



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTABILIDAD DE LA ESPUMA TRANSITORIA
EN LOS SISTEMAS POLIETER LINEAL + ALCANO
A 25° C

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JORGE CRISTIANI REYES



MEXICO, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

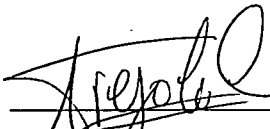
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA
VOCAL: Prof. JESUS GRACIA FADRIQUE
SECRETARIO: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS
1er. SUPLENTE: Profa. MARIA GUADALUPE LEMUS BARAJAS
2do. SUPLENTE: Prof. FERNANDO MORALES MORALES

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:



Jorge Cristiani Reyes

DEDICATORIAS

Mamá, te dedico especialmente este trabajo ya que tu ejemplo siempre ha sido mi fuente de inspiración para alcanzar mis mas grandes sueños. Aquí están cristalizados todos tus desvelos, tus angustias, pero también todas las sabias enseñanzas y cariño que siempre me has dado. Gracias por todo tu esfuerzo, tu tiempo y tu amor. Este logro es de ambos.

Papá, se lo importante que es para ti este trabajo que cierra todo un ciclo de sacrificios desde el mismo instante en que nací. Aún recuerdo cuando te desvelabas para ayudarme a hacer alguna lámina; o cuando madrugabas para enseñarnos a jugar básquet bol. Gracias por todas tus enseñanzas que hoy están rindiendo sus primeros frutos.

Arturo, desde chico siempre has sido un ejemplo para mí. Te agradezco por la bonita infancia y juventud que pasé a tu lado, y por los buenos consejos que siempre me dabas en nuestras típicas charlas nocturnas. De ti aprendí a aferrarme a mis ideales y luchar por ellos.

Lilia, se que tu y yo estamos en la misma sintonía por lo que se que te debes de sentir igual de bien que yo por este logro. Gracias por compartir con migo toda tu vida, y gracias también por los consejos que me das. Ojalá que siempre exista esa armonía entre nosotros.

Gina, siempre me da gusto estar con tigo pues irradias alegría. Nunca pierdas esa energía positiva. Gracias por estar con migo en todos los momentos y sobre todo por que en cada uno de esos momentos siempre se puede contar con una opinión sincera de tu parte.

Abuelita, gracias por tu cariño, por tus consejos y sobre todo por tu ternura. Si admiro a mi mamá, solo basta con verte para de inmediato entender que la semilla de amor que tiene ella, tu la sembraste he hiciste que diera los mejores frutos. Te admiro por que aún con todo y tus dolencias sigues siendo entusiasta y positiva. Eres todo un ejemplo de virtud para mí.

Tíos y Tías, les doy las gracias por tantos momentos tan bellos que he pasado con ustedes. Las trovadas con mi tío Beto, el humor de mi tío Mundo, todos los paseos con mis tías Judith, Martha y Tere, los chistes y anécdotas que solo los Cristiani saben contar y con los que siempre me ataco de la risa. En fin, son innumerables los gratos momentos que he pasado a su lado.

Primos y Primas, también les doy las gracias por crecer junto con migo tanto en lo físico como en lo moral. Como olvidar los cursos de verano con mi primo Guido, las representaciones que hacíamos en Navidad o el pandemonio que se hacía cuando nos juntábamos todos los primos en esa misma fecha. Todos esos recuerdos siempre estarán atesorados en mi corazón.

Amigos, Amigas y Novias que en algún momento han pasado por mi vida, también les agradezco por haberme dado un cachito de su tiempo y de su corazón.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, pues se que el siempre está presente en cada uno de los pasos que doy.

A Luis Miguel Trejo por su apoyo incondicional en el desarrollo de este trabajo. Gracias por tus consejos pero sobre todo por tu amistad.

A todos mis profesores quienes desinteresadamente me ofrecieron sus conocimientos y me ayudaron a ser un profesional.

A todos mis compañeros de clase, pues de cada uno de ellos también aprendí.

Al honorable jurado por su valioso tiempo, sus comentarios y observaciones.

A la Facultad de Química por la excelente formación que me brindo.

A la UNAM por que sigue siendo la institución de mas prestigio a nivel nacional.

ÍNDICE

Introducción	1
CAPÍTULO 1	
Antecedentes	3
1.1 Líquidos Puros	3
1.1.1 Tensión Superficial	4
1.1.2 Alcanos	5
1.1.3 Glimas	7
1.2 Disoluciones y Mezclas Líquidas	11
1.2.1 Sistemas Glima + Alcano	12
1.2.1.1 Solubilidad	12
1.2.1.2 Propiedades de Exceso	13
1.2.1.3 Tensión Superficial	16
1.2.1.4 Viscosidad	18
1.3 Espumas Líquidas	19
1.3.1 Espuma Transitoria	22
CAPÍTULO 2	
Desarrollo Experimental	29
2.1 Objetivos	29
2.2 Interrogantes	29
2.3 Nomenclatura	30
2.4 Selección de Sistemas	30
2.5 Reactivos	31
2.6 Preparación de Soluciones	33
2.7 Determinación de las Curvas de Tensión Superficial Vs. Composición a Temperatura constante	35
2.8 Determinación de la Espumabilidad de la Espuma Transitoria	38
2.9 Tratamiento Termodinámico de Datos de Tensión Superficial	43

CAPÍTULO 3

Resultados y Análisis	47
3.1 Determinación del Índice de Espumabilidad	47
3.2 Sistemas G4 + Alcano	53
3.3 Sistemas G3 + Alcano	54
3.4 Sistemas G2 + Alacano	55
3.5 Efecto de la Cercanía a la TCSS	56
3.6 Efecto de la Diferencia de Tensión Superficial de los Componentes Puros	57
3.7 Efecto de Ramificar	59
3.8 Ajuste de los Datos de Tensión Superficial con el Modelo de Langmuir Extendido	60

CAPÍTULO 4

Conclusiones y Recomendaciones	
4.1 Conclusiones	65
4.2 Recomendaciones para Trabajos Futuros	66
Bibliografía	67
Apéndice A	72

INTRODUCCIÓN

Una espuma líquida típica es una dispersión de burbujas de gas separadas por una película de líquido llamada lamela, la cual tiene un espesor de 1 a 1000 nm (Schram, 1993). En los últimos 30 años, se han presentado avances significativos en el entendimiento y la aplicación de las espumas. Sin embargo, a pesar del gran número de estudios sobre este sistema, aún existen interrogantes sobre su formación, estabilidad, estructura, comportamiento y propiedades.

Respecto a las aplicaciones, aquellas relacionadas con los procesos industriales han crecido de manera espectacular. Actualmente, las espumas son usadas en recuperación de petróleo y en operaciones de perforación de pozos en la industria petrolera. Su uso es cada vez más frecuente en materiales para construcción y aislamiento (espumas poliméricas). La industria del cuidado personal ha encontrado que las espumas proveen una textura agradable y un buen control reológico. También son usadas en la industria textil y de procesado de papel, donde actúan como vehículos para aditivos y minimizan los requerimientos energéticos de secado (Prud'homme & Kahn, 1996). Por otro lado, la caracterización de las espumas, con la finalidad de evitarlas, es un área de investigación importante. La industria petroquímica en México ha presentado problemas de baja eficiencia en sus procesos y en el transporte por medio de ductos. Uno de estos problemas, en particular, es la formación de espuma. Por citar algunos ejemplos, la baja eficiencia de un evaporador se debe, comúnmente, a la espuma formada por la presencia de tensoactivos o sólidos finamente divididos en el líquido en evaporación. También se presentan espumas indeseables en columnas de destilación, recipientes agitados y en reactores donde se forman productos gaseosos. Por ello, el entendimiento de las espumas es de gran importancia tecnológica.

Al margen de las aplicaciones industriales, las espumas poseen gran importancia para la investigación básica, de hecho, se han publicado resultados aplicables tanto a sistemas acuosos como no polares en el campo de la estabilidad de espumas transitorias (las espumas se clasifican comúnmente en: i) persistentes si permanecen por intervalos largos (minutos u horas) y ii) transitorias si permanecen por periodos breves, de solo segundos).

Entre los temas de mayor interés en la actualidad sobre espumas líquidas transitorias, resaltan la formación de espumas en disolventes no acuosos. Parte de las diferencias entre espumas transitorias acuosas y no polares se observan al comparar las propiedades superficiales que presentan ambos sistemas. Por ejemplo, respecto a la estructura de la lamela, los sistemas

acuosos de anfífilos forman películas monomoleculares que en los sistemas no polares respectivos no existen. Así mismo, la conducta de las curvas de tensión superficial vs. composición de sistemas acuosos y no polares son muy diferentes.

No obstante su importancia, reflejada a través de los ejemplos anteriores, no existe en México, a la fecha, otro proyecto dedicado a su estudio. Este trabajo pretende continuar con la tradición del Laboratorio de Termofísica de la Facultad de Química en el estudio de espumas y contribuir a resolver sólo algunas de las múltiples interrogantes actuales. El tema de este estudio se centra en las causas que originan la formación de un volumen de espuma transitoria en los sistemas binarios no acuosos de polióleros lineales en alcanos. Específicamente, los polióleros lineales estudiados son las glimas. Estas sustancias son muy importantes en la industria química debido a que son solubles tanto en agua como en hidrocarburos de bajo peso molecular, lo cual les confiere una importancia especial como disolventes en diversas reacciones químicas (Grayson et al, 1980).

Haciendo un análisis, en la literatura especializada, sobre los estudios previos que se han llevado a cabo en sistemas no acuosos, se plantearon las siguientes interrogantes:

1. ¿La estabilidad de la espuma transitoria presenta un máximo en función de la composición para estos sistemas?
2. ¿El máximo ocurrirá en la misma composición en donde la caída de tensión superficial también es máxima?
3. ¿La magnitud del máximo en la estabilidad de la espuma transitoria depende proporcionalmente de la cercanía de la mezcla a su temperatura crítica de solubilidad superior?
4. ¿Qué le sucederá al máximo de la estabilidad de la espuma transitoria cuando el alcano se ramifica?

Este trabajo está dividido en 4 capítulos. El primero de ellos, *Antecedentes*, resume los conceptos básicos necesarios para el desarrollo de la investigación y para la discusión de los resultados experimentales. Puede servir de base de consulta en investigaciones posteriores. El segundo capítulo, *Desarrollo Experimental*, se refiere a la metodología utilizada y a la descripción amplia de las técnicas que se manejaron. En el tercer capítulo, *Análisis y Resultados*, se presentan y discuten los resultados experimentales con base en los antecedentes. Finalmente, en el cuarto capítulo, *Conclusiones y Recomendaciones*, se agrupan las conclusiones de este trabajo y se presentan recomendaciones para trabajos futuros que ayuden a complementar esta investigación.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

Es de sumo interés para la termodinámica el conocer las propiedades termodinámicas de fluidos de composición constante. Sin embargo, muchas de las aplicaciones de la termodinámica a la Ingeniería química se encuentran en los sistemas en donde gases y/o líquidos de componentes múltiples experimentan cambios en su composición como resultado de procesos de mezcla o de separación, por la transferencia de especies de una fase a la otra o por alguna reacción química. Las propiedades de tales sistemas dependen principalmente de la composición, así como de la temperatura y la presión (Smith et al, 1987).

El estudio termodinámico experimental y/o teórico de mezclas líquidas permite estudiar tanto las fuerzas físicas entre dos moléculas de diferente especie, como la aparición de nuevos fenómenos que no se presentan en las sustancias puras. La complejidad de éstos depende de las fuerzas intramoleculares presentes en cada sustancia y de las fuerzas intermoleculares que surgen de la interacción entre los compuestos; es decir, depende de la estructura química de cada componente de la mezcla (Rowlinson, 1982).

En este capítulo se presenta una selección de diversa información termodinámica y fisicoquímica para discutir e interpretar apropiadamente los resultados obtenidos en esta tesis. En la primera parte se incluyen resultados experimentales selectos de los líquidos puros utilizados (alcanos y polióteres lineales) así como su interpretación en términos de estructura. Esta información permite distinguir los fenómenos nuevos que ocurren en solución de los que ya existen en el estado líquido puro. En la segunda parte se muestran las características generales de la mezcla de estas dos especies para presentar el estado actual del conocimiento macroscópico y microscópico de los sistemas a estudiar.

1.1 LÍQUIDOS PUROS

En el presente, no existe un modelo matemático manejable que de una aproximación exacta del estado líquido. Esta fase es la más difícil de comprender ya que presenta un orden molecular que cambia rápidamente pero que retiene un grado considerable de cohesión entre sus moléculas.

Un modelo adecuado requiere tratar sus propiedades estructurales y térmicas con igual énfasis (en contraste con los modelos para gases y sólidos) (Egelstaff, 1992).

La Termodinámica puede ayudar a explicar el estado líquido. Por ejemplo, la estabilidad que presenta esta fase en un intervalo sorprendentemente amplio de temperaturas puede asignarse a i) sus fuerzas intermoleculares, que disminuyen la energía libre del sistema debido a su contribución entálpica negativa, y a ii) su libertad de movimiento, que contribuye con una entropía alta y positiva. En conjunto, $\Delta G < 0$ ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) (Isaacs, 1987).

El estudio termodinámico completo de un líquido requiere conocer todas sus propiedades termodinámicas. En principio, éstas pueden obtenerse a partir de diferentes expresiones matemáticas de la función $G(P, T, n)$. Sin embargo, para generar esta función se necesita una gran cantidad de datos precisos y exactos. La alternativa es obtener y discutir por separado las propiedades termodinámicas: propiedades energéticas o térmicas y propiedades mecánicas (ecuación de estado). Por ejemplo, al comparar las propiedades térmicas de líquidos, gases y sólidos se observa que la capacidad calorífica (C_p o C_v) de la fase líquida: i) es típicamente de mayor magnitud y ii) presenta una contribución configuracional debida al cambio estructural que ocurre en la fase líquida al modificar la temperatura (Kruus, 1977).

1.1.1 TENSION SUPERFICIAL

La tensión superficial se define como la fuerza que se opone al aumento del área superficial en un líquido. Microscópicamente es un fenómeno explicado por las interacciones intermoleculares de corto alcance (Van der Waals) entre las moléculas de, por ejemplo, un líquido empaquetadas en su interior (bulto) que permiten la anulación de fuerzas mutuas, excepto por aquellas moléculas superficiales que son atraídas hacia el interior (figura 1.1), las cuales provocan una aparente membrana rígida en la superficie del líquido, que se caracteriza por su tensión superficial σ (Hiemenz et al, 1997).

La tensión superficial es una propiedad característica de cada líquido y difiere entre unos a otros. Como regla general, entre mayores sean las fuerzas atractivas entre las moléculas de un líquido, es mayor su tensión superficial. Así, los líquidos con puntos de ebullición altos (o baja presión de vapor) tienden a tener una mayor tensión superficial que los líquidos con bajo punto de ebullición (o alta presión de vapor) (Hiemenz et al, 1997).

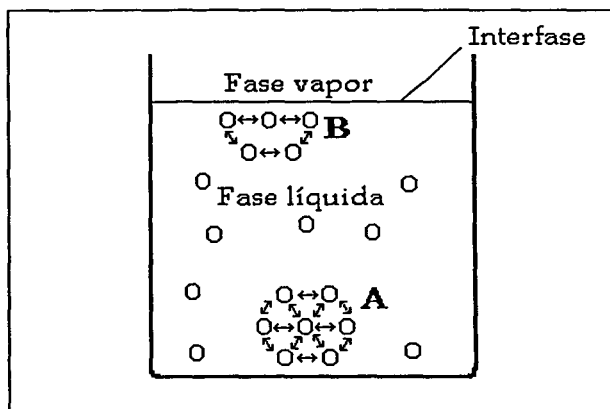


Figura 1.1 Interacciones intermoleculares en el interior y la superficie de un líquido.

De lo anterior se deduce que la tensión superficial es una propiedad que depende de la estructura molecular, por lo que cada líquido está caracterizado por su propia tensión superficial. En el caso del agua, polialcoholes, formamida, etc. la presencia adicional de interacciones del tipo puente de hidrógeno hace que estos líquidos tengan los valores más altos de tensión superficial. Del mismo modo, los n-alcanos solo presentan fuerzas de Van der Waals y así, sus tensiones superficiales son las menores entre los líquidos.

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

1.1.2 ALCANOS

Los alcanos son hidrocarburos que, por contener el máximo número de hidrógenos que cabe en la molécula, asignando al carbono la valencia cuatro, se denominan saturados, y también parafinas (del latín: *parum affinis*, poca afinidad).

Si se toma como punto de partida el metano, por cada átomo de carbono que se agrega a la molécula caben dos hidrógenos más y así resultan los términos: C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , etc. O sea, que la fórmula general de los hidrocarburos saturados es, C_nH_{2n+2} . Todos ellos forman un conjunto llamado serie homóloga, en la cual, cada término se diferencia del anterior o del siguiente inmediato solo por un grupo $-CH_2-$, esto hace que las propiedades de los alcanos cambien regularmente como se observa en la tabla 1.

Los alcanos son inodoros. El metano, el etano, el propano y los butanos son gaseosos a condiciones normales de temperatura y presión (CNTP). A partir de C_5 (pentanos) hasta C_{14} (tetradecanos) los alcanos son líquidos a CNTP, y después sólidos a partir de C_{15} (pentadecanos). Desde C_{20} se descomponen antes de hervir y para evitarlo hay que destilarlos a presión reducida.

Tabla 1.1 Propiedades Termodinámicas de n-alcenos (nC_6 a nC_{12} en Riddick et al, 1986; σ y ρ del resto en Korosi et al, 1981).

Molécula	T.eb. (°C)	Pvap ²⁹⁸ (torr)	ρ^{293} (g/cm ³)	σ^{293} (mN/m)	η^{298} (mPa s)
n-hexano (nC_6)	68.74	151.3	0.6593	18.42	0.3126
n-hexano (nC_6)	125.67	14.0	0.7027	21.18	0.5466
n-decano (nC_{10})	174.15	1.3	0.7301	23.74	0.9284
n-dodecano (nC_{12})	216.32	0.12	0.7488	25.58	1.508
n-tetradecano (nC_{14})	253		0.7626	26.69	
n-pentadecano (nC_{15})	270		0.7684	27.07	
n-hexadecano (nC_{16})	287		0.7735	27.49	
2,2,4,4,6,6,8,8-heptametilnonano (rC_{16})	240		0.7850	24.32	
2,6,10,15,19,23-hexametiltracosano (rC_{30})	176 (0.05 torr)		0.8092	28.15	

El incremento prácticamente lineal en cada propiedad al aumentar el tamaño del n-alceno se explica con las interacciones Van der Waals presentes en estas moléculas. Esta interacción es de muy corto alcance (varia según $1/r^6$) y depende del área de contacto que tienen las moléculas. Así, cada grupo $-CH_2-$ adicional proporciona una zona de contacto mayor, lo que aumenta la fuerza total de atracción (La energía de atracción por cada grupo $-CH_2-$ es ≈ 1 a 1.5 kcal/mol). Esto se traduce en, por ejemplo, un incremento en el punto de ebullición al aumentar el tamaño de cada alceno con un grupo metileno (Streitwieser, 1979).

Por otra parte la diferencia las propiedades de un alcano lineal y su isómero ramificado (por ejemplo: menor temperatura de ebullición y menor tensión superficial) es que estos últimos tienen estructura más compacta y una geometría más esférica, lo que provoca una disminución del área de contacto intermolecular y por consiguiente de sus interacciones (Figura 1.2)

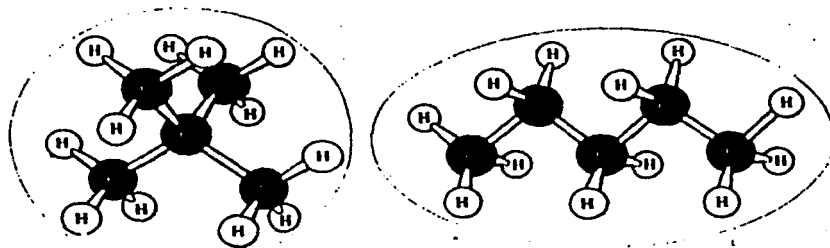


Figura 1.2 Forma "esférica" de una molécula de alcano ramificado y "elipsoidal" para una molécula de un alcano lineal (Loundon, 1988)

1.1.3 GLIMAS

Las glimas son un tipo de poliéteres lineales con estructura $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_3$ donde n está comprendido entre 1 y 4, que se derivan de la sustitución de los hidrógenos funcionales del etilenglicol ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), por dos radicales metilo ($-\text{CH}_3$).

Como estos compuestos poseen múltiples sinónimos se explicarán las diferentes formas de nombrarlos, con el fin de que cualquiera que quiera ahondar sobre algún compuesto de esta serie, sepa toda la gama de posibilidades de nombres que puede encontrar en la literatura.

Según la regla C-212.5 de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1965), los poliéteres lineales simétricos pueden nombrarse desde el punto de vista del átomo central de oxígeno cuando hay un número impar de átomos de oxígeno de éter, o desde el punto de vista del hidrocarburo central cuando hay un número par de átomos de oxígeno de éter. Desde esta perspectiva, el primer compuesto de esta serie: $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$, se llamaría

1,2-dimetoxietano, debido a que se nombra en función del hidrocarburo central que en este caso es el etano. El siguiente compuesto de la serie, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$, se nombraría éter 2-metoxietílico, debido a que en este caso se nombra el compuesto en función del oxígeno central de la cadena. El tercer compuesto de la serie, $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_2\text{-CH}_3$, se llamaría 1,2-bis(2-metoxietoxi)etano, debido a que, al igual que el primer miembro de la familia, se nombra en función del hidrocarburo central. Finalmente, el $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_4\text{-CH}_3$, se nombraría como éter Bis[2-(2-metoxietoxi)etilico]. Una clara desventaja de esta nomenclatura es que para el tercer y cuarto miembros de la familia, se vuelve muy complicado el saber la fórmula semidesarrollada de estos compuestos a partir de su nombre, a menos que se tenga un amplio conocimiento de las reglas de la IUPAC.

Otra nomenclatura, también aceptada por la IUPAC (regla C-212.4), es la que nombra al poliéter lineal como el hidrocarburo saturado lineal que tiene el mismo número de elementos que la cadena polietoxilada, indicando al inicio en que posición de la supuesta cadena hidrocarbonada se encuentran los oxígenos que contiene. Según esta perspectiva, el primer compuesto de la serie ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$), se nombraría como una si fuera un hidrocarburo saturado lineal de seis elementos (hexano), indicando que en la posición 2 y 5 se encuentran los oxígenos de la cadena polietoxilada, por lo que se llamaría: 2,5-dioxahexano; el segundo compuesto de esta serie $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$, se nombraría como si fuera un hidrocarburo saturado lineal de 9 elementos con oxígenos en las posiciones 2, 5, y 8, por lo que sería: 2,5,8-trioxanonano; el tercer compuesto de la familia ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_2\text{-CH}_3$) sería el 2,5,8,11-tetraoxadodecano; y el cuarto ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_4\text{-CH}_3$) el 2,5,8,11,14-pentaioxapentadecano. Esta nomenclatura tiene la evidente ventaja de que permite conocer de una manera inmediata la fórmula semidesarrollada del poliéter lineal, basándose en el conocimiento siempre más común de la nomenclatura empleada para nombrar a los alcanos lineales.

Otra nomenclatura alterna, es la que toma en cuenta que el radical polietoxilado ($\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$) proviene del etilenglicol, por lo que cada vez que se repite esta estructura, se le van aumentando prefijos al nombre del etilenglicol (di, tri, etc.), nombrando después los extremos de la cadena (dimetil), y haciendo referencia de que se trata de un éter. De esta manera, el primer compuesto de la serie ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$) se llamaría éter dimetílico del etilenglicol; el segundo ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$), éter dimetílico del dietilenglicol; el tercero ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_2\text{-CH}_3$), éter dimetílico del trietilenglicol; y el cuarto ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_4\text{-CH}_3$) éter dimetílico del tetraetilenglicol. La ventaja de esta nomenclatura, es que basta con conocer la fórmula semidesarrollada del etilenglicol ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), para intuir cual sería la estructura

del poliéter lineal, además de que en esta nomenclatura se hace clara referencia de que esta familia es de éteres, lo cual es muy conveniente para fines prácticos, ya que permite intuir cualitativamente sobre sus propiedades físicas y químicas.

Finalmente por facilidad, y debido a que todos estos compuestos provienen del etilenglicol, se ha derivado de la palabra glicol (que es como usualmente se llama al etilenglicol), la palabra glima para nombrar a estos compuestos, usando los prefijos mono, di, tri o tetra, para decir que hay una, dos, tres o cuatro moléculas del glicol respectivamente; según esta nomenclatura, el primer compuesto de esta serie ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$) sería la monoglima (G1); el segundo ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$) la diglima (G2); el tercero ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_3\text{-CH}_3$) la triglima (G3); y el cuarto ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_4\text{-CH}_3$) la tetraglima (G4).

Evidentemente esta última nomenclatura es la mas simple de todas las anteriores, por lo que en este trabajo, siempre que se haga mención de estos compuestos, se usará esta nomenclatura.

Los poliéteres poseen temperaturas de ebullición que pueden compararse aproximadamente con los de los hidrocarburos saturados lineales del mismo peso molecular. Por ejemplo, la temperatura normal de ebullición de la diglima (PM=134) es de 162°C ; y se encuentra entre la temperatura normal de ebullición del n-nonano (PM=128), que es de 151°C y la del n-decano (PM=142) que es de 174°C . Por otra parte, las glimas poseen temperaturas de ebullición mucho menores que la de los dioles de los que provienen. Por ejemplo, la temperatura de ebullición de la monoglima es de 85°C , y la del etilenglicol es de 197°C . La razón para este comportamiento, es que las moléculas de los dioles se pueden asociar entre sí por medio de los enlaces de hidrógeno, por lo que se requiere mucha mas energía para poder romper estos enlaces. Sin embargo, las glimas también pueden formar enlaces de hidrógeno con compuestos como el agua. Por tanto, las glimas poseen solubilidades en agua que son similares a la de los dioles de los que provienen, y que son muy distintas de la de los hidrocarburos saturados lineales.

Las propiedades termodinámicas de las glimas cambian regularmente (Tabla 1.2) debido a que, al igual que los alcanos, forman una serie homóloga en la que cada miembro sucesivo difiere solo por un grupo $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$. Los dos pares de electrones no compartidos de los oxígenos presentes en las glimas, les confiere una moderada polaridad, permitiendo su asociación vía interacciones moleculares del tipo dipolo-dipolo.

La sustitución de un grupo metileno por un oxígeno para formar un grupo éter mantiene la geometría tetraédrica (ángulos C–O–C de $110 \pm 3^\circ$ y longitud de enlace C–O $1.426 \pm 0.05 \text{ \AA}$), las conformaciones preferidas y las barreras torsionales (Dale, 1974). En especial, la adición de grupos etoxilados incrementa el momento dipolar de la molécula (Purohit, 1991).

Tabla 1.2. Propiedades Termodinámicas de las glimas (G1 y G2 en Riddick, 1970; σ y ρ de los demás en Korosi et al, 1981; η^{293} de G3 y G4 en Comuñas et al, 2001).

Molécula	T.eb. (°C)	Pvap ²⁹⁸ (torr)	ρ^{293} (g/cm ³)	σ^{298} (mN/m)	η^{298} (mPa s)
Monoglima (G1)	85	59.0	0.8691	24.61	0.455
Diglima (G2)	162	3.0	0.9439	29.36	0.989
Triglima (G3)	216	0.9	0.9867	32.22	2.185 ²⁹³
Tetraglima (G4)	275	–	1.0121	34.16	3.820 ²⁹³

La conformación molecular de la cadena polietoxilada es compleja por sí sola. Por ejemplo, estudios de difracción de rayos X y de espectroscopías I.R. y Raman del polímero del óxido de etileno en fase cristalina indican que esta molécula forma una cadena helicoidal que se repite cada 1.93 nm (figura 1.3) (Braun, 1980).

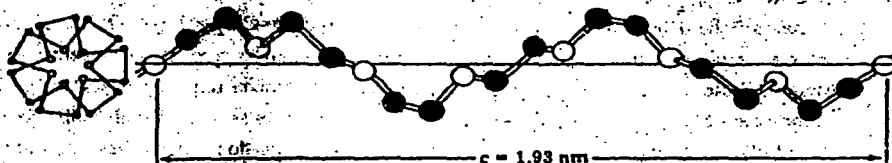


Figura 1.3 Estructura helicoidal del polímero del óxido de etileno (Braun, 1980).

Con respecto a la estructura en estado líquido de oligómeros con varios grupos etoxilados, Staudinger postuló dos estructuras espirales: i) en bajos grados de polimerización (< 9) los grupos etoxilados se arreglan en la cadena en una forma de zig-zag, donde la unidad se repite cada 3.5 Å y la cadena tiene un grosor de 2.5 Å (figura 1.4), y ii) en altos grados de polimerización (> 9) la cadena polimérica tiene una forma de meandros, donde la unidad se repite cada 1.9 Å y la cadena tiene un grosor de 4 Å (figura 1.4) (Schönfeldt, 1969).

Estas estructuras se han identificado por diferentes técnicas. La estructura de meandros se ha explicado considerando la atracción mutua de los átomos de oxígeno presentes en la cadena, lo que hace que la cadena se contraiga cuando el grado de polimerización es alto (Schönfeldt, 1969). Otra explicación señala que la contracción de la cadena se debe a un arreglo equidistante de dipolos antiparalelos, ya que cada unidad etoxilada forma un dipolo donde los grupos metileno adyacentes se repelen unos a otros mientras que los grupos $-O-$ y $-CH_2-$ adyacentes se atraen (Rösch, 1966).

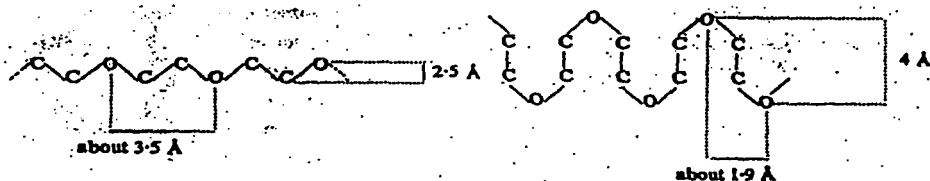


Figura 1.4 Estructuras de zig-zag y de meandros de oligómeros etoxilados (Schönfeldt, 1969).

1.2 DISOLUCIONES Y MEZCLAS LÍQUIDAS

Las disoluciones líquidas tienen propiedades únicas al ser una fase condensada con estados macroscópicos homogéneos que permite controlar las condiciones físicas con gran uniformidad y acercarse eficientemente a las moléculas de los solutos disueltos. También permite romper las restricciones de la red cristalina de solutos sólidos vía el proceso de disolución. En este proceso se forma una fase líquida homogénea (solución líquida) al mezclar él o los solutos (gas, líquido o sólido) con un solvente líquido en gran cantidad. El mecanismo en que ocurre la disolución puede contener los siguientes elementos: a) creación de una cavidad o espacio en el interior del solvente (reducción de interacciones solvente - solvente), b) separación de moléculas de soluto de su zona de bulto (reducción de interacciones soluto - soluto), c) inserción de una molécula de soluto en la cavidad (creación de interacciones soluto - solvente = solvatación) y d) mezclado aleatorio del soluto y del solvente (entropía de mezclado). Si el solvente y el soluto son similares químicamente, el tipo y la magnitud de las interacciones a) + b) será equivalente a las de c), como d) es negativo, ΔG_{sol} también lo será y entonces se esperará una solubilidad alta. Esta es la base de la regla empírica "lo similar disuelve a lo similar" (Isaacs, 1987).

1.2.1 SISTEMAS GLIMA + ALCANO

Los sistemas glima + alcano han sido poco estudiados, sin embargo, se han desarrollado algunos trabajos sobre estos sistemas en el Laboratorio de Termofísica de la Facultad de Química que apuntan hacia la obtención de parámetros termodinámicos que sirven de base para el entendimiento de los resultados obtenidos en este trabajo. Por tal motivo, se hará una breve descripción de los resultados que se han obtenido hasta ahora.

1.2.1.1 SOLUBILIDAD

La solubilidad es una propiedad física de las mezclas homogéneas, que indica la cantidad de soluto que se puede disolver, en una cierta cantidad de disolvente, a una presión y una temperatura dadas. Microscópicamente se puede percibir como la capacidad que tienen dos o más sustancias de formar espontáneamente una dispersión molecular homogénea sin que exista reacción química (Wyatt et al, 1992).

Existen sistemas que son totalmente solubles, por ejemplo: etanol (C_2H_5OH) + agua (H_2O), tetracloruro de carbono (CCl_4) + benceno (C_6H_6), es decir, que presentan una sola fase a cualquier temperatura, presión y composición dada. Sin embargo, los sistemas glima + alcano son parcialmente solubles, lo cual significa que, dada la presión, a ciertas temperaturas y composiciones la mezcla presenta 2 fases. En general, en estos sistemas al aumentar la temperatura, aumenta la solubilidad de un componente en el otro (Castellan, 1982) hasta que las curvas de solubilidad se unen a la temperatura superior de cosolución, denominada también temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS). La composición a la que corresponde esta temperatura se denomina composición crítica. Este es el caso de los sistemas glima + alcano.

Existen pocos estudios publicados sobre la solubilidad de estos sistemas (Al-Kafaji et al, 1983; Treszczanowicz et al, 1992; Cervantes, 1995). A continuación se presenta una tabla en la que se muestra la temperatura crítica de solubilidad superior y la composición crítica (en fracción mol, Xc, de la glima) para todos los sistemas glima + alcano estudiados al momento:

Tabla 1.3. TCSS (en °C) y Xc (en fracción mol de la glima) de sistemas glima + alcano (G3 + nC₁₂ y nC₁₆ & G4 + nC₁₀, nC₁₂, nC₁₆ en Treszczanowicz et al, 1992; los demás sistemas en Cervantes, 1995)

	G2	G3	G4
nC ₁₀	-	-	18.75, 0.4181
nC ₁₂	-	7.66, 0.5089	29.25, 0.4754
nC ₁₅	-	20.80, 0.6000	-
nC ₁₆	-	25.45, 0.6298	51.25, 0.5348
rC ₁₂	-	3.42, 0.4839	24.08, 0.5287
rC ₁₆	-	13.82, 0.5638	34.85, 0.5293
rC ₁₉	-	33.85, 0.6622	53.44, 0.6466
rC ₃₀	23.83, 0.8576	59.57, 0.7993	78.47, 0.7664

Como se puede observar de la tabla 1.3, la TCSS para una misma glima aumenta conforme aumenta el tamaño del alcano, y para un mismo alcano, la TCSS aumenta también conforme aumenta el tamaño de la glima. Esto nos indica que conforme mas grande es la molécula, la afinidad de la mezcla disminuye.

También se puede observar que para una glima dada, la TCSS es mayor para un alcano lineal que para uno ramificado con el mismo peso molecular, lo cual se puede explicar también debido a que los alcanos ramificados, en general, son mas pequeños que su respectivo alcano lineal, por lo que las moléculas de glima sienten mas afinidad por los primeros.

1.2.1.2 PROPIEDADES DE EXCESO

Las peculiaridades del comportamiento de las mezclas líquidas son reveladas mas dramáticamente en las propiedades de exceso (Smith et al, 1987). Estas propiedades representan la mejor forma de expresar el grado de desviación de la idealidad observada en las mezclas líquidas reales pues se definen como:

$$A^E = A_{sol} - x_1 A_1^o - x_2 A_2^o$$

donde A^E representa la propiedad de exceso, A_{sol} la propiedad real de la solución, A_1^o y A_2^o la propiedad de cada componente puro presente en la mezcla, y x_1 , x_2 sus respectivas fracciones molares. De esta manera pueden obtenerse las funciones de exceso para la energía de Gibbs (G^E) y sus derivadas, la entalpía de exceso (H^E) y el volumen molar de exceso (V^E).

La energía de Gibbs en exceso se desprende de experimentos a través de la reducción de datos de equilibrio vapor / líquido, y la entalpía de exceso, al igual que el volumen de exceso, se determina por experimentos de mezclado. La entropía en exceso no se mide directamente, sino que se encuentra a partir de la ecuación general:

$$G^E = H^E - TS^E$$

Las relaciones entre las propiedades en exceso y los cambios de propiedades del mezclado, facilitan la explicación de los fenómenos moleculares que dan lugar al comportamiento de las propiedades en exceso.

En años anteriores, se han publicado muchos estudios experimentales sobre diversas propiedades de exceso de mezclas del tipo glima + alcano (por ejemplo : Kehiaian et al, 1989; Tovar et al, 1997; Trejo et al, 1991 & 1998; Treszczanowicz et al, 1998; Burgdorf et al, 1999). En el caso de las G^E de los sistemas glima + alcano existen muy pocos resultados. Por ejemplo, $G^E = 565$ J/mol a 343 K para el sistema G1 + nC_7 ; $G^E = 724$ J/mol a 393 K para el sistema G2 + nC_{10} y $G^E = 887$ J/mol a 435 K para el sistema G3 + nC_{12} (Kehiaian et al, 1989), lo que indica que al aumentar el tamaño de ambos componentes la afinidad de la mezcla es menor.

La figura 1.5 muestra resultados experimentales de H^E equimolar a 25 °C en función del número de átomos de carbono del alcano lineal para las cuatro glimas. Se aclara que las curvas trazadas en la grafica representan los resultados de un modelo aplicado a los datos. De la grafica se puede observar que para un mismo alcano la entalpía molar de exceso va aumentando conforme se va haciendo mas grande la glima, y a su vez, para una misma glima, la entalpía molar de exceso también aumenta conforme aumenta el tamaño del alcano lineal. Esto implica, de nuevo, que al aumentar el tamaño de ambos componentes la afinidad de la mezcla es menor.

Con estos resultados se puede observar que al tener la entalpía un valor tan grande, se convierte en el parámetro dominante en estas mezclas binarias.

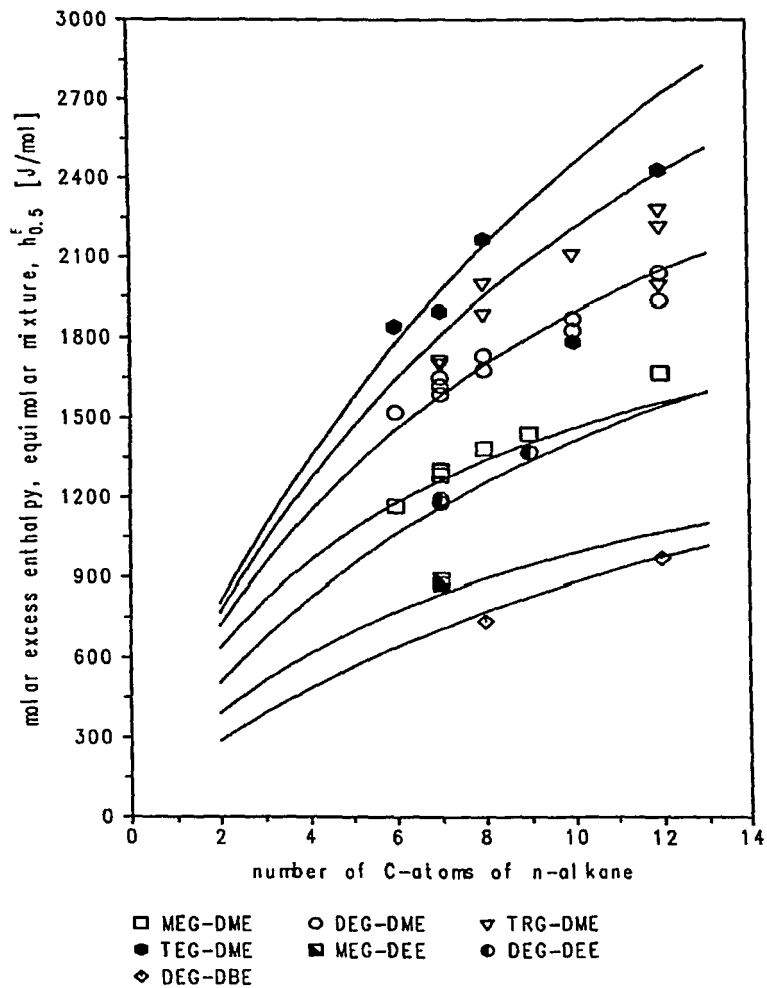


Figura 1.5 Resultados experimentales de H^E equimolar a 25 °C en función del número de átomos de carbono del alcano lineal para las cuatro glicinas (Burgdorf et al 1999).

1.2.1.3 TENSIÓN SUPERFICIAL

Para una mezcla binaria, la tensión superficial varía para cada concentración de soluto desde la tensión superficial de uno de los componentes ($X_A = 0$) hasta la tensión superficial del otro componente ($X_A = 1$). Para predecir la conducta de las curvas σ vs. composición (por ejemplo en fracción mol X) de sistemas líquidos binarios existe una regla cualitativa: "Las desviaciones con respecto a la idealidad observadas en la tensión superficial de mezclas son de signo opuesto a las desviaciones en la conducta de la presión de vapor" (Yajnik, 1926; Defay, 1966).

Para utilizar esta regla en las mezclas primero debemos comparar la σ de los componentes puros. Se habla de una conducta "normal" cuando el compuesto más volátil, de mayor presión de vapor, tiene la menor σ (Widom, 1977; Bowers, 1996) y ésta, como su nombre lo indica, es la conducta más común (Defay, 1966; Riddick, 1986). Por otro lado, se habla de una conducta "inusual" cuando el compuesto más volátil, de mayor presión de vapor, tiene la mayor σ y, a pesar del nombre, existen numerosos ejemplos de este tipo, basta mencionar la mayoría de los sistemas agua + anfífilo, o agua + tensoactivo. En el caso de los sistemas glicina + alcano algunos de estas mezclas son normales (por ejemplo, $G3 + nC_6$ y $G3 + nC_{10}$), y otras son inusuales (por ejemplo, $G3 + nC_{12}$, $G3 + nC_{15}$ y $G3 + nC_{16}$).

Al aplicar esta regla a mezclas normales se predice que si el sistema exhibe desviaciones positivas a la idealidad, i. e. a la ley de Raoult ($G^E +$), la curva de σ vs. X presentará desviaciones negativas a la conducta ideal superficial (que, en el caso de dos componentes 1 y 2 sería $\sigma = \sigma_1 X_1 + \sigma_2 X_2$) y viceversa. Los ejemplos del cumplimiento de esta regla son numerosos (Bikerman, 1958; Defay, 1966; Bowers, 1996) como se indica en la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Sistemas líquidos con conducta *normal* de σ vs. X (Defay, 1966).

Sistema	Desviación Bulto	Desviación Superficie
$C_6H_6 + CCl_4$	+	-
$CS_2 + CCl_4$	+	-
$C_6H_6 + CH_3COOH$	+	-
$C_6H_6 + CHCl_3$	-	+
$CH_3C_6H_5 + CCl_4$	-	+
Piridina + $HCOOH$	-	+

A este panorama general falta añadir el efecto de la proximidad a la zona de dos fases en el comportamiento de la curva de σ vs. X_1 (Bikerman, 1958; Widom, 1977; Bowers, 1996): en las cercanías de la temperatura crítica de solubilidad de sistemas binarios (TCS) la curva σ vs. X presenta una inflexión horizontal alrededor de la composición crítica.

En el caso de los sistemas glima + alcano, sólo existe un estudio previo (Moya, 1991) acerca de las tensiones superficiales de los sistemas $G_3 + nC_{10}$ (Figura 1.6), $G_4 + nC_6$ y $G_4 + nC_{10}$ (Figura 1.7).

Como se puede observar, para estos sistemas medidos la glima siempre presenta la mayor tensión superficial, por lo que el alcano lineal funciona como reductor de la tensión superficial de la mezcla. Por otra parte las tres mezclas estudiadas son normales y su conducta de superficie con respecto a la idealidad es negativa. Esta conducta negativa implica que el alcano se adsorbe muy fácilmente en estos sistemas.

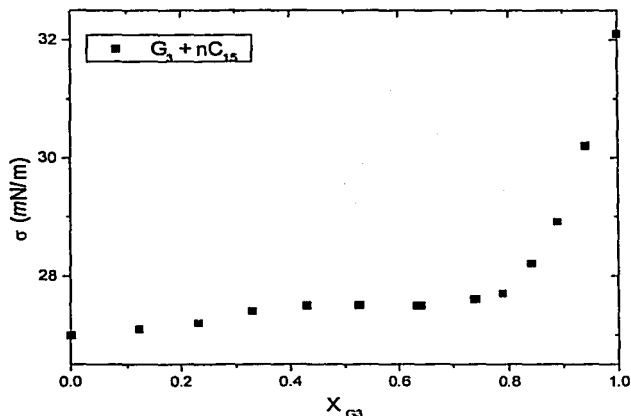


Figura 1.6. Tensión superficial de $G_3 + nC_{15}$ vs. X_{glima} a 25 °C (Moya, 1991)

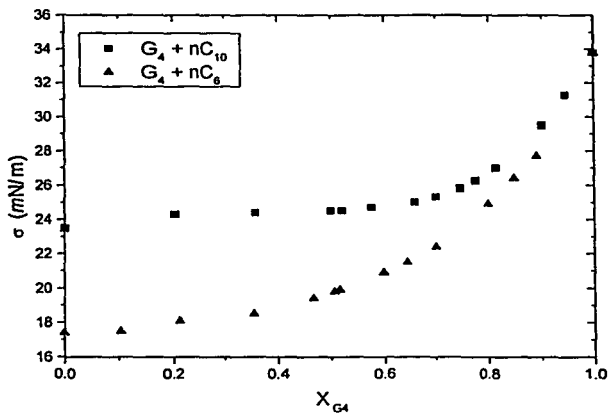


Figura 1.7. Tensión superficial de $G_4 + nC_6$ y $G_4 + nC_{10}$ vs. X_{G4} a 25 °C (Moya, 1991)

1.2.1.4 VISCOSIDAD.

La propiedad física que caracteriza la resistencia al flujo de los fluidos sencillos es la viscosidad (Bird et al, 1993). Entre mayor es la viscosidad, el líquido fluye mas lentamente. Existen métodos estáticos y dinámicos para medir la viscosidad. De entre los primeros, una de las maneras de medir la viscosidad es tomando en cuenta el tiempo que transcurre cuando cierta cantidad de un líquido fluye a través de un delgado tubo, bajo la fuerza de la gravedad. En otro método estático, se utilizan pequeñas esferas de acero que caen a través de un líquido y se mide la velocidad de su caída. Las esferas caen mas lentamente en los líquidos mas viscosos.

En cuanto a métodos dinámicos, se puede determinar la viscosidad por medio de un viscosímetro de plato y cono (Bird et al, 1993), que consta esencialmente de una lámina plana estacionaria, sobre la que se coloca el líquido o pasta a ensayar, y un cono invertido que se introduce en la sustancia problema hasta que la punta toca la lámina. El cono se hace girar a una velocidad angular conocida, y la viscosidad del fluido se determina midiendo el par que se necesita para hacer girar el cono. Otro viscosímetro consta de dos cilindros concéntricos en cuyo interior se

coloca el líquido o pasta a ensayar, y cuyo cilindro exterior gira con una velocidad angular conocida. La viscosidad se determina de manera análoga que en el viscosímetro de plato y cono.

La viscosidad, μ , tiene unidades en el sistema cgs de $g / cm \cdot s$. Esta unidad es generalmente conocida como poise; la mayor parte de los datos de viscosidad están expresados en esta unidad (Bird et al, 1993). También existe otro tipo de viscosidad que surge de la necesidad de representar la viscosidad del fluido, dividido por su densidad. A esta nueva viscosidad, se le denomina viscosidad cinemática, η . Esto debido a que hay muchos números adimensionales como el número de Reynolds ($Re = (DV)/\eta$, en donde D es una longitud característica y V una velocidad característica), que se expresan mejor en función de esta nueva cantidad.

La figura 1.8 muestra resultados experimentales de la viscosidad cinemática en función de la fracción mol de la glima para los sistemas G1, G2, G3 y G4 + nC₁₂. Del análisis de esta gráfica, se puede observar que conforme aumenta el tamaño de la glima, la viscosidad cinemática de la mezcla es mayor. Este resultado también confirma la idea de que mientras mas grande es la molécula, menor es la afinidad en la mezcla.

Por otra parte se puede observar que la conducta de la viscosidad en estos sistemas es monótona, lo cual quiere decir que no presenta ningún cambio drástico conforme aumenta la fracción mol de glima.

1.3 ESPUMAS LIQUIDAS

Las espumas líquidas son sistemas coloidales fuera de equilibrio que se forman dispersando burbujas de gas en una disolución líquida, de preferencia que contenga anfífilos. Si bien es cierto que una espuma típica es una dispersión de burbujas relativamente grandes, su clasificación dentro de los coloides proviene de la película delgada de líquido llamada lamela que mantiene separadas las fases líquida y gaseosa (Schram, 1993). Por otra parte existen espumas líquidas formadas por 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 les prefiere llamar emulsiones o dispersiones gaseosas (Callaghan, 1989).

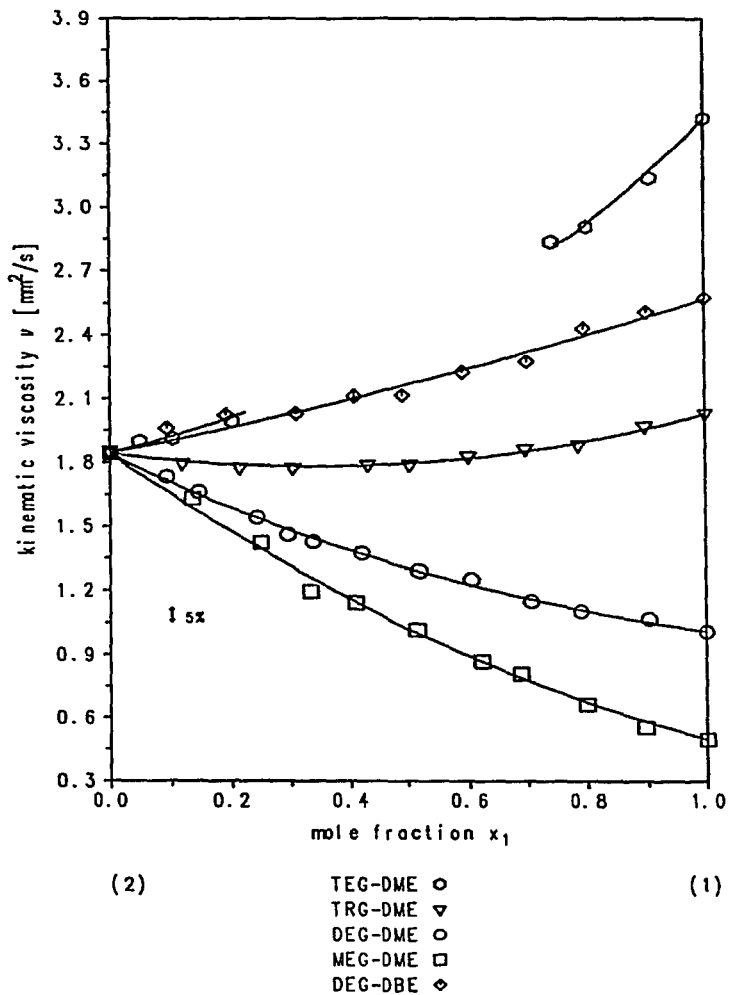


Figura 1.8. Viscosidad cinemática de los sistemas G1, G2, G3 y G4 + nC_{12} en función de la fracción mol de la glima a 25 °C (Burgdorf et al 1999).

Estos sistemas los estudió Boyle en el siglo XVII, Newton en el siglo XVIII, en el siglo XIX Marangoni y Plateau y en el siglo XX muchos más (Kitchener, 1964). A pesar de que existe un gran número de estudios sobre este tipo de sistemas coloidales, aún existen muchas interrogantes sobre su formación, estabilidad, comportamiento, propiedades, etc. (Schram, 1994; Prud'homme, 1996).

Una clasificación muy común (Kitchener, 1964), con base en sus tiempos de vida, las divide en:

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

La morfología que presentan las burbujas de las espumas permite identificarlas. En general, las burbujas de una espuma persistente son poliédricas porque sus lamelas están adelgazadas y las uniones de éstas (conocidas como bordes de Plateau) contienen poca disolución. (figura 1.9).



Figura 1.9. Espuma poliédrica de petróleo crudo (Garrett, 1993).

En contraste, las espumas transitorias consisten principalmente de burbujas esféricas que se aproximan unas con otras, sin perder su forma esférica (figura 1.10).

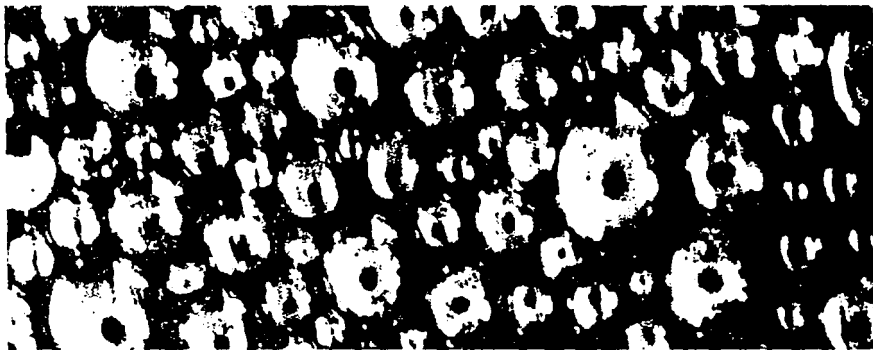


Figura 1.10. Espuma esférica de petróleo crudo (Garrett, 1993).

Cabe señalar que en una columna de espuma de gran tamaño se encuentran ambos tipos de estructuras. Por gravedad, el líquido tiende a descender provocando que las burbujas superiores se sequen y formen estructuras polédricas; las burbujas inferiores tienden a ser esféricas.

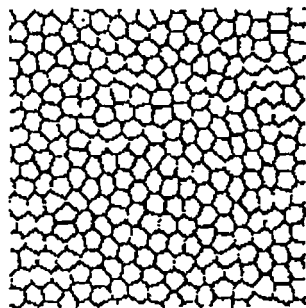
Los métodos más comunes de preparar espumas son: i) Dispersar un gas dentro de un líquido por un tubo de diámetro muy reducido o vía un objeto poroso, ii) agitar o golpear el líquido en presencia de aire y iii) sobresaturar el líquido con un gas para luego dejar a éste nuclear, etc (Weaire, 1999). De estos métodos los preferidos son los de dispersión a un bajo flujo por que generan cavidades homogéneas.(Figura 1.11)

1.3.1 ESPUMA TRANSITORIA

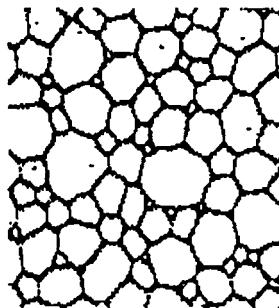
Para caracterizar a una espuma transitoria se requiere conocer (Wilson, 1996):

- a) Su estructura, p. ej. su distribución de tamaños de las burbujas.
- b) Su espumabilidad o habilidad generadora de espuma, que asocia el volumen del líquido al ser espumado con el volumen final de espuma.
- c) Su estabilidad o facilidad para permanecer sin colapsarse, es decir, su tiempo de vida, etc.

- d) Sus propiedades reológicas, como su elasticidad, esfuerzo de corte etc.



Gas dispersado



Gas dispersado (flujo turbulento)

Figura 1.11 Estructura obtenida de espuma según su preparación (Weaire, 1999).

Una espuma transitoria 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 entre los que se encuentran: i) El tiempo de vida de burbujas sencillas, ii) el tiempo de colapso de la espuma luego de formarla por agitación, iii) la relación entre la altura de la espuma y el flujo de aire inyectado, iv) 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 volumen 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).

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 un flujo volumétrico pequeño F de gas inyectado a la solución. Sugirió como símbolo de este cociente el símbolo Σ (de $\Sigma\alpha\pi\omega\nu\sigma\varsigma$ = espuma en griego, Bikerman, 1938).

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

Este parámetro indica el tiempo promedio de residencia de una burbuja dentro de la espuma antes de 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 Σ se ha utilizado en la literatura como medida de la espumabilidad 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).

Existen también métodos estáticos para determinar la espumabilidad de una espuma transitoria como por ejemplo: vía fotografías, sensores tipo fibras ópticas, mediciones de la presión sobre la espuma formada, por reflexión-transmisión de la luz, etc. (Ross, 1996).

Una espuma tiende a contraerse en virtud de su tensión superficial y una baja tensión podría esperarse que estuviera acompañada de una buena calidad de formación de espuma, sin embargo, éste no es el único requisito. Una viscosidad interfacial alta promueve la estabilidad de la espuma, ya que disminuye la velocidad de drenado, adelgazamiento, unión y deformación de la burbuja. En las películas gruesas la ruptura tarda más tiempo en llegar, pero si se eleva la viscosidad, el retardo y la estabilidad serán mayores (Garrett, 1993).

En las disoluciones acuosas los anfífilos se adsorben preferentemente en la superficie (figura 1.12a), pero en el caso de mezclas no polares de anfífilos, éstos no necesariamente se adsorben preferentemente en la interfase disolución-aire porque, en general, la tensión superficial del disolvente es menor que la del anfífilo. Por lo tanto, no modifican radicalmente su elasticidad,

viscosidad o estructura superficial (figura 1.12b) y, por ello, otros factores deben afectar en la estabilidad, como por ejemplo, su cercanía a la separación de fases (Ross, 1987).

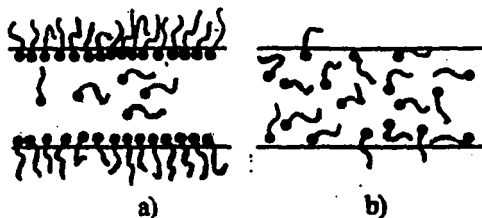


Figura 1.12 Esquema de la estructura superficial de anfifilos en disoluciones acuosas y no polares (Pugh, 1996)

Existen muchos resultados publicados sobre el índice de la espuma transitoria en disoluciones de anfifilos acuosos y no acuosos (Bikerman, 1973), pero los primeros estudios sistemáticos del efecto de la cercanía de la separación de fases en la espumabilidad en espumas transitorias de sistemas no acuosos se realizaron hasta mediados de los 70's (Ross, 1975, 1976 & la revisión de 1987). A los sistemas binarios 2,6-dimetilheptan-4-ol + etilenglicol, acetato de metilo + etilenglicol y salicilato de etilo + dietilenglicol (Ross, 1976), que presentan una TCSS, se les determinó su índice de espuma a diferentes temperaturas y composiciones y con ellos se calcularon los contornos isafroicos (curvas donde Σ es constante, de $\alpha\pi\eta\rho\sigma$ = espuma en griego). Del análisis de estos resultados se concluyó que el máximo en índice de espuma de la espuma transitoria se alcanza a la temperatura y composición del punto crítico y que, para la zona homogénea, a temperaturas alejadas de la TCSS, Σ se incrementa notablemente en la cercanía de la separación de fases (figura 1.13).

Otro estudio similar en sistemas binarios no acuosos intento correlacionar la conducta de σ en todo el intervalo de composición con el índice de espuma transitoria Σ para diversas mezclas de anfifilos C_mE_n + alcano (Trejo, 1997). Primero se obtuvieron, a grandes rasgos, los diagramas de fases para los sistemas $C2E2$, $C4E2$ y $C4E3$ + $nC16$. Entonces se midió σ y Σ en la región homogénea para los sistemas $C4E2$ + $nC16$ (figura 1.14) y $C4E3$ + $nC16$. En ambos sistemas se obtuvieron disminuciones importantes de σ al añadir el alcano al anfifilo (de mayor σ) y aumentos respectivos de Σ en función de la composición hasta alcanzar el limite de solubilidad ($C4E3$) o un máximo en su valor ($C4E2$, figura 1.14).

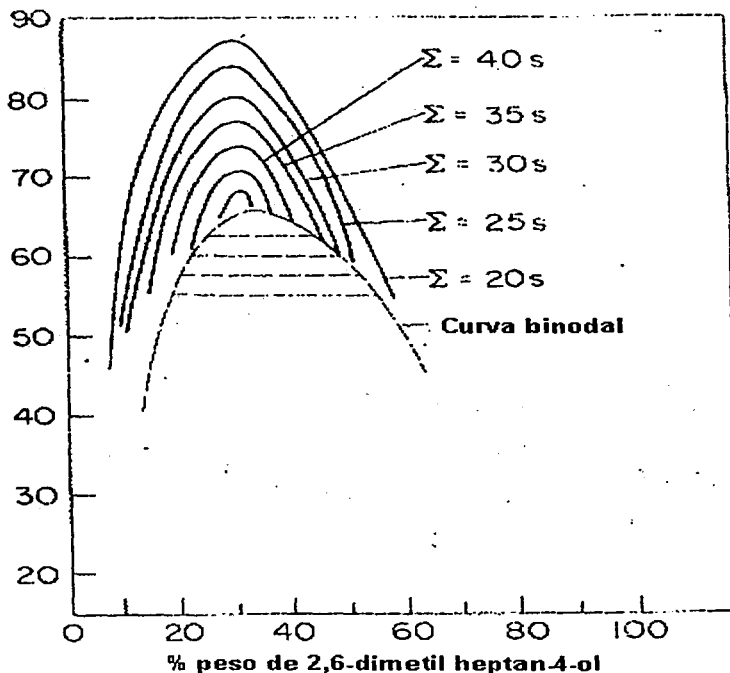


Figura 1.13 Diagrama de fase temperatura vs % peso y curvas isafoiricas vs. % peso del sistema 2,6-dimetil heptan-4-ol + etilenglicol en la región homogénea (Ross, 1976).

El sistema C4E2 + nC16 presenta un equilibrio sólido-líquido alrededor de los 17 °C y su conducta de σ en función de la composición exhibe desviaciones negativas a la conducta ideal entre 20 a 40 °C, incluyendo una inflexión horizontal alrededor de la composición equimolar en 20 °C. La disminución máxima de σ que se obtiene es de 2.7 mN/m pero la espuma transitoria que forma es de gran estabilidad con un máximo de $\Sigma = 26$ segundos en $X_1 \approx 0.6$ a 20 °C y que disminuye en magnitud al aumentar la temperatura (figura 1.23). En el caso del sistema C4E3 + nC16 se presenta una mayor caída de la σ de C4E3 al añadir nC16 hasta el límite de solubilidad ($\Delta\sigma = 5.5$ mN/m) y una Σ que aumenta respectivamente hasta alcanzar 24 segundos a 20 °C, también en el límite de solubilidad.

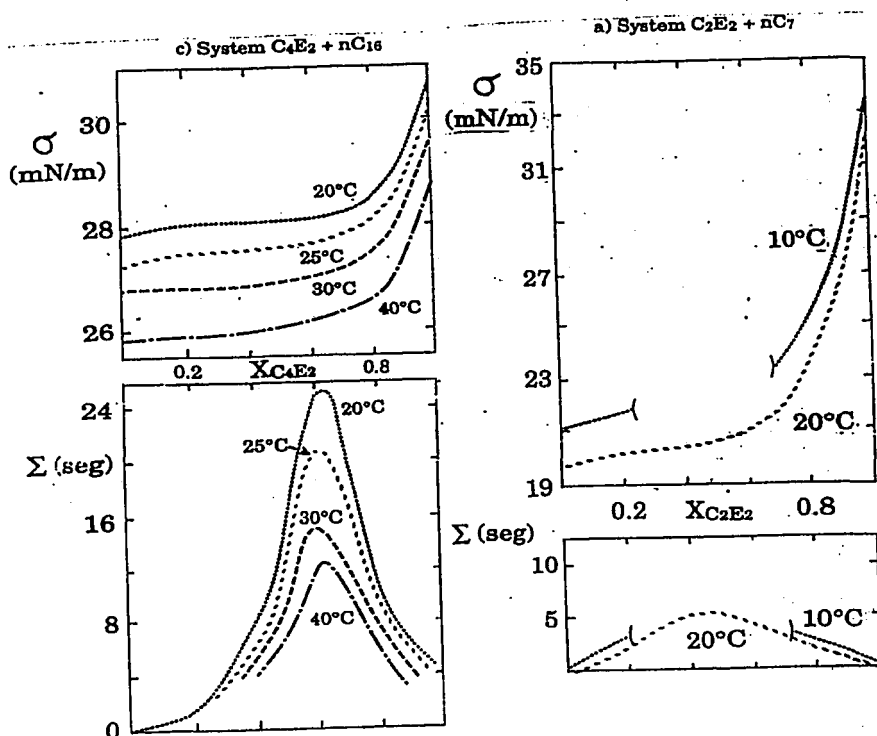


Figura 1.14 Resultados experimentales de σ y Σ vs. Fracción mol del anfífilo para los sistemas C₄E₂ + nC₁₆ y C₂E₂ + nC₇ entre 20°C y 40°C

La figura 1.14 contiene también los resultados de σ y Σ del sistema C₂E₂ + nC₇ a 10°C (solubilidad parcial) y 20°C (solubilidad total). La conducta de σ indica una gran adsorción del alcano (de menor σ) y una gran $\Delta\sigma \approx 13.0$ mN/m aunque la espuma tiene una estabilidad menor a la de los sistemas anteriores. En conclusión de este estudio parcial: parece ser que la estabilidad de la espuma transitoria en sistemas no acuosos se favorece por un gradiente importante de tensión superficial pero, sobre todo, de la cercanía a la separación de fases.

Por último, es conveniente considerar que la velocidad de deterioro de una espuma transitoria depende de la Interacción de los fenómenos físicos: i) Drenaje, ii) coalescencia y iii) desproporción (Wilson, 1996).

El drenaje involucra el ascenso de burbujas a través de la masa espumosa a la par que la disolución líquida de las lamelas dreña bajo la influencia de la gravedad, es decir, el drenado es la separación del líquido del cuerpo de la espuma. La velocidad de drenado depende de la viscosidad de la fase formada y de la presencia de otra fase secundaria dispersa.

La coalescencia implica el adelgazamiento y la ulterior ruptura de la lamela seguida por un reordenamiento para formar una burbuja de mayor tamaño. Este fenómeno ocurre luego de un drenado prolongado.

La desproporción es la pérdida de gas dentro de las burbujas debido a su difusión, desde una burbuja pequeña (alta presión interna) hacia una burbuja mayor (de presión interna baja). Como todas las espumas tienen una distribución de tamaños, éste fenómeno ocurre siempre. Este factor depende de la velocidad de difusión del gas en la lamela, del grosor de la lamela y del grosor de los bordes de Plateau.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se hace una breve descripción de las principales propiedades de los compuestos a estudiar. Además, se establecen los criterios que se usaron para la selección de los sistemas y se explica como realizar los cálculos para determinar la estabilidad de la espuma transitoria.

2.1 OBJETIVOS

- Obtener la conducta de la espuma transitoria formada por los sistemas glicina + alcano a 25°C.
- Verificar la relación que existe entre la conducta de la tensión superficial y el máximo de la estabilidad de la espuma transitoria.
- Confirmar el efecto de la cercanía del sistema a su TCSS con el máximo en la estabilidad de espuma transitoria.
- Analizar el efecto de la ramificación en el alcano en la estabilidad de la espuma transitoria.

2.2 INTERROGANTES

1. ¿La estabilidad de la espuma transitoria presenta un máximo en función de la composición para estos sistemas?
2. ¿El máximo ocurrirá en la misma composición en donde la caída de tensión superficial también es máxima?

3. ¿La magnitud del máximo en la estabilidad de la espuma transitoria depende proporcionalmente de la cercanía de la mezcla a su temperatura crítica de solubilidad superior?
4. ¿Qué le sucederá al máximo de la estabilidad de la espuma transitoria cuando el alcano se ramifica?

2.3 NOMENCLATURA

La nomenclatura que se utilizará de aquí en adelante es la siguiente:

Glimas

G₂ : Diglima o éter dimetilico del dietilenglicol o 2,5,8-trioxanonano

G₃ : Triglima o éter dimetilico del trietilenglicol o 2,5,8,11-tetraoxadodecano

G₄ : Tetraglima o éter dimetilico del tetraetilenglicol o 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano

Alcanos

nC₆ : n-Hexano

nC₁₀ : n-Decano

nC₁₅ : n-Pentadecano

nC₁₆ : n-Hexadecano

rC₁₆ : 2,2,4,4,6,8,8-heptametilonano

rC₃₀ : Escualano o 2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano

2.4 SELECCIÓN DE SISTEMAS

En este trabajo se estudiarán a los sistemas binarios de glimas con alcanos, observando qué sucede si se mezclan los primeros con alcanos lineales o ramificados.

La primera parte de este trabajo consiste en seleccionar los sistemas con los que se va a trabajar.

Para seleccionar los sistemas se obtuvieron los datos de solubilidad, TCSS y tensión superficial (Cervantes, 1995) de todas las mezclas posibles de glima + alcano. Aquellos sistemas que presentaban 2 fases a temperatura ambiente fueron eliminados. Posteriormente, para cumplir con el segundo objetivo planteado en este estudio se calculó la diferencia de tensión superficial de los compuestos puros en todas las mezclas que quedaban, seleccionándose algunas mezclas con una diferencia de tensión superficial pequeña, otras con diferencia intermedia y unas mas con diferencia alta. Finalmente, para cumplir con el tercer objetivo de este estudio, se buscaron por un lado mezclas que estuvieran cerca de su TCSS y otras que estuvieran alejadas, para establecer como afecta esta propiedad.

La siguiente tabla (tabla 2.1) muestra las propiedades de solubilidad y diferencia de tensión superficial para todas las mezclas posibles de los alcanos seleccionados con las glimas G2, G3 y G4, resaltando los sistemas que fueron seleccionados:

Tabla 2.1 TCSS (en °C) y $\Delta\sigma$ (en *mN/m*) de mezclas binarias glima + alcano.

	nC_6	nC_{10}	NC_{15}	nC_{16}	rC_{16}	rC_{30}
G2	$\Delta\sigma = 11.74$	$\Delta\sigma = 6.31$	$\Delta\sigma = 3.07$	$\Delta\sigma = 2.67$	$\Delta\sigma = 3.9$	23.83 °C $\Delta\sigma = 1.99$
G3	$\Delta\sigma = 13.82$	$\Delta\sigma = 8.39$	20.8 °C $\Delta\sigma = 5.15$	25.45 °C $\Delta\sigma = 4.75$	13.82 °C $\Delta\sigma = 5.98$	59.57 °C $\Delta\sigma = 4.07$
G4	$\Delta\sigma = 15.76$	18.75 $\Delta\sigma = 10.33$	2 fases $\Delta\sigma = 7.09$	51.25 °C $\Delta\sigma = 6.69$	2 fases $\Delta\sigma = 7.92$	78.74 $\Delta\sigma = 6.01$

2.5 REACTIVOS

Las sustancias que se emplearon fueron glimas, alcanos lineales y ramificados. Algunas *propiedades físicas* importantes se mencionan a continuación.

1. n-Hexano (n_{C_6}): $CH_3(CH_2)_4CH_3$
Marca Aldrich, pureza de 99(+) % reportada en el frasco, líquido incoloro con peso molecular de 86.18 g/gmol, punto de ebullición: 69°C, punto de fusión: -95°C, índice de refracción η^{20} : 1.3750, densidad: 0.65504 g/mL (a 25°C). Es un líquido inflamable y debe evitarse el contacto y la inhalación debido a que existe riesgo de malestar neurológico.
2. n-Decano ($n_{C_{10}}$): $CH_3(CH_2)_8CH_3$
Marca Aldrich, pureza de 99(+) % reportada en el frasco, líquido incoloro con peso molecular de 142.285 g/gmol, punto de ebullición: 174°C, punto de fusión: -30°C, índice de refracción η^{20} : 1.4110, densidad: 0.72625 g/mL (a 25°C). Es un líquido inflamable, irritante y que se absorbe en la piel rápidamente.
3. n-Pentadecano ($n_{C_{15}}$): $CH_3(CH_2)_{13}CH_3$
Marca Aldrich, pureza de 99(+) % reportada en el frasco, líquido incoloro con peso molecular de 212.42 g/gmol, punto de ebullición: 270°C, punto de fusión: 9.9°C, índice de refracción η^{20} : 1.4317, densidad: 0.76358 g/mL (a 25°C).
4. n-Hexadecano ($n_{C_{16}}$): $CH_3(CH_2)_{14}CH_3$
Marca Aldrich, pureza de 99(+) % reportada en el frasco, líquido incoloro de peso molecular 226.45 g/gmol, punto de ebullición: 287°C, punto de fusión: 18°C, índice de refracción η^{20} : 1.4340, densidad: 0.76993 g/mL (a 25°C). Es higroscópico y muy irritante, y se debe almacenar y manejar en un ambiente de nitrógeno.
5. 2,2,4,4,6,6,8,8-heptametilnonano ($r_{C_{16}}$): $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$
Marca Aldrich, pureza de 98 % reportada en el frasco, líquido incoloro de peso molecular 226.45 g/gmol, punto de ebullición: 240°C, índice de refracción η^{20} : 1.4391, densidad: 0.793 g/mL (a 25°C).
6. Escualano ($r_{C_{30}}$): $[(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)-(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2CH_2]_2$
Marca Aldrich, pureza de 98 % reportada en el frasco, líquido incoloro de peso molecular 422.83 g/gmol, punto de ebullición: 176°C/0.05 mm, punto de fusión: -38°C, índice de refracción η^{20} : 1.4510, densidad: 0.80600 g/mL (a 25°C). Líquido irritante.

7. éter dimetílico del dietilenglicol (G₂): CH₃O(CH₂CH₂O)₂CH₃
Marca Aldrich, pureza de 99 % reportada en el frasco, líquido incoloro de peso molecular 134.18 g/gmol, punto de ebullición: 162°C, punto de fusión: -64°C, índice de refracción η^{20} : 1.4170, densidad: 0.93967 g/mL (a 25°C). Líquido combustible muy peligroso que puede causar daño al nonato, así como al aparato reproductor masculino y femenino. Es perjudicial si se inhala, se tiene contacto con la piel o se ingiere.
8. éter dimetílico del trietilenglicol (G₃): CH₃O(CH₂CH₂O)₃CH₃
Marca Aldrich, pureza de 99 % reportada en el frasco, líquido incoloro de peso molecular 178.23 g/gmol, punto de ebullición: 216°C, punto de fusión: -45°C, índice de refracción η^{20} : 1.4230, densidad: 0.98000 g/mL (a 25°C). Se debe evitar el contacto y la inhalación pues presenta riesgo para el aparato reproductivo masculino y femenino. Se debe almacenar bajo un ambiente de nitrógeno.
9. éter dimetílico del tetraetilenglicol (G₄): CH₃O(CH₂CH₂O)₄CH₃
Marca Aldrich, pureza de 99 % reportada en el frasco, líquido incoloro de peso molecular 222.282 g/gmol, punto de ebullición: 275-276°C, punto de fusión: -30°C, índice de refracción η^{20} : 1.4330, densidad: 1.00660 g/mL (a 25°C).

2.6 PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

Los experimentos realizados se llevaron a cabo comenzando por un volumen fijo de agua (aproximadamente de 10 mL) el cual fue previamente introducido en una jeringa milimétrica de vidrio Hamilton con capacidad de 0.5mL y pesado en una balanza analítica Mettler modelo AE240 (incertidumbre $\delta m \pm 0.0001$ g) la masa (m_2) se obtuvo por diferencia de pesos entre la jeringa con solvente y la jeringa vacía.

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

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

Posteriormente se calculó la masa de soluto (anfifilo) a agregar para obtener una fracción mol cercana a la composición donde se presenta el mayor cambio de tensión superficial estática en función de la composición.

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

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

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

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

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

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

El siguiente paso fue el cálculo de la incertidumbre relativa $\delta X_1/X_1$ de la fracción mol preparada con el procedimiento de propagación de incertidumbres (Taylor, 1982) utilizando para

ello, las masas tanto del soluto (m_1) como del solvente (m_2), sus respectivas incertidumbres (∂m_1 y ∂m_2) y las masas moleculares (M_1 y M_2), las incertidumbres de estas ($\partial M_1 = \partial M_2 = 0.001$ g/mol, (I.U.P.A.C, 1994) de acuerdo con la expresión:

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

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

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

2.7 DETERMINACIÓN DE LAS CURVAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL VS. COMPOSICIÓN A TEMPERATURA CONSTANTE

La curva de tensión superficial se determinó con el método de presión máxima de burbuja en función de la composición (preparada por pesada) y temperatura (controlada adecuadamente por medio de un baño termostático Haake K20 FISIONS de precisión $\pm 0.1^\circ\text{C}$ y medida con termómetros calibrados).

Para medir las tensiones superficiales se utilizó el tensiómetro comercial SensaDyne 6000, diseñado en 1983 por la Chem-Dyne Research Corp., Milwaukee, WI, U.S.A., que posee un intervalo de medición de 5 a 100 mN/m y precisión $\delta\sigma \approx 0.1\text{mN/m}$ entre 0 y 100 °C.

Se emplearon dos tubos capilares de 2 (r1) y 0.25 mm (r2) de radio en su punta, sumergidos a la misma profundidad. El flujo de nitrógeno empleado para formar las burbujas fue ≈ 1 burbuja / segundo para el tubo de menor diámetro y un poco menor para el otro (Figura 2.1).



Figura 2.1 Formación de burbujas en el método de presión máxima de burbuja

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

$$P_i^{\max} = \frac{2\sigma}{r_i} + \Delta\rho g h_i$$

en la que $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre el gas y el líquido y h es la profundidad de inmersión en el ápice de la burbuja.

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

$$\Delta P_{2,1}^{\max} = 2\sigma \left[\left(\frac{1}{r_2} + \Delta\rho_2 g z_2 \right) - \left(\frac{1}{r_1} + \Delta\rho_1 g z_1 \right) \right]$$

donde el término $(\Delta\rho_1 g z_1)$ se cancela (dado que $z_1=z_2$) y $\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$. Entonces, la ecuación anterior se simplifica como una ecuación lineal:

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

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

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

Para la determinación de la tensión superficial, se procede a vaciar aproximadamente 20 mL del soluto en la celda termostatazada y se espera hasta que la temperatura se estabilice. Una vez que la temperatura es constante, se sumergen los capilares en la solución y se determina la tensión superficial en dinas/cm. A continuación, se agrega una pequeña cantidad del disolvente en la celda, se agita por medio de un agitador magnético y se vuelve a esperar a que la temperatura se estabilice. El peso del disolvente agregado se determina por diferencia de pesos con ayuda de una balanza analítica METTLER AE240 en el intervalo de precisión ± 0.0001 g. Este procedimiento se realiza varias veces hasta que se obtiene una curva de la tensión superficial en función de la composición. Cabe señalar que en el caso de mezclas parcialmente miscibles no se puede determinar la tensión superficial en la zona de dos fases, por lo que, cuando se presente el caso, se observará en la gráfica respectiva un hueco que corresponde a la zona de dos fases.

2.8 DETERMINACIÓN DE LA ESPUMABILIDAD DE LA ESPUMA TRANSITORIA

La espumabilidad de las espumas transitorias de los sistemas de interés se determinó con el método de Bikerman (Bikerman, 1973), el cual recomienda usar al parámetro Σ como una medida del índice de espumabilidad de espumas transitorias producidas con un método dinámico:

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

en la que V es el volumen de la espuma (cm^3) y F es el flujo volumétrico (cm^3/s).

En este método, se burbujea un gas inerte a través de la disolución a estudiar por medio de un vidrio poroso (ver figura 2.2) y se determina la relación entre el volumen de espuma producido en función del flujo volumétrico de gas. De esta manera el parámetro Σ tiene unidades de tiempo (segundos) y su significado es el tiempo de vida que tiene una burbuja durante el intervalo que atraviesa la espuma formada. Mientras mayor es Σ mayor es la estabilidad de la espuma en segundos (Bikerman, 1973).

Aunque existen diferentes modos de formar espuma en una disolución (los equipos en donde ella se produce se llaman espumómetros), generalmente se recomienda emplear celdas cilíndricas en cuyo interior se ubica un disco de vidrio poroso por donde pasa el gas y se dispersa. Este es el equipo que se utilizó en este trabajo (figura 2.3).

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



Figura 2.2 Espuma transitoria típica formada en la celda cilíndrica de trabajo.

El gas empleado en este estudio fue nitrógeno (Infra de alta pureza) proveniente de un cilindro. Para garantizar el control y medición precisos del flujo durante las mediciones a la salida del tanque se conectó en la entrada a la celda cilíndrica un control digital másico de flujo (Cole-Parmer modelo 33115-41) A la salida de la celda volumétrica, en su parte superior, se ubicó un medidor de flujo digital volumétrico (Cole-Parmer, modelo 32915-10), de precisión $V = 1 \text{ cm}^3/\text{min}$ que registra el flujo en unidades de cm^3/min , el cual se transforma a unidades de cm^3/seg .

Antes de cada determinación, se lava muy bien la celda interna del espumómetro con acetona y etanol, 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 con la presencia de cualquiera de los componentes puros dentro de la celda.

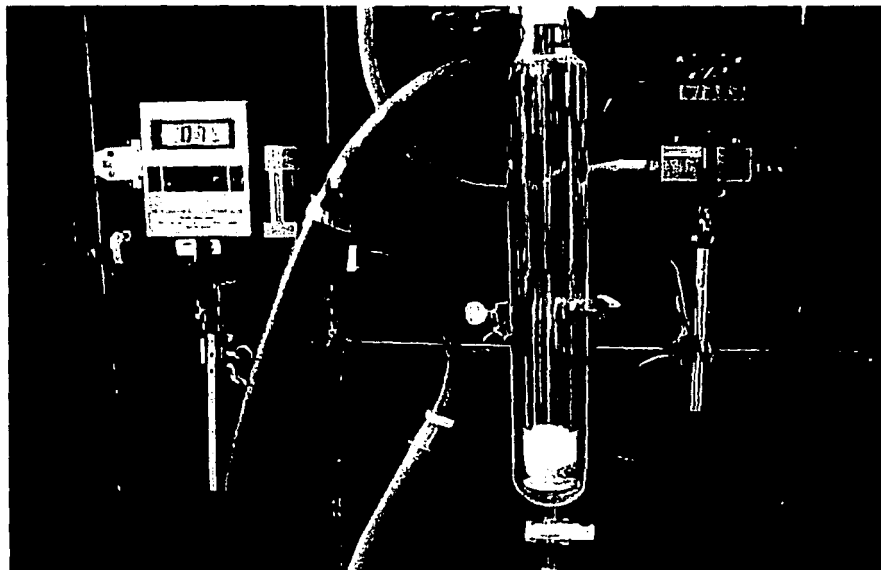


Figura 2.3 Esquema del espumómetro utilizado para la determinación de estabilidad de espumas transitorias

Para la determinación de la estabilidad de la espuma transitoria de las mezclas en estudio se siguió el siguiente procedimiento:

Primero se esperó que el espumómetro alcanzara el equilibrio térmico a la temperatura seleccionada para cada sistema. Después se prepararon una por una las disoluciones de composición deseada en fracción mol por diferencia de pesos. Se agregaron las cantidades adecuadas de cada componente líquido a la columna por medio de jeringas milimétricas y la disolución se agitó muy bien antes de burbujear nitrógeno a diferentes flujos volumétricos, lo que además garantiza la humectación de las paredes internas de la celda y evita que la espuma se colapse antes de alcanzar el equilibrio.

En cada flujo se debe esperar que el sistema alcance un régimen estacionario (que se alcanza generalmente en los primeros diez minutos) y entonces se realizan varias lecturas de la altura de la espuma hasta obtener valores reproducibles. Entonces se cambia el flujo y se mide la altura. Este procedimiento se repite hasta que se alcanza un flujo de aproximadamente 200 cm³/min. Para cada sistema se obtienen pares de datos (flujo volumétrico en cm³/min, altura en cm) en cada composición y temperatura seleccionada.

La altura h en centímetros de las espumas transitorias se obtiene midiendo con una regla común de precisión ± 0.05 mm desde la interfase líquido-gas hasta donde empieza a colapsarse la espuma. Los datos de altura (h en cm) se transforman en valores de volumen V al multiplicar el área de la circunferencia de la celda por la altura de la espuma:

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

Una vez que ya se tiene una colección de datos de alturas y flujos volumétricos para cada composición, se realiza la determinación de la estabilidad Σ en segundos en forma gráfica: se traza la curva del volumen de espuma en cm³ en función del flujo volumétrico en cm³/s (figura 2.4) en el intervalo donde se sigue un comportamiento lineal (que generalmente se logra al trabajar a un flujo menor a 100 cm³/min. o 1.7 cm³/s). La estabilidad de espuma transitoria Σ en segundos y su incertidumbre se obtienen de la pendiente de la regresión lineal de los datos.

Al terminar de obtener los pares de datos (flujo volumétrico, altura) para la primera composición de un sistema a una temperatura fija, la concentración se modifica agregando cierta cantidad de uno de los componentes. Se calcula la nueva fracción mol y se realiza el mismo procedimiento anterior para obtener alturas de espuma en función del flujo de gas. Entonces, para esta nueva composición, se obtiene la estabilidad de la espuma transitoria expresada en segundos a partir del valor de la pendiente de la regresión lineal.

Este proceso se repite para todo el intervalo de composición del sistema en cuestión a la temperatura seleccionada. Con el conjunto de los valores de las composiciones preparadas, se traza la gráfica de la estabilidad de la espuma transitoria en segundos en función de la composición de soluto expresada en fracción mol.

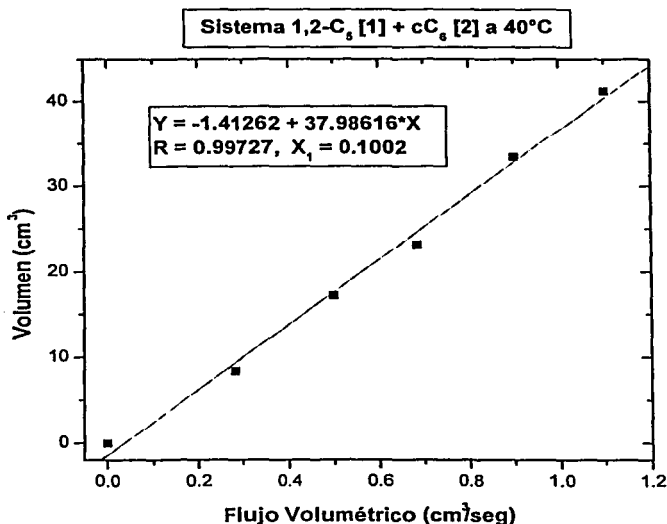


Figura 2.4 Curva típica del comportamiento lineal del volumen de la espuma transitoria en función del flujo volumétrico de gas.

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

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

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

2.9. TRATAMIENTO TERMODINÁMICO DE DATOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL.

Los sistemas acuosos y no polares con anfífilos presentan conductas diferentes de tensión superficial en función de la composición y su tratamiento ha sido diferente. Así, por tradición, a los sistemas binarios no acuosos se les ha calculado, principalmente la tensión superficial de exceso (Defay et al, 1966; Papaioannou et al, 1994) y en aquellas pocas ocasiones en que existen datos de sus coeficientes de actividad o su equilibrio líquido vapor se ha calculado su concentración superficial (ver figuras 1.15 y 1.16, McLure et al, 1982 & 1993; Papaioannou et al, 1994).

Recientemente (Piñeiro et al, 2001) se ha recomendado aplicar a estos sistemas el tratamiento de las isothermas de adsorción que normalmente ha sido otro procedimiento para ajustar los pares de datos (π , X) para obtener los parámetros de adsorción clásicos.

Las isothermas de adsorción son expresiones matemáticas que relacionan la concentración en el bulto de la solución "X" con su concentración superficial " Γ ", a una temperatura constante. Se han desarrollado diversos tipos de estas (Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich, etc) y una de las más utilizadas es la de Langmuir (Lavi et al, 2000).

La isoterma de Langmuir considera el proceso de adsorción como ideal donde la película adsorbida es una monocapa que no presenta interacciones moleculares laterales y la energía de adsorción no depende de la cobertura superficial (Adamson et al, 1997). Su expresión operativa es:

$$\Gamma = \Gamma_{sat} \frac{bX}{1 + bX}$$

donde X es la concentración de anfifilo en el bulto de la solución y b es una constante relacionada a la ΔG°_{ads} que recientemente se ha considerado como una medida de la "llofobicidad" del anfifilo, i. e. la tendencia de los componentes del sistema a ser adsorbidos por la superficie (Piñeiro et al., 2001). Sustituyendo Γ con la ecuación de adsorción de Gibbs :

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

y luego de integrar la expresión resultante se obtiene la ecuación integral de Langmuir-Gibbs :

$$\pi = \Gamma_{sat}.RT \ln(1 + bX)$$

Los resultados experimentales π vs X se ajustan a ésta ecuación a través de una regresión no lineal para obtener los valores de $\Gamma_{sat}.RT$ y b . El valor de ΔG°_{ads} se obtiene de:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(\Gamma_{sat}.RTb)$$

Desafortunadamente la isoterma de Langmuir sólo reproduce los valores reales a concentraciones muy bajas del soluto y presenta desviaciones importantes alrededor de la saturación (Lavi et al, 2000; Piñeiro et al, 2001).

Para ampliar el intervalo de aplicación de esta isoterma (en sistemas acuosos), el tipo de sistemas donde se emplea (e incluir sistemas no acuosos como las de alcohol-alcanos en todo el intervalo de composición) y además incluir algún parámetro relacionado directamente con las interacciones moleculares se propuso recientemente la Isoterma de Langmuir Extendida ILE (Piñeiro et al, 2001). Esta modificación considera una solución binaria de dos componentes, A (solvente, el componente con la mayor tensión superficial) y B (soluto, el componente de menor tensión superficial), y parte de la famosa expresión de Langmuir:

$$\theta = \frac{\beta X_B}{1 + \beta X_B}$$

donde θ , es la cobertura superficial y $\beta = k_{ads}/k_{des}$, es la relación entre las constantes de adsorción y desorción por lo que es interpretada como un parámetro que relaciona las composiciones superficial y de bulto y mide la tendencia del soluto a ser adsorbido por la superficie. La ecuación 2.14 se puede describir utilizando fracciones volumétricas ϕ_i como :

$$\phi_B^S = \frac{\beta \left(\frac{\phi_B}{\phi_A} \right)}{1 + \beta \left(\frac{\phi_B}{\phi_A} \right)}$$

donde ϕ_i es la fracción volumétrica del componente i en el bulto y ϕ_i^S es la fracción volumétrica en la superficie. Si $\beta = 1$ entonces $\phi_B = \phi_B^S$ y $\phi_A = \phi_A^S$ y esto implica que la composición en el bulto es la misma que en la superficie. Si $\beta < 1$, entonces $\phi_B > \phi_B^S$ y entonces el componente de mayor tensión superficial A prefiere irse a la superficie y adsorberse. Finalmente, si $\beta > 1$ entonces $\phi_B < \phi_B^S$ esto indica que el componente de menor tensión superficial B se adsorbe más y así su composición en la superficie es mucho mayor a su composición en el bulto.

La tensión superficial de la solución binaria σ se considera proporcional a las tensiones superficiales de los componentes puros (σ_A y σ_B) y a su diferencia ($\pi^0 = \sigma_A - \sigma_B$).

$$\sigma = \phi_A^S \sigma_A + \phi_B^S \sigma_B - \lambda \phi_A^S \phi_B^S \pi^0$$

donde λ es un parámetro de interacción tipo Margules.

La presión superficial $\pi = \sigma_A - \sigma$ se utiliza para calcular una presión superficial "reducida", $\pi^* = \pi/\pi^0$) con la que se obtiene la siguiente isoterma:

$$\pi^* = \frac{\beta \left[\beta + \alpha \left(\frac{\phi_A}{\phi_B} \right) \right]}{\left[\beta + \left(\frac{\phi_A}{\phi_B} \right) \right]^2} = \phi_B^S (\alpha \phi_A^S + \phi_B^S)$$

donde $\alpha = \lambda + 1$, y representa los efectos de Interacción relacionados a cambios estructurales. Cuando la interacción entre A y B provoca cambios insignificantes en la estructura y en las fuerzas de cohesión durante el mezclado $\alpha = 1$, entonces $\pi^* = \phi_B^S$ y β explica todas las desviaciones a la idealidad vía la diferencia entre las afinidades de A y B por la superficie.

Para obtener los parámetros de ajuste α y β de los resultados experimentales (π , X) primero se calculan los pares (π^* , ϕ_B), luego se traza la grafica π^* vs. ϕ y en esta se ajusta la ultima ecuación presentada a través de una regresión no lineal.

Este modelo se ha aplicado con éxito a los resultados publicados de sistemas binarios tan diversos como alcoholes en agua, alcoholes mas alcanos, éteres mas alcanos, mezclas de alcanos, alcanos mas aromáticos, etc. (Piñeiro et al, 2001).

Para el cálculo de estos parámetros a partir de los datos experimentales presentados en ésta tesis se han utilizado como auxiliar un programa de computadora (Origin 5.0) que permite la obtención de valores confiables para los sistemas manejados.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y ANALISIS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales de la determinación del índice de espumabilidad de los sistemas glicina + alcano a 25 °C, empezando con una descripción de cómo se obtiene dicho índice, para posteriormente mostrar los resultados de los sistemas escogidos y finalmente se hace un análisis de la conducta de la tensión superficial de la mezcla en función de la fracción molar de uno de los componentes, usando la isoterma de Langmuir extendida.

3.1 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ESPUMABILIDAD

Como en todos los sistemas estudiados las glicinas eran las que presentaban la mayor tensión superficial, se optó por ir agregando el alcano a la glicina en todo el intervalo de composición con el fin de ver como afectaba el alcano, en su posición de reductor de tensión superficial de la mezcla, al índice de espumabilidad. Simultáneamente, se inyectaba un flujo de nitrógeno conocido, y se dejaba que el sistema se estabilizara, para posteriormente medir la altura promedio de la espuma.

El flujo se iba incrementando gradualmente, y se seguía midiendo la altura promedio de la espuma formada, teniendo cuidado de no incrementar demasiado el flujo, con el fin de asegurar que las cavidades generadas fueran homogéneas. En la práctica esto se podía corroborar pues cuando el flujo era demasiado alto, las burbujas se formaban y rompían de manera caótica y en cambio en flujos bajos, se mostraba un patrón consistente entre el número de burbujas formadas y colapsadas.

En todos los sistemas estudiados se observó que inicialmente la glicina no formaba espuma alguna (Figura 3.1). Sin embargo, desde la primera vez que se agregaba una cierta cantidad del alcano, se podía empezar a observar la formación de espuma transitoria que se iba incrementando conforme aumentaba la cantidad de alcano hasta que se llegaba a una altura en la que la espuma era máxima y luego de la cual, al ir introduciendo mas alcano al sistema, la altura de la espuma empezaba a decrecer hasta que llegaba a valores tan pequeños como con los que había iniciado cuando empezaba el experimento.



Figura 3.1 Flujo de gas a través de una glima pura

Para ejemplificar lo anterior, las figuras 3.2 y 3.3 muestran los resultados experimentales del volumen de la espuma transitoria formada para el sistema $G3 + nC_{15}$ en función del flujo de gas inyectado para composiciones en las que el volumen de espuma transitoria va aumentando (Figura 3.2), así como en las que va disminuyendo (Figura 3.3).

Del análisis de las gráficas se puede observar que al fijar la fracción mol del alcano, el comportamiento del volumen de la espuma transitoria formada para los diferentes flujos medidos de gas es lineal, lo cual valida el cálculo de la pendiente como una medida del índice de espumabilidad.

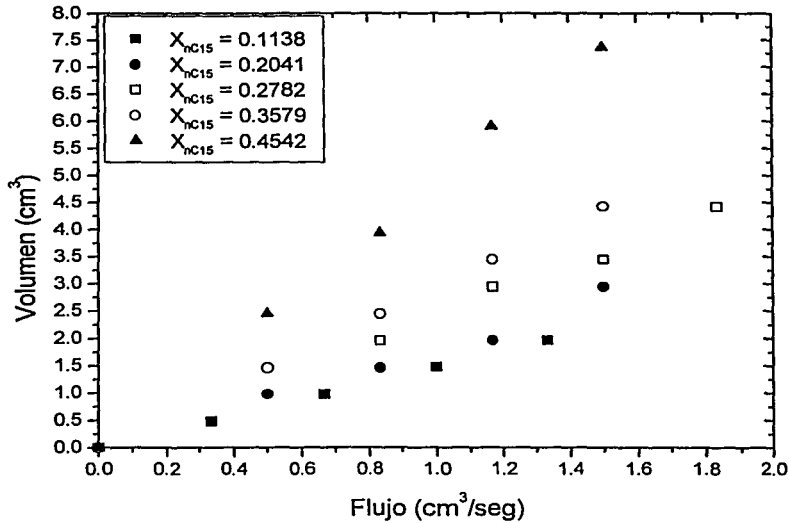


Figura 3.2 Volumen de espuma transitoria formada (en cm³) del sistema G3 + nC₁₅ en función del flujo de gas inyectado (en cm³/s) para fracciones mol del nC₁₅ desde X_{nC15}=0.1138, hasta X_{nC15}=0.4542

Por otra parte, se ve que para cada corrida en la que la fracción mol de alcano permanece constante, se presenta una pendiente característica (dV/dF) que se puede usar como una medida de la cantidad de espuma formada en cierta composición. Esta pendiente es la que se define como el índice de espumabilidad de espumas transitorias, y tiene unidades de segundo.

También se puede observar de estas dos gráficas que siempre que aumenta el flujo de gas, también lo hace el volumen de espuma transitoria formada. Esto se puede explicar debido a que mas burbujas de gas atraviesan la disolución enriqueciéndose de los componentes de la mezcla y depositándose posteriormente en su superficie incrementando así el volumen de la espuma.

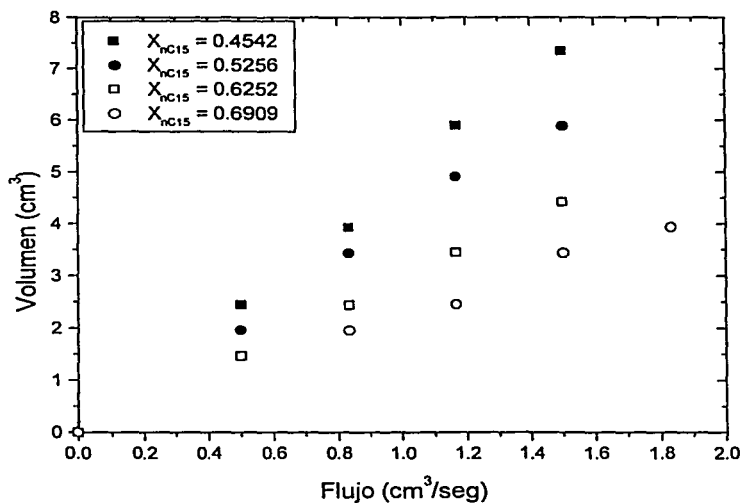


Figura 3.3 Volumen de espuma transitoria formada (en cm³) del sistema G3 + nC₁₅ en función del flujo de gas inyectado (en cm³/s) para fracciones mol del nC₁₅ desde $X_{nC_{15}}=0.4542$, hasta $X_{nC_{15}}=0.6909$

Posteriormente, ya que se tienen los resultados experimentales del volumen de espuma transitoria en función del flujo para cada composición, y sabiendo que dicho comportamiento es lineal, se procede a hacer una regresión para cada composición, con el fin de obtener la pendiente de la recta, y que representara el índice de espumabilidad para esa composición dada. La figura 3.4 muestra la regresión lineal que se aplicó a la curva del sistema G3 + nC₁₅ cerca de la composición equimolar ($X_{nC_{15}} = 0.4542$).

De la regresión se puede observar que el coeficiente de correlación, R, es muy cercano a uno, lo cual indica que el modelo se ajusta muy bien a los datos experimentales, además de que la desviación estándar, dB, es cercana a cero, lo cual indica que los datos no están muy dispersados.

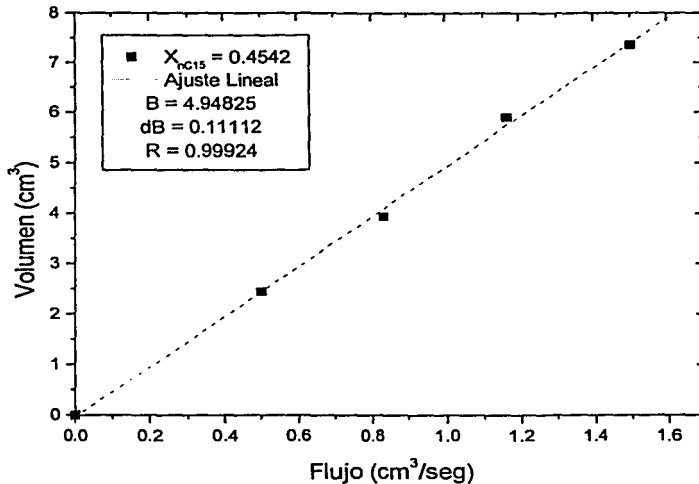


Figura 3.4 Ajuste lineal de los datos de volumen de la espuma transitoria formada (en cm^3) del sistema G3 + $n\text{C}_{15}$ en función del flujo de gas inyectado (en cm^3/s) para una composición de $X_{nC15}=0.4542$

Finalmente con el valor de la composición de la mezcla y la pendiente que se obtiene de la regresión lineal, se obtiene un punto que se traza dentro de una grafica de índice de espumabilidad, Σ , (pendiente del ajuste) en función de la composición de la mezcla binaria. La figura 3.5 muestra el resultado de colocar todos los puntos (X_{alcano} , Σ) para el sistema G3 + $n\text{C}_{15}$.

De la grafica se puede observar que el índice de espumabilidad para este sistema presenta un máximo que se encuentra aproximadamente en la composición $X_{nC15} = 0.45$ y que tiene un valor de aproximadamente 5 segundos.

En las siguientes secciones se tratara de justificar el por que de este comportamiento del índice de espumabilidad, así como de que variables depende su magnitud, y como se correlaciona esta con la conducta en la tensión superficial de la mezcla.

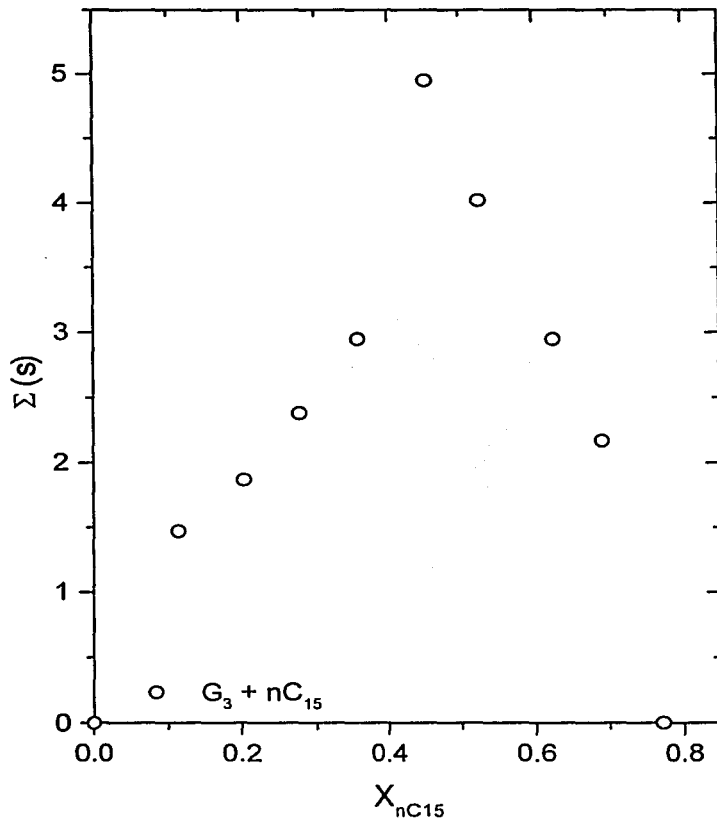


Figura 3.5 Índice de espumabilidad de la espuma transitoria formada por el sistema $G_3 + nC_{15}$ en función de la fracción mol del alcano.

3.2 SISTEMAS G4 + ALCANO

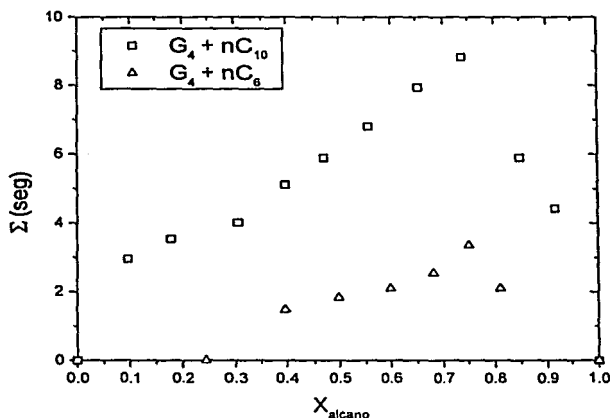


Figura 3.6 Índice de espumabilidad (segundos) en función de la fracción mol del alcano para los sistemas $G_4 + nC_6$ y $G_4 + nC_{10}$ a 25 °C.

En esta grafica (Figura 3.6) se observa que el valor máximo de índice de espumabilidad para el sistema $G_4 + nC_{10}$ esta aproximadamente a una fracción mol del alcano de 0.73, y un índice de espumabilidad de 9 segundos, siendo este el valor mas alto obtenido de los sistemas medidos. Por otra parte, para el sistema $G_4 + nC_6$ el máximo en el índice de espumabilidad es mucho menor, y se obtiene a una composición ligeramente mayor del alcano (aproximadamente de 0.75) pero con un valor mucho menor en el índice de espumabilidad (aproximadamente de 3 seg).

Es de notar que el sistema $G_4 + nC_6$ no presenta espuma hasta una composición superior a 0.25, y en general la espuma formada en este sistema siempre era mucho menos estable que la formada por el sistema $G_4 + nC_{10}$. También de la grafica es claro que al aumentar el tamaño del alcano, el índice de espumabilidad aumenta drásticamente.

3.3 SISTEMAS G3 + ALCANO

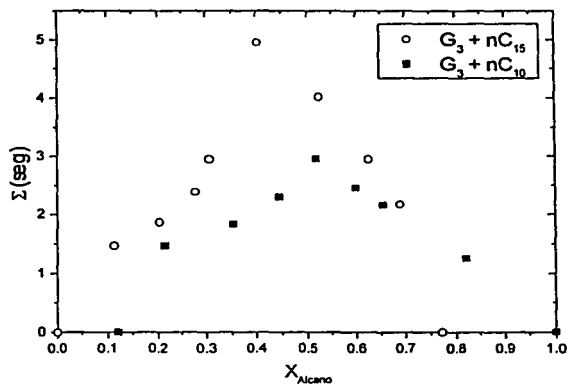


Figura 3.7 Índice de espumabilidad (segundos) en función de la fracción mol del alcano para los sistemas $G_3 + nC_{10}$ y $G_3 + nC_{15}$ a 25 °C.

En estos sistemas las diferencias en cuanto al índice de espumabilidad no son tan drásticas, sin embargo la composición a la que ocurre el máximo de dicho índice varía más con respecto del sistema anterior. Así de la gráfica se puede ver que la composición para la cual se obtiene el máximo en el sistema $G_3 + nC_{15}$ es de 0.4 (en fracción mol del alcano) y en cambio para el sistema $G_3 + nC_{10}$ este máximo se obtiene hasta una composición de 0.52 (en fracción mol del alcano). En cuanto al índice de espumabilidad, se vuelve a ver que conforme aumenta el tamaño del alcano este tiende a aumentar también, observándose que para el sistema $G_3 + nC_{15}$ el máximo en el índice de espumabilidad tiene un valor de casi 5 segundos, mientras que para el sistema $G_3 + nC_{10}$ el índice de espumabilidad tiene un valor de menos de 3 segundos.

Es de hacerse notar que así como en el sistema de $G_4 + nC_6$, en el sistema $G_3 + nC_{10}$ tampoco existe espuma para los primeros puntos de composición. Otro dato interesante es que para el sistema $G_3 + nC_{15}$ la espuma también se agota antes de que se termine de barrer todo el intervalo de composición.

3.4 SISTEMAS G2 + ALCANO

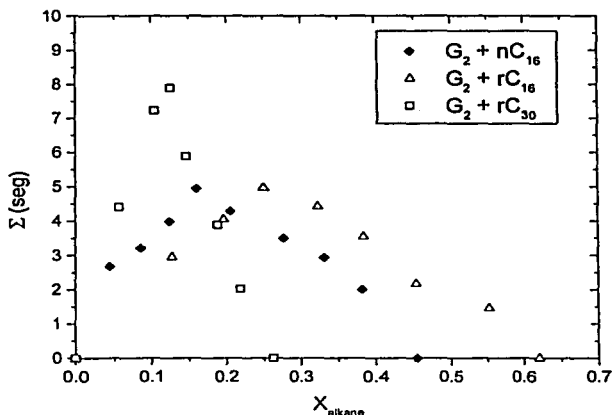


Figura 3.8 Índice de espumabilidad (segundos) en función de la fracción mol del alcano para los sistemas $G_2 + nC_{16}$, $G_2 + rC_{16}$ y $G_2 + rC_{30}$ a 25°C .

Como en los anteriores sistemas, se observa que conforme aumenta el peso molecular del alcano, el índice de espumabilidad también tiende a aumentar y así el sistema $G_2 + nC_{30}$ presenta un índice de espumabilidad de 8 segundos a una composición de alrededor de 0.12 en fracción mol del alcano. En cuanto a las diferencias de los sistemas $G_2 + nC_{16}$ y $G_2 + rC_{16}$ se observa que el máximo en el índice de espumabilidad se mantiene prácticamente constante para ambos sistemas en un valor alrededor de los 5 segundos, pero la fracción mol a la que se presenta dicho máximo cambia desde 0.15 fracción mol del alcano para el sistema $G_2 + nC_{16}$, hasta un poco más de 0.25 fracción mol del alcano para el sistema $G_2 + rC_{16}$.

En todos estos sistemas se observa una formación de espuma transitoria para fracciones mol menos concentradas del alcano, así como un pronto colapso de la misma: para el sistema $G_2 + rC_{30}$ a composiciones mayores a 0.26 en fracción mol del alcano, para el sistema $G_2 + nC_{16}$ a composiciones mayores a 0.45 fracción mol del alcano, y para el sistema $G_2 + rC_{16}$ a composiciones mayores a 0.62 fracción mol del alcano la espuma desaparece.

3.5 EFECTO DE LA CERCANÍA A LA TCSS

Los primeros estudios sistemáticos del efecto de la cercanía de la separación de fases en la espumabilidad en espumas transitorias de sistemas no acuosos se realizaron hasta mediados de los 70's (Ross, 1975, 1976 & la revisión de 1987). En estos trabajos, a los sistemas binarios 2,6-dimetilheptan-4-ol + etilenglicol, acetato de metilo + etilenglicol y salicilato de etilo + dietilenglicol (Ross, 1976), que presentan una TCSS, se les determinó su índice de espuma a diferentes temperaturas y composiciones y con ellos se calcularon los contornos isafrolicos. Del análisis de estos resultados se concluyó que el máximo en índice de espuma de la espuma transitoria se alcanza a la temperatura y composición del punto crítico y que, para la zona homogénea, a temperaturas alejadas de la TCSS, Σ se incrementa notablemente en la cercanía de la separación de fases.

Siguiendo la metodología usada por Ross, a continuación se presenta una tabla en la que se tabula la TCSS, la composición crítica (X_c), el índice de espumabilidad máximo que presenta la espuma transitoria (Σ_{MAX}), así como a la composición a la que ocurre este máximo (X_{MAX}) para todos los sistemas estudiados.

Tabla 3.1 TCSS (en °C), X_c (en fracción mol del alcano), Σ_{MAX} (en s) y X_{MAX} (en fracción mol del alcano) de los sistemas glima + alcano estudiados a 25 °C.

SISTEMA	TCSS (°C)	X_c	Σ_{MAX} (s)	X_{MAX}
G2 + nC ₁₆	Lejos de 25 °C	-	5	0.15
G2 + rC ₁₆	Lejos de 25 °C	-	5	0.25
G2 + rC ₃₀	23.83	0.1424	8	0.12
G3 + nC ₁₀	Lejos de 25 °C	-	3	0.52
G3 + nC ₁₅	20.80	0.4000	5	0.40
G4 + nC ₆	Lejos de 25 °C	-	3	0.75
G4 + nC ₁₀	18.75	0.5819	9	0.73

De la tabla se puede observar que siempre que se mantiene fija la glima, el sistema presenta un mayor índice de espumabilidad cuando el sistema esta cerca de la separación de fases. Por ejemplo, para el sistema G2 + nC₁₆ que está lejos de la separación de fases, su índice de espumabilidad es de 5 segundos, y en cambio para el sistema G2 + rC₃₀ que esta muy cerca de la

separación de fases, el índice de espumabilidad presenta un valor 60 % mas alto que el del primer sistema. También se puede verificar el mismo fenómeno en el caso de los sistemas $G3 + nC_{10}$ y $G3 + nC_{15}$, en donde el primer sistema, al estar lejos de la separación de fases, exhibe un índice de espumabilidad de 3, mientras que el segundo sistema, que esta mas cerca de la separación de fases, tiene un índice de espumabilidad 66.6 % mayor que el primero. No obstante, el sistema que presenta un aumento mas dramático del índice de espumabilidad es el sistema $G4 + nC_{10}$ que aumenta en 200 % con respecto al sistema $G4 + nC_6$.

En cuanto a las composiciones críticas de las que se tiene información, se puede observar que para los sistemas $G2 + nC_{30}$ y $G3 + nC_{15}$, estas composiciones se acercan bastante al valor de la composición en donde se presenta el máximo de espuma; llegando incluso a tener el mismo valor para el sistema $G3 + nC_{15}$. Este resultado corrobora lo que menciona Ross en su trabajo, en el sentido de que el máximo en el índice de espumabilidad se verifica en el punto crítico.

El hecho de que para el sistema $G4 + nC_{10}$ la composición crítica y la composición en donde se encuentra el máximo en el índice de espumabilidad difieren, sugiere que existe otro fenómeno que afecta al índice de espumabilidad.

También es de notar que para los sistemas con los que se cuenta con su curva de tensión superficial (Ver Figuras 1.6 y 1.7), el máximo en el índice de espumabilidad se presenta en una composición en donde la curva de tensión superficial presenta una meseta en su comportamiento y no en donde la caída de tensión superficial es máxima como se esperaba. Esto implica que el punto crítico es el que tiene mas impacto sobre el máximo en el índice de espumabilidad, que la tensión superficial de la mezcla.

3.6 EFECTO DE LA DIFERENCIA DE TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS COMPONENTES PUROS

Para entender el efecto de la diferencia de tensión superficial de los componentes puros, es necesario eliminar el efecto de la cercanía de la mezcla a su TCSS, por tal motivo, se separaron los sistemas estudiados en dos bloques. Por un lado se pondrán (Tabla 3.2) todos los sistemas que están cerca de la separación de fases, y por otro (Tabla 3.3) los que están lejos de esta, y en todos se incluirá el cálculo de la diferencia de tensión superficial de los componentes puros ($\Delta\sigma$), así

como su composición crítica (X_c), en los casos en donde exista, su índice de espumabilidad máximo (Σ_{MAX}), y la composición en la que ocurre el máximo en el índice de espumabilidad (X_{MAX}).

Tabla 3.2 $\Delta\sigma$ (en mN/m), X_c (en fracción mol del alcano), Σ_{MAX} (en s) y X_{MAX} (en fracción mol del alcano) de los sistemas glicina + alcano cuya TCSS está cerca de 25 °C.

SISTEMA	$\Delta\sigma$ (mN/m)	X_c	Σ_{MAX} (s)	X_{MAX}
G2 + rC ₃₀	1.99	0.1424	8	0.12
G3 + nC ₁₅	5.15	0.4000	5	0.40
G4 + nC ₁₀	10.33	0.5819	9	0.73

Tabla 3.3 $\Delta\sigma$ (en mN/m), X_c (en fracción mol del alcano), Σ_{MAX} (en s) y X_{MAX} (en fracción mol del alcano) de los sistemas glicina + alcano cuya TCSS está lejos de 25 °C.

SISTEMA	$\Delta\sigma$ (mN/m)	X_c	Σ_{MAX} (s)	X_{MAX}
G2 + nC ₁₆	2.67	-	5	0.15
G2 + rC ₁₆	3.90	-	5	0.25
G3 + nC ₁₀	8.39	-	3	0.52
G4 + nC ₆	15.76	-	3	0.75

Lo primero que se puede observar de la Tabla 3.2 es que hay sistemas como el G2 + rC₃₀ en donde la diferencia de tensión superficial es pequeña y el índice de espumabilidad es grande, pero también hay sistemas como el G4 + nC₁₀ en donde la diferencia de tensión superficial es grande y el índice de espumabilidad también es grande. Por otra parte (Tabla 3.3) también podemos encontrar sistemas como el G2 + nC₁₆ que tienen una diferencia pequeña de tensión superficial y un índice de espumabilidad también pequeño y sistemas como el G4 + nC₆ que presenta gran diferencia de tensión superficial con un índice de espumabilidad pequeño. De lo anterior podemos concluir que la magnitud del índice de espumabilidad de la espuma transitoria formada no depende de la diferencia de tensión superficial de los componentes puros.

A pesar de que la diferencia de tensión superficial de los componentes puros no parece tener relación con la magnitud del índice de espumabilidad, la tiene con la composición a la que ocurre dicho máximo. En ambas tablas se puede observar que conforme aumenta la diferencia de tensión

superficial de los componentes puros, la composición a la cual ocurre el máximo en el índice de espumabilidad se va desplazando hacia la zona rica en el componente con menor tensión superficial. Esto provoca que, por ejemplo, para el sistema $G2 + rC_{30}$ la composición a la que ocurre el máximo del índice de espumabilidad sea menor que su composición crítica, que para el sistema $G3 + nC_{15}$ ambas composiciones sean iguales, y que para el sistema $G4 + nC_{10}$ la composición a la que ocurre el máximo del índice de espumabilidad sea mayor que su composición crítica, lo cual explica el fenómeno observado en el apartado anterior.

Por otra parte, podemos volver a analizar la conducta de la curva de tensión superficial de la mezcla para los sistemas de los que se tiene esa información (Ver Figuras 1.6 y 1.7) pero ahora en función de la diferencia de tensión superficial de los componentes puros. De las gráficas se puede observar que el desplazamiento que ocurre de la composición del máximo del índice de espumabilidad hacia la zona rica en alcano es opuesto a la caída de la tensión superficial de la mezcla. De tal forma que, conforme la diferencia de tensión superficial de los componentes puros es mayor, el máximo del índice de espumabilidad estará más alejado de la zona en donde la caída de tensión superficial es más pronunciada, con lo cual se corrobora que el máximo en el índice de espumabilidad no depende de dicha caída en la tensión superficial.

3.7 EFECTO DE RAMIFICAR

Para analizar que les sucede a los sistemas glima + alcano cuando se ramifica este último, se seleccionó una glima que se mantuvo constante ($G2$) y se midió el índice de espumabilidad al mezclar esta glima con dos alcanos del mismo peso molecular, pero diferente estructura espacial. En este caso, se usó como alcano lineal al *n*-hexadecano (nC_{16}), y como su isómero estructural al 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (rC_{16}).

A pesar de que no se cuenta con los datos de TCSS para estos sistemas, en la tabla 1.3 se puede observar que siempre que se mantiene constante la glima, la TCSS del sistema glima + alcano lineal es mayor que la de su respectivo sistema glima + alcano ramificado. Esto implica que el sistema $G2 + nC_{16}$ debe estar más cerca de su TCSS que el sistema $G2 + rC_{16}$. Lo interesante de estos resultados es que se hubiera esperado que la mayor cercanía del sistema $G2 + nC_{16}$ a su TCSS generara un máximo en el índice de espumabilidad de mayor magnitud que el del sistema $G2 + rC_{16}$, pero no es así. Lo único que sucede es que la composición a la que ocurre el máximo del índice de espumabilidad se desplaza hacia la zona rica en alcano, debido a que la diferencia en la

tensión superficial de los componentes puros aumenta. Una posible explicación de lo que ocurre es que la diferencia de tensiones superficiales de los componentes puros es tan pequeña en ambos sistemas, que la diferencia en el índice de espumabilidad existe, pero es imperceptible con los métodos usados para medir.

3.8 AJUSTE DE LOS DATOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL CON EL MODELO DE LANGMUIR EXTENDIDO

Los resultados experimentales de tensión superficial y composición a 25 °C de los sistemas G4 + nC₁₀, G4 + nC₆ y G3 + nC₁₅ publicados en la literatura (Moya, 1991) se ajustan a la isoterma de Langmuir extendida, en la forma presión superficial reducida π^* y fracción volumétrica ϕ_1 :

$$\pi^* = \frac{\beta \left[\beta + \alpha \left(\frac{\phi_A}{\phi_B} \right) \right]}{\left[\beta + \left(\frac{\phi_A}{\phi_B} \right) \right]^2}$$

La tabla 3.4 presenta, para todos los sistemas, los parámetros de ajuste α y β de esta expresión, sus incertidumbres y la desviación estándar del mismo DE :

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

donde N es el número de datos experimentales y n es el número de parámetros ajustados. El ajuste se obtuvo de la regresión lineal de los resultados utilizando el programa Origin 5.0 y en el apéndice se muestran todos los cálculos realizados.

Tabla 3.4 Parámetros α y β de la isoterma de Langmuir extendida ajustados a los datos experimentales de tensión superficial y composición de algunos sistemas glima + alcano a 25 °C.

SISTEMA	α	$\pm \alpha$	β	$\pm \beta$	N	DE
G4 + nC ₁₀	1.79858	0.15756	4.05942	0.68924	14	0.030
G4 + nC ₆	1.73154	0.03938	4.04563	0.16341	12	0.034
G3 + nC ₁₅	1.70528	0.25892	10.03614	2.92369	14	0.044

La calidad del ajuste del modelo ILE para representar la conducta superficial en estos sistemas se muestra en las figura 3.9 a 3.11 para los datos de estos sistemas. En las figuras 3.9 y 3.11 es evidente que la meseta en la conducta superficial alrededor de la X crítica, debida a la cercanía de la TCSS, dificulta mucho el ajuste de esta isoterma (Incertidumbre alta en α y β).

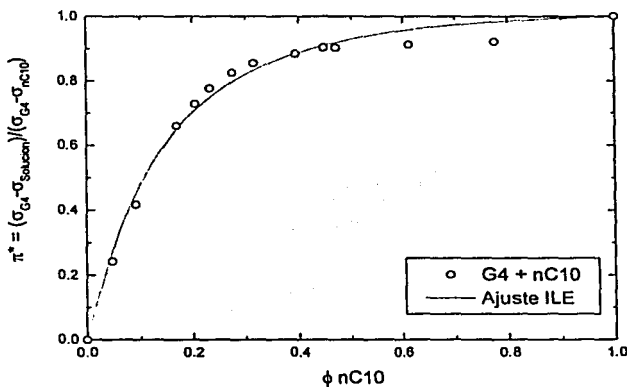


Figura 3.9 Curvas π^* vs. ϕ nC₁₀ experimental e ILE para el sistema G4 + nC₁₀ a 25 °C (datos experimentales de Moya, 1991).

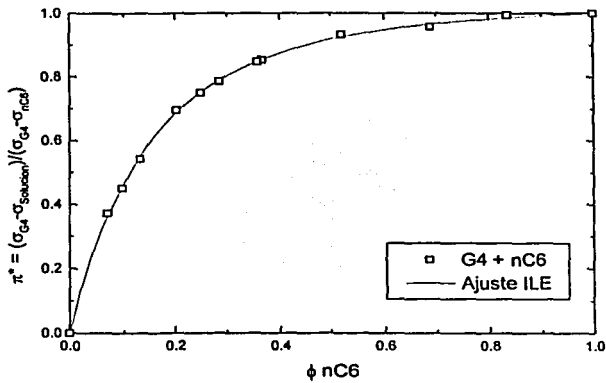


Figura 3.10 Curvas π^* vs. ϕnC_{10} experimental e ILE para el sistema G4 + nC₆ a 25 °C (datos experimentales de Moya, 1991).

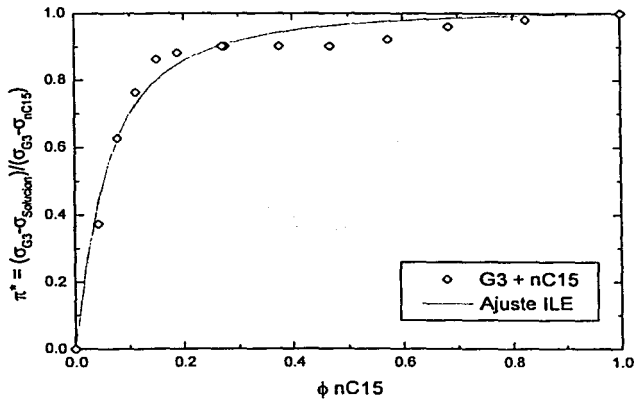


Figura 3.11 Curvas π^* vs. ϕnC_{10} experimental e ILE para el sistema G3 + nC₁₅ a 25 °C (datos experimentales de Moya, 1991).

En este modelo α considera las interacciones entre las moléculas de ambos compuestos (por ejemplo, A y B) mientras que β relaciona las composiciones de bulto y de superficie y se considera una medida de la liofobicidad (Piñeiro et al, 2001). Cuando la interacción entre A y B provoca cambios insignificantes en la estructura y en las fuerzas de cohesión durante el mezclado $\alpha = 1$.

En nuestros sistemas este valor es prácticamente el mismo y es mayor que 1, lo que puede deberse a la destrucción de la estructura presente tanto en las glimas como en los alcanos puros. Este efecto es mas evidente para las mezclas en donde los componentes son mas diferentes en tamaño, lo que genera que α se incremente un poco al aumentar la cadena alquílica del alcano para una glima fija.

β explica todas las desviaciones a la idealidad vía la diferencia entre las afinidades de A y B por la superficie. Si $\beta = 1$ esto implica que la composición en el bulto es la misma que en la superficie y mientras mas sea $\beta > 1$ indica que el componente de menor tensión superficial (el alano en todos los casos) se adsorbe mas y así la composición en la superficie es mucho mayor a la composición en el bulto.

En nuestros sistemas se obtuvo un valor similar de β alrededor de 4 para las mezclas con G4, y un valor alrededor de 10 para el sistema G3 + nC₁₅, lo que indica la gran afinidad del alcano por adsorberse en la superficie.

Y en un intento de correlacionar las interacciones presentes en este sistema (obtenidas vía la isoterma de Langmuir extendida) y la conducta de espumabilidad de estos sistemas, se presenta la tabla 3.5.

Tabla 3.5 $\Delta\sigma$ (en mN/m), parámetros a y b de la ILE y Σ_{MAX} (en s) de los sistemas glima + alcano cuya conducta de tensión superficial a 25 °C se conoce.

SISTEMA	$\Delta\sigma$ (mN/m)	α	β	Σ_{MAX} (s)
G4 + nC ₆	15.76	1.73154	4.05942	3
G4 + nC ₁₀	10.33	1.79858	4.04563	9
G3 + nC ₁₅	5.15	1.70528	10.03614	5

En esta tabla se observa que no se pueden relacionar todos estos parámetros entre sí. Por ejemplo, el parámetro de interacción no puede predecir el orden de espumabilidad. E incluso, en forma sorprendente, un gran valor de β (que señala una gran actividad superficial estática del alcano) no necesariamente está asociado al sistema que genera el mayor índice de espuma transitoria. Estos resultados confirman que la conducta superficial estática (fenómeno de equilibrio) es insuficiente para sugerir el comportamiento de la espuma transitoria (fenómeno dinámico) que se presenta en estos sistemas binarios y no polares.

4.1 CONCLUSIONES

Se encuentra que todos los sistemas binarios glicina + alcano estudiados forman espumas transitorias a 25 °C y se confirma que presentan un índice de espuma transitoria máximo a una composición característica.

Se obtuvo que el máximo en la estabilidad de la espuma transitoria no ocurre en la misma composición donde la caída en la tensión superficial de la mezcla es mas pronunciada y que la conducta de esta propiedad estática no permite predecir el comportamiento de espumabilidad de estos sistemas. Incluso se observó que conforme la diferencia de tensión superficial de los componentes puros es mayor, el máximo del índice de espumabilidad estará mas alejado de la zona en donde la caída en la tensión superficial de la mezcla es mas pronunciada.

Se corrobora que la magnitud del máximo en la estabilidad de la espuma transitoria depende proporcionalmente de la cercanía de la mezcla a su TCSS. Así, el efecto del peso molecular en el índice de espumabilidad es que a mayor peso molecular se exagera mas la espuma transitoria.

Se encuentra que la composición donde ocurre el máximo de espumabilidad se asemeja a la composición critica asociada a la TCSS.

Se confirma que el efecto de ramificar el alcano es disminuir el máximo de la estabilidad de la espuma transitoria y desplazar su composición característica a una mayor composición de la glicina con respecto al alcano lineal.

Este trabajo apoya la idea que el punto crítico tiene mas impacto en el máximo del índice de espumabilidad que la tensión superficial estática de la mezcla.

Se confirma que la isoterma de Langmuir extendida es un modelo poderoso para el ajuste de la conducta superficial estática de sistemas binarios no acuosos, como los estudiados en este trabajo. Sin embargo, presenta dificultades en las cercanías de la TCSS.

Los parámetros de interacción de la Isoterma de Langmuir extendida no permiten predecir la conducta de espumabilidad de los sistemas glicina + alcano.

4.2 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Determinar la conducta de espumabilidad de otros sistemas glicinas + alcano, incluyendo compuestos cíclicos de ambos y la posibilidad de que el alcano sea el componente de mayor tensión superficial. Este estudio complementara la visión del trabajo realizado.

Ampliar la caracterización de la espuma transitoria formada por estos sistemas no acuosos vía, por ejemplo, la medición de el tamaño de sus burbujas, el porcentaje de liquido y gas en el sistema, el grosor de la lamela que separa a las burbujas, el tiempo de colapso de la espuma en total, el cambio de presión durante el colapso, etc.

Medir parámetros dinámicos, tanto superficiales (elasticidad, viscosidad, tensión superficial dinámica) como de bulto (viscosidad) en los sistemas estudiados. Estos, posiblemente, permitirán explicar la conducta de las espumas transitorias en sistemas no polares.

Medir la tensión superficial de todos los sistemas glicina + alcano estudiados y de otros sistemas propuestos. Aunque ya se sabe que no ayudara mucho a la predicción de la espuma transitoria, su ajuste con la isoterma de Langmuir extendida permitirá conocer la variación de las interacciones y la hidrofobicidad de sus componentes.

Iniciar el estudio de la formación y estabilidad de espumas transitorias en sistemas ternarios, como podrían ser los formados por glicina + alcano + agua.

BIBLIOGRAFIA

- Al-Kafaji JKH, Booth C "Enthalpy and volume changes on mixing oligo(oxyethylene)n and n-alkanes" *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 1* 79, 2697-2704 (1983)
- Bikerman JJ "The unit of foaminess" *Trans. Faraday Soc.* 34, 634-638 (1938)
- Bikerman JJ Foams Springer-Verlag (1973)
- Bikerman JJ Surface Chemistry 64-76 Academic Press (1958)
- Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN, Fenómenos de Transporte, Editorial reverté (1993)
- Bowers J, McLure IA "A Regular Solution Theory Treatment of the Surface Tension of the Noncritical Liquid/Vapor Interface in Mixtures of a Dimethylsiloxane or an Alkane + a Perfluoroalkane near a Critical End Point" *Langmuir* 12 3326-3333 (1996)
- Burgdorf R, Zocholl A, Arlt W, Knapp H "Thermophysical properties of binary liquid mixtures of polyether and n-alkane at 298.15 and 323.15 K: heat of mixing, heat capacity, viscosity, density and thermal" *Fluid Phase Equilibria* 164 (2) 225-255 (1999)
- Castellan W., Fisicoquímica, 1ª edición en español, Fondo educativo interamericano (1982).
- Cervantes O. F., Equilibrio líquido-líquido de sistemas alcano + polieter, Tesis de licenciatura Fac. Química (1995).
- Comuñas MJP, Baylaucq A, Boned C, Fernandez A "High-Pressure Measurements of the Viscosity and Density of Two Polyethers and Two Dialkyl Carbonates" *International Journal of Thermophysics* 22 (3) 749-768 (2001)
- Costas M, Patterson D "Self-association of alcohols in inert solvents - apparent heat-capacities and volumes of linear alcohols in hydrocarbons" *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 1* 81, 635-654 (1985)
- Couper A "Surface tension and its measurement" en Physical Methods of Chemistry 2nd. Ed. Vol. IX Determination of surface properties Rossiter BW, Baetzold RC (eds.) Wiley Interscience pp. 24-26 (1993)
- CRC Chemical Rubber Company Handbook of Chemistry and Physics 73rd. ed. CRC Press (1992).
- Curme GO, Johnston F Glycols American Chemical Society (1952)
- Dale, J. "The Conformational Consequences of Replacing Methylene Groups by Ether Oxygen" *Tetrahedron* 30 1683-1694 (1974).
- Defay R, Prigogine I, Bellemans A Surface Tension and Adsorption pp 158-207 Longmans (1966)
- Doerfler H. D "Interfacial tension values at liquid surfaces of the hydrocarbon/associated liquid type" *Colloid Polym. Sci.* 257, 387-391 (1979).

- Egelstaff, P.A. An Introduction to the Liquid State pags. 1-9 Clarendon Press (1992).
- Francis, A. W. Critical Solution Temperatures Advances in Chemistry Series 93; American Chemical Society: Washington D.C. p 3773-3780 (1961)
- Gábor K., Kováts E., "Density and surface tension of 83 organic liquids", *J. Chem. Eng. Data* **26**, 323-332 (1981).
- Gaines Jr GI, Gaines III GL "The interfacial tension between n-alkanes and poly(ethylene glycols)" *Journal of Colloid and Interface Science* **63**, 394-398 (1978)
- Garrett PR Defoaming, Theory and Industrial Applications, Surfactant Science Series, Vol 45, Marcel Dekker, New York (1993)
- Harkins W, Jordan H "A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring" *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1751-1772 (1930)
- Hiemenz P, Rajagopalan R Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3ra. ed. Marcel Dekker, New York (1997)
- Hiemenz P., Rajagopalan R., Principles of colloid and surface chemistry, 3rd ed. Marcel Dekker, New York (1997).
- International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of organic chemistry section C, London Butterworths (1965)
- Isaacs, N.S. Physical organic chemistry Cap. 5 "Solvent Effects", pags. 173-175 Longman Scientific & Technical (1987).
- Jasper JJ "The Surface Tensions of Pure Liquid Compounds" *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1**, 841-1009 (1972)
- Kehialan HV, Tine MR, Lepori L, Matteoli E, Marongiu B "Thermodynamics of binary-mixtures containing oxoalkanes .3. monoethers, polyethers, acetals, ortho-esters and cyclic monoethers + normal-alkanes or cyclohexane" *Fluid Phase Equilibria* **46** (2-3) 131-177 (1989)
- Kitchener JA Foams and Free Liquid Films, Recent Progress in Surface Science, Vol 1, Academic Press (1964)
- Korosi G, Kovats ES "Density and surface-tension of 83 organic liquids" *Journal of Chemical and Engineering Data* **26**, 323-332 (1981)
- Kruus, P Liquids and Solutions pags. 21-26, 42-48, 98-100, 175-205 & 444-447 Marcel Dekker Inc. (1977).
- Mader WJ, Grady LT "Determination of solubility" en Physical Methods of Chemistry. Part V Determination of thermodynamic and surface properties como parte de la colección Techniques of Chemistry, Volume I Weissberger A, Rossiter BW (eds.) Wiley Interscience N.Y. 257-308 (1971)

- Moya LM "Medición de la tensión superficial en sistemas polímeros lineal + alcano lineal en las cercanías del punto crítico" Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, UNAM (1991)
- Novak JP, Matous J, Pick J Liquid-Liquid Equilibria, Elsevier Science Publishers, Praga pp 68-70 & 267-273 (1987)
- Perron G, Cote JF, Lambert D, Pageau J, Desnoyers JE "Volume and heat-capacity of model nonaqueous self-assembly systems" *Journal of Solution Chemistry* 23, 121-133 (1994)
- Prins A, van Kalsbeek HK "Foaming behaviour and dynamic surface properties of liquids" *Curr. Opin. Colloid In.* 3, 639-642 (1998)
- Prud'homme RK, Kahn SA Foams: Theory, Measurements and Applications, Surfactant Science Series Vol 57 Marcel Decker (1996)
- Pugh R "Foaming, Foam Films, Antifoaming and Defoaming" *Adv. Colloid Interface Sc.* 64, 67-142 (1996)
- Purohit, H.D. & R.J.Sengwa "Dielectric Relaxation Studies of Ethylene Glycol at Microwave Frequencies" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 2030-2031 (1991).
- Rastogi AK, St. Pierre LE "Interfacial phenomena in macromolecular systems. V. The surface free energies and surface entropies of polyethyleneglycols and polypropylene glycols" *Journal of Colloid and Interface Science* 35, 16 - 22 (1971)
- Riddick, J.; Bunger, W.; Sakano, T., Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification, 4a ed, Wiley, New York (1986)
- Riddick, J.A. & W.B.Bunger Organic Solvents en Techniques of Chemistry Vol.II, 3a. ed. A. Weissberger (ed.) Wiley-Interscience (1970).
- Rösch, M. "Configuration of the Polyoxyethylene Chain in Bulk" en M.J.Schick (ed.) Nonionic Surfactants (Surfactant Sc. Ser. Vol. 1) Cap. 22 pags. 753-793 Marcel Dekker Inc.(1967).
- 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 Akers RJ Foams Academic Press, New York 17-31 (1976)
- Ross S, Nishioka G "Fundamental methods for measuring foam stability" en Prud'homme RK, Kahn SA Foams: Theory, Measurements and Applications, Surfactant Science Series Vol 57 Marcel Decker 275-285 (1996)
- Ross, S. "Foaminess and Capillarity in Apolar Solutions", en Eicke HF, Parfitt GD Interfacial Phenomena in Apolar Media, Surfactant. Science. Series Vol. 21, Cap 1, 1-39 Marcel Dekker, New York (1987).
- Rowlinson J. S., Swinton F. L., Liquids and liquid mixtures, 3ª Ed. Butterworths (1982).
- Rowlinson, J.S. & Swinron, F.L Liquids and Liquid Mixtures pp 115-199 Butterworths (1982)

- Schöenfeldt, N. Surface Active Ethylene Oxide Adducts Pergamon Press (1969).
- Schram LL Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Advances in Chemistry Series, No. 242, American Chemical Society (1994)
- Schram LL The Language of Colloid and Interface Science: A Dictionary of Terms, American Chemical Society (1993)
- Smith J. M., Van Ness H. C., Introducción a la termodinámica en ingeniería química, 4ª Edición McGraw-Hill (1987).
- Sørensen, J. M. y Arlt, W., Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Binary Systems, Chemistry Data Series, Vol V, Part 1, DECHEMA (1979)
- Streitwieser A, Heatcock CH Química Orgánica Ed. Interamericana (1976).
- Streitwieser, A. & C.H.Heatcock Química Orgánica Ed. Interamericana (1976).
- Tovar CA, Carballo E, Cerdeirina CA, Andrade IP, Romani L Excess heat capacities of glyme-alkane mixtures - Influence of the upper critical solution temperature *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 93 (19) 3505-3509 (1997)
- Trejo C. L. M., La capacidad calorífica como sensor de estructura en soluciones líquidas: clorobenceno y polietéres + alcanos, Tesis de Maestría, Fac. de Química (1990)
- Trejo LM, Costas M, AndreoliBall L, Patterson D "Excess volumes of mixtures of glymes with normal, branched and cyclic alkanes" *Fluid Phase Equilibria* 147 (1-2) 163-180 (1998)
- Trejo LM, Costas M, Patterson D "Effect of molecular-size on the w-shaped excess heat-capacities - oxaalkane alkane systems" *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 87 (18): 3001-3008 (1991)
- Trejo LM, Kronberg B "Transient Foaminess, Surface Activity and Incompatibility in Non-Aqueous Binary Systems" *Abstracts Book of the Fifth Chemical Congress of North America* 1132-Special Topics in Physical Chemistry (Area 11) (1997).
- Trejo, L.M. "Estudio Termodinámico de la Agregación de Anfífilos no iónicos C_nE_n en Agua y Disolventes no Polares" Tesis Doctoral, Fac. de Química, UNAM (1995)
- Treszczanowicz AJ, Treszczanowicz T "Excess isobaric thermal expansion in the systems formed by oligooxaethylene and alkane in terms of an associated mixture model with equation of state contribution" *Fluid Phase Equilibria* 148 (1-2) 209-220 (1998)
- Treszczanowicz T, Cieslak D "(Liquid + liquid) equilibria in (a dimethyl ether of a polyethene glycol + an n-alkane)" *Journal of Chemical Thermodynamics* 25 (5) 661-665 (1993)
- Trieschmann HG "Surface tension and solvation" *Z Phys Chem* B29, 328-334 (1935)
- Weire D, Hutzler S The Physics of Foams Clarendon Press (1999).
- Widom B "Noncritical Interface Near a Critical End Point" *J.Chem.Phys.* 67, 872-880 (1977)

- Wilson AJ "Experimental techniques for the characterization of foams" en Prud'homme RK, Kahn SA Foams: Theory, Measurements and Applications, Surfactant Science Series Vol 57 Marcel Decker (1996)
- Wyatt D. K., Grady L. T., "Determination of solubility" en Physical methods of chemistry 2nd ed. Vol. VI Determination of thermodynamic properties, Rossiter B. W., Baetzold R. C. (eds.), Wiley interscience 283-347 (1992).
- Wyatt DK, Grady LT "Determination of solubility" en Physical Methods of Chemistry 2nd, Ed. Vol VI Determination of thermodynamic properties Rossiter BW, Baetzold RC (eds.) Wiley Interscience 283-347 (1992)
- Yajnik NA *et al*, "The Relation Between Surface Tension and Vapor Pressure of Binary Mixtures" *Quart. J.Ind.Chem.Soc.* 3, 63-72 (1926)

APÉNDICE A

ESTABILIDAD DE LA ESPUMA TRANSITORIA (Σ)
A 25 °C

Sistema Diglima + n-Hexadecano

X_{nc16}	Σ (s)
0	0
0.0435	2.682
0.0862	3.211
0.1237	3.986
0.1602	4.948
0.206	4.283
0.2761	3.508
0.3318	2.948
0.3834	2
0.4537	0
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$

Sistema Diglima + 2,2,4,4,6,8,8-Heptametilnonano

X_{rc16}	Σ (s)
0	0
0.1271	2.948
0.1963	4.05
0.2502	4.96
0.3239	4.419
0.3846	3.535
0.4522	2.17
0.5524	1.47
0.6206	0
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$

Sistema Diglima + 2,6,10,15,19,23-Hexametiltricosano

X_{rc30}	$\Sigma (s)$
0	0
0.0571	4.419
0.104	7.229
0.1254	7.894
0.1463	5.889
0.1883	3.888
0.2195	2.012
0.2619	0
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$

Sistema Triglisma + n-Decano

X_{nc10}	$\Sigma (s)$
0.1196	0
0.2141	1.47
0.3526	1.833
0.4467	2.297
0.5184	2.946
0.5986	2.446
0.6551	2.157
0.821	1.251
1	0
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$

Sistema Triglina + n-pentadecano

X_{nc15}	$\Sigma (s)$
0	0
0.1138	1.47
0.2041	1.868
0.2782	2.384
0.3079	2.948
0.4042	4.948
0.5256	4.02
0.6252	2.948
0.6909	2.17
0.7715	0
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$

Sistema Tetraglima + n-Hexano

X_{nc6}	$\Sigma (s)$
0.2463	0
0.3967	1.47
0.4983	1.825
0.5996	2.09
0.6798	2.539
0.7145	2.948
0.7509	3.351
0.787	2.948
0.8099	2.577
0.9257	1.68
1	0
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$

Sistema Tetraglima + n-Decano

X_{nct10}	$\Sigma (s)$
0	0
0.0964	2.945
0.1784	3.534
0.3054	4.007
0.3988	4.95
0.4698	5.893
0.556	8.972
0.6074	9.819
0.6537	8.972
0.7379	7.365
0.8501	5.892
0.9168	4.417
1	0
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$