ( $E_{eff}$ ) (figura 1.15)

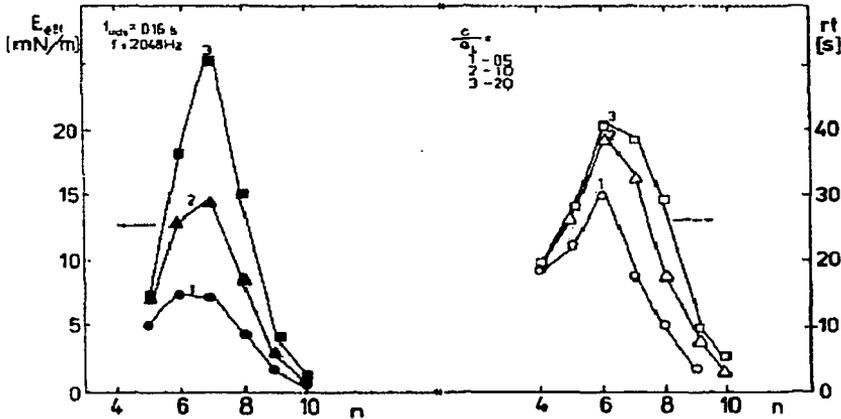


Figura 1.15 Elasticidad superficial dinámica ( $E_{eff}$ ) y tiempo de retención ( $rt$ ) en espuma transitoria vs el numero de carbonos del alcohol para las composiciones de las soluciones acuosas equivalentes a (1) mitad, (2) unidad y (3) el doble de la saturación superficial (Malysa et al, 1995).

Se observa que los valores de  $rt$  presentan un máximo en el n-hexanol para las diferentes composiciones y para  $E_{eff}$  el máximo ocurre en n-heptanol, i. e. la  $E_{eff}$  es un factor crucial en la estabilidad de estas espumas (Malysa et al, 1995).

Estos máximos ocurre porque al aumentar el tamaño molecular los solutos incrementan su actividad superficial y así su espuma y su elasticidad. Pero el aumento del tamaño también produce mayor tiempo de difusión del soluto para

restablecer la cobertura de equilibrio. Si el tiempo disponible durante la formación de películas de la espuma es muy corto su cobertura superficial es muy pobre, no estabilizan las películas líquidas presentando una menor estabilidad de espuma (Bikerman, 1973; Malysa et al, 1995).

## 1.7 Información general de agua y dioles

### 1.7.1 Agua

De los líquidos estudiados en éste trabajo el agua posee la mayor tensión superficial, una baja presión de vapor y un alto punto de ebullición (tabla 1.1)

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

$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	P.ebull. (°C)	P.vap. (torr)	$\sigma$ (mN/m)	$-(\partial\sigma/\partial T)$ (mN/m K)	$\eta$ (cPoise)
0.9970474	100	23.758	71.81	0.1525	0.89025

El alto valor del punto de ebullición del agua (y otros valores anormales considerando su baja masa molecular) se deben a que en estado líquido la mayoría de sus moléculas se encuentran totalmente enlazadas por enlaces de hidrógeno que forman una estructura tridimensional con regiones de moléculas semi enlazadas, cavidades y moléculas aisladas o monoméricas (Franks, 2000).

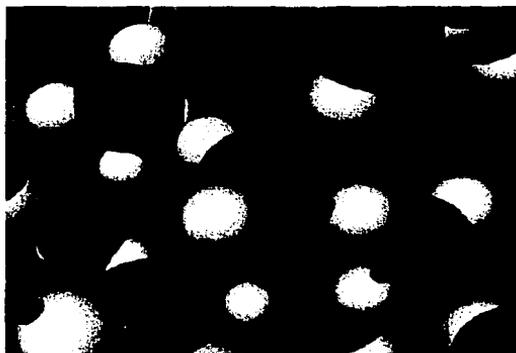


Figura 1.16 Estructura molecular del agua líquida que presenta muchos huecos y un empaquetamiento limitado. Las barras son los enlaces puente de hidrógeno entre átomos de oxígeno (grandes) y átomos de hidrógeno (pequeños) (Sastrey, 2001)

### 1.7.2 Dioles

Los dioles son derivados de alcanos que poseen dos grupos hidroxilo y poseen una fórmula  $C_mH_{2m}(OH)_2$  y abreviatura  $C_mD$ . En nuestro caso estamos interesados en los dioles con  $m \leq 4$  que son líquidos en condiciones ambientales y sus propiedades termodinámicas cambian regularmente (tabla 1.2).

Tabla 1.2. Propiedades físicas de algunos dioles a 25 °C (Riddick et al, 1986), ( $\rho$ ,  $\sigma$  y  $\eta$  C4D en Hawrylak et al, 1998a y b) y ( $\sigma$  1,2C5D en Glinski et al, 1999)

Diol	M (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	P. eb. (°C)	P. vap (torr)	$\sigma$ [°C] (mN/m)	$\eta$ [°C] (cPoise)
1,2-Etanodiol	62.068	1.1100	197.5	0.088	48.27	16.99
1,2-Propanodiol	76.095	1.0328	187.6	0.133	36.51	44.39
1,3-Propanodiol	76.095	1.0500	214.4	0.049	45.17	45.13
1,2-Butanodiol	90.122	0.9987	196		31.2	52.8
1,3-Butanodiol	90.122	1.00089	207.5	0.06	37.1	96.8
1,4-Butanodiol	90.122	1.01259	228	0.028	45.5	71.1
2,3-Butanodiol	90.122	0.99858	182	0.257	32.5	123.8
1,2-Pentanodiol	104.149	0.9710	206		29.2 [20]	
1,5-Pentanodiol	104.149	0.9858	242.4	0.013	43.4 [20]	114.66[20 ]

Sus dobles grupos hidroxilo les confieren una elevada polaridad, la posibilidad de formar puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares lo que hace que en los dioles más pequeños sus densidades, puntos de ebullición, tensiones superficiales y viscosidades sean mayores que los n-alcoholes correspondientes. Los dioles con  $m \leq 4$  son completamente solubles en agua insolubles en eter etílico (Wilkinson, 1979).

Su disminución de  $\rho$  y  $\sigma$  con el aumento del tamaño es inusual y para los 1,n-dioles se ha explicado al considerar que las interacciones entre los grupos hidroxilo son menores cada vez de las interacciones totales (Gaines, 1984).

## 1.8 Estudios previos relevantes en los sistemas diol + agua

Existen muchos estudios fisicoquímicos sobre los sistemas diol con  $m \leq 4$  + agua en todo el intervalo de composición (por ejemplo, Borghesani et al, 1989, Hawrylak et al, 1998a, b y c; Huot et al, 1988; Kracht et al, 1999; Piekarski et al, 1995; Suleiman et al, 1994; Zana et al, 1993). En éste trabajo se presenta, la conducta de la densidad, tensión superficial y viscosidad.

### 1.8.1 Densidad

Las densidades del agua y los dioles son muy similares entre sí (ver tablas 1.1 y 1.2)

, sin embargo, algunas de sus mezclas presentan máximos (figura 1.17).

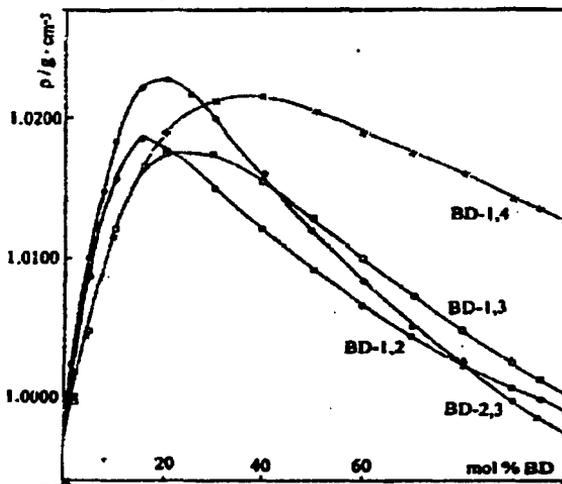


Figura 1.17 Conducta de la densidad de las soluciones de butanodioles en agua vs el % mol del diol a 25 °C (Piekarski et al, 1995)

Una forma de analizar estos resultados es calcular los volúmenes molares parciales  $V_2$  de los dioles (figura 1.18).

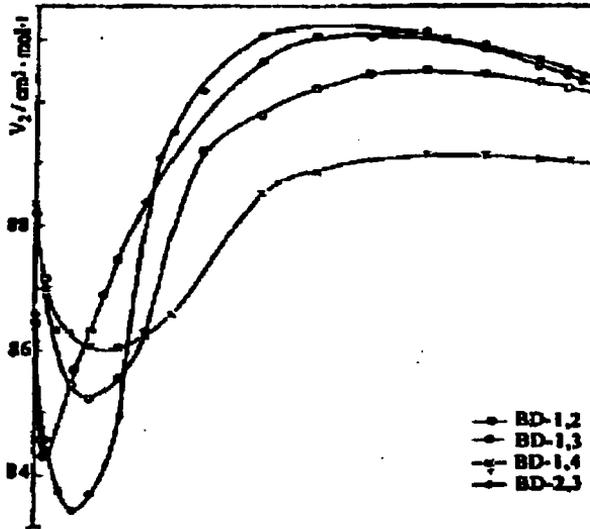


Figura 1.18 Volúmen molar parcial del diol  $V_2$  en soluciones acuosas de butanodiolos vs el % mol del diol a 25 °C (PiekarSKI et al, 1995).

Estos resultados muestran que los cambios más abruptos e importantes ocurren en la región diluída de concentración, donde las moléculas de soluto presentan un volúmen molar a dilución infinita  $V^\circ$  (el volúmen de las moléculas del alcohol rodeadas completamente de agua) menor al de su estado puro (ver tabla 1.3) que disminuye mucho al incrementar la composición, pasa por un mínimo y luego aumenta dramáticamente. El mínimo en  $V_2$  es característico de los solutos de estructura hidrofóbica que modifican la estructura del agua es muy similar al de los tensoactivos en solución acuosa, aunque para estos ocurre a un intervalo de

concentración mucho menor y es más drástico (Desnoyers et al, 1987; Franks et al, 1985).

La tabla 1.3 contiene el valor estándar  $V^\circ$ , el volúmen molar del diol puro  $V$ , su resta y la fracción mol  $X$  donde ocurre el mínimo en  $V_l$ . Se observa la contracción del volúmen cuando una molécula del diol se transfiere de su estado líquido puro a una solución acuosa en dilución infinita y que esta depende más de la estructura del diol que de su peso molecular. La disminución mayor ocurre para 1,2-butanodiol (seguido por el 1,3-butanodiol), así como la menor  $X$  donde ocurre el mínimo en  $V_l$ , lo que implica que este soluto es el más hidrofóbico de éste grupo.

Tabla 1.3  $V^\circ$ ,  $V$ ,  $V^\circ - V$  (en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) y  $X$  donde ocurre el mínimo en  $V_l$  de dioles en solución acuosa a 25 °C (C2D Huot et al, 1988; C3D y C5D Hoiland, 1986; C4D Piekarski et al, 1995;  $X$  mínimos C3D Nakanishi et al, 1967).

Diol	$V$	$V^\circ$	$V - V^\circ$	$X$ mínimo $V_l$
1,2-Etanodiol	55.92	54.60	- 1.32	0.050
1,2-Propanodiol	73.68	71.22	- 2.46	0.060
1,3-Propanodiol	72.47	71.90	- 0.57	0.090
1,2-Butanodiol	90.24	86.43	- 3.81	0.035
1,3-Butanodiol	90.04	88.23	- 1.81	0.100
1,4-Butanodiol	89.00	88.30	- 0.70	0.150
2,3-Butanodiol	90.25	86.66	- 3.59	0.075
1,5-Pentanodiol	105.65	104.39	- 1.26	

Los dioles son más hidrofílicos que los n-alcoholes, lo que se puede confirmar porque estos presentan mayores valores  $V^\circ - V$  (- 3.6, 4.5 y 5.5  $\text{cm}^3/\text{mol}$  para etanol, propanol y butanol, respectivamente; Franks et al, 1985).

### 1.8.2 Tensión superficial

Se han publicado muchos estudios de tensión superficial recientes de las mezclas binarias diol con  $m \leq 4$  en agua (Aspee et al, 1998; Hawrylak et al, 1998b; Hoke et al, 1992; Lee et al, 1999; Tsierkezos et al, 1998; Zagorska et al, 1994). La figura 1.19 presenta los resultados para los dioles más pequeños.

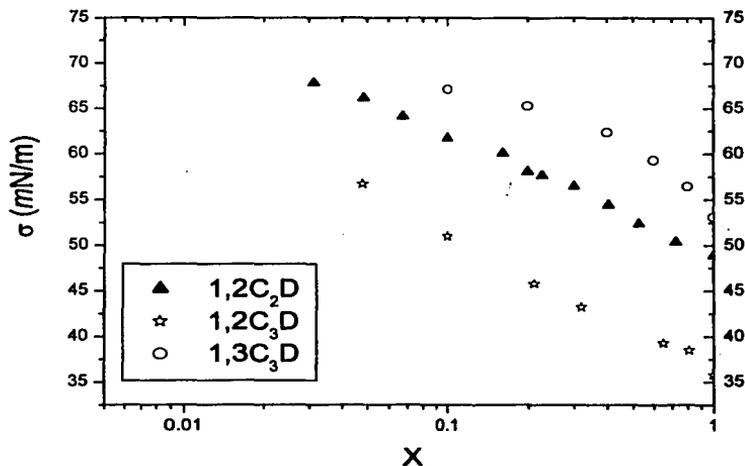


Figura 1.19. Tensión superficial  $\sigma$  de 1,2C<sub>2</sub>D, 1,2C<sub>3</sub>D & 1,3C<sub>3</sub>D en agua vs el logaritmo de la fracción mol del diol a 25 °C (Tsierkezos et al, 1998, Hoke et al, 1992 & Lee et al, 1999).

En la figura 1.19 se observa que estos dioles disminuyen gradualmente la tensión superficial del agua y ninguno presenta un cambio drástico de pendiente en la curva tensión superficial vs el logaritmo de la composición, ya que su conducta es monótona y casi lineal en todo el intervalo de  $X$ . Así éstos dioles se

adsorben ligeramente en la interfase líquido-vapor haciéndolo con mayor intensidad (el más hidrofóbico de este grupo) es el 1,2-propanodiol.

Se observa también que los resultados más recientes de esta propiedad para el sistema 1,3-propanodiol en agua publican un valor de (53.1  $mN/m$ ) para el diol puro, que es mayor que el valor aceptado en la literatura (45.17  $mN/m$ , tabla 1.2).

Los valores de tensión superficial vs la composición para los butanodiolos se muestran en la figura 1.20.

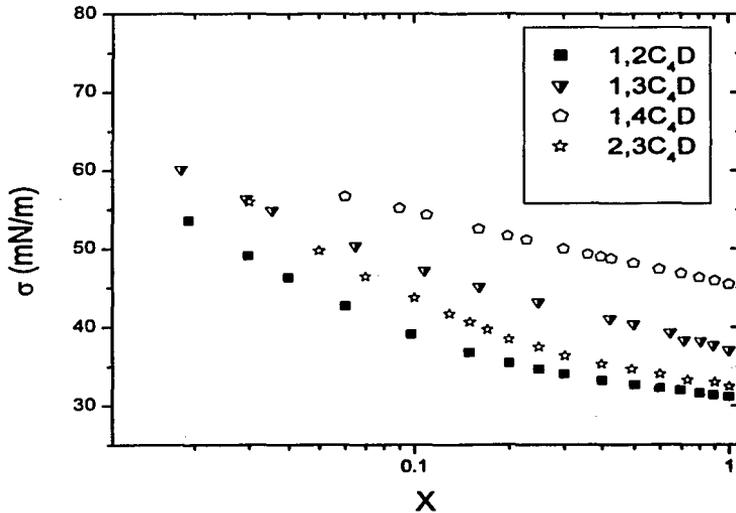


Figura 1.20. Tensión superficial  $\sigma$  de 1,2C<sub>4</sub>D, 1,3C<sub>4</sub>D, 1,4C<sub>4</sub>D & 2,3C<sub>4</sub>D en agua vs el logaritmo de la fracción mol del diol a 25 °C (Hawrylak et al, 1998b).

Se observa que todos estos dioles (excepto el 1,4 butanodiol) presentan un cambio drástico de pendiente  $\partial\sigma/\partial\log X$  (como en la figura 1.3) y así su fracción mol operacional  $X_{op} \approx 0.11$  para 12C4D y 13C4D, y  $X_{op} \approx 0.24$  para 2,3C4D.

Con respecto a esta conducta es importante notar que se ha encontrado que dioles de mayor tamaño (1,2C6D, 1,2C8D [pero no 2,5C6D] y 1,2 o 1,3 alcanodioles con  $m$  de 10 a 15) forman micelas en agua (D'Arrigo et al, 2000; Hajji et al, 1989; Kato, 1962; Kwan et al, 1980; Frindi et al, 1991).

En la tabla 1.4 se presentan parámetros termodinámicos superficiales como la energía estándar de adsorción  $\Delta G_{ads}$  (kJ/mol), la concentración superficial de saturación  $\Gamma_{sat}$  ( $\times 10^6$  moles/m<sup>2</sup>), el área transversal molecular  $\bar{a}^s$  (Å<sup>2</sup>/molécula) experimental y calculada con modelos moleculares y la  $\sigma$  en la saturación  $\sigma_{min}$ .

Tabla 1.4.  $\Delta G_{ads}$  (kJ/mol),  $\Gamma_{sat}$  ( $\times 10^6$  moles/m<sup>2</sup>),  $\bar{a}^s$  (Å<sup>2</sup>/molécula) experimental y calculado y  $\sigma$  en la saturación  $\sigma_{min}$  (mN/m) de dioles y algunos alcoholes en agua a 25 °C (Aspee et al, 1996 y 1998; Hawrylak et al, 1998b; Zagorska et al, 1994).

Alcohol	$\Delta G_{ads}$	$\Gamma_{sat}$	$\bar{a}^s$ (exp.)	$\bar{a}^s$ (calc.)	$\sigma_{min}$
1,2-Butanodiol	- 13.3 <sup>(94)</sup>	4.73 <sup>(94)</sup>	35.1 <sup>(94)</sup>	39.1 <sup>(94)</sup>	37.5 <sup>(98b)</sup>
1,3-Butanodiol	- 12.8 <sup>(94)</sup>	4.11 <sup>(94)</sup>	40.4 <sup>(94)</sup>	39.2 <sup>(94)</sup>	46.5 <sup>(98b)</sup>
1,4-Butanodiol	- 12.6 <sup>(94)</sup>	3.08 <sup>(94)</sup>	53.9 <sup>(94)</sup>	37.0 <sup>(94)</sup>	
2,3-Butanodiol	- 13.5 <sup>(94)</sup>	3.92 <sup>(94)</sup>	42.4 <sup>(94)</sup>	39.3 <sup>(94)</sup>	37.0 <sup>(98b)</sup>
1,5-Pentanodiol	- 19.8 <sup>(98)</sup>	2.41 <sup>(98)</sup>	68.9 <sup>(98)</sup>		
1-butanol	- 18.5 <sup>(96)</sup>	5.20 <sup>(96)</sup>	31.9 <sup>(96)</sup>		27.7 <sup>(96)</sup>
1-pentanol	- 21.6 <sup>(96)</sup>	5.60 <sup>(96)</sup>	29.6 <sup>(96)</sup>		26.3 <sup>(96)</sup>

En esta tabla se observa que de los butanodioles el 1,2-butanodiol es el más hidrofóbico y de mayor actividad superficial (una de las mayores  $\Delta G_{ads}$ , la mayor  $\Gamma_{sat}$ , y la menor  $\bar{a}^s$ ), pero es más hidrofílico que el n-butanol.

Las áreas transversales de las moléculas de los butanodiolos que saturan la superficie líquido-vapor son un poco mayores a las calculadas con modelos moleculares, lo que puede indicar que las moléculas se orientan perpendiculares con una ligera inclinación y no paralelas o arqueadas a ella (ver figura 1.21).

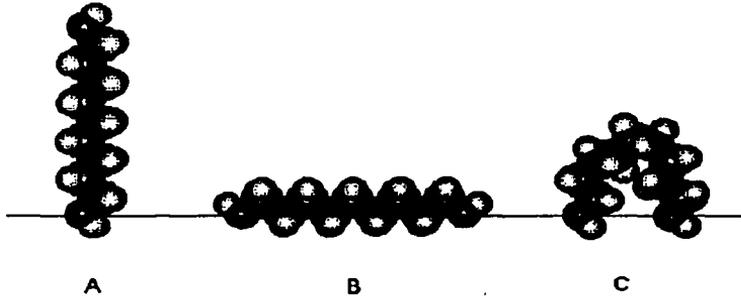


Figura 1.21. Conformaciones de la molécula de un 1,n-diol en la superficie agua-aire (Aspee et al, 1998).

### 1.8.3 Viscosidad

La conducta de la viscosidad dinámica  $\eta$  (en Cpoise o mPa/seg) de las soluciones acuosas de los dioles en estudio a 25 °C se presenta en las figuras 1.22 y 1.23.

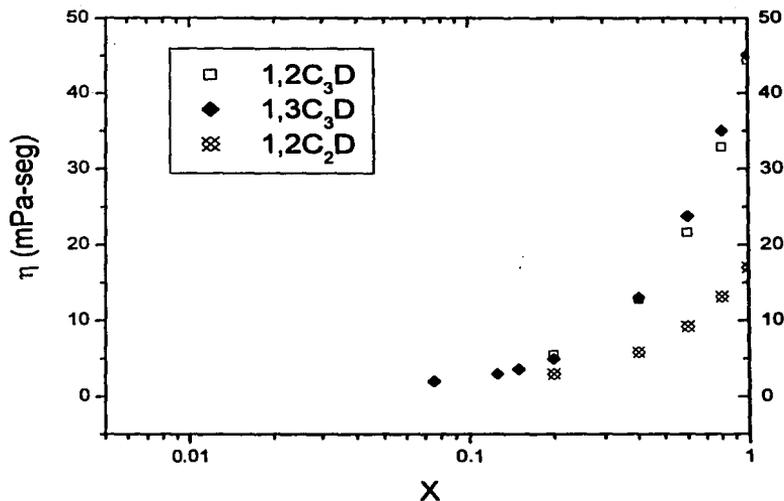


Figura 1.22. Viscosidad  $\eta$  de 1,2C<sub>2</sub>D, 1,2C<sub>3</sub>D & 1,3C<sub>3</sub>D en agua vs  $\log$  fracción mol del diol a 25 °C (Tanaka et al, 1988; 1,3C<sub>3</sub>D, Safonova et al, 1983)

Se observa que la conducta de viscosidad es lineal primero y luego, a partir de  $X \approx 0.2$  se incrementa poco a poco. No se observa el máximo característico alrededor de un 30 % en mol de las soluciones acuosas de alcoholes (Tanaka et al, 1988).

### 1.8.4 Espumabilidad

Sólo existen resultados de espumabilidad para etilenglicol en agua (Bartsch, 1924; Ross, 1946), que presenta un máximo en 20 % peso, i.e  $X \approx 0.07$  (figura 1.24).

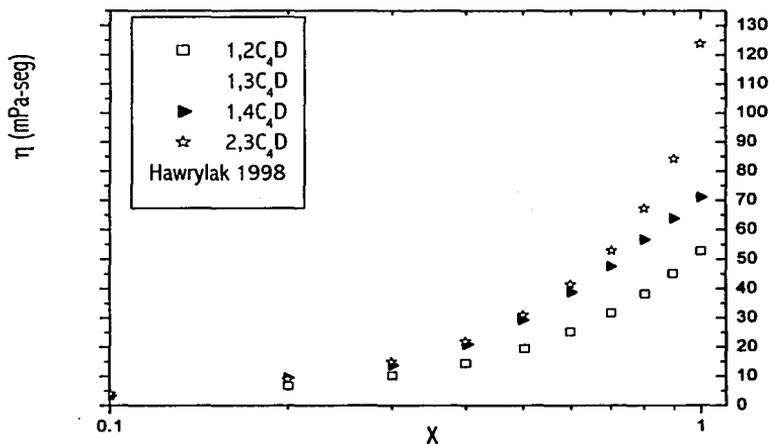


Figura 1.23 Viscosidad  $\eta$  de 1,2C<sub>4</sub>D, 1,3C<sub>4</sub>D, 1,4C<sub>4</sub>D & 2,3C<sub>4</sub>D en agua vs el logaritmo de la fracción mol del diol a 25 °C (Hawrylak et al, 1998b).

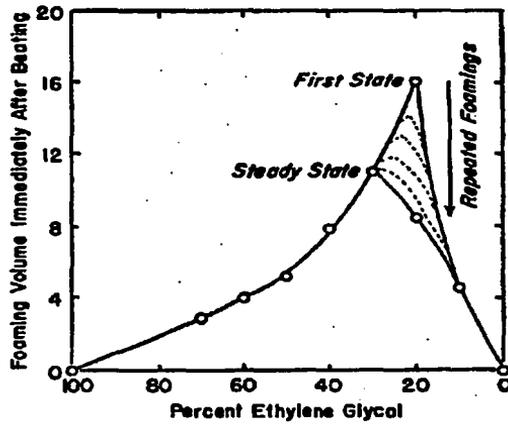


Figura 1.24 Volumen de espuma medido en condiciones dinámicas de etilenglicol en agua vs % peso del diol a 27 °C (Ross, 1946).

---

## **CAPITULO II**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Se describen: el método experimental , el cálculo y preparación de soluciones ,medición de la estabilidad de la espuma transitoria de los dioles , descripción ,propiedades de la sustancias y la determinación del tratamiento termodinámico que se aplicará a los datos de tensión superficial publicados en la literatura para los sistemas en estudio .

#### **2.3 DISEÑO EXPERIMENTAL.**

Primero se realiza un extensa revisión bibliográfica para conocer propiedades termodinámicas y de toxicidad de los solutos puros y sus soluciones acuosas. Con la conducta publicada en la literatura de la tensión superficial de los sistemas de interés se establece el intervalo de composición a estudiar: aquel donde se presenta el mayor cambio de tensión superficial estática en función de la composición para la mayoría de los sistemas en estudio.

Se realizaron mediciones de la estabilidad de la espuma transitoria en función de la composición en el intervalo de alta dilución hasta una composición equimolar a 25 °C utilizando el método dinámico de Bikerman.

Luego, los valores publicados de tensión superficial en función de la composición para cada sistema se ajustan a diferentes isothermas de adsorción y se calcula la elasticidad superficial de Gibbs.

Por último, los resultados dinámicos de la estabilidad de espuma se intentan relacionar con la conducta superficial estática, se generan conclusiones y se confrontan las hipótesis planteadas.

## 2.4 Sustancias

Los dioles utilizados fueron reactivos marca Aldrich de una pureza reportada de 99 % mol y se guardaron con tamiz molecular para controlar su contenido de agua. Los pesos moleculares de cada compuesto se calcularon utilizando la última recomendación de la I.U.P.A.C. sobre pesos atómicos (C = 12.011 ( $\pm 1$ ), H = 1.00794 ( $\pm 7$ ) y O = 15.9994 ( $\pm 3$ )) (I.U.P.A.C, 1994).

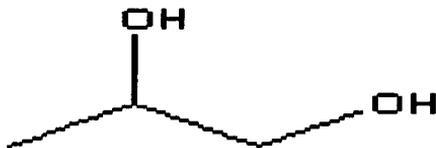
**1,2-Etanodiol** (Sinónimos : Etilénglicol, 1,2-Dihidroxiopropano, 2-Hidroxietano).  
Fórmula condensada  $C_2H_6O_2$  y fórmula desarrollada  $HOCH_2CH_2OH$  :



Es un líquido viscoso transparente, incoloro; con sabor dulce, inodoro, hidróscopico y poco volátil. Disminuye el punto de congelación del agua donde es completamente soluble, así como en etanol, glicerina, ácido acético y acetona. Es ligeramente soluble en éter dietílico e insoluble en benceno, hidrocarburos clorados, petróleo y aceites. Tiene múltiples usos, entre ellos : refrigerante, anticoagulante, disolvente, descongelante, humectante, estabilizante de espumas, etc. (Merck, 1996). Propiedades físicas : Masa molecular M 62.068 g/mol, punto de ebullición  $P_{eb}$  197.54 °C, punto de fusión  $P_f$  -12.6 °C, densidad  $\rho_{25}$  1.11 g/cm<sup>3</sup>, viscosidad dinámica  $\eta_{25}$  26.09 cp,  $\sigma_{20}$  48.69 dina/cm (Riddick et al, 1986).

**1,2-Propanediol** (Sinónimos : Propilenglicol, 1,2-Hidroxipropano, Metilenglicol).

Fórmula condensada  $C_3H_8O_2$  y fórmula desarrollada  $CH_3CHOHCH_2OH$  :



Es un líquido incoloro, viscoso, hidroscópico, prácticamente inodoro, insípido, miscible con el agua, etanol, éter etílico y poco soluble en benceno y cloroformo. No es tóxico y así se utiliza en alimentos y cosméticos (Merck, 1996). M 76.095 g/mol,  $P_b$  187 °C,  $p.f$  - 60 °C,  $\rho_{25}$  1,0381 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta_{20}$  56.0 cp (Riddick et al, 1986). No produce ningún irritación a la piel excepto en altas concentraciones y en ciertos individuos (úlceras). Al contacto con los ojos puede producir un ligero escozor, punzada e irritación (Graham, 1992).

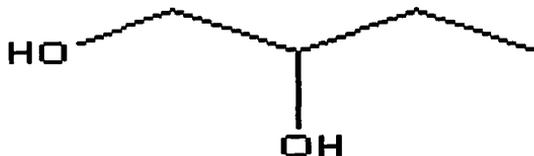
**1,3-Propanediol** (Sinónimos : Trimetilenglicol, 1,3-Dihidroxipropano). Fórmula

condensada  $C_3H_8O_2$  y fórmula desarrollada  $CH_2OHCH_2CH_2OH$  :



Es un líquido incoloro e inodoro, soluble en agua, etanol y éter pero moderadamente soluble en benceno y cloroformo. Se usa como reactivo en la síntesis de poliésteres. Puede causar depresión al sistema nervioso, irritación a ojos y piel, ataques respiratorios y digestivos (Merck, 1996). M 76.095 g/mol,  $\rho_{25}$  1,050 g/cm<sup>3</sup>,  $P_b$  210 - 211 °C,  $\eta_{20}$  46.6 cp (Riddick et al, 1986).

**1,2-Butanediol** (Sinónimos : 1,2-Butilenglicol; 1,2-Dihidroxitano) Fórmula



condensada  $C_4H_{10}O_2$  y fórmula desarrollada  $CH_3CH_2CH(OH)CH_2OH$  :

Es un líquido incoloro, miscible con agua y etanol. Es ligeramente en éter y ésteres e insoluble en hidrocarburos. Se usa como solvente. Al ingerirlo causa diarrea ,dolor estomacal, al inhalar náuseas y dolor de cabeza (Merck, 1996). M 90.122 g/mol,  $\rho_{25}$  0.9869 g/cm<sup>3</sup>,  $P_{eb}$  195 - 196.9 °C,  $\eta_{25}$  41.1 cp (Riddick et al, 1986).

**1,3-Butanediol** (Sinónimos : 1,3-Butilenglicol, 1,3-Dihidroxitano). Fórmula



condensada  $C_4H_{10}O_2$  y fórmula desarrollada  $HOCH_2CH_2CHOHCH_3$  :

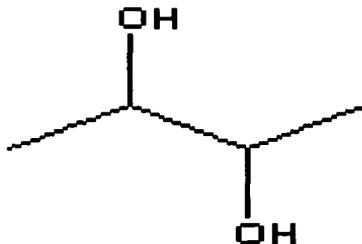
Es un líquido hidrosfópico, virtualmente incoloro y viscoso, completamente soluble en agua y etanol, ligeramente soluble en éter. Se utiliza en la síntesis de polímeros, como humectante, disolvente y aditivo en alimentos. Provoca un efecto narcótico depresivo en el sistema central nervioso y al contacto con la piel produce escozor e irritación a las fosas nasales y tos (Merck, 1996). M 90.122 g/mol,  $\rho_{25}$  1,0000 g/cm<sup>3</sup>,  $P_{eb}$  207,5 °C,  $\eta_{25}$  98.3 cp (Riddick et al, 1986).

**1,4-Butanediol** (Sinónimos : 1,4-Butilenglicol, Tetrametilenglicol, 1,4-Dihidroxibutane). Fórmula condensada  $C_4H_{10}O_2$  y fórmula desarrollada  $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$  :



Es un líquido hidrosκόpico, inodoro, incoloro, aceitoso y combustible. Es miscible en agua y etanol y ligeramente soluble en éter y ésteres. No es soluble en hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Se usa en la producción de poliuretanos y polibutilentereftalato, que se utilizan en adhesivos y en películas y fibras. Produce irritaciones en los ojos y dolor de cabeza y tos al inhalarlo (Merck, 1996). M 90.122 g/mol,  $\rho_{25}$  1.01289 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta_{25}$  71.5 cp (Riddick et al, 1986).

**2,3-Butanodiol** (Sinónimos : 2,3-Dihidroxibutano, 2,3-Butilenglicol, Dimetil etilenglicol simétrico, Pseudo butilenglicol). Fórmula condensada  $C_4H_{10}O_2$  y fórmula



desarrollada  $CH_3CHOHCHOHCH_3$ :

Es un sólido cristalino casi incoloro e hidrosκόpico. Es soluble en alcohol ,éter miscible con agua combustible. Se utiliza como disolvente, agente de mezclado, en insecticidas, la síntesis de polímeros y plásticos. Provoca irritación en ojos y piel, no es cancerígeno pero si produce náuseas, dolor de cabeza, vómito, dolor

estomacal e irritación a las fosas nasales (Merck, 1996). M 90.122 g/mol,  $\rho_{25}$  1,0033, Pf 23-27 °C, Peb 179-182 °C (Riddick et al, 1986).

### Agua H<sub>2</sub>O.

Se usó agua destilada que se desionizó en un sistema Nanopure de Barnsted hasta alcanzar una resistividad específica de 18 M $\Omega$ . Esta agua se almacenó en un recipiente de teflón libre de impurezas "Bag in a Bottle" para mantener su calidad. Esta agua presenta una tensión superficial de 72.1 mN/m a 25 °C y se usó como disolvente para las soluciones acuosas. M 18.0153 g/mol, Peb 100.0 °C, Pf 0.0 °C,  $\rho_{25}$  0.997047 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta_{25}$  0.89025 cp (Riddick et al, 1986).

## 2.5 Preparación de soluciones

Las mediciones de la estabilidad de la espuma transitoria se realizaron en soluciones preparadas a temperatura ambiente en el intervalo de composición entre la alta dilución y la composición equimolar.

En todos los experimentos se empezó con un volúmen de agua V<sub>2</sub> pura menor a 10 mL y la masa de esta cantidad (m<sub>2</sub>) se obtuvo por diferencia de peso (su incertidumbre es  $\delta m_2 \pm 0.0002$  g) en una balanza analítica Mettler modelo AE240, con incertidumbre  $\delta m \pm 0.0001$  g. Entonces se calculo el volumen del diol V<sub>1</sub> a agregar para obtener la primer solución a estudiar, en la fracción mol X<sub>1</sub>  $\approx$  0.001, utilizando la expresión :

$$V_1 = \frac{V_T}{\left(1 + \frac{X_2 \rho_1 M_2}{X_1 \rho_2 M_1}\right)} \quad (2.1)$$

donde  $\rho$  y M son las densidades y masas moleculares del diol (1) y agua (2) puros y V<sub>T</sub> es el volumen total de la solución considerado igual al del agua vaciada al inicio V<sub>2</sub>.

Este volúmen se agregó con ayuda de jeringas de vidrio Hamilton de 100  $\mu\text{L}$  y la masa de esta cantidad añadida del diol ( $m_1$ ) se obtuvo por diferencia de peso (su incertidumbre es  $\partial m_1 \pm 0.0002$  g) de la jeringa antes y después del vaciado en la misma balanza analítica. Se agita la solución preparada para lograr su homogenización y luego se realiza la medición experimental.

Al terminó de esta se añade un volúmen extra del diol similar al agregado anteriormente para cambiar la composición del sistema y su masa se obtiene de nuevo por diferencia de peso. El sistema se agita, se realiza la medición y todo el procedimiento se repite de nuevo hasta alcanzar una composición alrededor de la equimolar. Las cantidad seleccionada del diol para adiciones posteriores se obtienen de calcular un cambio en fracción mol de al menos 0.02 o mayores, dependiendo del sistema y su conducta de espuma transitoria.

La masa total acumulada del diol en cada medición se anota ( $m_1$ ) así como su incertidumbre acumulada ( $\partial m_1 \pm 0.0004$  g, para la segunda adición,  $\partial m_1 \pm 0.0006$  g para la tercera, etc.). Con las masas acumuladas ( $m_1$  y  $m_2$ ) y las masas moleculares de cada componente en cada composición preparada se calcula la fracción mol :

$$X_1 = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad (2.2)$$

Con las masas de cada soluciones ( $m_1$  y  $m_2$ ), sus incertidumbre ( $\partial m_1$  y  $\partial m_2$ ) las masas moleculares ( $M_1$  y  $M_2$ ), las incertidumbres de estas ( $\partial M_1 = 0.001$  y  $\partial M_2 = 0.0001$  g/mol, I.U.P.A.C, 1994) y con todas las incertidumbres independientes unas de otras, se calcula la incertidumbre relativa  $\partial X_1/X_1$  de la fracción mol preparada (ecuación 2.2) con el procedimiento de propagación de incertidumbres (Taylor, 1982) :

$$\frac{\partial X_1}{X_1} = \sqrt{2\left(\frac{\partial m_1}{m_1}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial M_1}{M_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_2}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial M_2}{M_2}\right)^2} \quad (2.3)$$

Con esta ecuación se obtiene como valor promedio para los resultados de este trabajo una incertidumbre absoluta menor a  $\partial X \pm 0.0001$ , como se puede observar en el apéndice de este trabajo, donde se incluyen todos los datos experimentales de las soluciones preparadas y sus incertidumbres asociadas, así como un ejemplo del cálculo.

Considerando este valor calculado, que las soluciones se encontraban en todo momento en contacto con la atmósfera y que los líquidos utilizados en este trabajo tienen una presión de vapor muy baja a 25 °C, estimamos una incertidumbre experimental de  $\partial X_1 \approx 0.0001$  en todas las composiciones preparadas.

## 2.6 Medición de la estabilidad de la espuma transitoria

### 2.6.1 Parámetro $\Sigma$

En 1938 Bikerman recomendó como unidad de espumabilidad (foaminess en ingles) la relación entre el volúmen promedio de espuma  $V$  y el flujo volumétrico  $F$  y sugirió como símbolo de este cociente el símbolo  $\Sigma$  (de  $\Sigma\alpha\pi\omega\nu\sigma\varsigma$  = espuma en griego) (Bikerman, 1938).

$$\Sigma = \frac{V}{F} \quad (2.3)$$

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

promedio que permanece una burbuja dentro de la espuma antes de su colapso en la superficie.

Desde 1975 se estableció  $\Sigma$  como la estabilidad de la espuma transitoria (Ross et al, 1975) determinada con el método dinámico de Bikerman (Bikerman, 1938).

### 2.6.2 Equipo experimental

Se preparan las soluciones líquidas en el interior del espumómetro, que es una celda cilíndrica de 2.5 cm de diámetro y 30 cm de altura. Su base inferior (ver figura 2.1) está formada por un disco de vidrio con una porosidad de 2 (tamaño del poro 40-100 $\mu\text{m}$ ) y su parte exterior esta abierta a la atmósfera. La celda posee una camisa de vidrio que permite su control de temperatura con agua como medio de enfriamiento/calentamiento que proviene de un baño termostático Haake modelo K20 ( $\delta T \pm 0.05$  °C).



Figura 2.1 Sección inferior de la celda experimental mostrando el vidrio poroso en su base y una espuma transitoria típica.

La temperatura se mide en el baño termostático con un termómetro digital Cole-Parmer modelo 8403 y termistores calibrados YSI de la serie 700.

En nuestro método dinámico la estabilidad de la espuma transitoria  $\Sigma$  a cada composición se obtiene de la pendiente del volúmen promedio de espuma formada  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) en función del flujo del gas  $F$  ( $\text{cm}^3/\text{seg}$ ) inyectado a través del disco de vidrio poroso al trabajar con flujos menores a  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  ( $1.7 \text{ cm}^3/\text{seg}$ ).

Para medir la altura  $H$  de la espuma se utiliza una regla simple ( $\pm 0.05 \text{ cm}$ ) y el volúmen se calcula al multiplicar ésta por el área del cilindro. Como gas se utiliza nitrógeno con una pureza de 99.98 % mol. Para regular el flujo de entrada al espumómetro se utilizó (ver figura 2.2) un control digital de flujo másico Cole-Parmer modelo 33115-41 (intervalo de trabajo 0 - 200 mg/min, precisión  $\pm 1 \text{ mg/min}$ ) que necesita una presión manométrica de trabajo en el intervalo 5 a 10 psi (0.34 a 0.68 atm).

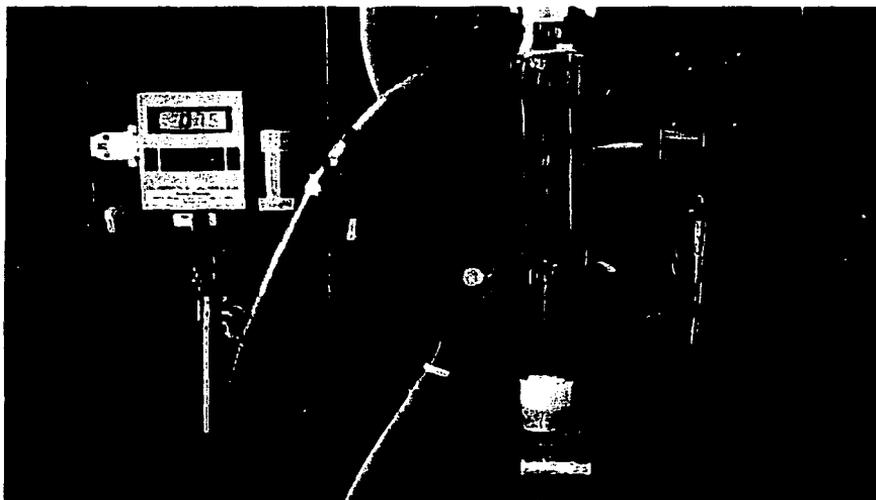


Figura 2.2. Equipo de medición de la estabilidad de espumas transitorias.

Para medir el flujo a la salida del espumómetro se utilizó (ver figura 2.2) un medidor digital de flujo volumétrico Cole Parmer modelo 32915-10 (intervalo de trabajo 0 - 200 cm<sup>3</sup>/min, precisión  $\partial F^* \pm 1$  cm<sup>3</sup>/min) es la que se utiliza en el cálculo de la estabilidad de espuma.

Para poder controlar a la entrada del espumómetro los flujos de salida deseados se trazaron las gráficas de flujo de salida vs flujo de entrada en ausencia del equipo, con el espumómetro solo y con agua en su interior (figura 2.3).

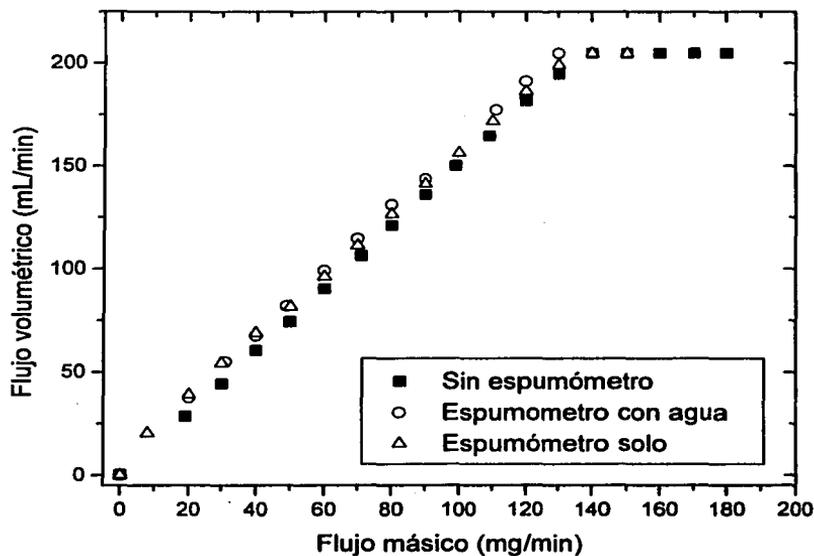


Figura 2.3. Lecturas de flujo volumétrico vs flujo másico de los medidores digitales en el equipo experimental.

### 2.6.3 Método experimental

Primero se prepara la composición deseada en el espumómetro y entonces la solución se homogeniza agitando toda la celda y, al mismo tiempo, humectando sus paredes (lo que evita su colapso sin llegar a alcanzar su equilibrio). Entonces se introduce por el vidrio poroso un flujo de nitrógeno de  $\approx 20 \text{ cm}^3/\text{min}$  y se permite que la espuma alcance un estado estacionario (que toma aproximadamente de cinco a diez minutos) donde se determina la altura de la espuma y el flujo a la salida de la celda. La altura  $H$  de la espuma transitoria se midió desde la interfase líquido-gas hasta donde empieza a colapsarse la espuma ( $\partial H \pm 0.1 \text{ cm}$ ).

Se cambia el flujo de gas en otras 20 unidades, se espera al equilibrio y se procede a la lectura de la altura. Este proceso se repite trabajando en el intervalo menor a  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  o a  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  en el caso de soluciones poco espumantes.

Durante cada flujo constante las burbujas de gas atraviesan la solución, se enriquecen de los componentes de la mezcla, se depositan temporalmente en su superficie y con el tiempo forman una espuma con altura constante que indica el balance de las nuevas burbujas que entran al sistema y las viejas burbujas que se colapsan en la superficie.

Al terminó de las lecturas para cada composición el flujo se reduce a  $20 \text{ cm}^3/\text{minuto}$  y la composición se modifica. Para agregar la nueva cantidad de soluto se utilizan jeringas de vidrio micrométricas Hamilton de  $100$  y  $500\mu\text{L}$  para volúmenes pequeños y de  $5$  y  $10 \text{ mL}$  para volúmenes mayores, utilizando agujas largas de acero inoxidable. Entonces la solución se homogeniza y las paredes se humectan. Comienza de nuevo la medición de pares de datos flujo en  $\text{cm}^3/\text{min}$  – altura en  $\text{cm}$  de espuma para esta nueva composición.

### 2.6.4 Obtención de $\Sigma$

Con todos los pares de datos  $F^*$  flujo en  $\text{cm}^3/\text{min}$  –  $H$  altura en  $\text{cm}$  de espuma para cada composición se traza la curva  $H$  vs  $F^*$  (figura 2.4) para seleccionar los puntos que se comportan linealmente.

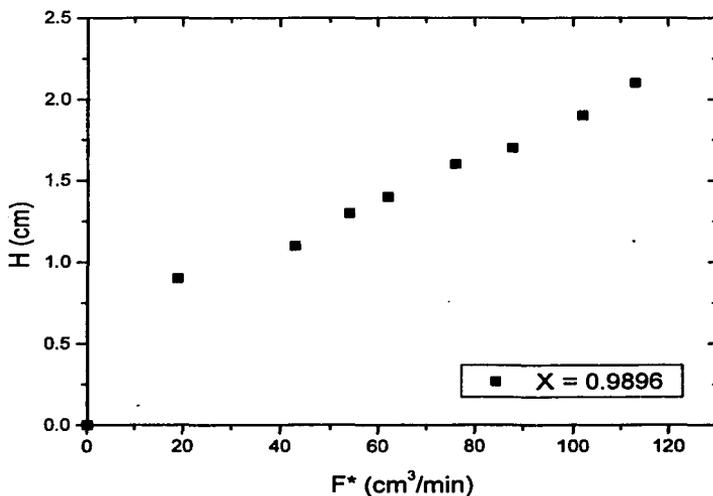


Figura 2.4. Curva típica de altura de espuma  $H$  vs flujo volumétrico  $F^*$  de espumas transitorias.

Los datos  $F^* - H$  seleccionados se transforman en pares  $F$  flujo en  $\text{cm}^3/\text{seg}$  –  $V$  volúmen en  $\text{cm}^3$  de espuma ( $V = H$  (cm) veces el área del cilindro ( $\pi \times (2.5 \text{ cm}/2)^2$ ), con los que se traza la gráfica  $V$  vs  $F$  (figura 2.5) y se ajustan a una línea recta que pasa por el origen. La estabilidad de la espuma transitoria  $\Sigma$  es la pendiente de esta línea recta ( $\partial V/\partial F$ ).

De la regresión lineal se obtiene un error muy pequeño (por la calidad del equipo de medición) asociado al valor de la pendiente, pero este valor no es directamente la incertidumbre de  $\Sigma$  ya que no se ha considerado aún ni la incertidumbre en la altura de cada punto ( $\partial H \pm 0.1$  cm) que genera una incertidumbre a cada valor de volumen ( $\partial V \pm 0.1$  cm<sup>3</sup>), ni la incertidumbre en el flujo volumétrico ( $\partial F^* \pm 1$  cm<sup>3</sup>/min, que genera  $\partial F^* \pm 1$  cm<sup>3</sup>/seg). Si se consideran todos los factores relevantes estimamos que la incertidumbre promedio de nuestros datos experimentales de estabilidad de espuma transitoria es  $\partial \Sigma \pm 0.2$  seg.

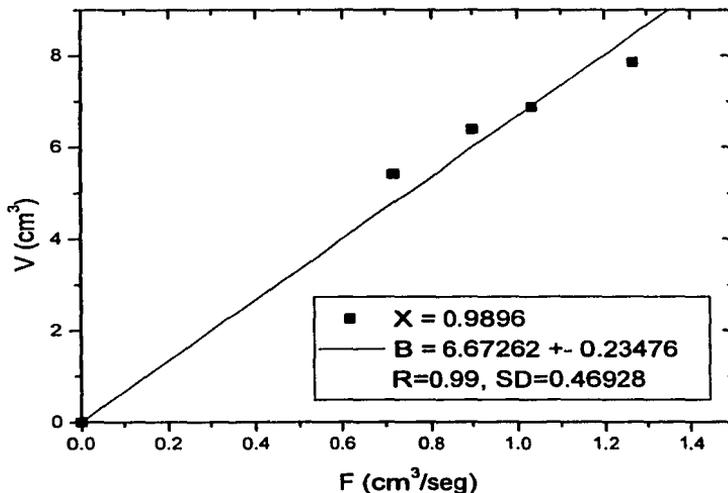


Figura 2.5 Curva típica del comportamiento lineal del volúmen  $V$  de la espuma transitoria en función del flujo volumétrico  $F$  de gas, indicando el valor de  $\Sigma = 6.67 \pm 0.23$  de la pendiente ( $\partial V/\partial F$ ).

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

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

## 2.7 Tratamiento de datos de tensión superficial.

Con el conjunto de pares de datos composición en fracción mol del soluto X y tensión superficial  $\sigma$  a 25 °C publicados en la literatura para los sistemas en estudio se calcula la presión superficial  $\pi$  correspondiente a cada valor de tensión superficial como la diferencia de la tensión superficial del solvente puro  $\sigma^0$  menos la tensión superficial de la solución en estudio  $\sigma$  :

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (2.4)$$

Los pares de datos ( $\pi$ , X) permiten un ajuste más sencillo de las isoterma de adsorción y un posterior cálculo de la elasticidad superficial.

### 2.7.1. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son expresiones matemáticas que relacionan la concentración en el bulto de la solución "X" con su concentración " $\Gamma$ " o cobertura " $\theta$ " superficial (" $\theta = \Gamma/\Gamma_{\text{sat}}$ , donde  $\Gamma_{\text{sat}}$  es la concentración superficial de saturación o cobertura total) a una temperatura constante, mientras que las ecuaciones de estado superficiales relacionan la presión superficial " $\pi$ " con el área superficial A (el inverso de  $\Gamma$ ). Ejemplos de ambas son los modelos de Henry (ideal), Volmer,

Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, etc. que se diseñaron para diferentes interfases : Sólido-gas, sólido-líquido, etc. (Adamson et al, 1997; Lyklema, 2000).

La adsorción de anfifilos en la interfase agua – aire forma películas solubles (monocapas de Gibbs) a las que se han aplicado todas estas isotermas (Couper, 1984; Lavi et al, 2000) pero no directamente, porque experimentalmente se determinan los datos  $\pi$  y  $X$ . Normalmente, si se conoce la isoterma y si  $\Gamma$  puede despejarse se substituye con la ecuación de adsorción de Gibbs :

$$\Gamma = \left( \frac{1}{RT} \right) \left( \frac{\partial \pi}{\partial \ln X_1} \right) = \left( \frac{X_1}{RT} \right) \left( \frac{\partial \pi}{\partial X_1} \right) \quad (2.5)$$

donde  $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ ,  $T$  es la temperatura absoluta,  $\pi$  esta en  $\text{N/m}$  y  $\Gamma$  esta en  $\text{moles/m}^2$  y entonces se integra la expresión resultante para obtener la ecuación integral (o de presión superficial, Couper, 1984) de dicha isoterma en función de  $\pi$  y  $X$  (Lavi et al, 2000; Lyklema, 2000). Otra forma de encontrar esta ecuación integral es juntando la isoterma de adsorción con la ecuación de estado superficial.

En las isotermas donde  $\Gamma$  no se puede despejar fácilmente (como en el caso de Frumkin) se deben calcular independientemente los valores de  $\Gamma$  (p. ej. gráficamente) para poder aplicar este modelo (Zagorska et al, 1994).

### 2.7.1.1 Henry (Ideal)

La isoterma de Henry es el modelo ideal de adsorción en dos dimensiones (ausencia de interacciones y tamaños). Su ecuación de estado superficial es :

$$\pi A = RT \quad \pi = \Gamma RT \quad (2.6)$$

Su isoterma de adsorción es, simplemente :

$$\Gamma = \beta X \quad (2.7)$$

donde  $X$  es la concentración de anfifilo en el bulto de la solución y  $\beta$  es una medida de la afinidad de la molécula por la superficie. Su ecuación integral es lineal en la forma  $\pi$  vs  $X$  con ordenada en el origen :

$$\pi = RT\beta X \quad (2.8)$$

En este modelo no puede definirse  $\theta$  porque no existe un estado de referencia del número máximo de moléculas adsorbidas (Lyklema, 2000), pero la mayor parte de las isothermas se comportan de esta forma en el intervalo diluido de composición.

### 2.7.1.2 Volmer

La isoterma de Volmer considera el área superficial del soluto  $A_0$  pero mantiene la ausencia de interacciones. Su ecuación de estado es :

$$\pi (A - A_0) = RT \quad \pi = RT \frac{\Gamma \Gamma_{sat}}{\Gamma_{sat} - \Gamma} \quad (2.9)$$

donde  $\Gamma_{sat}$  es la concentración superficial de saturación. Su isoterma de adsorción es :

$$\left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{\left( \frac{\theta}{1-\theta} \right)} = \beta X \quad (2.10)$$

Y su ecuación integral en forma logarítmica es (Lyklema, 2000; Parsons, 1955) :

$$\ln \left( \frac{1}{\Gamma_{sat} RT \beta} \right) + \frac{\pi}{\Gamma_{sat} RT} = \ln \left( \frac{X}{\pi} \right) \quad (2.11)$$

Con una regresión lineal en la forma  $\pi$  vs  $\ln(X/\pi)$  se puede ajustar esta isoterma y obtenerse los valores de  $\Gamma_{sat} RT$  y  $\beta$ .

### 2.7.1.3 Langmuir

La isoterma de Langmuir es similar a la de Volmer (también es ideal, considera  $A_0$  y no interacciones moleculares laterales) pero las moléculas del soluto se encuentran localizadas en la monocapa y la energía de adsorción no depende de  $\theta$  (Adamson et al, 1997; Lyklema, 2000). Su ecuación de estado superficial es :

$$\pi A = RT \ln \left( \frac{A}{A - A_0} \right) \quad (2.12)$$

Su isoterma de adsorción es :

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

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

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

En su desarrollo original  $\beta = k_{ads} / k_{des}$ , es la relación entre las constantes de adsorción y desorción del soluto en la monocapa. Y para ajustar los resultados experimentales de  $\pi$  vs X a esta isoterma se realiza una regresión no lineal de los valores de  $\Gamma_{sat} RT$  y  $\beta$  en la ecuación 2.14.

#### 2.7.1.4 Temkin

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

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{sat} RT}{Q_0 a} \ln X + const. \quad (2.15)$$

Y su ecuación integral (Temkin-Gibbs) es :

$$\ln B + \ln X = g \pi^{1/2} / RT \quad (2.16)$$

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

$$\Gamma = \frac{2\pi^{1/2}}{g} \quad (2.17)$$

### 2.7.1.5 Freundlich

La isoterma de Freundlich es empírica y así es un modelo poco realista tanto a bajas X (no obedece la ecuación de Henry) como a altas X (no se alcanza  $\theta = 1$ ) (Adamson et al, 1997). Su ecuación de estado superficial es :

$$\pi A = nRT \quad \pi = n \Gamma RT \quad (2.18)$$

donde generalmente  $n < 1$ . Su isoterma de adsorción es :

$$\Gamma = \Gamma_{\text{sat}} \beta X^n \quad (2.19)$$

Y su ecuación integral en forma logarítmica es (Parsons, 1955) :

$$\ln \pi = \ln (\Gamma_{\text{sat}} RT \beta / r) + r \ln X \quad (2.20)$$

con  $r = n + 1$ . Así, una regresión lineal en la forma  $\ln \pi$  vs  $\ln X$  permite su ajuste.

### 2.7.2. Elasticidad superficial de Gibbs.

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

$$E_{\text{Gibbs}} = \frac{2d\sigma}{d \ln A} \quad (2.21)$$

donde el factor 2 refleja la presencia de dos películas superficiales en una lamela.

Se puede medir experimentalmente este valor pero para una película superficial es más sencillo calcularlo (Danov et al, 2000) de la variación de la tensión superficial o la presión superficial  $\pi$  de las soluciones en función de la de la concentración superficial del soluto  $\Gamma$  :

$$E_{\text{Gibbs}} \equiv -\Gamma \left( \frac{d\sigma}{d\Gamma} \right) = \Gamma \left( \frac{d\pi}{d\Gamma} \right) \quad (2.22)$$

Para calcular esta propiedad a partir de los datos experimentales  $\pi - X$  se realiza tanto el ajuste de estos a alguna isoterma de adsorción o ecuación de estado superficial que reproduzca con precisión la conducta superficial y además se desarrolla el álgebra necesaria para obtener las expresiones más sencillas correspondientes de la elasticidad superficial.

## CAPITULO III

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En éste capítulo se presentan primero los resultados experimentales de las estabilidades de la espuma transitoria para los dioles estudiados en agua en función de la composición en el intervalo de alta dilución hasta una composición equimolar a 25 °C utilizando el método dinámico de Bikerman.

Después estos resultados dinámicos se intentan relacionar con la conducta superficial estática publicada en la literatura y ajustada a diferentes isothermas de adsorción para calcular la elasticidad superficial de Gibbs.

#### 3.1 Estabilidad de las espumas transitorias

##### 3.1.1 Etanodiol y Propanodiolos

La figura 3.1 contiene los resultados de estabilidad de la espuma transitoria formada por las soluciones acuosas de los dioles más pequeños, el 1,2-etanodiol y los dos propanodiolos, el 1,2 y el 1,3. Se observa que todas las mezclas estudiadas forman espumas transitorias pero un solo grupo reducido de los sistemas presentan un máximo en la estabilidad de la espuma en función de la composición.

Así, el 1,2-propanodiol presenta espumas con una estabilidad menor a 1.5 segundos y que permanecen invariables a la composición. El 1,2-etanodiol presenta valores muy similares al anterior diol pero también exhibe un pequeño máximo  $\Sigma$  de 2.5 segundos en  $X \approx 0.03$ . El 1,3-propanodiol muestra la espuma más estable de este grupo y un máximo de 7 segundos a una  $X \approx 0.2$ .

Si se comparan los resultados de espumabilidad obtenidos para el 1,2-etanodiol con los publicados en la literatura (tabla 3.1) se observa que, aunque no

pueden compararse directamente, todos presentan un máximo en la espumabilidad en la región diluida de concentración.

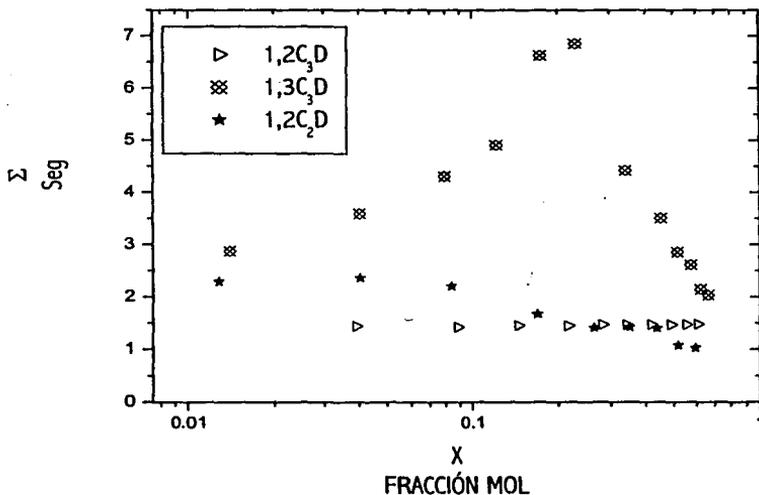


Figura 3.1. Resultados experimentales de estabilidad de la espuma transitoria  $\Sigma$  para los dioles 1,2C<sub>2</sub>D, 1,2C<sub>3</sub>D & 1,3C<sub>3</sub>D en agua en función de la fracción mol del diol a 25 °C.

Para el 1,2-etanodiol el máximo en la espuma transitoria obtenido en este trabajo ocurre a una composición que posee una alta tensión superficial estática ( $\sigma \approx 68$  mN/m, ver figura 1.19) y lo mismo ocurre para el 1,3-propanodiol ( $\sigma \approx 65$  mN/m, ver figura 1.19). Y el orden de mayor espumabilidad de estos dioles (1,3-

propanodiol >> 1,2-etanodiol > 1,2-propanodiol) es inverso al orden de adsorción según los resultados de tensión superficial estática (figura 1.19) : 1,2-propanodiol > 1,2-etanodiol > 1,3-propanodiol. Como si una peor adsorción generara una mejor estabilidad de espuma, lo que es contradictorio con lo publicado en la literatura

(Bikerman, 1973; Elizalde et al, 1988; Malysa et al, 1995; Ross et al, 1985; Tuinier et al, 1996; etc.).

Tabla 3.1. Resultados de espuma máxima y composición de máxima espumabilidad para el sistema 1,2-etanodiol en agua.

Referencia	Temp.	Composición de máxima espuma	X máxima espuma	Máxima espumabilidad
Bartsh, 1924	18 °C	6 Molar	0.1	1.5 seg
Rosen, 1946	27 °C	20 % pp	0.07	12 mL?
Este trabajo	25 °C		0.03	2.5 seg

Esta aparente contradicción puede deberse a que, a la fecha, aun existe incertidumbre en los valores reales de tensión superficial para el 1,3 propanodiol puro. En la tabla 1.2 su valor a 25 °C aceptado a la fecha es de  $\sigma = 45.17 \text{ mN/m}$  (Gallaugher et al, 1937), mayor al del 1,2 propanodiol ( $\sigma = 36.51 \text{ mN/m}$ ), pero en la figura 1.19 el valor publicado más recientemente para su sistema binario con agua (Lee et al, 1999) es mucho mayor ( $\sigma = 53.125 \text{ mN/m}$ ) que este e inclusive que el del 1,2-etanodiol ( $\sigma = 48.27 \text{ mN/m}$ ).

Si se traza la gráfica de tensión superficial publicados en la literatura para 1,3-propanodiol puro en función de la temperatura (figura 3.2) se puede observar la gran disparidad de valores publicados entre 44 y 53  $\text{mN/m}$  en el intervalo de 20 a 40 °C (Dorfier, 1979; Gallaugher et al, 1937; Lee et al, 1999; Nakanishi et al,

1971)., que probablemente se deben a la dificultad de purificar y deshidratar completamente a este compuesto (Riddick et al, 1986).

También existe duda de cual es la conducta real de la tensión superficial en las mezclas de este diol con agua. Los resultados de la figura 3.2 indican que, tal vez, los valores mas recientes (Lee et al, 1999) son incorrectos al ser muy mayores del resto de los publicados anteriormente (Dorfier, 1979; Nakanishi et al, 1971).

Si se analiza la figura 3.2 se observa que los valores publicados con anterioridad presentan presentan un cambio drástico de pendiente  $\partial\sigma/\partial\log X$  (como en la figura 1.3) y así su fracción mol operacional  $X_{op} \approx 0.15$  a 30 °C con un valor de tensión superficial estática  $\sigma \approx 53 \text{ mN/m}$  (Nakanishi, 1971) y  $X_{op} \approx 0.25$  a 20 °C con  $\sigma \approx 55 \text{ mN/m}$  (Dorfier, 1979).

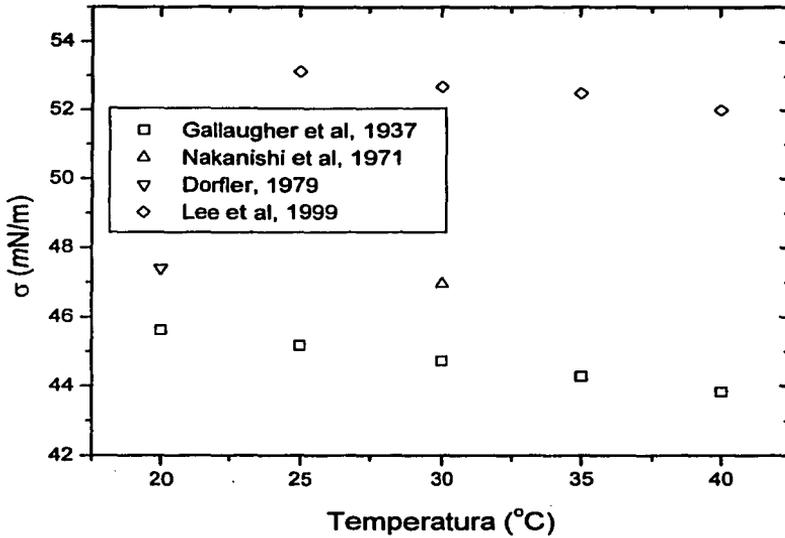


Figura 3.2. Valores de tensión superficial  $\sigma$  publicados en la literatura para 1,3propanodiol puro en función de la temperatura (°C).

Esta fracción mol operacional podría explicar el máximo de espuma estable de 7 segundos en  $X \approx 0.2$  a 25 °C para este diol porque su presencia es evidencia de una interfase líquido vapor mas estructurada (Elizalde, 1988). La ausencia de esta transición superficial en 1,2-etanodiol y 1,2-propanodiol en agua podría ser la

razón de que sus espumas sean similares y tengan baja estabilidad, ya que la conducta de la viscosidad de estos tres dioles es muy similar (figura 1.22).

Por último, en la tabla 3.2 se resume la conducta de la estabilidad de espuma transitoria de estos dioles en agua y se compara con la publicada para los sistemas acuosos de n-alcoholes correspondientes.

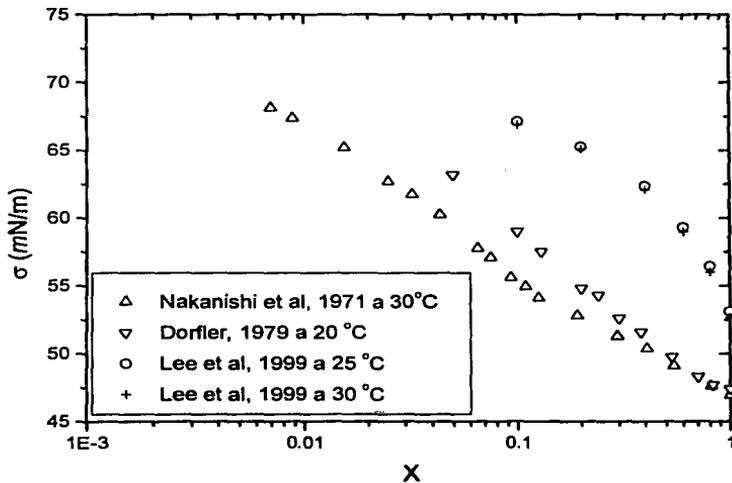


Figura 3.3. Valores de tensión superficial  $\sigma$  publicados en la literatura para el sistema 1,3-propanodiol en agua vs X del diol a diversas temperaturas.

En esta tabla se observa que, al menos para estos anfífilos de tamaño pequeño, al aumentar su peso molecular se obtiene una espuma más estable cuyo máximo se desplaza a mayor composición. También se observa que la espuma

más estable aparece cuando la solución presenta una menor tensión superficial y que los alcoholes muestran una mayor actividad superficial que los dioles.

### 3.1.2 Butanodíoles

Tabla 3.2. Estabilidad de espuma transitoria máxima  $\Sigma$  (seg), fracción mol donde esta ocurre  $X_{max}$  y tensión superficial asociada a esta  $X_{max}$  ( $mN/m$ ) para algunos dioles (este trabajo) y n-alcoholes (Bartsh, 1924) con  $m < 4$  en agua a 25 °C.

Anfifílo	Máximo de $\Sigma$	$X_{máx}$	$\sigma$ en $X_{máx}$
1,2-etanodiol	2.5	0.03	68
1,2-propanodiol	1.5 constante	No	-
1,3-propanodiol	7.0	0.20	54
etanol (1924)	5	0.005	66
n-propanol (1924)	11	0.006	56

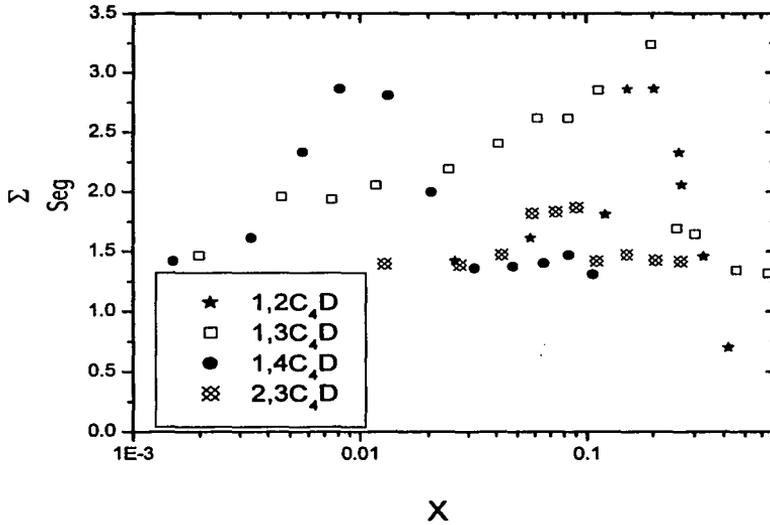


Figura 3.4. Resultados experimentales de estabilidad de la espuma transitoria  $\Sigma$  para los dioles 1,2C<sub>4</sub>D, 1,3C<sub>4</sub>D, 1,4C<sub>4</sub>D & 2,3C<sub>4</sub>D en agua en función de la fracción mol del diol a 25 °C.

La figura 3.4 muestra los resultados experimentales de estabilidad de la espumas transitorias formada por las soluciones acuosas de los butanodioles en función de la fracción mol a 25 °C.

Los resultados de estabilidad de espuma transitoria muestran que todos los butanodiolos en agua (a excepción del 2,3-butanodiol) presentan espumas transitorias estables con un máximo a una composición característica y que la espuma mas estable aparece cuando la solución presenta una menor tensión superficial (tabla 3.3).

Tabla 3.3. Estabilidad de espuma transitoria máxima  $\Sigma$  (seg), fracción mol donde esta ocurre  $X_{\text{máx}}$  (éste trabajo) y tensión superficial asociada a esta  $X_{\text{máx}}$  ( $mN/m$ ) (Hawrylak et al, 1998b) para los butanodiolos en agua a 25 °C.

Anfifilo	Máximo de $\Sigma$	$X_{\text{max}}$	$\sigma$ en $X_{\text{max}}$
1,2-Butanodiol	4	0.15	37
1,3-Butanodiol	3.2	0.2	44
1,4-Butanodiol	3.0	0.1	55
2,3-Butanodiol	1.5 constante	No	-

El orden de mayor espumabilidad de estos butanodiolos en agua es : 1,2-butanodiol > 1,3- butanodiol  $\approx$  1,4- butanodiol > 2,3- butanodiol, mientras que el orden de adsorción según los resultados de tensión superficial estática (figura 1.20) es similar (1,2-butanodiol > 2,3- butanodiol > 2,3- butanodiol > 1,4-butanodiol) pero no idéntico. El anfifilo más hidrofóbico (1,2-butanodiol) presenta una espuma más estable, pero no por mucho.

Los dioles 1,2-butanodiol y 1,3-butanodiol presentan ambos una fracción mol operacional en  $X_{\text{op}} \approx 0.11$  que podría explicar su máximo de espuma transitoria máximo a una composición ligeramente mayor a esta composición como se ha encontrado en sistemas similares (Elizalde et al, 1988). Sin embargo, la presencia de una máximo en la espuma transitoria del 1,4-butanodiol, a pesar de que no presenta una fracción mol operacional a 25 °C (su curva  $\sigma$  vs  $\log X$  es

monótona y casi lineal en todo el intervalo de  $X$ , Zana et al, 1993) ni a 30 °C (Nakanishi et al, 1971), la carencia del mismo en el 2,3-butanodiol que presenta una  $X_{op} \approx 0.24$  y la conducta similar de viscosidad de las mezclas acuosas de todos los butanodiolos (figura 1.22) evita obtener una correlación definitiva entre  $X_{op}$ ,  $\Sigma$  y  $X_{max}$ .

Los resultados de espumabilidad de los butanodiolos en agua confirman que el efecto de la estructura molecular en la actividad superficial es moderado con respecto al del peso molecular (Bikerman, 1973). Por ejemplo, la tabla 3.4 muestra los resultados de espumabilidad máxima para varios isómeros del butanol en agua, donde se observa que poseen una actividad superficial mayor que los butanodiolos.

Tabla 3.4. Resultados de máxima espumabilidad ME (segundos) y composición de donde ocurre para butanoles en agua (Bartsh, 1924; Gibbs et al, 1950; Jachimaska et al, 1995).

Butanol	Referencia	Temp.	Composición ME	X ME	ME
2-metil-1-propanol	1924	18 °C	0.09 Molar	0.0016	12
1-butanol	1950	25 °C	0.4 % pp	0.00098	24.5
2-butanol	1950	25 °C	0.35 % pp	0.00085	20.5
2-metil-1-propanol	1950	25 °C	0.375 % pp	0.00091	22.3
1-butanol	1995	20 °C	0.077 Molar	0.00138	18.5
2-butanol	1995	20 °C	0.075 Molar	0.00135	16.5
2-metil-2-propanol	1995	20 °C	0.057 Molar	0.00103	14

Para explicar el orden de espumabilidad en estos butanoles (1-butanol > 2-butanol > 2-metil-2-propanol) se puede decir que siguen el mismo orden de su actividad superficial (mayor disminución de  $\sigma$ , mayor valor de  $\Gamma_{sat}$ , figura 3.5).

El efecto de la elasticidad de Gibbs  $E_{Gibbs}$  en estos sistemas se obtuvo al realizar primero un ajuste a la isoterma de Frumkin y luego vía la ecuación 1.7. Los valores a la misma concentración (0.1 molar) para cada soluto son  $E_{Gibbs}(\text{Frumkin}) \approx 50 \text{ mN/m}$  para 2-metil-2-propanol,  $E_{Gibbs}(\text{Frumkin}) \approx 43 \text{ mN/m}$  para 1-butanol y  $E_{Gibbs}(\text{Frumkin}) \approx 38 \text{ mN/m}$  para 2-butanol, lo que podría implicar que el sistema con mayor elasticidad de Gibbs (2-metil-2-propanol) debía presentar la espuma más estable. Sin embargo esta comparación no es adecuada porque la conducta de la espumas depende de la cobertura superficial de no equilibrio y concentraciones idénticas de bulo originan diferentes estados superficiales.

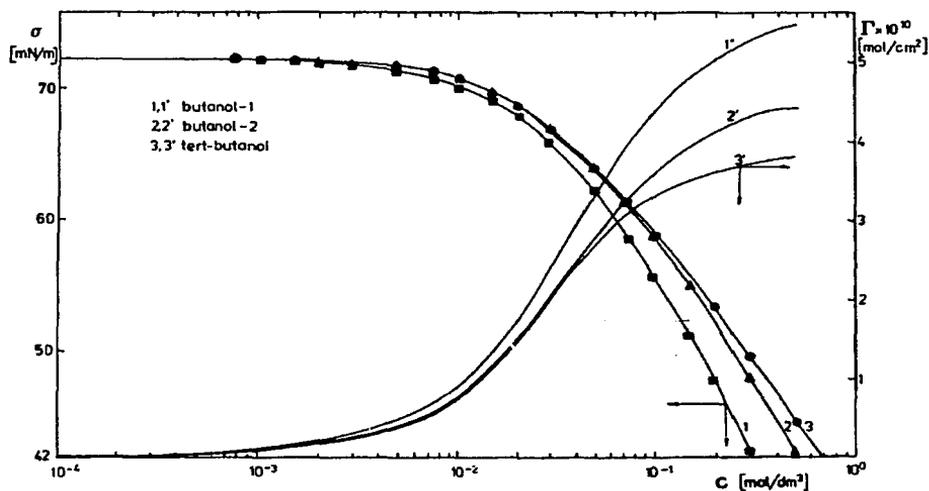


Figura 3.5. Tensión superficial  $\sigma$  y concentración superficial  $\Gamma$  (vía isoterma de Frumkin) de 1-butanol, 2-butanol y 2-metil-2-propanol (ter-butanol) en agua vs el logaritmo de la molaridad del alcohol a 20 °C (Jachimaska et al, 1995).

Se prefiere comparar conductas elásticas de solutos en función de un parámetro que caracterice el estado de la superficie, como la cobertura superficial  $\theta$ . Así, la elasticidad de Gibbs para una lamela trazada en función de  $\theta$  o de la relación molaridad de la solución/molaridad de la cobertura superficial media  $C/C_{\theta/2}$  sigue el orden 1-butanol > 2-butanol > 2-metil-2-propanol (figura 3.6), el mismo orden que en la conducta de espumabilidad. Esto confirma que las fuerzas elásticas superficiales son un factor crucial que gobierna la formación y la elasticidad de las espumas acuosas transitorias (Jachimska et al, 1995; Langevin, 2000; Malysa et al, 1995).

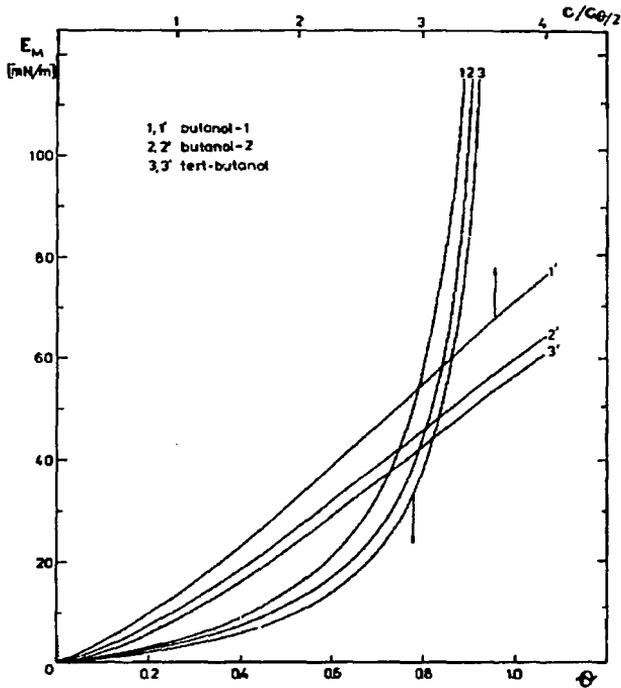


Figura 3.6. Elasticidad de Gibbs para una lamela (calculada vía el ajuste de la isoterma de Frumkin) de 1-butanol (1), 2-butanol (2) y 2-metil 2-propanol (ter-butanol) (3) en agua vs la cobertura superficial  $\theta$  y la relación molaridad/molaridad de cobertura media  $C/C_{\theta/2}$  (Jachimiska et al, 1995).

### **3.2 Isotermas de Adsorción y Elasticidad de Gibbs**

En esta sección se ajustan los datos de  $\sigma$  estática publicados en la literatura para los sistemas de estudio a diferentes isotermas de adsorción (Volmer, Langmuir, Temkin y Freundlich ) y de los ajustes se calcula la elasticidad superficial de Gibbs.

#### **3.2.1 Anfífilo de prueba**

Para validar el procedimiento de cálculo de la elasticidad superficial de Gibbs se intenta reproducir resultados experimentales de esta propiedad publicados como datos, como los del sistema tensoactivo docecil sulfato de sodio en agua antes de su cmc (Djabbarah et al, 1982). Primero se ajustan los datos de tensión superficial estática publicados como datos por el mismo grupo (Djabbarah et al, 1985) para éste sistemas a las diferentes isotermas de adsorción a utilizar (figura 3.7).

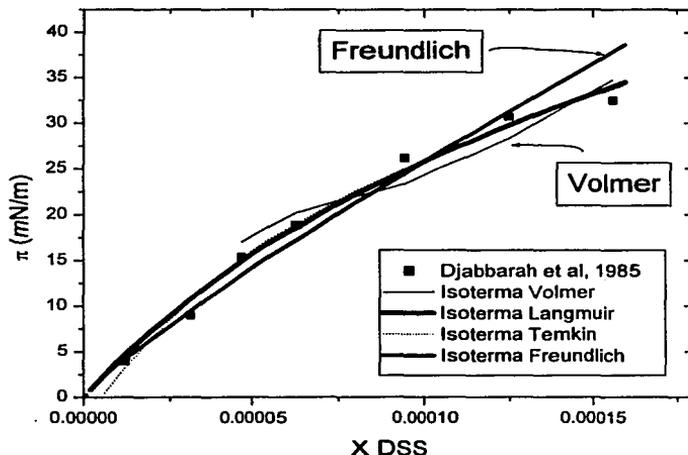


Figura 3.7. Resultados experimentales de presión superficial  $\pi$  vs la fracción mol de docecil sulfato de sodio en agua a 25 °C antes de su cmc ( $X \approx 0.00015$ ) (Djabbarah et al, 1985) y curvas de ajuste de diferentes isoterma de adsorción.

Se observa que todas las isotermas de Volmer, Langmuir, Temkin y Freundlich reproducen adecuadamente la conducta superficial de este sistema, pero un análisis más detallado (ver datos y ajustes completos en el Apéndice) revela que las mejores isotermas para este sistema son la de Temkin y la de Langmuir.

Un resumen de las isothermas de adsorción de Volmer, Langmuir, Temkin y Freundlich utilizadas para el ajuste de los datos  $\pi$  vs fracción mol se muestra en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Expresiones de las isothermas de Volmer, Langmuir, Temkin y Freundlich empleadas y tipo de ajuste realizado (Lineal  $Y = A + B \cdot X$  o No).

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

La elasticidad de Gibbs se puede definir :

$$E_{Gibbs} \equiv -\Gamma \left( \frac{d\sigma}{d\Gamma} \right) = \Gamma \left( \frac{d\pi}{d\Gamma} \right) \quad (3.1)$$

Para su calculo vía el ajuste de cualquiera de las isothermas de interés se partió de las ecuaciones 2.9. a 2.22 y se obtuvieron las siguientes expresiones operativas:

$$E_{Gibbs} (Volmer) = RT \Gamma \left( \frac{\Gamma_{sat}^2}{(\Gamma_{sat} - \Gamma)^2} \right) = \pi \left( \frac{1}{1 - \theta} \right) \quad (3.2)$$

$$E_{Gibbs} (Langmuir) = RT\Gamma \left( \frac{\Gamma_{sat}}{\Gamma_{sat} - \Gamma} \right) = RT\Gamma_{sat} \beta X \quad (3.3)$$

$$E_{Gibbs} (Temkin) = \Gamma \left( \frac{d\pi}{d\Gamma} \right) = 2\pi \quad (3.4)$$

$$E_{Gibbs} (Freundlich) = RT \frac{\Gamma}{r} = \frac{RT\Gamma_{sat} \beta X^r}{r} \quad (3.5)$$

La figura 3.8 muestra los resultados experimentales de Elasticidad de Gibbs superficial para este sistema obtenidos de mediciones independientes de tensión superficial y concentración superficial antes y después de su cmc ( $X \approx 0.00015$ ) (Djabbarah et al, 1982), así como los valores calculados de esta propiedad antes de la cmc de este sistema vía las ecuaciones 3.2 a 3.5 correspondientes al ajuste de cada una de las siguientes isothermas de adsorción : Volmer, Langmuir, Temkin y Freundlich. Se observa que todas las isothermas generan valores adecuados, que las predicciones menores son las de la isoterma de Freundlich y los valores calculados mayores perteneces a la isoterma de Temkin. Y como se esperaba, estas isothermas son incapaces de generar valores extrapolados confiables.

### 3.2.2 Etanodiol y Propanodiolos

La tabla 3.6 contiene los parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción a los datos experimentales  $\pi$  vs fracción mol del diol en todo el intervalo de composición del sistema 1,2-etanodiol + agua a 25 °C (Tsierkezos et al, 1998), el numero de

puntos ajustados  $N$ , el coeficiente de regresión  $R$  (o el correspondiente para el caso del ajuste no lineal) y el valor calculado de desviación estándar :

$$DE (\text{mN/m}) = [\Sigma(\pi_{\text{exp}} - \pi_{\text{cal}})^2 / (N-n)]^{1/2} \quad (3.6)$$

donde  $n$  es el número de parámetros ajustados

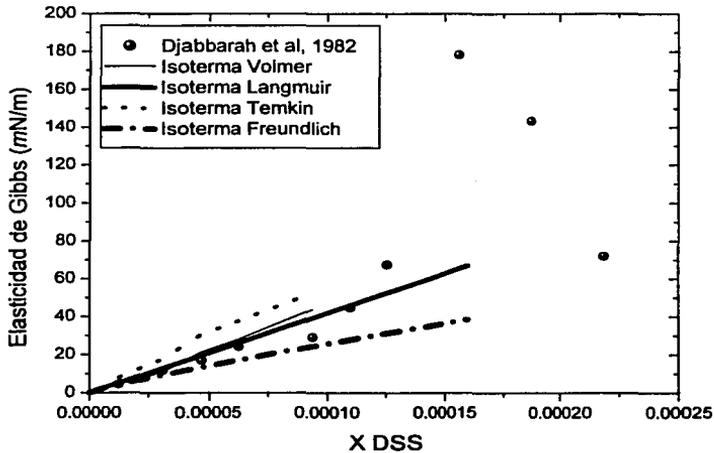


Figura 3.8. Resultados experimentales de la Elasticidad de Gibbs superficial vs la fracción mol del tensoactivo docecil sulfato de sodio en agua a 25 °C (Djabbarah et al, 1982) y cálculos vía diferentes isoterma de adsorción.

Se observa que para este sistema de diol + agua las isoterms que generan la menor desviación estándar son la de Temkin y la de Langmuir. Esto es evidente al comparar las curvas calculadas de  $\pi$  vs fracción mol del diol (figura 3.9) con los valores publicados (Tsierkezos et al, 1998).

La figura 3.10 muestra los valores calculados de Elasticidad de Gibbs de este sistema en todo el intervalo de X en los valores publicados de  $\pi$  vs X (Tsierkezos et al, 1998) vía las ecuaciones 3.2 a 3.5 y los parámetros de la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Parámetros de ajuste de las isoterms de Volmer, Langmuir, Temkin y Freundlich a los datos del sistema 1,2-etanodiol + agua (Tsierkezos et al, 1998).

Isoterma	Pendiente B	Ordenada al origen A	DE [N] & (R)
Volmer	$\Gamma_{\text{sat,RT}} = 10.46075 \pm 0.56878$	$(\Gamma_{\text{sat,RT}}) (\ln (1/[\Gamma_{\text{sat,RT}}\beta])) = 57.00611 \pm 2.37112$	0.5841 [12] (0.98554)
Langmuir	$\beta = 31.68089 \pm 2.76482$	$\Gamma_{\text{sat,RT}} = 6.72809 \pm 0.21928$	0.0882 [12] (Chi <sup>2</sup> = 0.16034)
Temkin	$g/RT = 1.23549 \pm 0.03501$	$\ln B = 6.09028 \pm 0.12995$	0.1761 [12] (0.99601)
Freundlich	$r = 0.48222 \pm 0.03124$	$\ln (\Gamma_{\text{sat,RT}}\beta/r) = 3.29208 \pm 0.06024$	1.2286 [12] (0.97965)

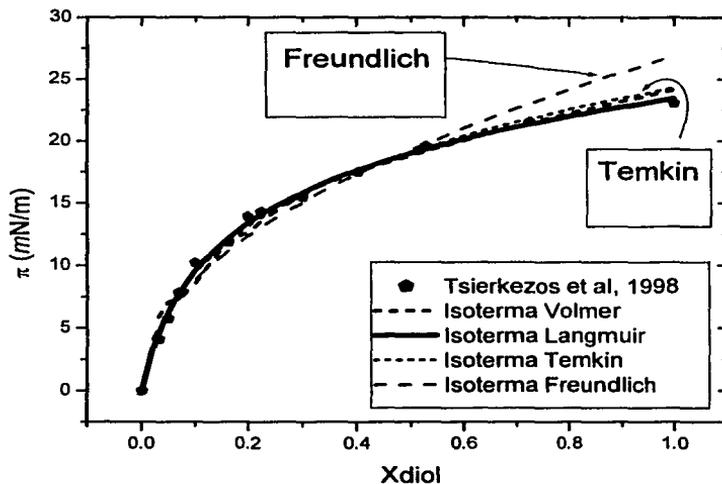


Figura 3.9. Resultados experimentales de  $\pi$  vs  $X$  de 1,2-etanodiol + agua a 25 °C (Tsierkezos et al, 1998) y curvas de ajuste de diferentes isoterma de adsorción.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

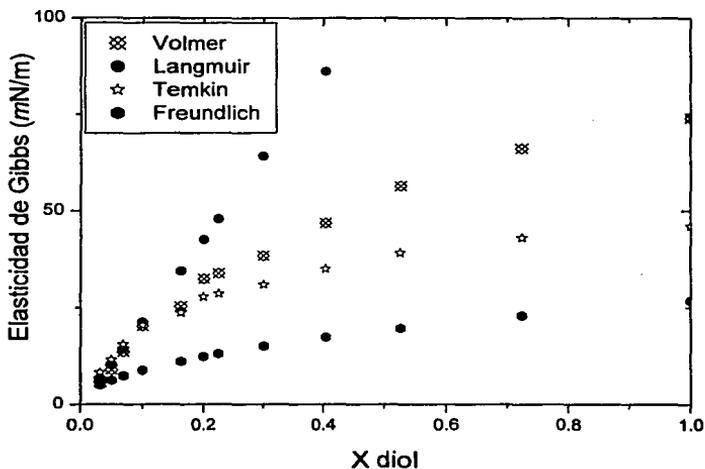


Figura 3.10. Valores calculados de Elasticidad de Gibbs superficial para el sistema 1,2-etanodiol + agua vía diferentes isoterma de adsorción vs la fracción mol del diol a 25 °C

En ésta figura se observa que las dos isotermas (Langmuir y Temkin) que mejor reproducen en forma adecuada los datos  $\pi$  vs X de este sistema generan predicciones diferentes de elasticidad de Gibbs (Las predicciones de las otras isotermas son similares a la de Temkin). Una (Langmuir) es monótona creciente y rápidamente genera valores arriba de las 100  $mN/m$  que no podría relacionarse a

la presencia de un máximo en espuma transitoria (figura 3.1). La otra (Temkin) aumenta primero rápido hasta que presenta un cambio de pendiente en  $X \approx 0.2$ , donde la estabilidad de la espuma transitoria empieza a decaer (figura 3.1).

Los parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción a los datos  $\pi$  vs  $X$  del diol en todo el intervalo de composición de los sistemas 1,2-propanodiol + agua a 25 °C (Hoke et al, 1992) y 1,3-propanodiol + agua a 30 °C (Nakanishi et al, 1971) + agua se muestran en las tablas 3.7 y 3.8, respectivamente.

Tabla 3.7. Parámetros de ajuste de las isothermas de Volmer, Langmuir, Temkin y Freundlich a los datos del sistema 1,2-propanodiol + agua (Hoke et al, 1992)

Isoterma	Pendiente B	Ordenada al origen A	DE, [N] y (R)
Volmer	$\Gamma_{\text{sat},RT} = 8.8305 \pm 0.55277$	$(\Gamma_{\text{sat},RT}) (\ln (1/[\Gamma_{\text{sat},RT}\beta])) = 67.57924 \pm 2.5363$	0.6399 [7] (0.99035)
Langmuir	$\beta = 207.9663 \pm 37.06212$	$\Gamma_{\text{sat},RT} = 6.70138 \pm 0.27273$	0.2576 [7] (Chi <sup>2</sup> = 0.42932)
Temkin	$g/RT = 1.5043 \pm 0.08397$	$\ln B = 9.08003 \pm 0.44149;$	0.5323 [7] (0.9923)
Freundlich	$r = 0.26508 \pm 0.02154$	$\ln (\Gamma_{\text{sat},RT}\beta/r) = 3.61134 \pm 0.035$	1.0426 [7] (0.9839)

Tabla 3.8. Parámetros de ajuste de las isothermas de Volmer, Langmuir, Temkin y Freundlich a los datos del sistema 1,3-propanodiol + agua (Nakanishi et al, 1971).

Isoterma	Pendiente B	Ordenada al origen A	DE, [N] y (R)
Volmer	$\Gamma_{\text{sat}}RT = 11.62629 \pm 0.57466$	$(\Gamma_{\text{sat}}RT) (\ln (1/[\Gamma_{\text{sat}}RT\beta])) = 74.82319 \pm 3.17823$	0.2980 [11] (0.98918)
Langmuir	$\beta = 216.62435 \pm 36.23173$	$\Gamma_{\text{sat}}RT = 4.69954 \pm 0.21128$	0.0376 [18] (Chi <sup>2</sup> = 0.79127)
Temkin	$g/RT = 1.19858 \pm 0.01695$	$\ln B = 7.08315 \pm 0.05544$	0.0310 [11] (0.9991)
Freundlich	$r = 0.58744 \pm 0.02982$	$\ln (\Gamma_{\text{sat}}RT\beta/r) = 4.16161 \pm 0.10199$	0.4804 [11] (0.9886)

En ambas tablas se observa que la isoterma que mejor ajusta los resultados experimentales en todo el intervalo de composición es la isoterma de Langmuir, que la segunda mejor es la isoterma de Temkin que, para el caso del 1,3-propanodiol, solo puede aplicarse a datos con composición  $X < 0.15$ , la supuesta  $X_{op}$  de este sistema y que para una misma isoterma la desviación estándar es mayor en los datos del 1,2-propanodiol, seguramente por el reducido número de puntos experimentales disponibles.

La figura 3.11 presenta una comparación de estos ajustes para estas dos isothermas con los propanodíoles.

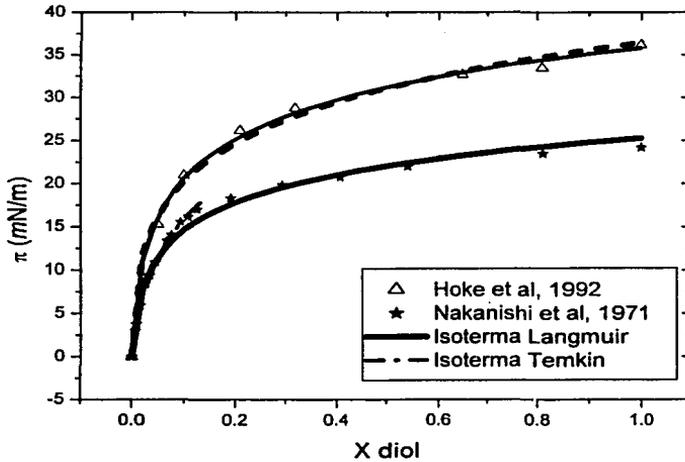


Figura 11. Resultados experimentales de  $\pi$  vs  $X$  de 1,2-propanodiol + agua a 25 °C (Hoke et al, 1992) y 1,2-propanodiol + agua a 30 °C (Nakanishi et al, 1971), así como las curvas de ajuste de las isoterma de Langmuir y Temkin.

Al calcular los valores de Elasticidad de Gibbs de estos dos sistemas en el intervalo de  $X$  ajustado para todas las isoterms en estudio vía las ecuaciones 3.2 a 3.5 y los parámetros de las tablas 3.7 y 3.8 se confirma (ver datos en extenso en el Apéndice) que solo la isoterma de Temkin genera valores coherentes para ambos sistemas (las isoterms de Volmer y Freundlich predicen valores adecuados solo para el 1,3-propanodiol) y que la isoterma de Langmuir, a pesar de que es la que mejor ajusta los los datos  $\pi$  vs  $X$  experimentales en todo el intervalo de composición tiene una conducta monótona creciente y rápidamente genera valores arriba de las 100  $mN/m$ . De esta manera, la figura 12 solo presenta las predicciones de esta propiedad que provienen del ajuste de la isoterma de Temkin para los dioles estudiados hasta este momento.

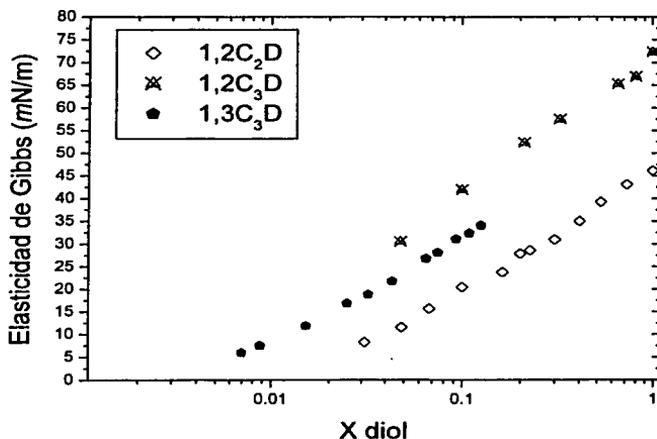


Figura 3.1. Valores calculados de Elasticidad de Gibbs para los sistemas 1,2-etanol, 1,2-propanodiol y 1,2-propanodiol + agua vía la isoterma de Temkin vs la fracción mol del diol a 25 y 30 (12C<sub>3</sub>D) °C

Si se comparan las figuras 3.11 y 3.12 se confirma que se obtiene mayor elasticidad de Gibbs en el sistema que presente la mayor presión superficial. Así, el orden de mayor conducta superficial estática (1,2-propanodiol > 1,3-propanodiol > 1,2-etanodiol) no es el mismo orden de mayor espumabilidad de estos dioles (1,3-propanodiol >> 1,2-etanodiol > 1,2-propanodiol) y ambas propiedades, una estática y otra dinámica, no se pueden relacionar para los sistemas binarios del etánodiol y los propanodiolos en agua.

### 3.2.3 Butanodiolos

Similares ajustes de isothermas de adsorción y cálculos de elasticidad de Gibbs se han aplicado a los datos experimentales de  $\pi$  vs X para los butanodiolos en agua a 25 °C publicados en la literatura (Hawrylak et al, 1998b) y entonces solo se presenta un resumen del análisis : Se obtienen los mismos patrones (para detalles ver datos en extenso en el Apéndice), i. e., i) las mejores isothermas de adsorción son la de Gibbs y la de Temkin, ii) las predicciones de elasticidad de Gibbs de la isoterma de Temkin son las más coherentes, iii) el sistema que presenta la mayor elasticidad de Gibbs es el que posee la mayor presión superficial y iv) el orden de actividad superficial estática no se pueden relacionar con la conducta de espumabilidad (dinámica) en estos sistemas.

Calculando los valores de Elasticidad de Gibbs de los butanodiolos en el intervalo de X ajustado para todas las isothermas en estudio vía las ecuaciones 3.2 y 3.5 y los parámetros el isoterma de Temkin genera valores adecuados .esto se observa en la figura 3.2 Se presentan los butanodiolos , el 1,2-Butanodiol tiene una mayor elasticidad ,por lo tanto presenta una presión superficial mayor .  
1,2>1,3>2,3>>1,4.

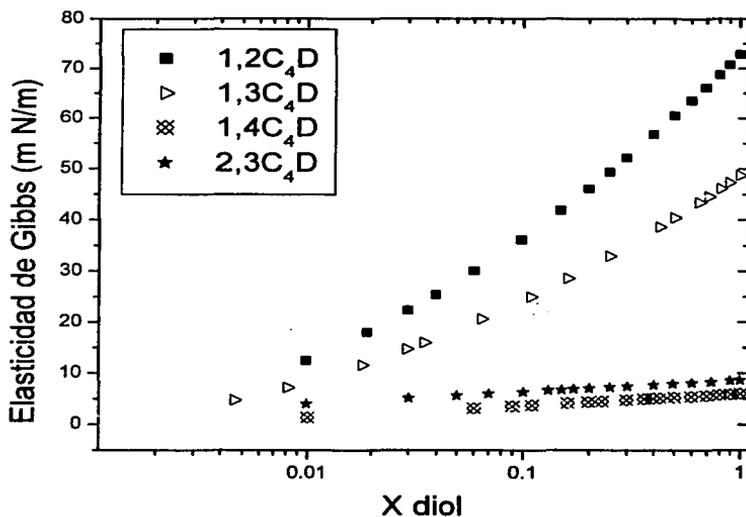


Figura 3.2 Valores calculados de Elasticidad de Gibbs para los sistemas 1,2-Butanodiol, 1,3-Butanodiol, 1,4-Butanodiol y 2,3-Butanodiol + agua vía la isoterma de Temkin vs la fracción mol del diol a 25 °C.

## CAPITULO IV CONCLUSIONES

1. Se confirma que las soluciones acuosas de dioles  $C_m H_{2m} (OH)_2$  con  $m \leq 4$  forman espumas transitorias y las más estables se presentan en la región de composición rica en agua a 25 °C.
2. Se confirma que la mayoría de los sistemas binarios estudiados (excepto con 1,2-propanodiol y 2,3-butanodiol) presentan un máximo en la estabilidad de la espuma transitoria mayor de 2 segundos a una composición característica.
3. Se obtiene que el diol de este grupo que forma la espuma más estable (7 segundos) es el 1,3-propanodiol a una fracción mol aproximada de 0.2 en función del soluto.
4. Se encuentra que para estos sistemas acuosos ni el máximo de espuma ni la composición a la que esta ocurre dependen del tamaño de la porción alquílica y se confirma que el efecto de la geometría molecular es mínimo (tabla 4.1).
5. Se confirma que la espumabilidad de los dioles es menor que la de los alcoholes correspondientes.
6. No se pudo encontrar relación alguna entre el máximo de estabilidad de espuma transitoria (propiedad dinámica) y la composición donde esta ocurre ( $X_{m\acute{a}x}$ ) en las soluciones acuosas de los dioles estudiados y diversas propiedades de equilibrio como son : i) la tensión superficial del diol puro o la solución  $X_{m\acute{a}x}$ , ii) la fracción mol operacional (i. e. donde es mayor el cambio de tensión superficial estática vs composición), iii) el mínimo en el volumen molar parcial (tabla 4.2) y iv) la conducta de la elasticidad superficial calculada. Incluso la conducta de viscosidad dinámica experimental no se puede correlacionar.

---

7. Se encuentra que las isothermas de adsorción de Langmuir y Temkin son las que mejor ajustan la conducta superficial de los sistemas estudiados y de estas la de Temkin genera los valores más adecuada de elasticidad superficial de Gibbs.

---

## RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Este trabajo es el primero desarrollado en el laboratorio de Termofísica sobre las espumas transitorias formadas por soluciones acuosas de dioles. Los resultados obtenidos permiten plantear algunas recomendaciones para continuar, completar y extender este estudio sistemático :

A. Medir o calcular propiedades superficiales dinámicas (como la tensión superficial, la elasticidad y la viscosidad) de las soluciones acuosas de dioles  $C_m H_{2m} (OH)_2$  con  $m \leq 4$  a 25 °C alrededor de la composición donde se obtuvo el máximo de espuma. Estos resultados deberían explicar la conducta de la espuma transitoria de estos anfifilos.

B. Completar el estudio de la estabilidad de espuma transitoria para las soluciones acuosas de 1,2 y 1,n-dioles con  $m > 4$  en la región de composición rica en agua a 25 °C. De esta manera se puede obtener el efecto del tamaño de la porción alquílica en la espumas (transitorias o persistentes?) de estos sistemas (que se puede compararla con la de los n-alcoholes, cuyos anfifilos que forman la mejor espuma son el n-hexanol y el n-heptanol) y la influencia de tener los grupos hidroxilos en distintas posiciones.

C. Extender el estudio de la formación de espumas transitorias y su estabilidad en estos sistemas agregando terceros componentes que la incrementen, como podrían ser los n-alcoholes (ver Estrada-Alexanders AF, Remis R, Guzman F "Surface saturation phenomena of the mixture water + ethylene glycol + 1-butanol near a liquid-liquid phase transition" *Langmuir* 15 (5) 1879-1883, 1999), alcóxialcoholes (como el anfifilo 2-butoxietanol, ver figura 1.12), etc. En especial al

## BIBLIOGRAFÍA

- Adamson AW, Gast A Physical Chemistry of Surfaces 6a ed. Wiley Interscience (1997).
- Aspee A, Lissi E "Interfacial free energies of alkanols in aqueous solutions. Dependence with hydrophobicity and topology of the solute" *J. Colloid Interface Sci.* 178 (1) 298-302 (1996)
- Aspee A, Lissi E "Interfacial free energies and surface areas of cycloalkanols and  $\alpha,\omega$  -alkanediols at the air-water interface" *J. Colloid Interface Sci.* 205, 482-488 (1998)
- Becher P Emulsiones. Teoría y práctica Madrid, Ed. Blume (1972)
- Beneventi D, Carre B, Gandini A "Role of surfactant structure on surface and foaming properties" *Colloids and Surfaces A* 189, 65-73 (2001)
- Bertsch O "On foam systems" *Kolloid Beihefte* 20, 1 - 13 (1924)
- Bikerman JJ "The unit of foaminess" *Trans. Faraday Soc.* 34, 634-638 (1938)
- Bikerman JJ Foams Springer Verlag (1973)
- Brent Hawrylak, Kim Gracie , and R. Palepu " Thermodynamic Properties of Binary Mixture of Butanediols With Water " *Journal of Solution Chemistry,* **27** .No.,1 (1998).
- Bryan, C. Hoke , Jr. And John C. Chen " Binary Aqueous-Organic Surface Tension Temperature " *J. Chem .Eng .Data* **vol.36**, 322-326. (1991)
- Bryan C. Hoke , Jr .,\*† and Erin F. Patton "Surface Tension of Propylene Glycol +Water " *J. Chem .Eng .Data* **vol 37**, 331-333 (1992).

- Borghesani G, Pedriali R, Pulidori F "Solute-solute-solvent interactions in dilute aqueous-solutions of aliphatic diols - excess-enthalpies and gibbs free-energies" *Journal of Solution Chemistry* 18 (3) 289-300 (1989).
- Carl .J. Sullivan , ARCO Chemical Company , "Propanediols" Ullman 's Encyclopedia of Industrial Chemistry **Vol A22** 163-169 (1993).
- Callaghan IC "Non-aqueous foams : Study of crude oil foam stability" en Wilson AJ (ed) *Foams : physics, chemistry, and structure* pags. 89-104 Springer-Verlag (1989)
- Callaghan IC "Antifoaming for nonaqueous systems in the oil industry" en Garrett PR (ed) Defoaming : theory and industrial applications Surfactant Science Series Vol 43 pags 119-150 Marcel Decker (1993)
- Castillo RC, Domínguez HC, Costas M "Determination of Mutual Diffusion Coefficients in Water-Rich 2-Butoxyethanol/Water Mixtures Using the Taylor Dispersion Technique" *J. Phys. Chem.* 94, 8731-8734 (1990)
- Clint JH Surfactant Aggregation Ed. Blackie & Sons Ltd (1992)
- Couper A "Thermodynamics of surfactant solutions" en Tadros TF (ed.) Surfactants Academic Press, pags. 19-52 (1984)
- Czarnecki J, Malysa K, Pomianowski A "Dynamic frothability index" *J Colloid Interf Sci* 86 (2) 570-572 (1982).
- David Suleiman and Charles a. Eckert " Limiting Activity Coefficients of Diols in Water by a Dew Point Technique " *J.Chem .Eng .Data* **vol ,39**, 692-696 (1994).
- Danov KD, Kolev VL, Kralchevsky PA, Broze G, Mehreteab A "Adsorption kinetics of ionic surfactants after a large initial perturbation. Effect of surface elasticity" *Langmuir* 16 (6) 2942-2956 (2000)

- D'Arrigo G, Giordano R, Teixeira J "Small-angle neutron scattering studies of aqueous solutions of linear alkanediols and triols" *Langmuir* 16 (4) 1553-1556 (2000)
- Desnoyers J, Perron G "Thermodynamic Methods" en Zana R (ed.) Surfactant Solutions : New Methods of Investigation Surfactant Science Series Vol. 22 pags. 1-55 Marcel Dekker (1987).
- Desnoyers J, Perron G "Thermodynamic Properties of Surfactants Solutions" en Birdi KS (ed.) Surface and Colloid Chemistry pags. 119-156 CRC Press (1997).
- Domingo X, Fiquet L, Meijer H "Foam ability/stability of surfactants : CESIO working group test methods for surfactants - Report R1-90" *Tenside, surfactants, detergents* 29 (1) 16-22 (1992).
- Elizalde, F.; J.Gracia & M.Costas "Effect of Aggregates in Bulk and Surface Properties. Surface Tension, Foam Stability, and Heat Capacities for 2-Butoxyethanol + Water" *Journal of Physical Chemistry* 92, 3565-3568 (1988).
- Estrada-Alexanders AF, Remis R, Guzman F "Surface saturation phenomena of the mixture water + ethylene glycol + 1-butanol near a liquid-liquid phase transition" *Langmuir* 15(5) 1879-1883 (1999).
- Franks F, Desnoyers JE "Alcohol-Water Revisited" en Water Science Reviews I Franks F (ed.) pags. 171-232 (1985)
- Franks F Water : a matrix of life Cambridge RSC (2000)
- Frindi M, Michels B, Zana R "Ultrasonic-absorption studies of surfactant exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants with short alkyl chains .1. 1,2-Hexanediol and 1,2,3-octanetriol" *J. Phys. Chem.* 95 (12) 4832-4837 (1991)
- Gaines Jr GI "Surface and interfacial tension in systems of  $\alpha,\omega$ -alkanediols with n-alkanes" *Colloids and Surfaces* 8, 383-389 (1984)
- Gibbs JW Collected Works vol. 1, Dover Publishing Co. Inc, New York pag 301 (1961).

- Glinski, J; Chavepeyer G & Platten, J., "Surface Properties of Diluted Aqueous Solutions of 1,2-Pentanediol" *J Chem. Phys.* 111, 3233-3236 (1999)
- Gracia J, Guerrero C, Llanes JG, Robledo A "Transient foaminess, aggregate formation and wetting behavior in water-phenol mixtures" *J. Phys. Chem.* 90 (7) 1350-1353 (1986)
- Hajji SM, Errahmani MB, Coudert R, Durand RR, Cao A, Taillandier E "Comparative-study of hexanediol-1,2 and octanetriol-1,2,3 in aqueous-solutions by different physical techniques" *J. Phys.Chem.* 93 (12) 4819-4824 (1989).
- Hawley Diccionario de Química y Productos Químicos Nueva Ed
- Hawrylak B, Gracie K, Palepu R "Thermodynamics properties of binary mixtures of butanediols with water" *Journal of Solution Chemistry* 27, 17-31 (1998a)
- Hawrylak B, Andrezyk S, Gabriel CE, Gracie K, Palepu R "Viscosity, surface tension, and refractive index measurements of mixtures of isomeric butanediols with water" *Journal of Solution Chemistry* 27, 827-841 (1998b)
- Hawrylak B, Gracie K, Palepu R "Ultrasonic velocity and volumetric properties of isomeric butanediols plus water systems" *Canadian Journal of Chemistry* 76 (4): 464-468 (1998c)
- Hiemenz, PC & Rajagopalan, R Principles of Colloid and Surface Chemistry 3a. ed. Marcel Dekker (1997)
- Hoiland H "Partial Molar Volumes of Biochemical Compounds in Aqueous Solution" en Hinz HJ (ed.) Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology Cap. 2. pags. 17-44 Springer-Verlag (1986).
- Hoke BC, Patton EF "Surface tensions of propylene glycol + water" *J.Chem.Eng.Data* 37, 331-333 (1992)
- Huot JY, Battistel E, Lumry R, Villeneuve G, Lavallee JF, Anusiem A, Jolicœur C "A comprehensive thermodynamic investigation of water-ethylene glycol mixtures at 5, 25 and 45°C" *J. Sol. Chem.* 17, 601-636 (1988)
- I.U.P.A.C. Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances "Atomic Weights of The Elements 1991" *J.Phys.Chem.Ref.Data* 22, 1571-1584 (1994).

- J.-W .Lee ,S.-B. Park , and H. Lee " Densities, Surface Tensions , and Refractive Indices of Water + 1,3- Propanediol System". J. Chem. Eng. Data **vol.45**,166-168
- Jachimska B, Lunkenheimer K, Malysa K "Of position of the functional-group on the equilibrium and dynamic surface-properties of butyl alcohols" *Journal of Colloid and Interface Science* 176 (1) 31-38 (1995)
- Kahlweit M, Busse G, Jen J "Adsorption of Amphiphiles at Water / Air Interfaces" *J. Phys.Chem.* 95, 5580-5586 (1991)
- Kato Y "Formation of micelle-like structure in aqueous solution of glycols" *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 10 (9) 771-& (1962)
- Kitchener JA "Foams and Free Liquid Films" en *Recent Progress in Surface Science* Vol. I. pags. Academic Press (1964).
- Kracht C, Ulbig P, Schulz S "Measurement and correlation of excess molar enthalpies for (ethanediol, or 1,2-propanediol, or 1,2-butanediol + water) at the temperatures (285.65, 298.15, 308.15, 323.15, and 338.15) K" *J. Chem. Therm.* 31, 1113-1127 (1999)
- Kwan CC, Rosen MJ "Relationship of structure to properties in surfactants .9. Syntheses and properties of 1,2-alkanediols and 1,3-alkanediols" *Journal of Physical Chemistry* 84 (5): 547-551 (1980)
- Langevin D "Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties" *Adv. Colloid Interfac Sci.* 88, 209-222 (2000)
- Lavi P, Marmur A "Adsorption isotherms for concentrated aqueous-organic solutions (CAOS)" *Journal of Colloid and Interface Science* 230, 107-113 (2000).
- Lee JW, Park SB, Lee H "Densities, surface tensión and refractive indices of the water + 1,3 propanediol system" *J.Chem.Eng.Data* 45, 166-168 (1999)

- Lucassen-Reynders EH, Cagna A, Lucassen J "Gibbs elasticity, surface dilational modulus and diffusional relaxation in nonionic surfactant monolayers" *Colloids Surf. A* 186 (1-2) 63-72 (2001)
- Lyklema J Fundamentals of Interface and Colloid Science Volume III Liquid-Fluid Interfaces Academic Press (2000)
- Malysa K, Pawlikowska-Czubak J "Frothability and surface elasticity of aqueous-solutions of some frothers" *Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences-Serie des Sciences Chimiques* 23 (5) 423-427 (1975)
- Malysa K, Lunkenheimer K, Miller R, Hempt C Surface elasticity and dynamic stability of wet foams" *Colloids Surf.* 16 (1) 9-20 (1985).
- Malysa K, Miller R, Lunkenheimer K "Relationship between foam stability and surface elasticity forces: fatty acid solutions" *Colloids Surf.* 53 (1-2) 47-62 (1991).
- Malysa K "Wet foams - Formation, properties and mechanism of stability" *Adv. Colloid Interfac. Sc.* 40, 37-83 (1992)
- Malysa K, Warszynski P "Dynamic effects in the stability of dispersed systems" *Adv. Colloid Interfac. Sc.* 56, 105-139 (1995)
- Menger FM, Zana R, Lindman B "Portraying the Structure of Micelles" *J. Chem. Educ.* 75, 115 (1998)
- Merck, The Merck Index 12th ed., Budavari S (ed) Whitehouse Station, NJ, Merck (1996)
- Nakanishi K, Kato N, Maruyama M "Excess and partial volumes of some alcohol-water and glycol-water solutions" *Journal of Physical Chemistry* 71 (4) 814-818 (1967).
- Nikos, G. Tsierkezos and Ioanna E. Molinou "Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15 and 313.15 K" *J. Chem. Eng. Data* vol.43 989-993 (1998).

- Nishioka GH, Ross S, Kornbrekke RE "Fundamental methods for measuring foam stability" en Prud'homme RK, Kahn SA (eds.) Foams: Theory, Measurements and Applications Surfactant Science Series Vol 57 pags 275-285 Marcel Decker (1996).
- Parsons R "The specific adsorption of ions at the metal-electrolyte interphase" *Trans. Faraday Soc.* 51, 1518-1529 (1955)
- Patterson LK "Micelles", en Encyclopedia of Physical Science and Technology Volumen 8 pp. 281-293 Academic Press (1987).
- Piekarski H, Jozwiak M, Woznicka J, Bald A, Szejgis A "Some physicochemical properties of aqueous solutions of isomeric butanediols" *Physics and Chemistry of Liquids* 30, 195-207 (1995)
- Prins A, van Kalsbeek HKAI "Surface dilational behaviour of aqueous protein solutions History effects" *Colloids and Surfaces A* 186, 55-62 (2001)
- Prud'homme RK, Kahn SA Foams: Theory, Measurements and Applications, Surfactant Science Series Vol 57 Marcel Decker (1996)
- Quirion F, Magid LJ, Drifford M "Aggregation and Critical Behavior of 2-Butoxyethanol in Water" *Langmuir* 6, 244-249 (1990)
- Riddick JA, Bunger WB, Sakano TK Organic solvents : physical properties and methods of purification 4a ed. New York, Wiley (1986)
- Rosen MJ Surfactants and Interfacial Phenomena 2da. ed. Wiley Interscience (1989).
- Ross, S "Foaming volume and foam stability" *Journal of Physical Chemistry* 50, 391-401 (1946)
- Ross S, Nishioka G "Foaminess of binary and ternary solutions" *Journal of Physical Chemistry* 79, 1561-1565 (1975)
- Ross S, Nishioka G "Foaming behavior of partially miscible liquids as related to their phase diagrams" en Editor(s): Akers RJ (ed.) *Foams* Academic Press (1976)

- Ross S, Townsend DF "Foam behavior of partially miscible binary systems" *Chem. Eng. Commun.* 11, 347-353 (1981)
- Ross S, Suzin Y "Measurement of dynamic foam stability" *Langmuir* 1(1) 145-149 (1985).
- Rusanov AI, Krotov VV "Gibbs elasticity of liquid films, threads, and foams" *Progress In Surface and Membrane Science* 13, 415-524 (1979).
- Rusanov AI, Krotov VV, Nekrasov AG "New methods for studying foams: Foaminess and foam stability" *J. Colloid Interf. Sci.* 206 (2) 392-396 (1998)
- Safonova LP, Egorova IV, Krestov GA "Thermodynamic characteristics of the activation of the viscous flow of mixtures of water with glycols of the HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (n = 2-4) homologous series" *Russian Journal of Physical Chemistry* 57, 941-942 (1983).
- Sastry S "Water structure - Order and oddities" *Nature* 409 (6818) 300-301 (2001).
- Schram LL The Language of Colloid and Interface Science: A Dictionary of Terms American Chemical Society (1993).
- Siegfried Rebsdatt, Hoechst Aktiengesellschaft, Dieter Mayer, Hoechst Aktiengesellschaft "Ethylene Glycol" Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry **vol A 10** 101-115 (1993).
- Smith S, Wiseman P, Boudreau L, Maragoni G, Palepu R, "Effect of Microheterogeneity on Bulk and Surface Properties of Binary Mixtures of Polyoxyethylene Glycol Monobutyl Ether with Water" *J. Sol. Chem.* 23, 207-222 (1994)

- Suleiman D, Eckert CA "Limiting activity-coefficients of diols in water by a dew-point technique" *Journal of Chemical and Engineering Data* 39 (4) 692-696 (1994)
- Tanaka Y , Ohta K, Kubota H, Makita T "Viscosity of aqueous solutions of 1,2-ethanediol and 1,2-propanediol under high pressures" *International Journal of Thermophysics* 9, 511-522 (1988).
- Taylor J An Introduction to Error Analysis University Science Books Cap. 3 pp 41-63 (1982).
- Tongfan Sun, Ralph M. DigUILLO ,AND Amy S. Teja. " Densities and Viscosities of four Butanediols Between 293 and 463 k " *J. Chem. Eng .Data* , **37** 246-248 (1992).
- Townsend DF, Ross S "Dynamic surface tensions and foaminess of aqueous solutions of 1-butanol" *Langmuir* 2, 288-292 (1986).
- Tuinier R, Bisperink CGJ, VandenBerg C, Prins A "Transient foaming behavior of aqueous alcohol solutions as related to their dilational surface properties" *J. Colloid Interf. Sci.* 179 (2) 327-334 (1996).
- Tsierkezos NG, Molinou IE "Thermodynamic properties of water + ethylene glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K" *J.Chem.Eng.Data* 43, 989-993 (1998).
- Waltermo A, Claesson PM, Simonsson S, Manev E, Johansson I Bergeron V "Foam and thin-liquid-film studies of alkyl glucoside systems" *Langmuir* 12 (22) 5271-5278 (1996).
- Wantke K, Malysa K, Lunkenheimer K "A relation between dynamic foam stability and surface elasticity" *Colloid Surface A* 82 (2) 183-191 (1994)
- Weire D, Hutzler S The Physics of Foams Clarendon Press (1999)
- Wilkinson, SG "Alcohols" en Comprehensive Organic Chemistry Vol 1, Pt. 4 Alcohols, phenols, ethers and polyhydric alcohols Barton D, Ollis, WD Pergamon Press 579 - 706 (1979).

---

Wilson AJ "Experimental techniques for the characterization of foams" en Prud'homme RK, Kahn SA (eds.) Foams: Theory, Measurements and Applications Surfactant Science Series Vol 57 pags 243-274 Marcel Decker (1996).

Yasuhiro Uosaki , Sunao Litura , Takashi Kita ,and Takashi Moriyoshi " Static Relative Permittivities of three Water +Butanediol Mixtures Under Pressures up to 300 MPa at 298.15 K . J. Chem Eng .Data, vol , **43** 646-649. (1998).

Y.-N. Liant, A.-T.Chen , J. Suurkuusk and I.Wadsö "Polyol -Water Interactions as Reflected by Aqueous Heat Capacity Values" Acta Chemica Scandinavica A vol , **36** 735-739 (1982).

Zagorska I, Koczorowski Z, Trasatti S "Surface and interfacial behavior of isomeric butanediols" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 366 (1-2), 211-218 (1994)

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

## APÉNDICE

Ajuste isotermas de adsorción y cálculo Elásticidad de Gibbs

**2. Sistema 1,2C2D + Agua @ 25 °C : Tsierkezos NG, Molinou IE****"Thermodynamic properties of water + ethylene glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K" J.Chem.Eng.Data 43 989-993 (1998)**

a) Ajuste isotermas de adsorción

#	X	$\sigma$	$\pi$	IV	IL	IT	IF
1	0	71.97	0				
2	0.0312	67.84	4.13	5.90	4.62	4.51	5.05
3	0.0487	66.21	5.76	7.08	6.28	6.17	6.26
4	0.0677	64.14	7.83	7.31	7.71	7.56	7.34
5	0.1	61.73	10.24	8.58	9.60	9.40	8.86
6	0.1622	60.08	11.89	12.08	12.21	11.95	11.19
7	0.2	58.04	13.93	12.62	13.41	13.15	12.38
8	0.225	57.66	14.31	13.57	14.10	13.85	13.10
9	0.3003	56.49	15.48	15.76	15.83	15.65	15.06
10	0.4038	54.46	17.51	17.57	17.65	17.60	17.37
11	0.5273	52.36	19.61	19.18	19.34	19.46	19.76
12	0.7232	50.41	21.56	21.50	21.36	21.78	23.01
13	1	48.9	23.07	24.17	23.46	24.30	26.90
DE				0.5842	0.0882	0.1761	1.2286

## Isoterma de Volmer

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

Linear Regression for Data1\_P:  $\pi$  vs  $\ln(X/\pi)$   $Y = A + B * X$

Parameter = Value+-Error; A = 57.00611+-2.37112; B = 10.46075+-0.56878

$$B = 10.46075 = \Gamma_{\text{sat}} RT; \Gamma_{\text{sat}} = 4.22 \times 10^{-9} \text{ moles/cm}^2$$

$$A = 57.00611 = (\Gamma_{\text{sat}} RT) (\ln(1/[\Gamma_{\text{sat}} RT \beta])); \beta = "0.000410902"$$

$$R = 0.98554; SD = 1.0809; N = 12; P < 0.0001$$

$$\text{Desviación Estándar } (\pi N/m) = [\Sigma(\sigma_{\text{exp}} - \sigma_{\text{cal}})^2 / (N-n)]^{1/2}$$

donde N y n son los números de puntos y parámetros ajustados

$$\Sigma(\sigma_{\text{exp}} - \sigma_{\text{cal}})^2 = 11.68346298; DE = [(11.68346298)/(12-2)]^{1/2} = 0.584173149$$

## Isoterma de Langmuir

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

Ajuste no lineal (parámetros iniciales IV)

Data: Data1\_P; Model: Langmuir;  $\text{Chi}^2 = 0.16034$

$$A = 6.72809+-0.21928; B = 31.68089+-2.76482$$

$$A = \Gamma_{\text{sat}} RT = 6.72809; \Gamma_{\text{sat}} = 2.714 \times 10^{-9} \text{ moles/cm}^2; B = \beta = 31.68089$$

$$DE = [(1.763729391)/(12-2)]^{1/2} = 0.08818647$$

## Isoterma de Temkin

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

Linear Regression for Data1\_LNX;  $\ln X$  vs  $\pi^{1/2}$  ( $Y = A + B * X$ )

Parameter = Value+- Error; A = -6.09028+-0.12995; B = 1.23549+-0.03501

$$R = 0.99601; SD = 0.10175; N = 12; P < 0.0001$$

$$DE = [(3.52177588)/(12-2)]^{1/2} = 0.176088794$$

### Isoterma de Freundlich

$$\ln \pi = \ln (\Gamma_{\text{sat}}RT\beta/r) + r \ln X$$

Linear Regression for Data1\_LNP;  $\ln \pi$  vs  $\ln X$  ( $Y = A + B * X$ )

Parameter = Value+- Error;  $A = \ln (\Gamma_{\text{sat}}RT\beta/r) = 3.29208+-0.06024$ ;

$B = r = 0.48222+-0.03124$ ;  $\Gamma_{\text{sat}}RT\beta/r = 26.89875492$

$R = 0.97965$ ;  $SD = 0.11264$ ;  $N = 12$ ;  $P < 0.0001$

$DE = [(24.57263303)/(12-2)]^{1/2} = 1.228631651$

### b) Cálculo Elásticidad de Gibbs

#	X	$\sigma$	$\pi$	EGIV	EGIL	EGIT	EGIF
1	0	71.97	0				
2	0.0312	67.84	4.13	5.76	6.65	8.26	5.05
3	0.0487	66.21	5.76	8.93	10.38	11.52	6.26
4	0.0677	64.14	7.83	13.69	14.43	15.66	7.34
5	0.1	61.73	10.24	20.26	21.32	20.48	8.86
6	0.1622	60.08	11.89	25.40	34.57	23.78	11.19
7	0.2	58.04	13.93	32.48	42.63	27.86	12.38
8	0.225	57.66	14.31	33.89	47.96	28.62	13.10
9	0.3003	56.49	15.48	38.39	64.01	30.96	15.06
10	0.4038	54.46	17.51	46.82	86.07	35.02	17.37
11	0.5273	52.36	19.61	56.37	112.39	39.22	19.76
12	0.7232	50.41	21.56	66.00	154.15	43.12	23.01
13	1	48.9	23.07	73.95	213.15	46.14	26.90

## Isoterma de Volmer

$$E_{Gibbs} (Volmer) = RT \left[ \frac{\Gamma_{sat}^2}{(\Gamma_{sat} - \Gamma)^2} \right] = \pi \left( \frac{1}{1 - \theta} \right)$$

$$\theta = 1 / [(\Gamma_{sat} RT / \pi) + 1]; \Gamma_{sat} RT = 10.46075$$

## Isoterma de Langmuir

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

$$\Gamma_{sat} RT = 6.72809; \beta = 31.68089$$

## Isoterma de Temkin

$$E_{Gibbs} (Temkin) = \Gamma \left( \frac{d\pi}{d\Gamma} \right) = 2\pi$$

## Isoterma de Freundlich

$$E_{Gibbs} (Freundlich) = RT \frac{\Gamma}{r} = \frac{RT \Gamma_{sat} \beta X^r}{r}$$

$$r = 0.48222; RT \Gamma_{sat} \beta / r = 26.89875492$$

**3. Sistema 1,2C3D + Agua @ 25 °C : Hoke BC, Patton EF "Surface tensions of propylene glycol + water" *J.Chem.Eng.Data* 37, 331-333 (1992)**

a) Ajuste isotermas de adsorción

#	X	$\sigma$	$\pi$	IV	IL	IT	IF
1	0	71.97	0				
2	0.048	56.7	15.27	16.69	16.06	16.14	16.55
3	0.1	51	20.97	20.37	20.65	20.30	20.11
4	0.21	45.8	26.17	24.97	25.46	24.99	24.47
5	0.32	43.2	28.77	27.85	28.23	27.86	27.37
6	0.65	39.3	32.67	32.99	32.93	33.06	33.02
7	0.81	38.5	33.47	34.72	34.40	34.76	35.00
8	1	35.8	36.17	35.89	35.80	36.43	37.02
DE				0.6399	0.2576	0.5323	1.0426

Isoterma de Volmer

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

Linear Regression for Data1\_P:  $\pi$  vs  $\ln(X/\pi)$   $Y = A + B * X$

Parameter = Value+-Error; A = 67.57924+-2.5363; B = 8.8305+-0.55277

B = 8.8305 =  $\Gamma_{sat}RT$ ;  $\Gamma_{sat} = 3.56 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>

A = 67.57924 =  $(\Gamma_{sat}RT) (\ln(1/[\Gamma_{sat}RT\beta]))$ ;  $\beta = "0.000053751"$

R = 0.99035; SD = 1.13126; N = 7; P < 0.0001

DE =  $[(6.398697504)/(7-2)]^{1/2} = 0.63986975$

## Isoterma de Langmuir

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

## Ajuste no lineal (parámetros iniciales IV)

Data: Data1\_P; Model: Langmuir; Chi<sup>2</sup> = 0.42932

$$A = 6.70138 + 0.27273; B = 207.9663 + 37.06212$$

$$A = \Gamma_{\text{sat}} RT = 6.70138; \Gamma_{\text{sat}} = 2.703 \times 10^{-9} \text{ moles/cm}^2; B = \beta = 207.9663$$

$$DE = [(2.575919727)/(7-2)]^{1/2} = 0.257591973$$

## Isoterma de Temkin

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

Linear Regression for Data1\_LNX;  $\ln X$  vs  $\pi^{1/2}$  ( $Y = A + B * X$ )

Parameter = Value+- Error; A = -9.08003+-0.44149; B = 1.5043+-0.08397

$$R = 0.9923; SD = 0.15392; N = 7; P < 0.0001$$

$$DE = [(5.32286186)/(7-2)]^{1/2} = 0.532286186$$

## Isoterma de Freundlich

$$\ln \pi = \ln(\Gamma_{\text{sat}} RT \beta / r) + r \ln X$$

Linear Regression for Data1\_LNP;  $\ln \pi$  vs  $\ln X$  ( $Y = A + B * X$ )

Parameter = Value+- Error; A =  $\ln(\Gamma_{\text{sat}} RT \beta / r) = 3.61134 + 0.035$ ;

$$B = r = 0.26508 + 0.02154; \Gamma_{\text{sat}} RT \beta / r = 37.01562053$$

$$R = 0.9839; SD = 0.05984; N = 7; P < 0.0001$$

$$DE = [(10.42638289)/(7-2)]^{1/2} = 1.042638289$$

## b) Cálculo Elásticidad de Gibbs

#	X	$\sigma$	$\pi$	EGIV	EGIL	EGIT	EGIF
1	0	71.97	0				
2	0.048	56.7	15.27	41.68	66.90	30.54	16.55
3	0.1	51	20.97	70.77	139.37	41.94	20.10
4	0.21	45.8	26.17	103.73	292.67	52.34	24.47
5	0.32	43.2	28.77	122.50	445.97	57.54	27.37
6	0.65	39.3	32.67	153.54	905.88	65.34	33.02
7	0.81	38.5	33.47	160.33	1128.87	66.94	35.00
8	1	35.8	36.17	184.32	1393.66	72.34	37.02

## Isoterma de Volmer

$$E_{Gibbs}(\text{Volmer}) = RT\Gamma \left( \frac{\Gamma_{sat}^2}{(\Gamma_{sat} - \Gamma)^2} \right) = \pi \left( \frac{1}{1 - \theta} \right)$$

$$\theta = 1/[(\Gamma_{sat}.RT/\pi)+1]; \Gamma_{sat}.RT = 8.8305$$

## Isoterma de Langmuir

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

$$\Gamma_{sat}.RT = 6.70138; \beta = 207.9663$$

## Isoterma de Temkin

$$E_{Gibbs}(\text{Temkin}) = \Gamma \left( \frac{d\pi}{d\Gamma} \right) = 2\pi$$

## Isoterma de Freundlich

$$E_{Gibbs}(\text{Freundlich}) = RT \frac{\Gamma}{r} = \frac{RT \Gamma_{sat} \beta X^r}{r}$$

$$r = 0.26508; RT \Gamma_{sat} \beta / r = 37.01562053$$

**4. Sistema 1,3C3D + Agua @ 30 °C : Nakanishi K; Matsumoto T, Hayatsu MD**  
**"Surface tension of aqueous solutions of some glycols" *J.Chem.Eng.Data***  
**16, 44-45 (197**

## a) Ajuste isotermas de adsorción

#	X	$\sigma$	$\pi$	IV	IL	IT	IF
1	0	71.15	0				
2	0.007	68.15	3	4.36	4.34	3.13	3.48
3	0.0088	67.38	3.77	4.37	5.01	3.84	3.98
4	0.0154	65.23	5.92	5.63	6.89	5.89	5.53
5	0.025	62.72	8.43	7.15	8.74	8.02	7.35
6	0.0326	61.74	9.41	8.96	9.81	9.32	8.59
7	0.0435	60.25	10.9	10.60	11.02	10.85	10.18
8	0.0651	57.75	13.4	12.89	12.76	13.18	12.89
9	0.0747	57.1	14.05	13.94	13.36	14.03	13.98
10	0.0929	55.6	15.55	15.29	14.34	15.42	15.89
11	0.1091	54.97	16.18	16.70	15.06	16.49	17.46
12	0.1259	54.11	17.04	17.76	15.71	17.48	19.00
13	0.1916	52.82	18.33		17.62		
14	0.2936	51.29	19.86		19.59		
15	0.4073	50.39	20.76		21.11		
16	0.5396	49.14	22.01		22.42		
17	0.8112	47.64	23.51		24.32		

18	1	46.95	24.2		25.30		
DE				0.2980	0.0376	0.0310	0.4803

## Isoterma de Volmer

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

Linear Regression for Data1\_P:  $\pi$  vs  $\ln(X/\pi)$ ,  $Y = A + B * X$

Parameter = Value+-Error; A = 74.82319+-3.17823; B = 11.62629+-0.57466

B = 11.62629 =  $\Gamma_{sat}RT$ ;  $\Gamma_{sat} = 4.26 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>

A = 74.82319 = ( $\Gamma_{sat}RT$ ) ( $\ln(1/[\Gamma_{sat}RT\beta])$ );  $\beta = "??"$

R = 0.98918; SD = 0.77196; N = Primeros 11 puntos hasta X < 0.15; P < 0.0001

DE = [(5.363277764)/(11-2)]<sup>1/2</sup> = 0.297959876

## Isoterma de Langmuir

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

Ajuste no lineal (parámetros iniciales IV) Todos los datos!!

Data: Data1\_P; Model: Langmuir; Chi<sup>2</sup> = 0.79127

A = 4.69954+-0.21128; B = 216.62435+-36.23173

A =  $\Gamma_{sat}RT = 4.69954$ ;  $\Gamma_{sat} = 1.864 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>; B =  $\beta = 216.62435$

DE = [(12.66036512)/(18-2)]<sup>1/2</sup> = 0.037575332

## Isoterma de Temkin

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

Linear Regression for Data1\_LNX;  $\ln X$  vs  $\pi^{1/2}$  ( $Y = A + B * X$ )

Parameter = Value+- Error; A = -7.08315+-0.05544; B = 1.19858+-0.01695

R = 0.9991; SD = 0.04497; N = Primeros 11 puntos hasta X < 0.15; P < 0.0001

DE = [(0.557649306)/(11-2)]<sup>1/2</sup> = 0.030980517

## Isoterma de Freundlich

$$\ln \pi = \ln (\Gamma_{\text{sat}} RT\beta/r) + r \ln X$$

Linear Regression for Data1\_LNP;  $\ln \pi$  vs  $\ln X$  ( $Y = A + B * X$ )

Parameter = Value+- Error;  $A = \ln (\Gamma_{\text{sat}} RT\beta/r) = 4.16161+-0.10199$ ;

$B = r = 0.58744+-0.02982$ ;  $\Gamma_{\text{sat}} RT\beta/r = 64.17476084$

$R = 0.9886$ ;  $SD = 0.09491$ ;  $N = \text{Primeros 11 puntos hasta } X < 0.15$ ;  $P < 0.0001$

$$DE = [(8.646727578)/(11-2)]^{1/2} = 0.480373754$$

## b) Cálculo Elásticidad de Gibbs

#	X	$\sigma$	$\pi$	EGIV	EGIL	EGIT	EGIF
1	0	71.15	0	3.77	7.13	6	3.48
2	0.007	68.15	3	4.99	8.96	7.54	3.98
3	0.0088	67.38	3.77	8.93	15.68	11.84	5.53
4	0.0154	65.23	5.92	14.54	25.45	16.86	7.35
5	0.025	62.72	8.43	17.03	33.19	18.82	8.59
6	0.0326	61.74	9.41	21.12	44.28	21.8	10.18
7	0.0435	60.25	10.9	28.84	66.27	26.8	12.89
8	0.0651	57.75	13.4	31.03	76.05	28.1	13.98
9	0.0747	57.1	14.05	36.35	94.58	31.1	15.89
10	0.0929	55.6	15.55	38.70	111.07	32.36	17.46
11	0.1091	54.97	16.18	42.01	128.17	34.08	19.00
12	0.1259	54.11	17.04		195.05		
13	0.1916	52.82	18.33		298.90		
14	0.2936	51.29	19.86		414.64		
15	0.4073	50.39	20.76		549.33		
16	0.5396	49.14	22.01		825.83		
17	0.8112	47.64	23.51		1018.03		

18	1	46.95	24.2				
----	---	-------	------	--	--	--	--

Isoterma de Volmer

$$E_{Gibbs}(Volmer) = RT\Gamma \left( \frac{\Gamma_{sat}^2}{(\Gamma_{sat} - \Gamma)^2} \right) = \pi \left( \frac{1}{1 - \theta} \right)$$

$$\theta = 1/[(\Gamma_{sat}RT/\pi)+1]; \Gamma_{sat}RT = 11.62629$$

Isoterma de Langmuir

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

$$\Gamma_{sat}RT = 4.69954; \beta = 216.62435$$

Isoterma de Temkin

$$E_{Gibbs}(Temkin) = \Gamma \left( \frac{d\pi}{d\Gamma} \right) = 2\pi$$

Isoterma de Freundlich

$$E_{Gibbs}(Freundlich) = RT \frac{\Gamma}{r} = \frac{RT\Gamma_{sat}\beta X^r}{r}$$

$$r = 0.58744; RT\Gamma_{sat}\beta/r = 64.17476084$$

Tabla 1: Ajuste de isotermas de absorción de los butanodiolos.

Isotermas	1,2C <sub>4</sub> D	1,3C <sub>4</sub> D	1,4C <sub>4</sub> D	2,3C <sub>4</sub> D
Volmer	A=144.709 ±10.41852 B=18.4789 ±1.56311 R=0.98944	A=148.042 ±8.34567 B=21.1143 ±1.28545 R=0.99449	A=67.2912 ±6.3787 B=9.62883 ±1.14495 R=0.98615	A=318.285 ±45.64039 B=48.4285 ±7.38695 R=0.96060
Langmuir	A=10.2928 ±0.64055 B=259.834 ±43.90301 Chi <sup>2</sup> = 0.50902	A=5.96586 ±0.257 B=405.083 ±81.06799 Chi <sup>2</sup> = 1.8235	A=4.44179 ±0.14653 B=434.571 ±71.51458 Chi <sup>2</sup> = 0.32393	A=9.64685 ±0.74785 B=155.826 ±38.74747 Chi <sup>2</sup> = 1.9896
Temkin	A=7.87779 ±0.18856 B=0.92294 ±0.04049 R=0.99713	A=7.83999 ±0.13585 B=1.12266 ±0.03585 R=0.99645	A=7.69204 ±0.29992 B=1.28318 ±0.08058 R=0.99608	A=6.46993 ±0.09091 B=0.74529 ±0.02176 R=0.99915
Freundlich	A=2.50864 ±0.06745 B=0.27048 ±0.01746 R=0.99586	A=2.77578 ±0.14312 B=0.40176 ±0.03107 R=0.98538	A=2.0016 ±0.06518 B=0.24309 ±0.02066 R=0.99285	A=2.65455 ±0.10768 B=0.37425 ±0.03056 R=0.9934

**.5 Sistema 1,2C<sub>4</sub>D + Agua @ 25 °C : Brent Hawrylak, Stacey Andrecyk ,Carrie  
–Ellen Gabriel, Kim Gracie , and R. Palepu \*J.of Solution Chemistry Vol. 27,  
No 9,829-841,(1998).**

#	X	$\sigma$	$\pi$	IV	IL	IT	IF
1	0	71.97	0				
2	0.0099	59.8	12.17	13.25	3.53	12.55	3.53
3	0.0191	53.58	18.39	17.77	4.21	18.04	4.21
4	0.0298	49.09	22.88	21.95	4.75	22.36	4.75
5	0.0398	46.29	25.68	25.16	5.14	25.43	5.14
6	0.06	42.67	29.3	30.31	5.74	30.11	5.74
7	0.0979	39.12	32.85	37.24	6.56	36.21	6.56
8	0.149	36.78	35.19	43.73	7.34	41.90	7.34
9	0.1999	35.48	36.49	48.49	7.95	46.12	7.95
10	0.2496	34.66	37.31	52.18	8.44	49.45	8.44
11	0.2991	34.07	37.9	55.24	8.87	52.24	8.87
12	0.3993	33.26	38.71	60.19	9.58	56.87	9.59
13	0.5006	32.7	39.27	64.09	10.19	60.62	10.19
14	0.5968	32.29	39.68	67.15	10.67	63.62	10.69
15	0.6928	31.96	40.01	69.76	11.13	66.23	11.12
16	0.7991	31.65	40.32	72.25	11.57	68.77	11.57
17	0.8914	31.41	40.56	74.16	11.91	70.75	11.91
18	1	31.16	40.81	76.17	12.29	72.86	12.29
DE				46.6617	9.6737	36.675	29.053

**6 Sistema 1,3C<sub>4</sub>D + Agua @ 25 °C : Brent Hawrylak, Stacey Andrecyk ,Carrie  
–Ellen Gabriel, Kim Gracie , and R. Palepu \*J.of Solution Chemistry Vol. 27,  
No 9,829-841,(1998).**

#	X	$\sigma$	$\pi$	IV	IL	IT	IF
1	0	0	0				
2	0.0009	71.97	0.71	7.10	1.86	0.54	0.96
3	0.0046	71.26	4.07	4.78	6.28	4.80	1.85
4	0.0081	67.9	6.67	6.29	8.676	7.26	2.32
5	0.0181	65.3	11.85	11.13	12.65	11.62	3.20
6	0.0294	60.12	15.62	15.54	15.26	14.76	3.89
7	0.0352	56.35	17.04	17.51	16.26	16.02	4.18
8	0.0649	54.93	21.6	25.42	19.73	20.67	5.35
9	0.1082	50.37	24.81	33.29	22.69	25.03	6.57
10	0.1599	47.16	26.84	39.87	24.98	28.63	7.69
11	0.2487	45.13	28.79	47.72	27.58	32.99	9.18
12	0.4248	43.18	31.56	57.08	30.75	38.70	11.38
13	0.4995	40.41	30.91	60.94	31.71	40.52	12.15
14	0.6473	41.06	32.66	65.25	33.25	43.52	13.48
15	0.7154	39.31	33.12	67.06	33.84	44.69	14.030
16	0.8097	38.85	33.73	69.30	34.58	46.18	14.75
17	0.8919	38.24	34.24	71.02	35.15	47.34	15.33
18	1	37.73	34.88	73.05	35.84	48.77	16.05
DE				52.02	0.0303	6.8884	12.661

**7 Sistema 1,4C<sub>4</sub>D + Agua @ 25 °C : Brent Hawrylak, Stacey Andreczyk ,Carrie  
–Ellen Gabriel, Kim Gracie , and R. Palepu <sup>J.</sup>of Solution Chemistry Vol. 27,  
No 9,829-841,(1998).**

#	X	$\sigma$	$\pi$	IV	IL	IT	IF
1	0	71.97	0				
2	0.01	66.26	5.71	6.17	0.189	1.39	2.42
3	0.06	56.69	15.28	13.95	1.03	3.18	3.74
4	0.0898	55.2	16.77	16.94	1.46	3.59	4.12
5	0.1097	54.31	17.66	18.37	1.73	3.79	4.33
6	0.1599	52.54	19.43	21.07	2.34	4.16	4.74
7	0.1984	51.65	20.32	22.72	2.76	4.37	5.0
8	0.2294	51.16	20.81	23.89	3.07	4.52	5.18
9	0.299	49.99	21.98	25.91	3.70	4.79	5.52
10	0.36	49.31	22.66	27.41	4.19	4.97	5.77
11	0.398	49.02	22.95	28.25	4.46	5.07	5.92
12	0.4284	48.73	23.24	28.84	4.67	5.15	6.02
13	0.4991	48.15	23.82	30.07	5.12	5.30	6.25
14	0.5974	47.38	24.59	31.50	5.69	5.48	6.53
15	0.699	46.81	25.16	32.79	6.20	5.64	6.78
15	0.8001	46.33	25.64	33.91	6.66	5.77	7.01
16	0.9009	45.95	26.02	34.91	7.07	5.89	7.22
17	1	45.47	26.5	35.74	7.44	6.0	7.40
DE				3.0466	12.9665	15.019	13.027

**8 Sistema 2,3C<sub>4</sub>D + Agua @ 25 °C : Brent Hawrylak, Stacey Andrecyk ,  
Carrie –Ellen Gabriel, Kim Gracie , and R. Palepu "J.of Solution Chemistry  
Vol. 27,No 9,829-841,(1998).**

#	X	$\sigma$	$\pi$	IV	IL	IT	IF
1	0	71.97	0				
2	0.0099	65.85	6.12	13.25	9.00	12.45	3.53
3	0.03	56.01	15.96	17.76	16.75	18.04	4.21
4	0.05	49.74	22.23	21.95	20.97	22.36	4.75
5	0.0699	46.43	25.54	25.16	23.89	25.43	5.14
6	0.1	43.73	28.24	30.31	27.09	30.11	5.74
7	0.13	41.71	30.26	37.24	29.49	36.21	6.56
8	0.1499	40.66	31.31	43.73	30.80	41.90	7.34
9	0.1702	39.7	32.27	48.49	31.98	46.12	7.95
10	0.2002	38.47	33.5	52.18	33.50	49.45	8.44
11	0.25	37.52	34.45	55.24	35.58	52.24	8.87
12	0.3016	36.39	35.58	60.19	37.34	56.87	9.56
13	0.3986	35.36	36.61	64.10	39.99	60.62	10.19
14	0.4912	34.7	37.27	67.15	41.97	63.62	10.67
15	0.5996	34.05	37.92	69.76	43.87	66.23	11.13
16	0.7315	33.31	38.66	72.25	45.77	68.77	11.57
17	0.8993	33.03	38.94	74.16	47.75	70.75	11.91
18	1	32.47	39.5	76.17	48.77	72.86	12.29
DE				44.6617	3.0664	36.66	29.053

Tabla 2 : Estabilidad de espuma transitoria máxima  $\Sigma$  (seg) ,fracción mol donde esta ocurre  $X_{max}$  para los butanodiolos y propanodiolos en agua a 25 °C.

Anfifilo	$X_{max}$	$\Sigma_{max}$ (Seg)
1,2-Etanedio	0.003	2.5
1,2-Propanodiol	0.0015	1.5 constante
1,3-Propanodiol	0.20	7
1,2-Butanodiol	4	0.15
1,3-Butanodiol	3.2	0.20
1,4-Butanodiol	3.0	0.10
2,3-Butanodiol	1.5	0.1