

159

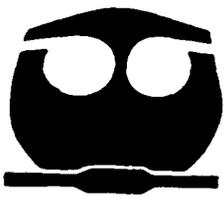


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROPIEDADES SUPERFICIALES DE SISTEMAS BINARIOS ALCANONITRILLO O ALCOHOL EN AGUA O FORMAMIDA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
KARLA DEL VALLE MEDINA



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D. F.

2002



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. JESÚS GRACIA FADRIQUE
VOCAL: Profra. SILVIA DEL SOCORRO PÉREZ CASAS
SECRETARIO: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS
1er. SUPLENTE: Profra. GLINDA IRAZOQUÉ PALAZUELOS
2do. SUPLENTE: Profra. MARIA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

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:



Karla Del Valle Medina.

**A las tres mujeres más importantes
de mi vida, Martha Silvia, Ángela y Rosalba,
con todo mi amor y respeto.**

AGRADECIMIENTOS

A ti Dios mío por ayudarme a lograr uno de mis más grandes sueños.

A mi madre, abuelita y tía por todo su apoyo, cariño, sacrificio y comprensión a lo largo de toda mi vida.

A mi hermano Mauricio, por hacerme ver el lado amable de la vida.

A mi tía Elba y mis primos Roberto, Nangel, Arlette, Irving e Iván por su cariño y confianza.

A mis amigos, por tantos momentos felices, por su apoyo y compañía. Especialmente a Rytzuko, Raquel, Janet, Grisel, Paola, Claudia, Roberto, Francisco José, Ana y Gustavo.

Al único e inmejorable Adventure Team.

A Luis Miguel Trejo por toda su ayuda, paciencia y consejos, y por enseñarme que la sencillez es una de las más grandes virtudes.

A los profesores Jesús Gracia Fadrique y Silvia Pérez Casas por el tiempo invertido en revisar esta tesis.

A la mejor universidad del país, la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Química, por darme la mejor y más grande oportunidad en la vida, ser parte de ellas.

A todos mil gracias.

ÍNDICE

	pag
Introducción	1
Capítulo I. Antecedentes	
1.1. Tensión superficial	3
1.2. Tensión superficial de soluciones acuosas	5
1.3. Adsorción y agregación de anfifilos en agua	7
1.4. Adsorción y agregación de anfifilos en solventes polares próticos	11
1.5. Espumas líquidas acuosas	12
1.5.1. Definiciones	12
1.5.2. Formación	13
1.5.3. Preparación	14
1.5.4. Propiedades y espumabilidad	15
1.5.5. Características de espumas transitorias acuosas	18
1.6. Solventes y solutos	19
1.6.1. Agua	19
1.6.2. Formamida	20
1.6.3. Alcoholes	21
1.6.4. Alcanonitrilos	22

1.7. Estudios previos relevantes en los sistemas con alcoholes	23
1.7.1. Propiedades de bulto	23
1.7.2. Propiedades de superficie	26
1.8. Estudios previos relevantes en los sistemas con nitrilos	30
1.8.1. Propiedades de bulto	30
1.8.2. Propiedades de superficie	32
Capítulo II. Desarrollo experimental	
2.1. Objetivos	34
2.2. Hipótesis	35
2.3. Diseño del experimento	36
2.4. Reactivos	37
2.5. Preparación de soluciones	40
2.6. Medición de la tensión superficial	42
2.6.1. Equipo	42
2.6.2. Procedimiento experimental	45
2.7. Tratamiento de los datos de tensión superficial	46
2.7.1. Cambio de energía estándar de Gibbs de adsorción	47
2.7.2. Concentración superficial de saturación	48
2.7.3. Área transversal de las moléculas del soluto	50
2.7.4. Parámetro pC_{20}	50

2.7.5. Concentración operacional de agregación	51
2.8. Medición de la estabilidad de la espuma transitoria	52
2.8.1. Equipo	53
2.8.2. Procedimiento experimental	55
2.8.3. Cálculo de Σ	57
Capítulo III. Análisis de resultados	
3.1. Tensión superficial	60
3.1.1. Validación del método de presión máxima de burbuja	60
3.1.2. Sistemas alcohol en agua o formamida	61
3.1.3. Sistemas alcanonitrilo en agua o formamida	63
3.1.4. Comparación de la conducta de adsorción	66
3.1.5. Comparación de la conducta de agregación	68
3.2. Estabilidad de Espumas Transitorias	69
3.2.1. Sistemas alcohol en agua o formamida	69
3.2.2. Sistemas alcanonitrilo en agua o formamida	75
3.2.3. Comparación de la espumabilidad de ambos anfifilos	81

Capítulo VI. Conclusiones y recomendaciones	
4.1. Conclusiones	82
4.2. Recomendaciones para trabajos futuros	83
Bibliografía	85
Apéndice A. Ejemplos de cálculo	96
Apéndice B. Resultados de tensión superficial de alcanonitrilos en agua o formamida a 25°C.	98
Apéndice C. Resultados de estabilidad de espuma para alcoholes o alcanonitrilos en agua o formamida a 25°C.	103

INTRODUCCIÓN

El efecto que provocan las moléculas de anfífilos y tensoactivos al entrar en contacto con la superficie agua/aire permite emplear estos sistemas en una gran variedad de aplicaciones cotidianas e industriales, como en emulsiones, humectación, detergencia, solubilización, espumas líquidas, etc.

Las espumas líquidas son sistemas que se forman al dispersar burbujas de aire o un gas en una pequeña cantidad de solución de un anfífilo. Estos sistemas no están en equilibrio y eventualmente colapsan y separan las fases que lo forman.

Las espumas líquidas pueden ser persistentes, como la de la cerveza o los detergentes, o transitorias, que sólo viven durante el tiempo en que se forman por ejemplo la espuma del mar o de un vino espumoso y que cuando, por ejemplo, se detiene el flujo de gas inyectado, tardan segundos en desaparecer. Estas espumas líquidas transitorias poseen un interés básico, son los sistemas más sencillos que forman espumas, e industrial, son el cuello de botella en algunas torres de destilación, y son las que nos interesa estudiar.

De entre la variedad de anfífilos no iónicos con cierta solubilidad en agua y que forman espumas transitorias sobresalen los n-alcoholes y los n-alcanonitrilos porque ambos disminuyen moderadamente la tensión superficial y se conoce a profundidad su conducta en solución, lo que permitiría explicar su estabilidad. Además, es interesante estudiar la formación de espumas a solventes diferentes al agua pero lo más parecidos a ella, como la formamida y el etilenglicol.

En este trabajo se seleccionaron como solventes el agua y la formamida. Como solutos el etanonitrilo, el butanonitrilo y sus correspondientes n-alcoholes, el etanol y el n-butanol. Se desea caracterizar la adsorción de los nitrilos en formamida y determinar el índice de la espuma formada por todos los sistemas binarios de soluto y solvente en función de la composición a 25 °C.

Se espera que todos los sistemas presenten adsorción y un máximo en la estabilidad de la espuma transitoria a una composición característica donde se presente el mayor cambio de tensión superficial. También se espera que la espuma sea mayor para el anfifilo de cadena alquílica mayor, para los n-alcoholes y para los sistemas acuosos.

Para su presentación este informe se ha organizado en cuatro capítulos más esta introducción. En el capítulo I se presenta una selección de diversa información fisicoquímica que servirá de base para la discusión de los resultados obtenidos en esta tesis. En el capítulo II se detallan los objetivos y las hipótesis de este trabajo, y se describe la metodología experimental utilizada. En el capítulo III se presentan y discuten los resultados obtenidos y en el capítulo IV se reúnen las conclusiones del estudio y se plantean recomendaciones futuras. La parte final de este trabajo consiste de la bibliografía consultada y los apéndices, que contienen todos los resultados experimentales obtenidos para cada uno de los sistemas en estudio.

CAPÍTULO I.

ANTECEDENTES.

En este capítulo se presenta una recopilación de información termodinámica y fisicoquímica para analizar los resultados obtenidos en esta tesis. Se incluyen conceptos generales de tensión superficial, conducta de sistemas binarios acuosos y conceptos sobre espumas transitorias y su espumabilidad.

1.1 Tensión superficial.

Cuando uno realiza la experiencia de vaciar más líquido en un vaso del que puede contener podemos observar el fenómeno de la tensión superficial. El líquido se comporta como si éste tuviera una "piel" que lo previene, hasta cierto punto, del derrame. Esta tensión se entiende como una fuerza contráctil, que tiende a encoger a la superficie y que opera alrededor del perímetro de ésta. Esta tensión existe en todas las superficies, no sólo en las de los líquidos (Hiemenz et al, 1997). La definición termodinámica de la tensión superficial es :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P}$$

Es decir, la tensión superficial γ es la variación en la energía libre de Gibbs debida a la modificación del área superficial, a temperatura y presión constantes. Su unidad es el Joule/m² o el N/m (Hiemenz et al, 1997).

Para explicar el origen de la tensión superficial se recurre a las fuerzas de atracción de corto alcance (de van der Waals, VdW) que existen entre todas las moléculas. Así, en el seno de un líquido, las moléculas están suficientemente cerca porque las fuerzas de atracción son considerables y evitan que la mayoría de las moléculas escapen al estado gaseoso. A pesar de que estas fuerzas son grandes en magnitud, se balancean y anulan en el seno del líquido (figura 1.1).

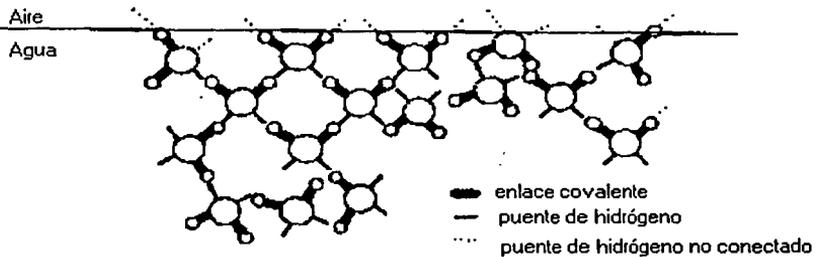


Figura 1.1 Moléculas de agua en superficie y el seno de la solución (Tsuji, 1998)

Las moléculas en la superficie no están completamente rodeadas por otras moléculas líquidas y están sujetas a fuerzas de atracción no balanceadas cuyo efecto neto es una fuerza normal dirigida hacia adentro de la superficie. Esta fuerza hace que tantas moléculas como sea posible abandonen la superficie para pasar al interior del líquido con lo cual la superficie se contrae espontáneamente. El material reduce su área superficial para minimizar su energía superficial y por esto las gotas de los líquidos y las burbujas de gas adquieren forma esférica, la de mínima superficie y mínima energía (Hiemenz et al , 1997).

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

La tensión superficial de la gran mayoría de los líquidos disminuye con el incremento de la temperatura, debido a que la energía cinética de las moléculas aumenta, es decir, sus vibraciones, favoreciendo así la disminución de las fuerzas de cohesión entre las moléculas (Hiemenz et al , 1997).

1.2 Tensión superficial de soluciones acuosas.

La presencia de un soluto afecta la tensión superficial del solvente porque aparecen nuevas interacciones. El valor final corresponderá a aquel estado que presente la menor energía para el sistema en su totalidad, tanto en el bulto como en la superficie. En la figura 1.2 se muestran los tres principales tipos de comportamientos que se presentan al añadir un soluto al agua.

En soluciones de tipo 2 la adición del soluto provoca un ligero incremento en la tensión superficial del solvente, este comportamiento es característico de electrolitos fuertes y azúcares como sacarosa.

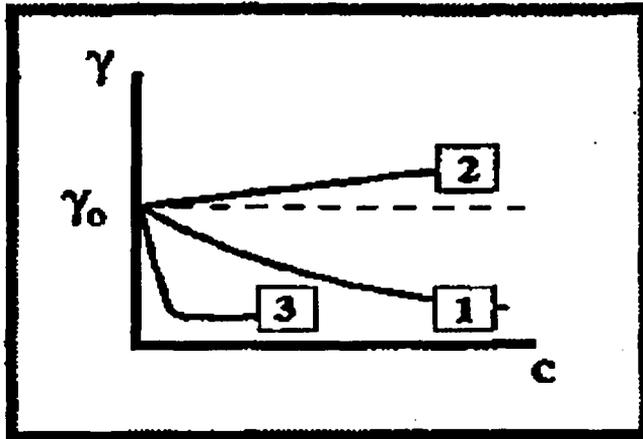


Figura 1.2. Curvas de tensión superficial vs composición de sistemas acuosos (Hiemenz et al, 1997).

En soluciones del tipo 1 se presenta un moderado decremento en la tensión superficial, esto es común en soluciones de no electrolitos o electrolitos débiles en agua. Finalmente, las soluciones del tipo 3 presentan una disminución dramática en la tensión superficial a bajas concentraciones de soluto para después permanecer casi constante, estas curvas son típicas de soluciones acuosas de tensoactivos.

Los solutos que generan conductas tipo 1 y 3 se dice que exhiben una actividad superficial positiva. Este comportamiento se debe a que, en general, sus moléculas son anfífilas, por lo que a estos solutos se les llama anfífilos.

Los anfifilos consisten de dos partes ; i) la porción o cabeza hidrofílica (afín al agua), en general pequeña y formada por grupos funcionales polares, y ii) la porción o cola hidrofóbica (poco afín al agua), generalmente grande y formada por grupos funcionales no polares , como una cadena alquílica (Hiemenz et al, 1997).

Se ha encontrado que las moléculas de anfifilos formadas por una cadena alquílica de alrededor de ocho grupos metileno poseen una gran actividad superficial (porque introducen muchos grupos metileno) y entonces se identifican con un nombre diferente : "tensoactivo" que se refiere a "agentes de gran actividad en la tensión superficial". Estos tensoactivos pueden existir en una gran variedad de combinaciones derivadas del arreglo que tienen sus grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, así como de su tamaño, número y tipo, lo que determina su actividad superficial, formación de micelas, etc.

1.3 Adsorción y agregación de anfifilos en agua.

Las moléculas de los anfifilos tienen una energía superficial menor a la del agua y por ello se acumulan en la superficie aire/agua, se adsorben, lo que además minimiza la energía libre del sistema. Esta adsorción puede medirse directamente pero también puede calcularse a partir de datos de tensión superficial y composición vía la ecuación de adsorción de Gibbs. En 1876 Gibbs definió la cantidad concentración superficial de exceso Γ , que es la concentración "extra" de las especies adsorbidas en la superficie, expresada en unidades de concentración por unidad de área (Becher, 1965).

Gibbs demostró que la actividad superficial es debida a la desigual distribución del soluto entre la superficie y el seno de la solución; si un soluto se distribuye de tal manera que la superficie contenga Γ moles de soluto por cm^2 de área o superficie en exceso, entonces para soluciones en equilibrio Γ debe ser dada por:

$$\Gamma = -\frac{x}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dx} \right)_T$$

donde x es la fracción mol del soluto, T es la temperatura absoluta, R la constante de los gases y $d\gamma/dx$ es la variación de la tensión superficial respecto a la composición en fracción mol. Ésta es la ecuación de adsorción de Gibbs. Cuando $d\gamma/dx$ es positiva (figura 1.2, curva tipo 2), Γ debe ser negativa, por lo que el seno de la solución es más rico en soluto que la superficie. Así mismo, cuando la tensión superficial de una solución disminuye con la concentración (figura 1.2, curvas tipo 1 y 3), $d\gamma/dx$ es negativa, Γ es positiva y la superficie contiene mayor concentración del soluto que la solución. La actividad superficial positiva, entonces, es asociada con una adsorción del soluto en la superficie de la solución y la actividad superficial negativa se explica como una expulsión del soluto de la superficie (Maron, 1984; Rosen, 1989).

Aparentemente Hartley (1941) fue el primero en enfatizar que en soluciones acuosas de tensoactivos la formación de micelas es una propiedad paralela a la reducción de la tensión superficial (figura 1.3). A bajas composiciones el tensoactivo se adsorbe, sus moléculas se orientan con la porción hidrofóbica en la

fase aire y su porción hidrofílica en la solución y así la interface agua/aire reduce drásticamente su energía superficial. Al incrementar aún más la composición la interface agua/aire se satura y se presenta un cambio drástico en la conducta de la curva γ vs composición. En este momento es energéticamente poco favorable que el agua interactúe con las colas hidrofóbicas del tensoactivo en el seno de la solución por lo que se forman agregados de decenas de moléculas anfílicas con su porción hidrofóbica al interior y sus porciones hidrofílicas en contacto con el agua, a lo que llamamos micelas.

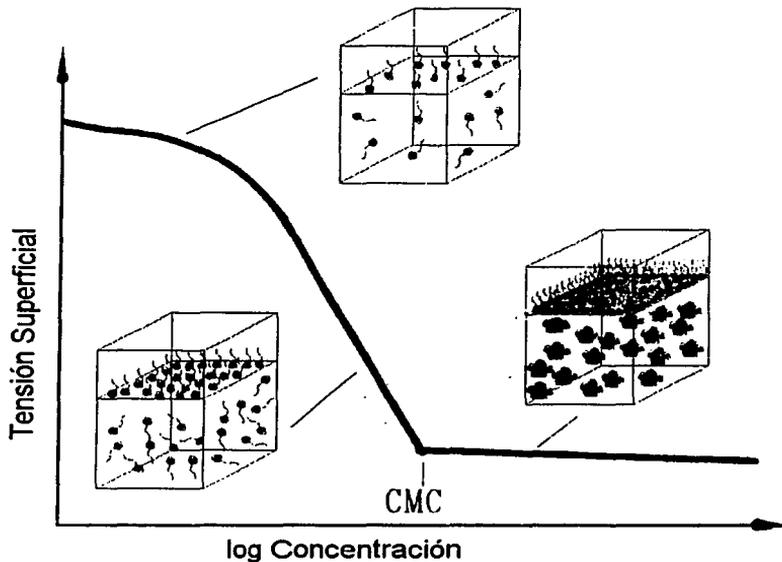


Figura 1.3. Curva esquemática de tensión superficial vs composición en escala logarítmica, indicando la estructura en el bulto y superficie para un anfífilo en agua.

La concentración a la cual ocurre la micelización es conocida como la concentración micelar crítica (CMC).

Los anfífilos en agua presentan un comportamiento similar a la figura 1.3 tanto para medidas de tensión superficial como otras propiedades fisicoquímicas (figura 1.4).

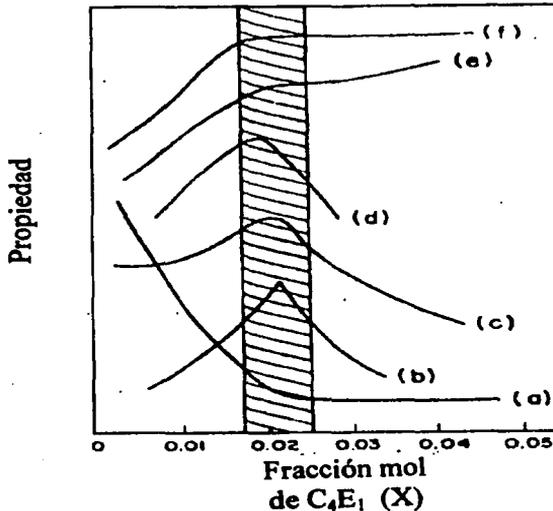


Figura 1.4. Esquema del comportamiento de (a) γ , (b) espumabilidad, (c) C_p , (d) velocidad de ultrasonido, (e) expansividad, (f) entalpía molar parcial del anfífilo 2-Butoxietanol en agua a 25 °C alrededor de $X \approx 0.02$ (Castillo et al, 1990).

Para distinguir la composición del cambio en estos sistemas se habla de la concentración de agregación crítica (X_{cac} o CAC) (Kahlweit et al, 1991; Smith et al, 1994) o la fracción mol operacional X_{op} (Zana et al, 1993).

1.4 Adsorción y agregación de anfifilos en solventes polares próticos.

La formamida y algunos polialcoholes como el glicerol, etilenglicol, etc, son solventes polares próticos que, junto con el agua, poseen las mayores tensiones superficiales y su estructura molecular está formada por una red tridimensional unida por enlaces puente de hidrógeno. A pesar de su potencial e interés básico (efecto solvofóbico), los fenómenos de adsorción y agregación de anfifilos en estos solventes no se han estudiado lo suficiente (Evans et al, 1998; Gamboa et al, 1994; Kertes et al, 1976; Inglese et al, 1998; Magid, 1979; Olofsson, 1991; Perche et al, 1997; Rosen, 1989; Ward et al, 1993, Warnheim, 1997; Zana, 1997).

Al agregar un anfifilo o un tensactivo a estos solventes se obtienen, correspondientemente, las curvas 1 y 3 de la figura 1.2 (por ejemplo Inglese et al, 1998; Perche et al, 1996; Quintero, 1995; Ray, 1971) e incluso el cambio drástico en la pendiente de la curva $d\gamma/dC$ de la figura 1.3 asociado a una CMC; estos valores son mucho mayores, en varios órdenes de magnitud (p. ej. CMC de moles o en fracción mol de 10^{-2}) a las observadas en agua (p. ej. CMC de milimoles o en fracción mol de 10^{-5}).

Sin embargo, la presencia de micelas en estos sistemas no se ha confirmado en anfifilos de cadena alquílica pequeña (6 a 10) ya que no se presenta el cambio drástico de otras propiedades fisicoquímicas en función de la composición como en la figura 1.4 (Inglese et al, 1998) pero sí para algunos tensoactivos con cadenas alquílicas mayores de 12 grupos metilo y metileno (Perche et al, 1996 y 1997).

1.5 Espumas líquidas acuosas

1.5.1 Definiciones

Las espumas líquidas son sistemas coloidales que se forman al dispersar burbujas de aire o un gas en una pequeña cantidad de una solución, generalmente acuosa, de anfifilo. El hecho de que este material se adsorba preferencialmente en la interface solución líquida/aire favorece la tendencia del sistema a espumar y estabiliza la dispersión resultante de burbujas (Bikerman, 1973).

Si bien es cierto que en una espuma líquida típica su fase gaseosa se encuentra subdividida en un arreglo tridimensional de grandes cavidades poliédricas de gas, su dimensión coloidal proviene de la película delgada de líquido y anfifilo adsorbido con espesor de 1 a 1000 nm llamada lamela (diminutivo en latín de lámina) que las mantiene separadas (Schram, 1993).

También se presentan espumas líquidas formadas de cavidades esféricas de gas separadas por lamelas relativamente gruesas, como en sistemas no acuosos, a las que se prefiere llamar emulsiones o dispersiones gaseosas (Callaghan, 1989).

Las espumas líquidas se clasifican comúnmente según su tiempo de vida luego de ser formadas y al eliminar las fuerzas que la forman en *persistentes* (o metaestables, permanentes, etc.) si viven por intervalos largos de minutos u horas como la espuma de una cerveza o en una lavadora y *transitorias* (o inestables, húmedas, dinámicas, evanescentes, etc) si permanecen por periodos muy breves, de sólo segundos, como la espuma del mar o un vino espumoso (Kitchener, 1964).

Otra clasificación muy común de espumas líquidas se refiere a la forma que adoptan sus burbujas, sea poliédrica o esférica. Como este factor depende básicamente del grado de humectación en la lamela también se conocen como espumas secas y húmedas.

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

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

1.5.2 Formación

Los líquidos puros no espuman ya que las burbujas de gas o aire introducidas en su seno se rompen inmediatamente al contacto con la superficie (Rosen, 1989). Pero cuando se introducen burbujas a una solución acuosa de un anfifilo su superficie momentáneamente vacía se enriquece poco a poco con las moléculas del anfifilo, con su porción hidrofílica en la fase acuosa y su colas hidrofóbicas en la fase gas (figura 1.5). Por su menor densidad, las burbujas ascienden a la superficie y ahí no colapsan sino que se rodean de una segunda película con

moléculas adsorbidas de anfífilo con solución líquida intermedia (lamela). El conjunto de estas burbujas con lamela es una espuma líquida (Bikerman, 1973).

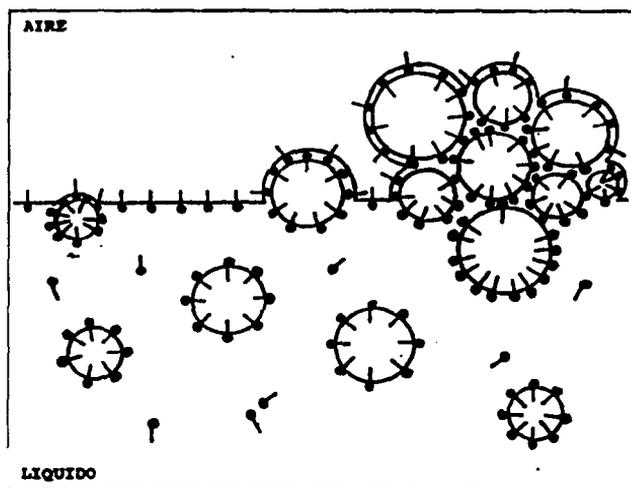
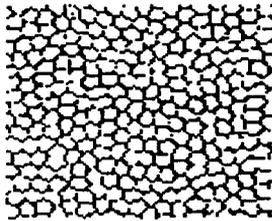


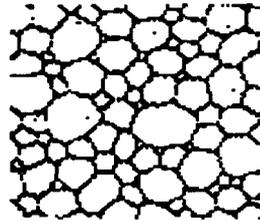
Figura 1.5. Esquema que muestra las burbujas de aire en una solución acuosa de un anfífilo y en su superficie formando una espuma.

1.5.3 Preparación

Las espumas, como sistemas coloidales, pueden formarse por dispersión o condensación (figura 1.6). En el primero, un cierto volumen de gas se mezcla con la solución sea agitando y/o mezclando ambas fases o soplando el gas a través de uno o varios orificios pequeños o vía un vidrio poroso dentro de la muestra líquida. En el segundo, el gas está presente como moléculas disueltas y su nucleación forma burbujas en el líquido supersaturado (Bikerman, 1973; Waire et al, 1999).



Gas dispersado



Gas dispersado (flujo turbulento)

Figura 1.6. Estructura de espuma obtenida según su preparación (Weaire, 1999).

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

1.5.4 Propiedades y espumabilidad.

Caracterizar una espuma líquida implica conocer su estructura, su espumabilidad, sus propiedades eléctricas, ópticas y reológicas, etc. (Weire et al, 1999; Wilson, 1996). De éstas, la más estudiada por su interés práctico ha sido la espumabilidad, la tendencia de un líquido para formar y mantener una espuma.

Como una espuma persistente tiene un tiempo de vida largo, su espumabilidad puede determinarse tanto con su habilidad para formar espuma, como con su

estabilidad, persistencia de la espuma. En un experimento típico se burbujea gas a la solución, se produce un volumen metaestable de espuma que se incrementa con el tiempo y puede llegar a desbordar el sistema de medición. La habilidad se asocia comúnmente al volumen máximo generado de espuma para un tiempo fijo o a la pendiente volumen de espuma – flujo de gas. La estabilidad se determina normalmente fijando un volumen formado y determinando el tiempo medio del colapso de esta columna (Bikerman, 1973).

Recientemente nuevas formas de medir la espumabilidad en espumas persistentes se han publicado (Domingo et al, 1992; Rusanov et al , 1996).

Una espuma transitoria existe prácticamente sólo 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 como el tiempo de vida de burbujas sencillas, el tiempo de colapso de la espuma luego de formarla por agitación, la relación entre la altura de la espuma y el flujo de aire inyectado, la altura de la espuma que se mantiene luego de cinco segundos de una agitación "estándar", etc (Bikerman, 1973). Cualquiera que sea el caso, el volumen formado depende del método de formación y su altura temporal se debe a un equilibrio estacionario entre la velocidad de formación o habilidad y colapso o estabilidad (Nishioka et al, 1996; Wilson, 1996).

Para establecer la espumabilidad, de un sistema que presente una espuma transitoria, como una propiedad característica de la solución estudiada (como la tensión superficial o la viscosidad) e independiente del aparato y procedimiento

empleado (geometría de la celda, forma de producción de la espuma, cantidad de líquido utilizado, etc.), Bikerman propuso en 1938 como unidad de espumabilidad la relación entre el volumen promedio estacionario de espuma V formado en condiciones dinámicas con flujo volumétrico pequeño F de gas inyectado a la solución. Sugirió como símbolo de este cociente el símbolo Σ (de $\Sigma\alpha\pi\omega\nu\omicron\varsigma$ = 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 que colapse en la superficie 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 Σ se ha utilizado en la literatura como medida de la espumabilidad tanto de espumas transitorias (Callaghan, 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) y se determina con el método dinámico de Bikerman. Como los líquidos puros no espuman se ha encontrado que Σ es máxima a una composición característica y es función de la temperatura.

El índice dinámico de espumabilidad o tiempo de retención (t_r) se definió en 1975 como la pendiente de la parte lineal del cambio del volumen total del sistema, espuma y solución, con el flujo de gas (Malysa et al, 1975; Czarnecki et al, 1982).

Este parámetro es el tiempo promedio que una burbuja de gas utiliza para atravesar la solución y la espuma. Se ha utilizado extensamente (Jachimska et al, 1995; Malysa et al, 1985, 1991, 1992 & 1995; Wantke et al, 1994) y se ha encontrado que en soluciones diluidas t_r aumenta al aumentar la composición hasta alcanzar una meseta constante.

1.5.5 Características de espumas transitorias acuosas.

Las condiciones en las que una espuma líquida se mantiene definen su estabilidad. Por ejemplo, una espuma transitoria de n-heptanol en agua presenta hasta un 30% promedio de líquido en la espuma, las películas que separan las burbujas en el interior de la espuma son mayores a 100 nm y evitan la coalescencia de las burbujas. Sin embargo, el colapso de la espuma ocurre en su capa superior (15 nm de espesor de lamela) que sólo posee un 10 % del líquido y tiene películas especiales : i) sus coberturas superficiales no son de equilibrio; ii) están en contacto con la atmósfera, su solución dreña y no recibe líquido de capas superiores; iii) resienten choques de presión cuando las películas vecinas se rompen y reciben gotas de aerosol de películas rotas; iv) sufren movimiento y rearreglo por las burbujas que entran a esta capa, etc. La duración de las películas de líquido de la capa superior de la espuma y su habilidad para inducir fuerzas viscoelásticas (propiedades superficiales dinámicas de no equilibrio) que amortigüen todas estas condiciones, es lo que determina la estabilidad de la espuma total (Malysa et al, 1995).

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

1.6 Solventes y solutos

1.6.1 Agua

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

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

ρ (g/cm ³)	P.ebull. (°C)	P.vap. (Torr)	γ (mN/m)	$-(d\gamma/dT)$ (mN/m K)	η (cPoise)
0.9970474	100	23.758	71.81	0.1525	0.89025

El alto valor del punto de ebullición del agua y otros valores anormales considerando su baja masa molecular puede explicarse microscópicamente : la molécula del agua tiene un diámetro de 0.343 nm (si se considera esférica, Marcus, 1998) y posee una estructura de forma tetraédrica con el átomo de oxígeno en el centro, dos átomos de hidrógeno en dos vértices y dos pares de

electrones desapareados en los otros, de manera que puede formar hasta cuatro enlaces puentes de hidrógeno. En estado líquido la mayoría de sus moléculas se encuentran totalmente enlazadas por puentes de hidrógeno que forman una estructura tridimensional (figura 1.1) que también presenta regiones de moléculas semi enlazadas, cavidades y moléculas aisladas o monoméricas (Franks, 2000).

1.6.2 Formamida

La formamida, de fórmula HCONH_2 es la representante más simple de las amidas, donde el grupo hidroxilo de un ácido carboxílico se reemplaza por un grupo amino. Posee una alta tensión superficial, una baja presión de vapor y un alto punto de ebullición (tabla 1.2).

Tabla 1.2 Propiedades de la formamida a 25 °C (Riddick et al, 1986).

ρ (g/cm ³)	P.ebull. (°C)	P.vap. (Torr)	γ (mN/m)	$-(d\gamma/dT)$ (mN/m K)	η (cPoise)
1.12915	210.5	0.023	58.15	0.040	3.302

Las moléculas que forman la formamida tienen un diámetro de 0.431 nm (Marcus, 1998) y en estado líquido están fuertemente auto-asociadas por extensas redes de enlaces de hidrógeno establecido entre el grupo C=O y el grupo N-H (Figura 1.7).

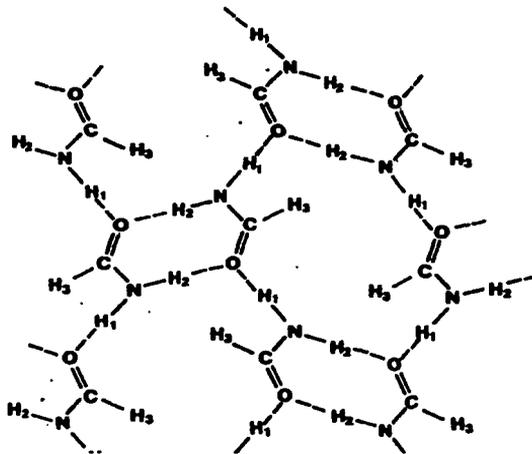


Figura 1.7. Estructura de la formamida (Bellissent-Funel et al, 1996)

La formamida en estado líquido tiene las características suficientes para favorecer la adsorción y la agregación micelar (Evans et al, 1998; Ward et al, 1993).

1.6.3 Alcoholes

Los alcoholes son derivados de los alcanos, en donde un hidrógeno ha sido remplazado por un grupo funcional hidroxilo OH que permite que se auto asocien y les confiere una moderada polaridad, tensión superficial mayor al alcano correspondiente, etc. Al incrementar su masa molecular aumentan su punto de ebullición, viscosidad, etc. y disminuye su presión de vapor (tabla 1.3).

Tabla 1.3 Propiedades de los *n*-alcoholes a 25°C (Riddick et al, 1986).

Alcohol	ρ (g/cm ³)	P.ebull. (°C)	P.vap. (Torr)	γ (mN/m)	$-(d\gamma/dT)$ (mN/m K)	η (cPoise)
metanol	0.78637	64.546	127.04	22.30	0.086	0.5513
etanol	0.78493	78.293	59.03	21.90	0.084	1.0826
n-propanol	0.79960	97.151	20.99	23.06	0.069	1.9430
n-butanol	0.80575	117.725	6.83	24.24	0.086	2.5710

Los diámetros moleculares de los primeros miembros de este grupo son 0.408 nm para metanol, 0.469 nm para etanol, 0.515 nm para n-propanol y 0.558 nm para n-butanol (Marcus, 1998).

1.6.4 Alcanonitrilos

Los alcanonitrilos también son derivados de los alcanos, en donde un hidrógeno ha sido remplazado por un grupo funcional ciano $C\equiv N$ que les permite una asociación intramolecular, les confiere una moderada polaridad, tensiones superficiales mayores que las de los alcanos y los alcoholes correspondientes, etc. Al aumentar su tamaño aumentan su punto de ebullición, densidad, viscosidad, etc. y disminuye su presión de vapor (tabla 1.4).

Tabla 1.4 Propiedades de los *n*-nitrilos a 25 °C (Riddick et al, 1986).

Nitrilo	ρ (g/cm ³)	P.ebull. (°C)	P.vap. (Torr)	γ (mN/m)	$-(d\gamma/dT)$ (mN/m K)	η (cPoise)
etanonitrilo	0.77649	81.60	88.11	28.25	0.148	0.341
propanonitrilo	0.77682	97.35	44.63	26.72	0.106	0.389
butanonitrilo	0.78650	117.62	19.10	26.78	0.109	0.515

Los diámetros moleculares de los primeros miembros de este grupo son 0.436 nm para etanonitrilo, 0.485 nm para *n*-propanonitrilo y 0.531 nm para *n*-butanonitrilo (Marcus, 1998).

1.7 Estudios previos relevantes en los sistemas con alcoholes

1.7.1 Propiedades de bullo.

Los *n*-alcoholes son solubles en todas proporciones con el agua hasta el *n*-propanol. El *n*-butanol tiene su límite de solubilidad en agua en una composición 7.45 % peso (0.01905 en fracción mol de alcohol) a 25 °C (Riddick et al, 1986). En formamida a 25 °C los *n*-alcoholes son completamente solubles hasta el *n*-pentanol (García et al, 1996) y el límite de solubilidad del *n*-hexanol está alrededor de una fracción mol del alcohol de 0.1 (Guzmán, 2000).

Existen muchos estudios fisicoquímicos de los sistemas *n*-alcohol + agua (Franks et al, 1985). Por ejemplo, los volúmenes molares de exceso de los sistemas

metanol, etanol y n-propanol + agua son negativos en todo el intervalo de composición (también con formamida, García et al, 1996). Que el volumen de mezclado sea < 0 implica algún tipo de agregación intramolecular. Para metanol en agua y formamida a 25 °C el valor equimolar es de aprox. -1 y -0.6 cm³/mol, respectivamente, y se hace menos negativo al aumentar el tamaño del alcohol.

Los n-alcoholes presentan agregados en agua que se forman y destruyen rápidamente. La tabla 1.5 muestran la fracción mol operacional X_{op} obtenida del cambio en conducta de datos fisicoquímicos en función de la composición para soluciones acuosas diluidas de los n-alcoholes.

Tabla 1.5 X_{op} de n-alcoholes en agua vía fluorescencia (Zana, 1993) densidad y velocidad de sonido (Douheret, 1994 y 1995) y entalpías (Tanaka, 96) a 25 °C.

Alcohol	X_{op} (1993)	X_{op} (1994)	X_{op} (1995)	X_{op} (1996)
metanol	0.63		0.123	0.16
etanol	0.257			0.125
n-propanol	0.091	0.06		0.07
n-butanol	0.0251			

En contraste, los n-alcoholes en formamida no forman agregados a 25 °C, según el análisis detallado del comportamiento de sus densidades y propiedades volumétricas asociadas en todo el intervalo de composición (García et al, 1996).

Con respecto al comportamiento de viscosidad de los n-alcoholes en agua (figura 1.8) y formamida (figura 1.9), se presentan máximos en una fracción mol de alcohol de alrededor de 0.25 para los alcoholes completamente solubles en agua y para n-butanol y n-pentanol en formamida.

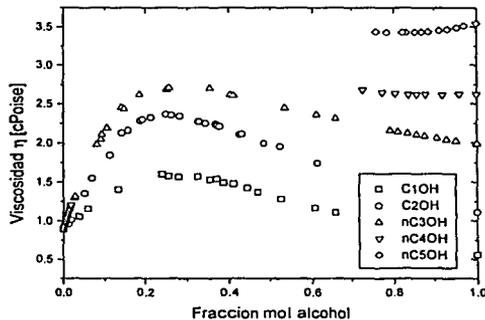


Figura 1.8. Viscosidad η de los sistemas n-alcohol + agua a 25 °C (D'Aprano et al, 1979 & Dunstan, 1904 datos en Timmermans, 1960).

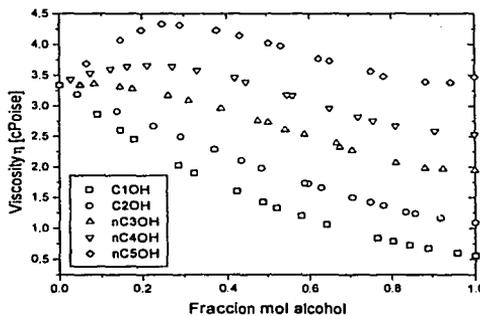


Figura 1.9. Viscosidad η de n-alcohol + formamida 25 °C (García et al, 1996)

1.7.2 Propiedades de superficie.

Existen muchos estudios previos sobre la tensión superficial de los n-alcoholes en agua a diversas temperaturas y en todos ellos se presenta una disminución importante de la tensión superficial del agua, lo que implica adsorción (McLure, 1984). La figura 1.10 muestra mediciones recientes de los n-alcoholes en agua.

Pocas de estas mediciones se han analizado en detalle. Por ejemplo, la energía de Gibbs estándar de adsorción ΔG_{ads} a dilución infinita es negativa para todos los n-alcoholes en agua, es decir, la adsorción es espontánea y aumenta con el peso molecular (tabla 1.6).

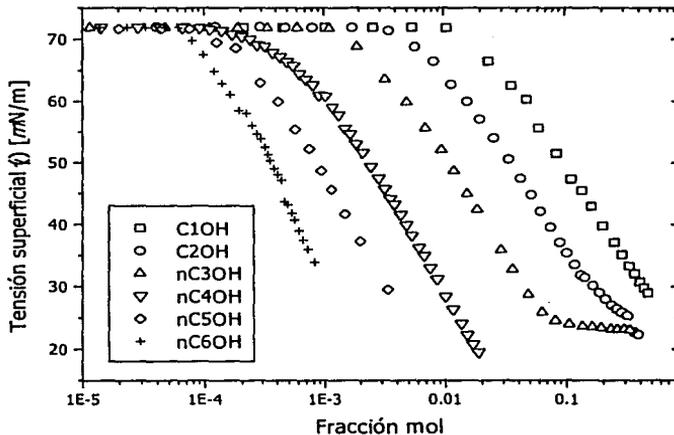


Figura 1.10. Tensión superficial γ de n-alcohol + agua a 25 °C (Cruz, 2002)

Tabla 1.6. ΔG_{ads} (kJ/mol) de n-alcoholes en agua A (Clint et al, 1969 y Aspee et al, 1996) y en formamida F (Przyluska et al, 1991; Guzmán, 2000) a 25 °C.

n-Alcohol	C ₁ OH	C ₂ OH	n-C ₃ OH	n-C ₄ OH	n-C ₅ OH	n-C ₆ OH
ΔG_{ads} A (69)	-15.11	-17.87	-20.72	-23.36	-26.03	No medido
ΔG_{ads} A (96)				-18.5	-21.6	-25.4
ΔG_{ads} F (91)				-4.2		
ΔG_{ads} F (00)	-11.2	-13.2	-15.7	-16.0	-17.3	-18.5

En esta tabla se incluyen resultados recientes del mismo parámetro calculado para algunos n-alcoholes en formamida ΔG_{ads} (F) a 25 °C (Przyluska et al, 1991; Guzmán, 2000), que son menores con respecto al agua. La figura 1.11 muestra mediciones recientes de tensión superficial de los n-alcoholes en formamida.

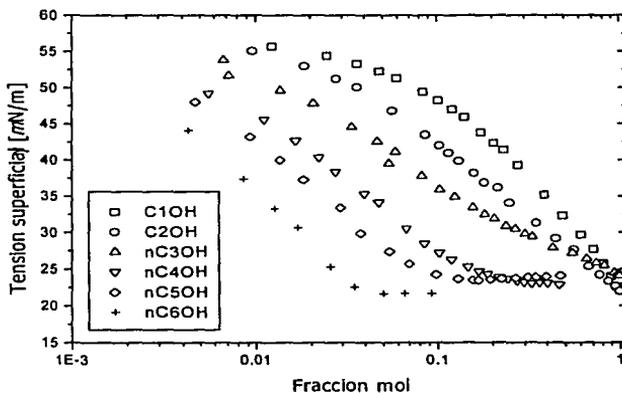


Figura 1.11. γ de los sistemas n-alcohol + formamida a 25 °C (Guzmán, 2000)

Al analizar resultados precisos de tensión superficial se establecieron valores de X_{op} (tabla 1.7) para alcoholes en agua a partir del etanol (Kahlweit, 1991) y en formamida a partir del n-propanol (Guzmán, 2000) a 25 °C.

Tabla 1.7. X_{op} de n-alcoholes en agua (A) a 25 °C (Kahlweit, 1991) y en formamida (F) (Guzmán, 2000).

n-Alcohol	C ₂ OH	n-C ₃ OH	n-C ₄ OH	n-C ₅ OH	n-C ₆ OH
X_{op} (A)	0.16	0.07	0.0251	No indicado	No indicado
X_{op} (F)	No presenta	0.22	0.15	0.08	0.04

Se observa que X_{op} disminuye al aumentar el tamaño del alcohol y, para un mismo alcohol, aumenta al pasar del agua a la formamida.

También se han calculado algunos parámetros de adsorción (Γ_{sat} en moles/m², \bar{a}° en Å²/molécula, pC_{20} y γ_{min}) a partir del n-butanol en agua (Aspee, 1996) y en formamida (Guzmán, 2000) a 25 °C (tabla 1.8).

Tabla 1.8. Γ_{sat} (moles/m²), α^s (Å²/molécula), pC_{20} y γ_{min} (mN/m) para n-alcoholes en agua (A) (Aspee, 1996) y formamida (F) (Guzmán, 2000) a 25 °C.

Parámetro	nC ₄ OH (A)	nC ₅ OH (A)	nC ₆ OH (A)	nC ₄ OH (F)	nC ₅ OH (F)	nC ₆ OH (F)
$10^{-6} \Gamma_{sat}$	5.20	5.60	4.90	3.31	3.73	4.47
α^s	31.9	29.6	33.8	50.2	44.5	37.2
pC_{20}	0.83	1.42	2.00	1.40	1.70	1.92
γ_{min}	27.7	26.3	31.1	25.0	23.5	21.7

Se observa que los n-alcoholes de mayor tamaño se adsorben más y que este efecto disminuye de magnitud en formamida.

En relación al comportamiento de la espuma transitoria de los n-alcoholes en agua se han publicado muchos estudios por diversos grupos de investigadores. Por ejemplo, la tabla 1.9 muestra algunos resultados de la espumabilidad de las soluciones acuosas de alcoholes en agua : i) índice de espumabilidad (Σ , seg), ii) fracción mol (X_{max}) donde ocurre la máxima espumabilidad, iii) tiempo de colapso de la espuma luego de agitar (TCA, seg), iv) tiempo de retención (tr , seg), v) fracción mol (X_{pl}) donde ocurre el máximo en tr , etc.

Tabla 1.9. Resultados de espumabilidad de n-alcoholes en agua a 25 °C.

	C ₁ OH	C ₂ OH	nC ₃ OH	nC ₄ OH	nC ₅ OH	nC ₆ OH	Referencia
Σ , X _{max}		1.6, 0.0205		6.2, 0.0025	6.6, 0.00025	7.9, 0.00064	Sasaki, 1938
TCA, X _{max}	3, 0.7996	4, 0.0331	22, 0.0407	31, 0.0098	52, 0.0016	--, 0.00048	Schutz, 1942
Σ , X _{max}	4.7, 0.0200	8.4, 0.0099		24.5, 0.00098			Gibb et al, 1950
Σ , X _{max}				27, 0.00091			Townsend et al, 1986
t _r , X _{pl}				20, 0.00072	28, 0.00036	38, 0.000145	Malysa, 1995
Σ , X _{max}		1.0, 0.1434		2.8, 0.00105		3.7, 0.000049	Tuinier et al, 1996

A pesar de la disparidad de resultados se encuentran comportamientos claros : i) la fracción mol donde ocurre la máxima espumabilidad disminuye al aumentar el tamaño del n-alcohol y ii) que la espumabilidad es máxima para el pentanol o el hexanol. No existen estudios de espumabilidad de n-alcoholes en formamida.

1.8 Estudios previos relevantes en los sistemas con nitrilos

1.8.1 Propiedades de bulto.

De los n-alcanonitrilos por estudiar, sólo el etanonitrilo es completamente soluble con el agua a 25 °C. El propanonitrilo y el butanonitrilo tienen su límite de

solubilidad en 10.3 % peso (0.0480 en fracción mol) y 3.3 % peso (0.0088 en fracción mol), respectivamente (Riddick et al, 1986).

En formamida sólo el etanonitrilo se ha estudiado y se sabe que es completamente soluble a 25 °C (Kolker et al, 1992; Kulikov et al, 1993).

Existen muchos estudios fisicoquímicos del sistema etanonitrilo + agua (Markus et al, 1991; Nikolova et al, 2000). Por ejemplo, los volúmenes molares de exceso son negativos en todo el intervalo de composición (también con formamida, Kolker et al, 1992), lo que implica algún tipo de agregación intramolecular. Con respecto a la formación de agregados, existe evidencia termodinámica que indica la agregación del etanonitrilo en agua en una fracción de nitrilo de 0.01 a 25°C (Nikolova et al, 2000) pero no en formamida (Kolker et al, 1992).

La viscosidad del sistema etanonitrilo + agua presentan un máximo en una fracción mol del nitrilo de alrededor de 0.08 (figura 1.12). No existen estudios publicados aún de viscosidad de nitrilos en formamida.

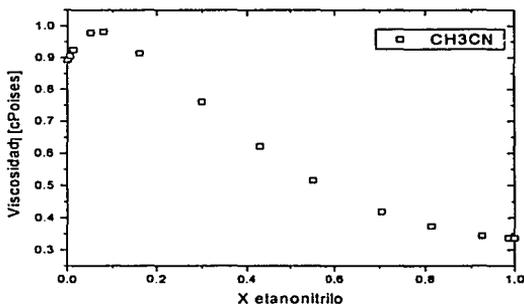


Figura 1.12. Viscosidad η de etanonitrilo + agua a 25 °C (Wode et al, 1994)

1.8.2 Propiedades de superficie.

Existen muy pocos estudios previos sobre la tensión superficial de los n-alcanonitrilos en agua (McLure, 1984). En 1981 se estudió su adsorción en la interfase solución acuosa/aire y se encontró que presentan una disminución importante de la tensión superficial del agua (figura 1.13).

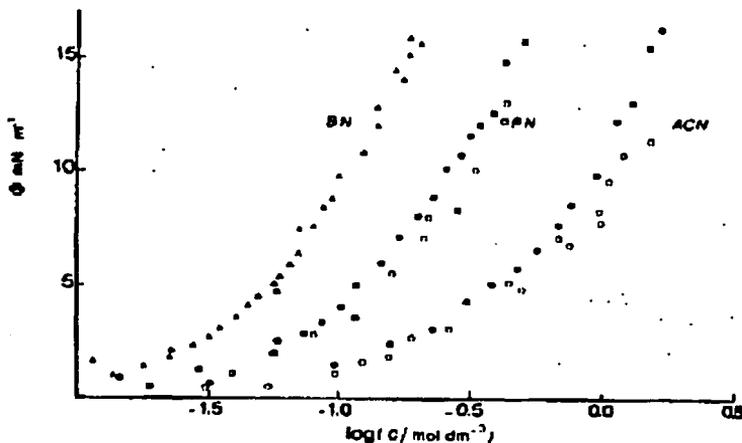


Figura 1.13. Tensión superficial γ de los sistemas alcanonitrilos + agua a 25 °C (Daghetti et al, 1981)

Del análisis de estas mediciones se calcularon algunos parámetros de adsorción (tabla 1.10).

Tabla 1.10. ΔG_{ads} (kJ/mol), Γ_{sat} (moles/m²) y a^s (Å²/molécula) de *n*-nitrilos en agua a 25 °C (Daggetti et al, 1981)

n-Nitrilo	Etanonitrilo	Propanonitrilo	Butanonitrilo
ΔG_{ads}	- 8,8	- 12.1	- 14.2
$10^{-6} \Gamma_{sat}$	6.9	5.9	5.3
a^s	23.3	27.2	30.3

Se observa que ΔG_{ads} es negativa para los alcanonitrilos estudiados en agua y aumenta con el peso molecular, y que Γ_{sat} disminuye y a^s aumenta al aumentar el tamaño del nitrilo, lo que puede indicar una mayor inclinación de la molécula adsorbida.

Por último, se menciona que al analizar la curva de tensión superficial vs el logaritmo de la composición se obtiene una $X_{op} = 0.18$ para etanonitrilo en agua a 20 °C (Vierk, 1950).

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se establecen los objetivos y las hipótesis de este trabajo y se describe todo el diseño experimental : los reactivos utilizados, indicando algunas propiedades útiles como su toxicología, el procedimiento para calcular y preparar las composiciones de las soluciones empleadas, el fundamento y la técnica de medición de la tensión superficial y espumabilidad, así como el tratamiento termodinámico que se le dará a los resultados obtenidos de tensión superficial.

2.1 Objetivos

- a) Determinar el comportamiento de la tensión superficial de los n-alcanonitrilos (etanonitrilo y butanonitrilo) en agua y formamida en función de la composición a 25°C.
- b) Calcular los parámetros de adsorción y agregación para los sistemas n-alcanonitrilos en agua o formamida estudiados y compararlos con los valores publicados en la literatura para n-alcoholes similares en agua o formamida.
- c) Obtener el comportamiento de la espuma transitoria formada en soluciones acuosas o en formamida de los n-alcanonitrilos etanonitrilo y

butanonitrilo y de los n-alcoholes etanol y butanol en función de la composición a 25°C.

d) Relacionar el comportamiento de la espuma transitoria formada en los sistemas n-alcanonitrilo o n-alcohol en agua o formamida con el comportamiento de adsorción y de agregación.

2.2 Hipótesis

a) Se quiere verificar que la adsorción y agregación de los n-alcanonitrilos en agua se reduce radicalmente con los mismos solutos en formamida.

b) Se pretende confirmar que el grupo funcional hidroxilo es menos hidrofílico que el grupo funcional nitrilo, i. e. la actividad superficial de los n-alcoholes es mayor que la de los n-nitrilos correspondientes.

c) Se espera encontrar que todas las soluciones en estudio presenten un máximo en su espumabilidad en función de su composición.

d) Se pretende confirmar que los anfifilos de mayor cadena alquílica (más hidrofóbicos) forman las espumas más estables.

e) Se espera confirmar que la región donde ocurre el máximo en la espumabilidad se relaciona al mayor cambio de tensión superficial en función de la composición.

2.3 Diseño del experimento

Primero se efectuó un extensa revisión bibliográfica para conocer algunas propiedades termodinámicas de los solutos puros y los sistemas de interés, así como datos de toxicidad de los solutos puros. Con la conducta publicada en la literatura de la solubilidad y la tensión superficial de los n-alcoholes y n-nitrilos en agua y formamida se establecen los sistemas y el intervalo de composición a estudiar : i) para los sistemas con etanonitrilo y n-butanonitrilo se inicia con el solvente puro y se continúa hasta la composición donde se presente solubilidad parcial para la medición de la tensión superficial, así como para la medición de la espumabilidad a 25 °C; y ii) para los sistemas con etanol y n-butanol se determina el comportamiento de la espuma transitoria a 25 °C en el intervalo donde se presenta el mayor cambio de tensión superficial estática en función de la composición.

Para verificar qué tan confiables son la técnica de preparación de composiciones y de medición, así como el equipo utilizado para medir la tensión superficial, se reprodujo la curva de tensión superficial vs. fracción mol del sistema etanonitrilo-agua publicada a 20 °C (Vierk et al, 1949).

Con los datos experimentales de tensión superficial a 25 °C de los sistemas con n-alcanonitrilos se calcularon los parámetros termodinámicos de adsorción y agregación y se compararon con los datos publicados para el caso de los sistemas con n-alcoholes.

Los resultados de espumabilidad se compararon con el comportamiento de la tensión superficial.

Conforme se van desarrollando los experimentos y analizando los resultados se generan conclusiones y se confrontan las hipótesis planteadas.

2.4. Reactivos

Todas las sustancias utilizados con excepción del agua son reactivos marca Aldrich de una pureza reportada de 99 % mol y se guardaron con tamiz molecular para controlar su contenido de agua. Los pesos moleculares de cada compuesto se calcularon utilizando la última recomendación de la I.U.P.A.C. sobre pesos atómicos (C = 12.011 (± 1), H = 1.00794 (± 7) y O = 15.9994 (± 3), I.U.P.A.C, 1994). A continuación se presentan los reactivos utilizados junto con algunas de sus propiedades relevantes para la medición.

❖ **Agua** (Fórmula H_2O).- Se usó agua destilada y luego deionizada en un sistema Nanopure de Barnsted con una resistividad específica de 18 M Ω . Esta agua se almacenó en un recipiente de teflón libre de impurezas "bag in a bottle" para mantener su calidad. Se usó como disolvente para las soluciones acuosas. Su manejo no representa ningún riesgo para la salud. Propiedades físicas : masa molecular M 18.0153 g/mol, punto de ebullición Peb -100.00 °C, punto de fusión Pf 0.00 °C, densidad ρ_{25} 0.997047 g/cm³, viscosidad η_{25} 0.89025 cp, tensión superficial γ_{25} 71.81 dina/cm (Riddick et al, 1986).

- ❖ **Formamida** (Fórmula HCONH_2).- Es un líquido incoloro, soluble en agua y acetona. Es un producto tóxico, teratógeno, irritante e higroscópico. Para manejar este producto es necesario utilizar bata, lentes de seguridad y guantes en un área bien ventilada (Merck, 1996). Sus propiedades son : masa molecular M 45.041 g/mol, punto de ebullición P_{eb} 210 °C, punto de fusión P_f 2.55 °C, densidad ρ_{25} 1.12915 g/cm³, viscosidad η_{25} 3.302 cP, tensión superficial γ_{25} 58.15 dina/cm (Riddick et al, 1986)

- ❖ **Etanol** (Fórmula $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).- Es un líquido incoloro, volátil, con un olor característico y sabor picante. Es un producto irritante, tóxico y altamente flamable. Para manejar este producto es necesario utilizar bata y lentes de seguridad en un área bien ventilada, usar guantes si el uso es constante, no utilizar lentes de contacto al trabajar con este producto (Merck, 1996). Sus propiedades son : masa molecular M 46.07 g/mol, punto de ebullición P_{eb} 78.3 °C, densidad ρ_{25} 1.59 g/cm³, viscosidad η_{25} 1.17 cP, tensión superficial γ_{25} 23.1 dina/cm (Riddick et al, 1986)

- ❖ **1-Butanol** (Fórmula $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$). Es un líquido incoloro y volátil, poco soluble en agua. Es un producto flamable e irritante. Para manejar este producto es necesario utilizar bata y lentes de seguridad en un área bien ventilada, usar guantes si el uso es constante, no utilizar lentes de contacto al trabajar con este producto (Merck, 1996). Sus propiedades son: masa molecular M 74.12

g/mol, punto de ebullición P_{eb} 117.66 °C, punto de fusión P_f -89 °C, densidad ρ_{25} 0.8060 g/cm³, viscosidad η_{25} 1.24 cP, tensión superficial γ_{25} 24.57 dina/cm (Riddick et al, 1986).

❖ **Etanonitrilo** (Fórmula CH₃CN).- Sinónimo : Acetonitrilo. Es un líquido incoloro de olor característico, soluble en agua y formamida. Este es un producto altamente flamable, tóxico e irritante. Para manejar este producto es necesario utilizar bata, lentes de seguridad y guantes en un área bien ventilada (Merck, 1996). Sus propiedades son : masa molecular M 41.052 g/mol, punto de ebullición P_{eb} 81-82°C, punto de fusión P_f -48°C, densidad ρ_{25} 0.786 g/cm³, tensión superficial γ_{25} 28.66 dina/cm (Riddick et al, 1986).

❖ **n-Butanonitrilo** (Fórmula C₃H₇CN).- Es un líquido incoloro de olor característico, ligeramente viscoso, poco soluble en agua y soluble en formamida. Este es un producto altamente flamable, altamente tóxico e irritante. Para manejar este producto es necesario utilizar bata, lentes de seguridad y guantes en un área bien ventilada (Merck, 1996). Sus propiedades son : masa molecular M 69.106 g/mol, punto de ebullición P_{eb} 115-117°C, punto de fusión P_f -112°C, densidad ρ_{25} 0.786 g/cm³, tensión superficial γ_{25} 26.92 dina/cm (Riddick et al, 1986).

2.5 Preparación de soluciones

En la mayoría de los experimentos se empezó con un volumen fijo de solvente puro (10 mL para espumas y 20 mL para tensión superficial) y la masa de esta cantidad (m_2) se obtuvo por diferencia de peso (su incertidumbre es $\partial m_2 \pm 0.0002$ g) en una balanza analítica Mettler modelo AE240 (incertidumbre $\partial m \pm 0.0001$ g).

En el caso de la medición de la tensión superficial se calculó la masa de anfilo a agregar para obtener una fracción mol inicial de $X_1 \approx 0.001$. La masa se convirtió en volumen que, siendo muy pequeño, se adicionó con una jeringa de vidrio Hamilton de 0.5 mL. Posteriormente se utilizaron jeringas de 2 y 10 mL, para obtener concentraciones mayores. Las masas añadidas subsecuentes del soluto (m_1) se obtuvieron por diferencia de peso (su incertidumbre es $\partial m_1 \pm 0.0002$ g) de la jeringa antes y después del vaciado en la misma balanza analítica.

En el caso de la medición de espumabilidad se calculó la masa de anfilo 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 $\partial m_1 \pm 0.0002$ 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.

Al término de cualquier medición se añade un volumen extra del anfilo que genere un cambio en fracción mol de al menos 0.02 o mayor, dependiendo del sistema y su comportamiento. Su masa se obtiene de nuevo por diferencia de peso. El sistema se agita, se realiza la medición y todo el procedimiento se repite

de nuevo hasta que se presente una medición constante, se presente la solubilidad mutua, se alcance un mínimo en la medición después de obtener un máximo (sólo para el caso de espuma transitoria) o se alcance el 80 % del contenido de la celda de medición (sólo para el caso de tensión superficial).

En muy pocos experimentos de tensión superficial se empezó con un volumen fijo de 20 mL del anfifilo puro y se agregó un volumen de solvente cada vez para producir un cambio en fracción mol de al menos 0.1 o mayor.

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

$$X_1 = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad (2.1)$$

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

$$\frac{\partial X_1}{X_1} = \sqrt{2\left(\frac{\partial m_1}{m_1}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial M_1}{M_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_2}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial M_2}{M_2}\right)^2} \quad (2.2)$$

Con esta ecuación se obtiene un valor promedio menor a $\partial X \pm 0.0001$ para la incertidumbre absoluta de las fracciones mol de las soluciones preparadas.

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

2.6 Medición de la tensión superficial

2.6.1 Equipo.

La determinación de la tensión superficial se realizó con el método de presión máxima de burbuja (MPMB), utilizando un tensiómetro comercial SensaDyne 6000 que consiste de dos capilares de medición, un control de flujo de nitrógeno y un programa de procesamiento de datos. Los capilares de medición se introducen en una celda de trabajo con temperatura controlada y agitación magnética (figura 2.1).

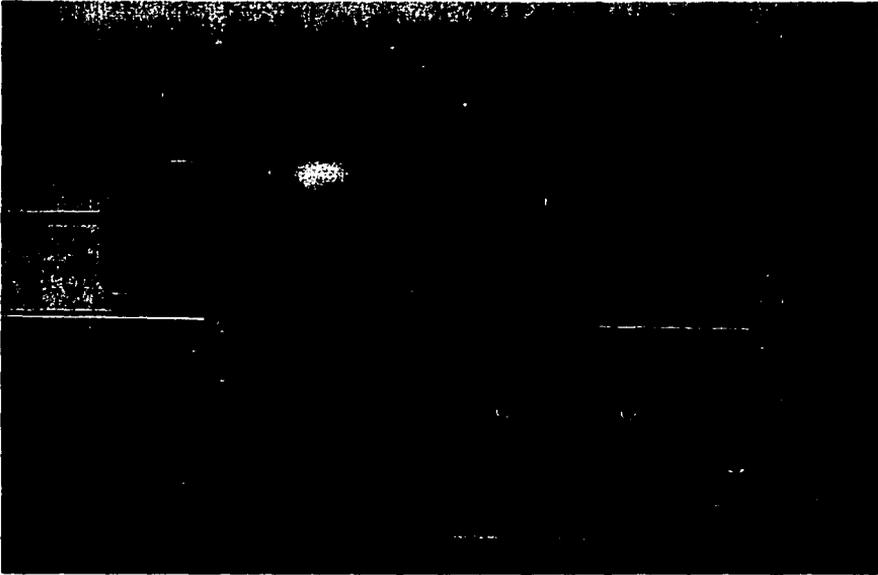


Figura 2.1 Tensiómetro de presión máxima de burbuja diferencial.

Este equipo posee un intervalo de medición de 5 a 10 mN/m y una incertidumbre de $\partial\sigma \approx 0.1 mN/m$ entre 0 a 100 °C.

La celda de trabajo es cilíndrica, de vidrio, con un diámetro interior de 3.6 cm, una altura de 6 cm y una capacidad de 61 mL. Posee una camisa de vidrio por donde se circula el fluido termostático controlado (agua) a 25 ± 0.05 °C con un baño termostático Haake modelo D8-GH. La temperatura se mide en el interior de la celda con un termómetro digital Cole-Parmer modelo 8403 acoplado a termisores YSI calibrados y de precisión ± 0.01 °C.

Los dos capilares de medición son de acero de 4 mm de diámetro interno, 1 mm de grosor y 65 mm de longitud. En su punta o extremo inferior poseen una terminación de 2 mm (r_1) y 0.25 mm (r_2) de radio, respectivamente. Se mantienen fijos en un soporte que los sumerge a la misma profundidad en la solución a estudiar.

El flujo de nitrógeno introducido forma burbujas en las puntas de estos capilares en la proporción 1 burbuja/segundo para el capilar de menor diámetro y un poco menor para el otro.

Para el cálculo de la tensión el equipo utiliza un programa que realiza la siguiente operación : en la punta de cada capilar se forman burbujas con una diferencia de presión máxima ΔP_i entre el interior y el exterior de cada burbuja que tiene dos componentes, la debida a la curvatura y la hidrostática:

$$\Delta P_i = \frac{2\gamma}{r_i} + \Delta\rho g z_i \quad (2.3)$$

La primera depende del valor de tensión superficial γ y el radio del tubo en la punta. La segunda es función de $\Delta\rho$ la diferencia de densidades entre el gas y el líquido, g la aceleración de la gravedad y z_i la profundidad de inmersión en el ápice de la burbuja. La diferencia de cada valor de ΔP_i entre las burbujas de cada capilar (1 y 2) es:

$$\Delta P_{1-2} = 2\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) + \Delta\rho g (z_1 - z_2) \quad (2.4)$$

donde $\gamma_2 = \gamma_1 = \gamma$, como en líquidos puros o soluciones con tensoactivos donde se formen las burbujas muy lentamente. Así, la ecuación anterior se simplifica como:

$$\Delta P_{1-2} = m\gamma + b \quad (2.5)$$

que es correcta si los tamaños y formas relativas de las burbujas son independientes de la tensión superficial y la densidad (p.ej. si $b = \Delta\rho g (z_2 - z_1)$ es constante).

El aparato se calibra al medir la diferencia de presión máxima con dos líquidos de tensión superficial conocida y se obtiene m y b con el programa de procesamiento de datos. La tensión superficial de cualquier líquido desconocido se calcula al medir su ΔP_{1-2} y aplicar:

$$\gamma = \frac{(\Delta P_{1-2} - b)}{m} \quad (2.6)$$

2.6.2 Procedimiento experimental

El sistema se termostatiza con anticipación y el equipo se calibra al inicio de cada día de trabajo. Para esta calibración se utiliza agua y etanonitrilo y sus valores de tensión superficial a las temperaturas de trabajo.

Para un nuevo sistema primero se vacían los 20 mL de solvente puro en la celda de trabajo y se obtiene su peso. Entonces se sumergen los capilares y el termómetro en la celda y se empieza la corrida agitando el sistema con un agitador magnético recubierto de teflón. Cuando el sistema se mantiene a la

temperatura deseada (25 °C) se determina su tensión superficial. Entonces se sacan los capilares y se agrega la primera cantidad pesada del anfifilo, la mezcla se agita vigorosamente para homogeneizarla. Cuando el sistema se mantiene a la temperatura deseada se sumergen de nuevo los capilares y se determina la tensión superficial hasta que permanece constante. Se anotan los pares de datos masa añadida y valor experimental de tensión superficial. El procedimiento se repite a mayor composición, hasta llegar al límite de solubilidad o hasta alcanzar el 80 % de la capacidad de la celda de trabajo. Para cada sistema de n-alcanonitrilo fue medido el cambio de tensión superficial en las regiones diluida (agua+anfifilo o formamida+anfifilo) y concentrada (anfifilo+agua o anfifilo+formamida) para obtener curvas completas del cambio de tensión superficial respecto a la concentración.

Cuando se termina la medición, la celda y los capilares se limpian a profundidad con etanol y acetona y todo el sistema de medición se seca. Entonces se cambia de sistema.

2.7 Tratamiento de los datos de tensión superficial

El conjunto de pares de datos composición en fracción mol del soluto X y tensión superficial γ a 25 °C, tanto experimentales como publicados en la literatura, se utilizan primero para trazar gráficas de γ vs. X y así visualizar la conducta superficial. Entonces, para los valores experimentales de γ se calculó la presión

superficial π , que es la diferencia de la tensión superficial del solvente puro γ^0 menos la tensión superficial de la solución en estudio γ_{sol} :

$$\pi = \gamma^0 - \gamma_{sol} \quad (2.8)$$

Estos pares de datos (π , X) permiten calcular parámetros termodinámicos de adsorción : i) el cambio en la energía de Gibbs estándar de adsorción (ΔG^0_{ads}), ii) la concentración superficial de saturación (Γ_{sat}), iii) el área transversal de las moléculas del soluto (α^S) y iv) el parámetro pC_{20} (Rosen, 1989).

Un parámetro termodinámico relacionado al proceso de agregación en bulto es la concentración operacional de agregación (X_{op}) (Zana, Eljebari, 1993).

2.7.1 Cambio de energía de Gibbs estándar de adsorción.

El cambio de energía de Gibbs estándar de adsorción ΔG^0_{ads} se refiere a la adsorción de las primeras moléculas de soluto del bulto de la solución hacia la interfase líquido-vapor de la misma y se calcula con la expresión (Rosen, 1989) :

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln \left(\frac{d\pi}{dX} \right)_{X \rightarrow 0} \quad (2.9)$$

donde T es la temperatura absoluta en grados Kelvin (K) y R = 8.3144 J/mol K. El valor de la derivada $d\pi/dX$ a dilución infinita se obtiene a partir de una gráfica que relacione ambas variables en las composiciones de soluto más cercanas a cero (figura 2.2).

Este parámetro ΔG^0_{ads} es una medida del grado y espontaneidad de la adsorción del soluto en la superficie de la solución.

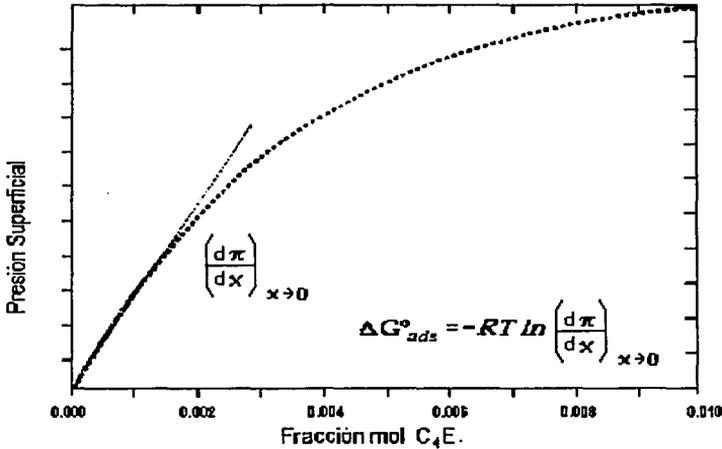


Figura 2.2 Esquema de π vs. X en la región más diluida indicando la pendiente $(d\pi/dX)_{x \rightarrow 0}$.

2.7.2 Concentración superficial de saturación.

Es posible calcular la concentración superficial del soluto Γ_1 en moles/m² en todo el intervalo de composición a partir de los datos de π vs. X (en escala logarítmica) vía la ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 2.10).

$$\Gamma = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{d\pi}{d \ln X} \right) = \left(\frac{X}{RT} \right) \left(\frac{d\pi}{dX} \right) \quad (2.10)$$

Este procedimiento puede hacerse derivando gráficamente o aplicando la derivada a una expresión que represente el comportamiento π vs. X (en escala logarítmica).

Pero para calcular la concentración superficial de saturación Γ_{sat} se utiliza la pendiente $d\pi/d\ln X_1$ máxima, posterior a la región diluida (figura 2.3) (Rosen, 1989)

:

$$\Gamma_{sat} = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{d\pi}{d\ln X} \right)_{MÁXIMA} \quad (2.11)$$

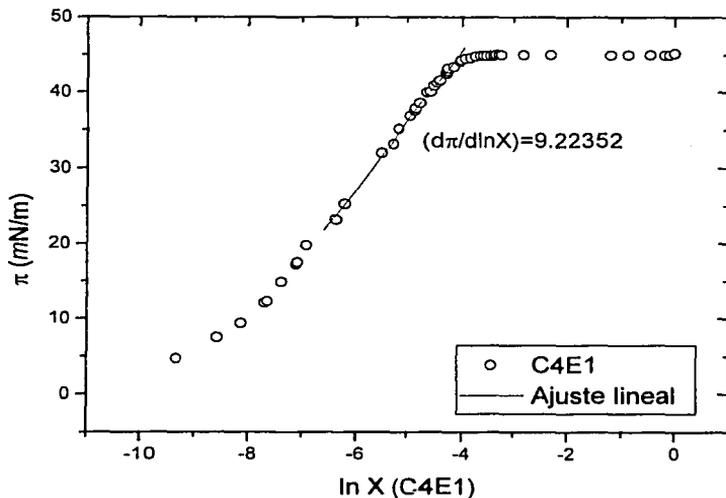


Figura 2.3 Esquema que indica la pendiente máxima $d\pi/d\ln X$ posterior a la región diluida para el 2-butoxietanol en agua a 25°C.

El parámetro Γ_{sat} corresponde a la situación donde la superficie líquido/vapor de la solución alcanza su máximo empaquetamiento y se relaciona a la efectividad en la adsorción (Rosen, 1989).

2.7.3 Área transversal de las moléculas del soluto

El valor inverso de Γ_{sat} se relaciona al área transversal de las moléculas del soluto (α^S) (Rosen, 1989) :

$$\alpha^S = \frac{10^{20}}{N_A \Gamma_{\text{sat}}} \quad (2.12)$$

donde α^S esta en \AA^2 por molécula, Γ_{sat} en moles/ m^2 , N_A es el número de Avogadro= 6.022×10^{23} moléculas/mol y 10^{20} es un factor de conversión.

Este parámetro proporciona información de la orientación de las moléculas del anfifilo adsorbidas en la superficie líquido vapor si se compara con las dimensiones moleculares obtenidas vía modelos moleculares (Rosen, 1989).

2.7.4 Parametro pC_{20}

El pC_{20} es el menos logaritmo de la fracción mol que tiene la solución cuando se alcanza una presión superficial de 20 mN/m . Este valor se determina visualmente de gráfica de presión superficial vs. la fracción mol en escala logarítmica (figura 2.4) y se asocia a la eficiencia en la adsorción superficial (Rosen, 1989).

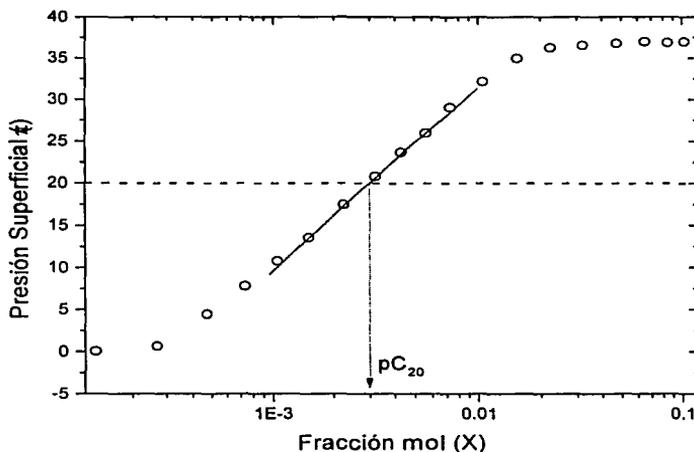


Figura 2.4 Esquema que indica la obtención de pC_{20} de la gráfica de π vs. X .

2.7.5 Concentración operacional de agregación

La concentración operacional de agregación (X_{op}) es similar a la concentración micelar crítica (cmc) presente en sistemas acuosos con tensoactivos y se obtiene de la intersección de las rectas, ajustadas por mínimos cuadrados antes y después del segundo cambio drástico de pendiente en la curva π vs. X en escala logarítmica (figura 2.5). Se asocia a la formación de algún tipo de agregados en la solución.

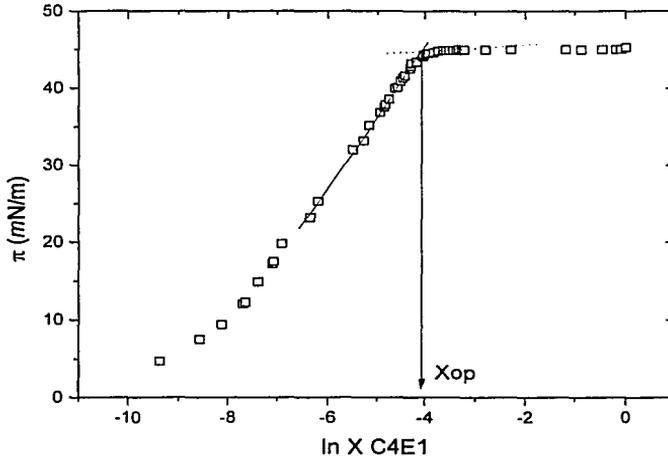


Figura 2.5 Esquema que indica la obtención de X_{op} de la gráfica de π vs. X .

2.8 Medición de la espumabilidad

En 1938 Bikerman recomendó como unidad de espumabilidad (foaminess en inglés) la relación entre el volumen promedio de espuma V y el flujo volumétrico F y sugirió como símbolo de este cociente el símbolo Σ .

$$\Sigma = \frac{V}{F} \quad (2.7)$$

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

Desde 1975 se estableció Σ como el índice de espumabilidad (Ross et al, 1975) determinada con el método dinámico de Bikerman (Bikerman, 1973).

2.7.1 Equipo

Se preparan las soluciones líquidas en el interior del espumómetro, que es una celda cilíndrica de 2.5 cm de diámetro y 30 cm de altura. Su base inferior (ver figura 2.6) está formada por un disco de vidrio con una porosidad de 2 (tamaño del poro 40-100 μ m). La celda posee una camisa de vidrio que permite su control de temperatura con agua como medio de enfriamiento/calentamiento que proviene de un baño termostático Haake modelo K20 ($\partial T \pm 0.05$ °C). La temperatura se mide en el baño termostático con un termómetro digital Cole-Parmer modelo 8403 y termistores calibrados YSI de la serie 700 y de precisión ± 0.01 °C.



Figura 2.6 Sección inferior de la celda experimental mostrando el vidrio poroso en su base y una espuma transitoria típica.

En nuestro método dinámico el índice de espumabilidad Σ a cada composición se obtiene de la pendiente del volumen promedio de espuma formada V (cm^3) en función del flujo del gas F^* (cm^3/min) inyectado a través del disco de vidrio poroso al trabajar con flujos menores a $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ($1.7 \text{ cm}^3/\text{seg}$). Para medir la altura H de la espuma se utiliza una regla simple ($\partial L \pm 0.05 \text{ cm}$) y el volumen se calcula al multiplicar ésta por el área del cilindro. Como gas se utiliza nitrógeno con una pureza de 99.98 % mol. Para regular el flujo de entrada al espumómetro se utilizó (ver figura 2.7) un control digital de flujo másico Cole- Parmer modelo 33115-41 (intervalo de trabajo 0 - 200 mg/min , precisión $\pm 1 \text{ mg}/\text{min}$) que necesita una

presión manométrica de trabajo en el intervalo 5 a 10 psi (0.34 a 0.68 atm). Para medir el flujo a la salida del espumómetro se utilizó (ver figura 2.7) un medidor digital de flujo volumétrico Cole Parmer modelo 32915-10 (intervalo de trabajo 0 - 200 cm^3/min , precisión $\partial F^* \pm 1 \text{ cm}^3/\text{min}$) y que es la que se utiliza en el cálculo de la espumabilidad.

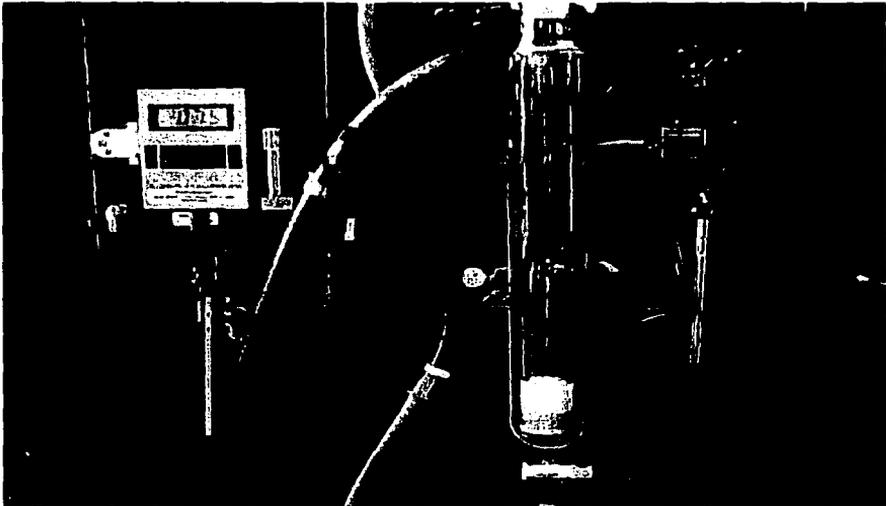


Figura 2.7 Equipo de medición de la espumabilidad.

2.8.2 Procedimiento experimental

Se prepara la composición deseada en el espumómetro, la solución se homogeneiza agitando toda la celda y, al mismo tiempo, humectando sus paredes, lo que evita su colapso sin llegar a alcanzar su equilibrio. Entonces se introduce

por el vidrio poroso un flujo de nitrógeno de $\approx 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ y se permite que la espuma alcance un estado estacionario (aproximadamente de dos a tres minutos) donde se anota el flujo a la salida de la celda y se determina la altura de la espuma H desde la interface líquido/gas hasta donde empieza a colapsarse la espuma ($\partial H \pm 0.1 \text{ cm}$).

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

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

Al término de las lecturas para cada composición el flujo se reduce a $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ y la composición se modifica. Para agregar la nueva cantidad de soluto se utilizan jeringas de vidrio micrométricas Hamilton de 0.5 mL para volúmenes pequeños y de 2 y 10 mL para volúmenes mayores, utilizando agujas largas de acero inoxidable. Entonces la solución se homogeneiza y las paredes se humectan. Comienza de nuevo la medición de pares de datos flujo F^* en cm^3/min – altura H en cm de espuma para esta nueva composición.

2.8.3 Cálculo de Σ

Los pares de datos F^* flujo en cm^3/min – H altura en cm de espuma para cada composición se transforman en pares F flujo en cm^3/seg – V volumen en cm^3 de espuma ya que $V = H$ (cm) veces el área del cilindro ($\pi \times (2.5 \text{ cm}/2)^2$), con los que se traza primero la gráfica V vs. F (figura 2.8).

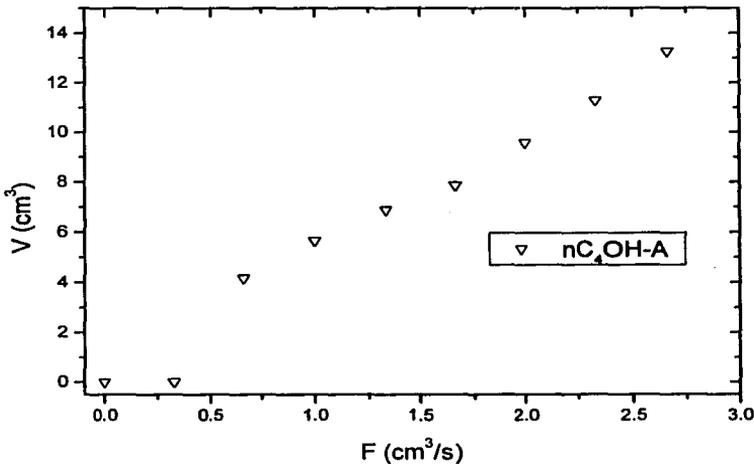


Figura 2.8 Curva típica de volumen de espuma V vs. flujo volumétrico F de espumas transitorias para 1-butanol en agua $A X=0.0043$

De esta gráfica se seleccionan los datos $F - V$ que se comportan linealmente (figura 2.9) y se ajustan a una línea recta que pasa por el origen mediante una regresión lineal. El índice de espumabilidad Σ es la pendiente de esta línea recta (dV/dF).

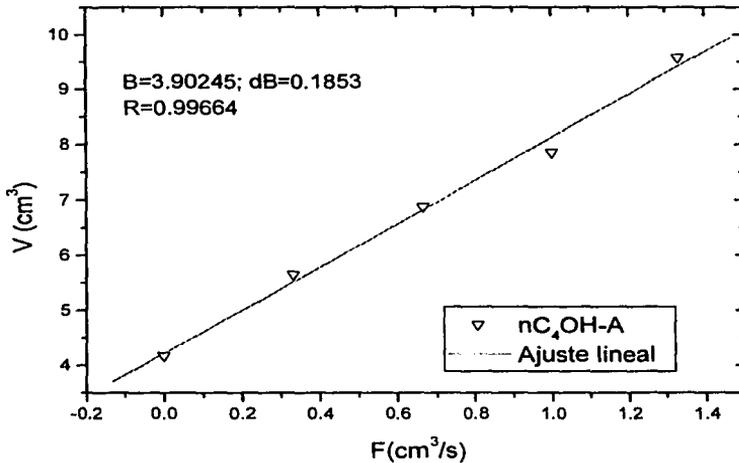


Figura 2.9 Curva típica del comportamiento lineal del volumen V de la espuma transitoria en función del flujo volumétrico F de gas, indicando el valor de $\Sigma = 3.90 \pm 0.18$ de la pendiente (dV/dF), para 1-butanol en agua A $X=0.0043$.

De la regresión lineal se obtiene un error 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 espumabilidad 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 del índice de espumabilidad 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.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presenta el análisis y discusión de los resultados experimentales por propiedad. Primero se analizan los datos de tensión superficial en función de la composición y con ellos se calculan los parámetros termodinámicos de adsorción. Finalmente el comportamiento de la espuma transitoria en función de la composición se compara con el de la tensión superficial.

3.1 Tensión Superficial.

3.1.1 Validación del método de presión máxima de burbuja.

Para verificar la confiabilidad de la técnica empleada y de los resultados experimentales obtenidos se reprodujo la curva de tensión superficial vs fracción mol del sistema etanonitrilo-agua a 20 °C publicado en la literatura (Vierk, 1950). En la figura 3.1, se puede observar que los valores obtenidos experimentalmente, reproducen adecuadamente los valores de la literatura ya que presentan el mismo comportamiento : i) una disminución inicial dramática de la tensión superficial a bajas concentraciones y ii) un posterior cambio drástico de pendiente $d\gamma/dX$ alrededor de una $X_{op} = 0.18$ asociado a la formación de agregados.

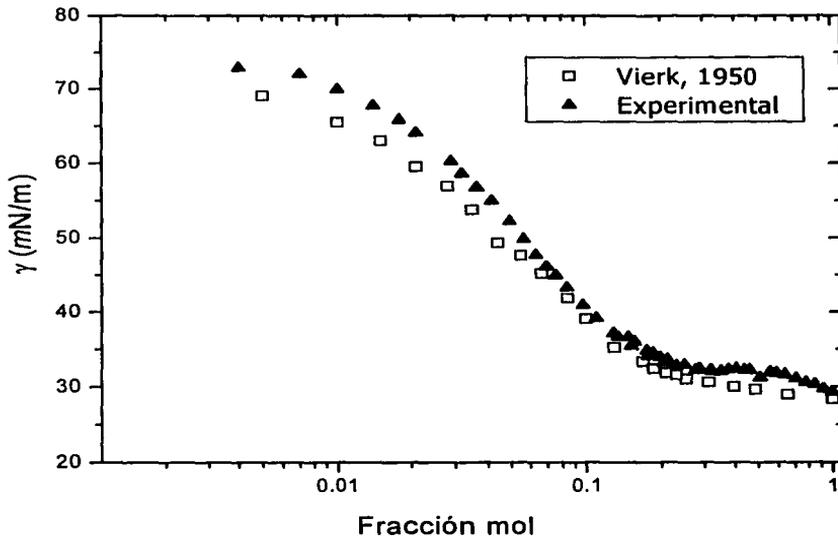


Figura 3.1. Tensión superficial experimental y publicada (Vierk, 1950) en función de la fracción mol del sistema etanonitrilo + agua a 20 °C.

3.1.2 Sistemas Alcohol en Agua o Formamida.

La figura 3.2 muestra los datos publicados de tensión superficial en función de la fracción mol en todo el intervalo de composición de los sistemas etanol y n-butanol en agua o formamida a 25 °C.

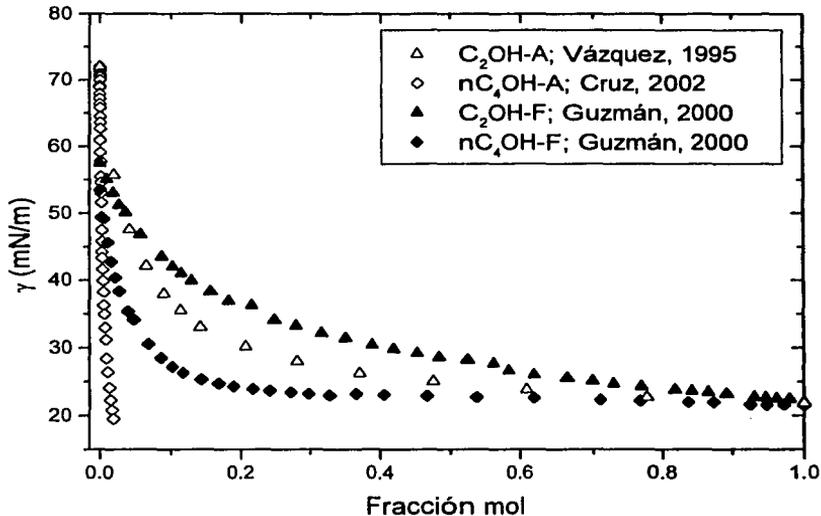


Figura 3.2. Curvas γ vs X de n -alcoholes en agua A y formamida F a $25^\circ C$.

Estas curvas y los parámetros de adsorción calculados que se encuentran en el capítulo de antecedentes confirman que los alcoholes son superficialmente más activos en agua que en formamida (mayores ΔG_{ads} y Γ_{sat} , menores X_{op} , α^i y pC_{20}) y que a mayor tamaño de cadena alquílica del anfífilo la disminución dramática inicial en la tensión superficial ocurre a menores composiciones.

Para conocer la composición en fracción mol alrededor de la cual se presenta el mayor cambio de tensión superficial se traza la gráfica de presión superficial en función de la concentración en escala logarítmica (figura 3.3).

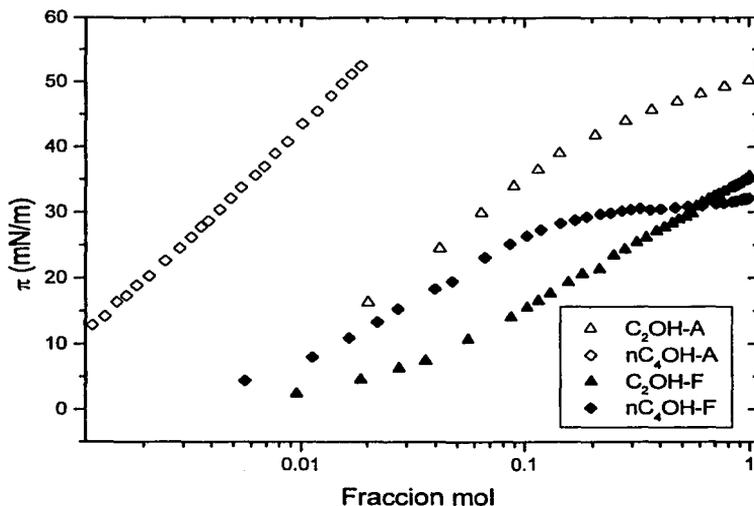


Figura 3.3. Curvas π vs X de *n*-alcoholes en agua A y formamida F a 25 °C.

Se observa que, de estos sistemas, sólo etanol en agua y *n*-butanol en formamida presentan un cambio de pendiente en $X \approx 0.16$ y 0.15 , respectivamente.

3.1.3 Sistemas Alcanonitrilo en Agua o Formamida.

Los resultados experimentales de tensión superficial en función de la fracción mol en todo el intervalo de composición de los sistemas etanonitrilo y *n*-butanonitrilo en agua o formamida a 25 °C se presentan en la figura 3.4.

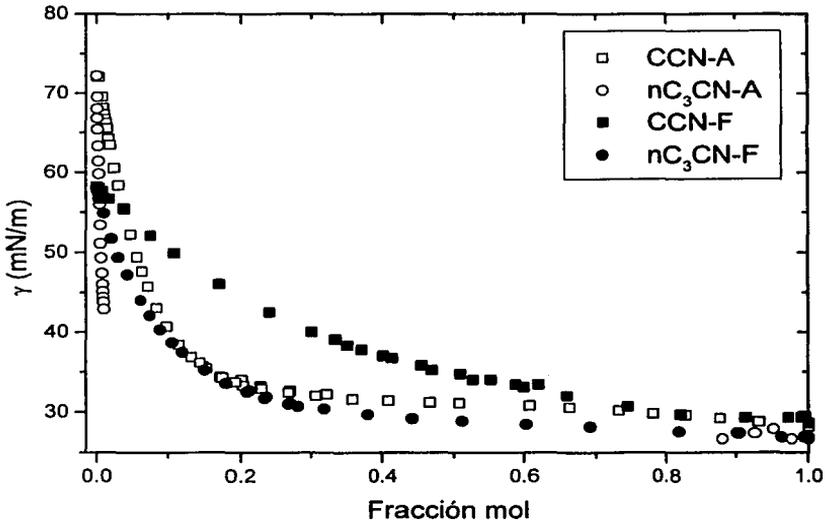


Figura 3.4. Datos experimentales γ vs X de n -alcanonitrilos en agua A y formamida F a 25°C .

Estas curvas parecen mostrar que los alcanonitrilos son superficialmente más activos en agua que en formamida y confirman que a mayor tamaño de cadena alquílica del anfífilo la disminución dramática inicial en la tensión superficial ocurre a menores composiciones como ocurrió con sus alcoholes respectivos. Para tener la certeza de estos argumentos, se calculan algunos parámetros termodinámicos de adsorción y se comparan con los resultados publicados (tabla 3.1).

Tabla 3.1. ΔG_{ads} (kJ/mol), Γ_{sat} (moles/m²) y a^s (Å²/molécula) experimentales y publicados en la literatura (Daggetti et al, 1981) de n-nitrilos en agua A y en formamida F a 25 °C

n-Nitrilo	C CN exp	C CN 1981	nC ₃ CN exp	nC ₃ CN 1981
ΔG_{ads} A	- 15.3	- 8.8	- 20.9	- 14.2
$10^{-6} \Gamma_{sat}$ A	5.5	6.9	5.31	5.3
a^s A	30.1	23.3	31.2	30.3
ΔG_{ads} F	- 10.6		- 13.9	
$10^{-6} \Gamma_{sat}$ F	No presenta		3.56	
a^s F	No presenta		46.6	

En esta tabla se observa que los nitrilos en agua presentan mayores ΔG_{ads} y Γ_{sat} , y menores a^s que en formamida, por lo se ratifica que los nitrilos son superficialmente más activos en agua que en formamida.

Como en el caso de los alcoholes para conocer la composición en fracción mol alrededor de la cual se presenta el mayor cambio de tensión superficial, se traza la gráfica de presión superficial en función de la composición en escala logarítmica (figura 3.5). Se observa que, de estos sistemas, sólo etanitrilo en agua y n-butanonitrilo en formamida presentan un cambio de pendiente en $X \approx 0.21$ y 0.24 , respectivamente.

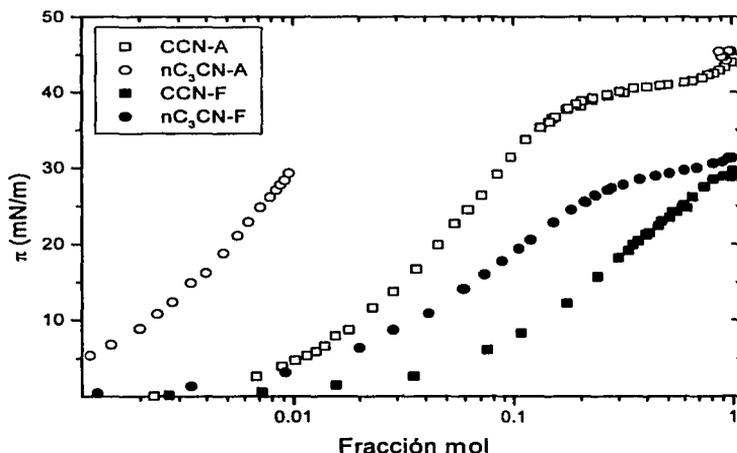


Figura 3.5. Curvas π vs X de *n*-alcanonitrilos en agua A y formamida F a 25 °C.

3.1.4 Comparación de la conducta de adsorción.

Para comparar la actividad superficial entre *n*-alcoholes y *n*-alcanonitrilos en agua y en formamida se presentan todos los parámetros de adsorción (tabla 3.2).

Se observa que los *n*-alcoholes poseen una actividad superficial inicial mayor tanto en agua como en formamida porque presentan una mayor energía estándar de adsorción (ΔG_{ads}).

A mayor composición se puede comparar la eficiencia en la adsorción de estos anfífilos vía el parámetro pC_{20} . Los resultados confirman que los anfífilos de mayor cadena alquílica (mayor pC_{20}) son más eficientes (necesitan una menor

composición para reducir la tensión superficial en 20 mN/m), que este efecto es mayor en agua que en formamida, y que los n-alcoholes son más eficientes que los n-alcanonitrilos.

Tabla 3.2. Comparación de parámetros de adsorción ΔG_{ads} (kJ/mol), Γ_{sat} (moles/ m^2), a^s (\AA^2 /molécula) y pC_{20} de n-alcoholes (Cruz,2002) y n-alcanonitrilos en agua A y en formamida F a 25 °C

Anfifilo	C ₂ OH (2002)	nC ₄ OH (2002)	CCN	nC ₃ CN
ΔG_{ads} A	- 17.87	- 23.36	- 15.3	- 20.9
pC_{20} A	1.6	2.7	1.4	2.3
$10^{-6} \Gamma_{sat}$ A	4.2	5.2	5.5	5.31
a^s A	39.9	31.9	30.1	31.2
ΔG_{ads} F	- 13.2	- 16.0	- 10.6	- 13.9
pC_{20} F	0.8	1.3	0.5	1.0
$10^{-6} \Gamma_{sat}$ F	No presenta	3.3	No presenta	3.56
a^s F	No presenta	50.2	No presenta	46.6

En la región de saturación superficial se puede comparar la concentración superficial de saturación (Γ_{sat}) para saber cual anfifilo y en que medio es más efectivo en adsorberse en la superficie líquido/ aire. Se confirma que estos valores son mayores en agua que en formamida y mayores para los n-alcanonitrilos con respecto a los n-alcoholes. Es decir, en esta zona los nitrilos son más activos.

3.1.5 Comparación de la conducta de agregación.

En esta sección se comparan los sistemas que exhiben un cambio drástico en la pendiente $d\gamma/d\ln X$ (o $d\pi/d\ln X$) alrededor de una X_{op} característica asociada a la formación de agregados (tabla 3.3).

Tabla 3.3. Comparación de X_{op} para *n*-alcoholes (Cruz, 2002) y *n*-alcanonitrilos en agua A y en formamida F a 25 °C

Solvente	C ₂ OH (2002)	nC ₃ OH (2002)	C CN	nC ₃ CN
Agua	0.16	0.025*	0.19	0.02*
Formamida	No agrega	0.15	No agrega	0.22

Es importante notar (*) que en el caso de los sistemas *n*-butanol y *n*-butanonitrilo en agua se presenta solubilidad parcial y así los valores de X_{op} de la tabla 3.3 se obtuvieron de la intersección de las pendiente $d\pi/d\ln X$ de la saturación superficial con los datos de la región rica en el anfifilo, como se hizo en la literatura (Kahlweit et al, 1991). Esta concentración es ficticia ya que se presenta en la región de dos fases y representa la concentración a la cual agregarían el *n*-butanol y el *n*-butanonitrilo en agua en caso de ser completamente solubles en este solvente.

Los resultados obtenidos confirman que al aumentar el número de carbonos en la cadena alquílica del anfifilo la X_{op} disminuye y que un anfifilo que agregue en agua puede no hacerlo en formamida o bien hacerlo a una mayor X_{op} con respecto a la composición en agua.

3.2 Espumabilidad de Espumas Transitorias.

3.2.1 Sistemas Alcohol en Agua o Formamida.

La figura 3.6 es un resultado experimental típico para etanol en agua de volumen en cm^3 contra flujo en cm^3/s . Así mismo, la figura 3.7 muestra la regresión lineal que se les hace a los puntos que mejor ajustan a una recta, que son los primeros puntos de la figura 3.6, para así obtener la pendiente (B) que es el índice de espumabilidad a esa concentración, esta pendiente representa un punto en la gráfica de Σ contra composición. Con el fin de ilustrar el cambio en el índice de espumabilidad del etanol en agua al variar la composición, la figura 3.8 muestra los diferentes cambios de pendiente (ascenso y descenso). La pendiente sube hasta un valor máximo ($X=0.02$ en negrita) para después bajar, es decir, Σ presenta un máximo a una composición característica.

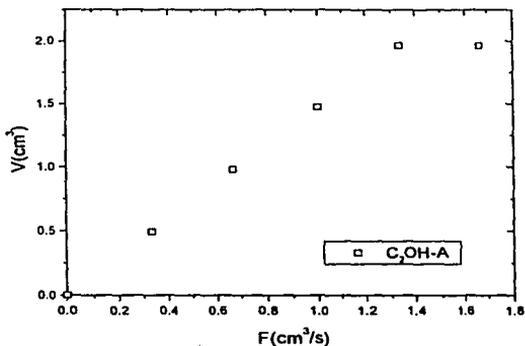


Figura 3.6. Resultados experimentales de volumen vs. flujo para etanol en agua A, a una composición $X=0.0940$ a 25°C

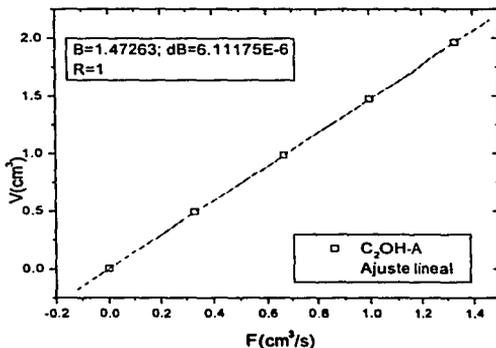


Figura 3.7. Ajuste lineal para los resultados experimentales de la figura 3.6, $B=1.47$, representa el índice de espumabilidad a una composición $X=0.0940$

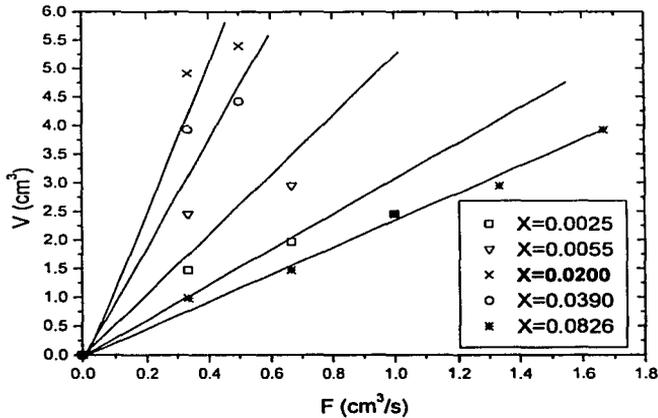


Figura 3.8. Cambio de la pendiente dV/dF respecto a la composición para el etanol en agua a 25°C.

En la figura 3.9 se observan los resultados experimentales del índice de espumabilidad Σ en función de la fracción mol en todo el intervalo de composición de los sistemas etanol y n-butanol en agua o formamida a 25 °C. Las líneas sólidas que acompañan a las gráficas sólo tienen la función de mostrar la tendencia del comportamiento de la espuma.

Se confirma que en los extremos del intervalo de composición los líquidos puros no espuman y entonces la espuma transitoria que aparece en concentraciones intermedias presenta un máximo (Bikerman, 1973; Rosen, 1989).

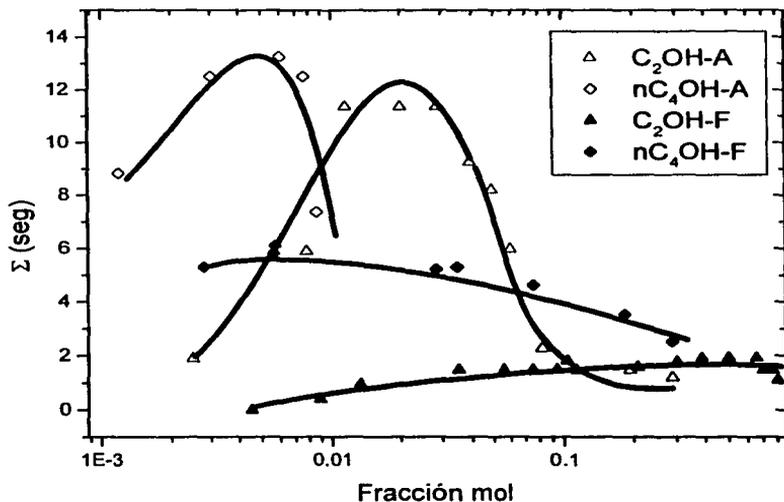


Figura 3.9. Resultados experimentales de Σ para n-alcoholes en agua y formamida a 25°C vs la fracción mol de alcohol.

De los n-alcoholes estudiados sólo los sistemas etanol en agua y n-butanol tanto en agua como en formamida a 25 °C presentan una espuma transitoria con un índice de espumabilidad Σ mayor de 2 segundos. La tabla 3.4 presenta el valor máximo de Σ ($\max \Sigma$, seg) y la fracción mol en donde ocurre (X_{\max}).

Tabla 3.4. Espumabilidad de n-alcoholes en agua A y en formamida F a 25 °C

Propiedad	C ₂ OH en A	nC ₄ OH en A	nC ₄ OH en F
max Σ (seg)	11	13	5
Xmax	0.02	0.004	0.02

En la figura 3.9 y en la tabla 3.4 se confirma que las espumas más estables aparecen al aumentar la porción alquica del anfífilo y que la fracción mol donde ocurre la máxima espumabilidad disminuye con el mismo aumento.

Se observa que una espuma transitoria estable formada por un anfífilo en agua es menos estable en formamida. Así, la espuma transitoria formada con etanol + agua presenta un máximo de 11 segundos en una fracción mol de 0.02, mientras que la espuma de etanol + formamida presenta una meseta con $\Sigma \approx 2$ segundos entre las composiciones de 0.03 y 0.9 en fracciones mol del alcohol.

Para los n-alcoholes en agua los valores máximos de Σ del butanol son mayores a los del etanol, como se ha publicado (ver tabla 1.9, Gibb et al, 1950) así como los valores de Xmax (ver tabla 1.9, Sasaki, 1938).

Al comparar las composiciones donde ocurren estos máximos con las X_{op} características de la tabla 3.3 se observa que las Xmax ocurren a una composición mucho menor a la saturación superficial o la probable agregación en el bulto, al menos en un orden de magnitud.

Para tratar de explicar los valores máximos del índice de espumabilidad Σ se recurre primero a datos de equilibrio superficial, como la presión superficial presente en las composiciones de esos máximos (de la figura 3.3, ver tabla 3.5)

Tabla 3.5. π de *n*-alcoholes en agua A y en formamida F a 25 °C asociada a la composición donde ocurre el máximo de Σ (X_{max}).

Propiedad	C ₂ OH en A	nC ₄ OH en A	nC ₄ OH en F
π (mN/m)	15	30	10
X_{max}	0.02	0.004	0.02

En la tabla 3.5 se observa que mientras mayor es la presión superficial donde ocurre el máximo en la espuma (la superficie se encuentra más saturada, existe un mayor gradiente de tensión superficial, etc.) se incrementa el valor máximo de su espumabilidad, como se han publicado anteriormente (Tuinier et al, 1996).

Siendo la formación y la destrucción de una espuma un fenómeno típicamente dinámico, es conveniente utilizar propiedades dinámicas en la explicación de los valores máximos del índice de espumabilidad Σ obtenidos. Por ejemplo, la tabla 3.6 muestra que la viscosidad presente en las composiciones de esos máximos (de las figuras 1.8 y 1.9, capítulo de antecedentes) es similar a la de los solventes puros.

Tabla 3.6. Viscosidad η de *n*-alcoholes en agua A y en formamida F a 25 °C asociada a la composición donde ocurre el máximo de Σ (X_{max}).

PROPIEDAD	C ₂ OH en A	nC ₄ OH en A	nC ₄ OH en F
η (cPoise)	1.0	0.95	3.4
Xmax	0.02	0.004	0.02

3.2.2 Sistemas Alcanonitrilo en Agua o Formamida.

La figura 3.10 muestra un resultado experimental típico para butanonitrilo en agua de volumen en cm^3 contra flujo en cm^3/s . La Figura 3.11 es, a su vez, la regresión lineal que se les hace a los puntos que mejor ajustan a una recta, que son los primeros puntos de la figura 3.10, para así obtener la pendiente (B) que es el índice de espumabilidad a esa concentración, esta pendiente representa un punto en la gráfica de Σ contra composición. Al igual que en la sección 3.2.1 la figura 3.12 ilustra el cambio en la espumabilidad del etanonitrilo en formamida al variar la composición. La pendiente sube hasta un valor máximo ($X=0.6194$ en negrita) para después bajar, es decir, nuevamente Σ presenta un máximo a una composición característica.

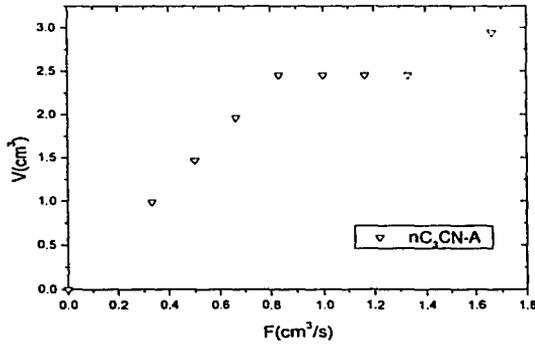


Figura 3.10. Resultados experimentales de volumen vs. flujo para butanonitrilo en agua A, a una composición $X=0.0024$ a 25°C

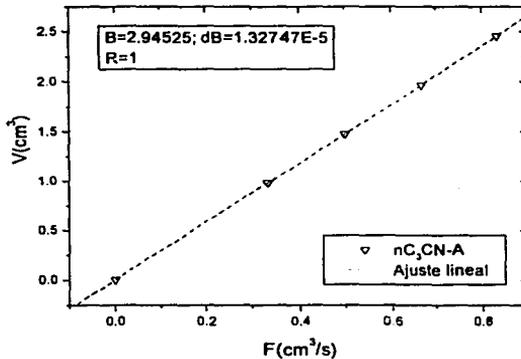


Figura 3.11. Ajuste lineal para los resultados experimentales de la figura, $B=2.94$, representa el índice de espumabilidad del butanonitrilo en agua A, a $X=0.0024$

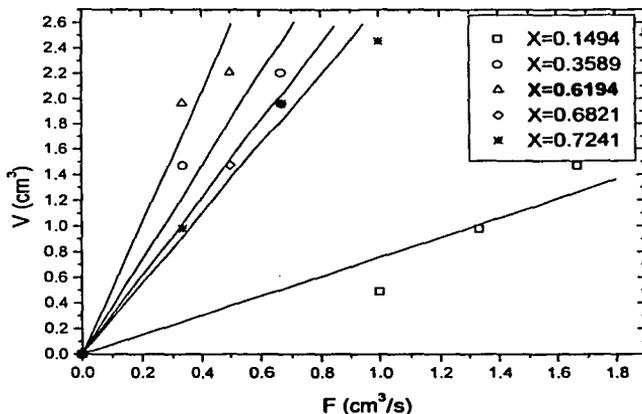


Figura 3.12. Cambio de la pendiente dV/dF respecto a la composición para el etanonitrilo en formamida a 25°C.

En la figura 3.13 se observan los resultados experimentales del índice de espumabilidad Σ en función de la fracción mol en todo el intervalo de composición de los sistemas etanonitrilo y n-butanitrilo en agua o formamida a 25 °C. Todos las soluciones estudiadas de n-alcanonitrilos estudiados presentan una espuma transitoria con un Σ mayor de 2 segundos tanto en agua como en formamida a 25 °C. Se confirma de nuevo que en los extremos del intervalo de composición los líquidos puros no espuman y entonces se presenta un máximo a una composición característica de un sistema binario agua + anfífilo (Bikerman, 1973; Rosen, 1989). La tabla 3.7 presenta el valor máximo del índice de espumabilidad ($\max \Sigma$, seg) y la fracción mol donde éste ocurre (X_{\max}).

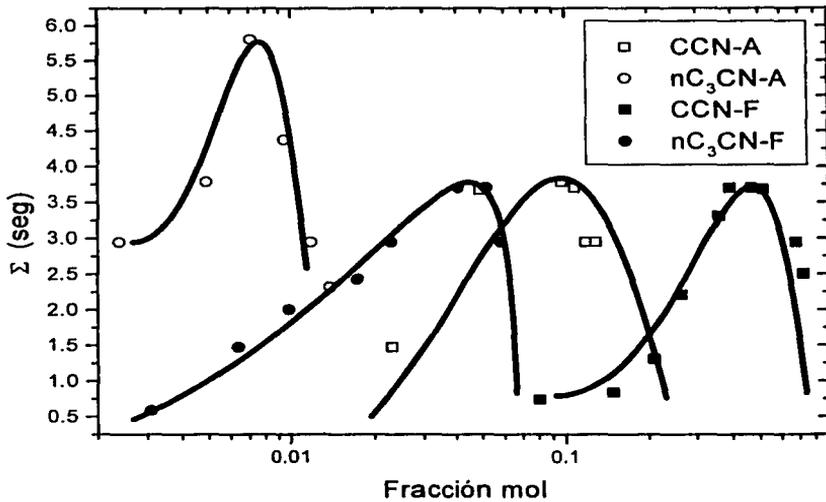


Figura 3.13. Resultados experimentales del índice de espumabilidad Σ para *n*-nitrilos en agua y formamida a 25°C vs la fracción mol de nitrilo.

Tabla 3.7. Espumabilidad de *n*-nitrilos en agua A y en formamida F a 25 °C

PROPIEDAD	C CN en A	C CN en F	nC_3 CN en A	nC_3 CN en F
max Σ (seg)	4	4	5.8	4
Xmax	0.1	0.5	0.007	0.04

En esta tabla se confirma que las espumas más estables ocurren con el anfifilo de mayor porción alquílica. También que la fracción mol donde ocurre la máxima espumabilidad disminuye al incrementar la porción alquílica del anfifilo.

Las composiciones X_{max} donde ocurren los máximos de espumabilidad son menores a las X_{op} características de la tabla 3.3, como ocurrió en los sistemas con n-alcoholes.

Para intentar correlacionar de alguna manera los valores máximos del índice de espumabilidad Σ con algunas de las pocas propiedades disponibles para estos sistemas se muestran en la tabla 3.8 la presión superficial de equilibrio (de la figura 3.5) y la viscosidad (de la figura 1.12 o se tomó el valor del solvente puro (*) capítulo de antecedentes) presente en las composiciones de estos máximos.

Tabla 3.8. Presión superficial de n-alcanonitrilos en agua A y en formamida F a 25°C asociada a la composición donde ocurre el máximo de espumabilidad X_{max} .

PROPIEDAD	C CN en A	C CN en F	nC ₃ CN en A	nC ₃ CN en F
π (mN/m)	35	25	25	10
η (cPoise)	0.97	--	0.9*	3.3*
X_{max}	0.1	0.5	0.007	0.04

En estos sistemas la presión superficial de un mismo anfifilo en agua disminuye en la solución en formamida (que implicaría menor espumabilidad) pero la viscosidad aumenta, lo que podría explicar los similares resultados de espuma transitoria.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Por último, para estos sistemas es importante mencionar resultados espectroscópicos recientes que confirman una transición de fases superficial para el etanonitrilo en agua (a una composición de 0.07 en fracción mol del nitrilo) pero no para el n-butanonitrilo (Wang et al, 1998; Zhang et al, 1996). Antes de esta concentración el ángulo de orientación del mismo grupo con respecto a la superficie del agua es de $40 \pm 4^\circ$ y que después es de $70 \pm 4^\circ$, es decir, cercano a estar paralelo a la superficie, lo que podría modificar sus propiedades dinámicas.

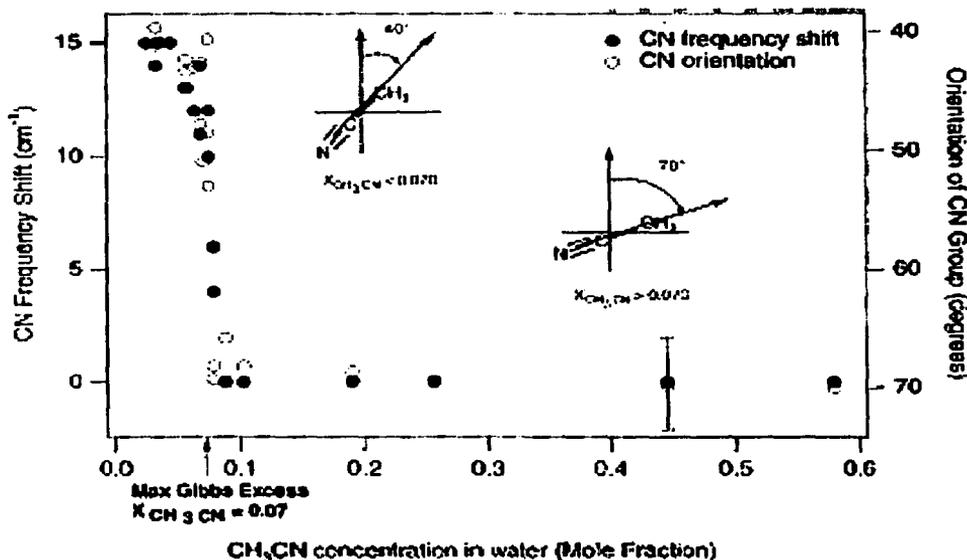


Figura 3.17. Cambio en la frecuencia de vibración del grupo CN del etanonitrilo y ángulo de orientación del mismo grupo con respecto a la superficie del agua vs la fracción mol del nitrilo (Wang et al, 1998).

3.2.3 Comparación de la espumabilidad de ambos anfifilos.

Al comparar los resultados de espumabilidad de las tablas 3.4 y 3.7 se concluye que las espumas transitorias preparadas con soluciones acuosas o en formamida de n-alcoholes son mucho más estables que las formadas con los n-alcanonitrilos correspondientes, lo que confirma la mayor actividad superficial de los n-alcoholes. La menor espumabilidad de los sistemas en formamida confirma la disminución de la actividad superficial de un anfifilo en este solvente.

Finalmente, para intentar encontrar alguna relación entre el gradiente de tensión superficial estática (o presión superficial) y/o la viscosidad presente en la concentración donde Σ es máxima y ésta magnitud la tabla 3.9 reúne algunos resultados de esta tesis para los anfifilos de mayor cadena alquílica.

Tabla 3.9. Comparación de la espumabilidad de n-butanol y n-butanonitrilo en agua A y en formamida F a 25 °C

Propiedad	nC ₄ OH en A	nC ₄ OH en F	nC ₃ CN en A	nC ₃ CN en F
max Σ (seg)	13	5	5.8	4
Xmax	0.004	0.02	0.007	0.04
π (mN/m)	30	10	25	10
η (cPoise)	0.95	3.4	0.9*	3.3*

Se observa que tanto una mayor presión superficial como una viscosidad relativamente alta favorecen una espuma transitoria más estable.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

1. Se establece que los alcanonitrilos estudiados disminuyen drásticamente la tensión superficial del agua y la formamida. Por ejemplo, las soluciones de etanonitrilo y n-butanonitrilo en formamida presentan una disminución de $\Delta\gamma \approx 30$ y 25 mN/m en $X < 0.2$ respectivamente.
2. Se confirma que al aumentar la cadena alquílica del n-alcanonitrilo éste se torna más activo superficialmente, es decir, se adsorbe más eficaz y eficientemente, por otro lado la adsorción en la interfase líquido-vapor de los n-alcanonitrilos es mayor en agua que en formamida.
3. Como se esperaba, al comparar el comportamiento superficial de n-alcanonitrilos con la de sus n-alcoholes correspondientes, se encontró que éstos son superficialmente más activos que los primeros tanto en agua como en formamida, lo que implica que el grupo funcional hidroxilo es menos hidrofílico que el grupo funcional nitrilo.
4. Se establece la posible presencia de agregados en las soluciones de etanonitrilo en agua ($X = 0.19$) y n-butanonitrilo en formamida ($X = 0.22$), pero no para etanonitrilo en formamida.

5. Se establece que todos los sistemas estudiados, excepto etanol en formamida, producen espumas transitorias con una estabilidad mayor a 2 segundos y presentan un máximo a una composición característica.
6. Se obtuvo que la composición donde aparece el máximo en la estabilidad de espuma transitoria ocurre mucho antes (hasta un orden de magnitud menor) de donde se presenta el mayor cambio de tensión superficial en función de la composición, por lo que podemos decir que X_{op} y X_{max} no están relacionadas y el hecho de que en trabajos publicados anteriormente en la literatura estos dos valores sean cercanos es mera coincidencia.
7. Como se esperaba, a mayor tamaño de cadena alquímica del anfifilo se presenta la mayor estabilidad de espuma (máxima $\Sigma = 14s$ para n-butanol en agua y 5.8s para n-butanonitrilo en agua), confirmando además su mayor actividad superficial.
8. Se confirma que las espumas transitorias son menos estables en los sistemas con formamida y en los sistemas con los n-alcanonitrilos como anfifilos.

4.2 Recomendaciones para Trabajos Futuros.

Se sugiere estudiar la conducta en solución de los alcoholes y los alcanonitrilos en formamida vía la medición de propiedades termodinámicas de bullo, como la presión de vapor, la densidad, entalpía, capacidad calorífica, velocidad del sonido, etc. Estos resultados pueden ayudar a entender mejor el efecto hidrofóbico y el efecto solvofóbico.

También caracterizar más ampliamente la espuma transitoria formada en los sistemas de estudio mediante la determinación de, la estabilidad en función de la temperatura, el tamaño de sus burbujas, el porcentaje de líquido y gas en el sistema, el grosor de la lamela, el tiempo de colapso de la espuma en total, el cambio de presión durante el colapso, etc. Además se recomienda medir el tiempo de retención (t_r) de estos sistemas para comparar los resultados con Σ , ya que t_r ha sido propuesto para medir espumas dinámicas húmedas (Czarnecki et al, 1982). como nuestros sistemas.

Medir y/o calcular parámetros dinámicos superficiales reológicos (elasticidad y viscosidad dilatacionales) y de adsorción (tensión superficial dinámica, velocidad de expansión superficial, etc), así como dinámicos de bulto (viscosidad dinámica y cinemática) en los sistemas estudiados es necesario para poder explicar mejor el comportamiento de la espuma transitoria obtenida, ya que Σ es un parámetro dinámico.

Finalmente, extender los estudios aquí realizados en sistemas similares (otros sistemas binarios y ternarios) para poder confirmar las conclusiones aquí generadas. Se puede aprovechar que se tienen datos de tensión superficial de los sistemas binarios de n-alcoholes en etilenglicol (Jiménez et al, 2001), así como la de alcoholes aromáticos (Faubel et al, 1997) y ácidos carboxílicos (Cases et al, 2001) en formamida. En sistemas ternarios ya se ha determinado tanto la tensión superficial como el comportamiento de la espuma transitoria de sistemas cercanos (Estrada-Alexanders et al, 1999 para n-butanol + agua + etilenglicol).

BIBLIOGRAFÍA

- Aratono M, Toyomasu T, Villeneuve M, Uchizono Y, Takiue T, Motomura K, Ikeda N
"Thermodynamic study on the surface formation of the mixture of water and ethanol" *J. Colloid Interface Sci* 191 (1) 146-153 (1997)
- Aspee A, Lissi E "Interfacial free energies of alkanols in aqueous solutions. Dependence with hydrophobicity and topology of the solute" *J. Colloid Interface Sci.* 178 (1) 298-302 (1996)
- Becher P Emulsions: Theory and Practice Robert E. Krieger Publishing Company, USA (1965).
- Bellissent-Funel MC, Nasr S, Bosio L "X-ray and neutron scattering of the temperature and pressure dependence of the structure of liquid formamide". *J. Chem. Phys.* 106 (19) 7913-7919 (1997).
- Beneventi D, Carre B, Gandini A "Role of surfactant structure on surface and foaming properties" *Colloids and Surfaces A* 189, 65-73 (2001)
- Bikerman JJ "The unit of foaminess" *Trans. Faraday Soc.* 34, 634-638 (1938)
- Bikerman JJ Foams Springer-Verlag (1973)
- Callaghan IC "Non-aqueous foams : Study of crude oil foam stability" en Wilson AJ (ed) Foams : physics, chemistry, and structure pags. 89-104 Springer-Verlag (1989)

- Castillo RC, Domínguez HC, Costas M "Determination of mutual diffusion coefficients in water-rich 2-butoxyethanol/water mixtures using the Taylor dispersion technique" *J.Phys.Chem.* 94, 8731-8734 (1990).
- Clint JH, Corkill JM, Goodman JF, Tate JR "Adsorption of n-Alkanols at the Air/Aqueous Solution Interface" en F.M.Fowkes (ed.) Hydrophobic Surfaces pags 180-188 Academic Press (1969).
- Cruz J Propiedades superficiales de los sistemas CmEn y CmPn en agua a 25 °C
Tesis licenciatura, Fac. Química, UNAM (2002)
- Czarnecki J, Malysa K, Pomianowski A "Dynamic frothability index" *J Colloid Interf Sci* 86 (2) 570-572 (1982).
- Daggetti A, Trasatti S "Adsorption of Aliphatic Nitriles at the Air/Solution and the Mercury/Solution Interface" *J. Electroanal. Chem.* 129, 253-264 (1981).
- D'Aprano A, Donato ID, Caponetti E, Agrigento V "Viscosity studies of solutions of water in n-aliphatic alcohols at various temperatures" *J. Sol. Chem.* 8, 793-800 (1979)
- Domingo X, Fiquet L, Meijer H "Foam ability/stability of surfactants : CESIO working group test methods for surfactants - Report R1-90" *Tenside, surfactants, detergents* 29 (1) 16-22 (1992).
- Douheret G, Holczer MB, Peyrelier R "Speeds of sound and excess volumetric properties of mixtures of water with 2-propanol and with ethylene-glycol monoisopropyl ether at 298.15-k" *J. Chem. Eng. Data* 39 (4) 868-872 (1994)

- Douheret G, Lajoie P, Davis MI, Ratliff JL, Ulloa J, Hoiland H "Volumetric properties of binary-mixtures of water with methoxy(ethoxy)(n) ethanols" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (15) 2291-2298 (1995)
- Elizalde F, Gracia J, Costas M "Effect of aggregates in bulk and surface properties: surface tension, foam stability, and heat capacities for 2-butoxyethanol + water" *J. Phys. Chem.* 92 (12) 3565-3568 (1988).
- Estrada-Alexanders AF, Remis R, Guzman F "Surface saturation phenomena of the mixture water + ethylene glycol + 1-butanol near a liquid-liquid phase transition" *Langmuir* 15(5) 1879-1883 (1999).
- Evans DF, Wennerstrom H The colloidal domain. Where physics, chemistry, biology, and technology meet pags 24-33 VCH Pub. Inc. New York, E.U.A. (1994).
- Franks F, Desnoyers JE "Alcohol-Water Revisited" en *Water Science Reviews I* F.Franks (ed.) pags. 171-232 (1985)
- Franks F Water : a matrix of life Cambridge RSC (2000)
- Gamboa C, Rios H, Sanchez V "Surfactant aggregation in formamide" *Langmuir* 10 (6) 2025-2027 (1994)
- Garcia B, Alcalde R, Leal JM, Matos JS "Formamide-(C-1-C-5) alkan-1-ols solvent systems" *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 92 (18) 3347-3352 (1996)

- Gracia J, Guerrero C, Llanes JG, Robledo A "Transient foaminess, aggregate formation and wetting behavior in water-phenol mixtures" *J. Phys. Chem.* 90 (7) 1350-1353 (1986)
- Glinski J, Chavepeyer G, Platten JK, Smet P "Surface properties of diluted aqueous solutions of normal short-chained alcohols" *Journal of Chemical Physics* 109 (12) 5050-5053 (1998)
- Gibb W, Htin K J "The frothing properties of the simpler alcohols and acids " *J. Roy. Tech. Coll. (Glasgow)* 5, 128-147 (1950).
- Guzmán M Tensión Superficial de n-alcoholes en formamida 25°C Tesis licenciatura Fac. Química, UNAM (2000).
- Hiemenz PC, Rajagopalan R Principles of Colloid and Surface Chemistry Marcel Dekker, USA (1997).
- Inglese A, D'Angelo P, De Lisi R, Milioto S "Surface tensión, heat capacity, and volume of amphiphilic compounds in formamide solutions" *J. Solution Chem.* 27, 403-442 (1998).
- I.U.P.A.C. Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances "Atomic Weights of The Elements 1991" *J.Phys.Chem.Ref.Data* 22, 1571-1584 (1994).
- Jachimska B, Lunkenheimer K, Malysa K "Of position of the functional-group on the equilibrium and dynamic surface-properties of butyl alcohols" *Journal of Colloid and Interface Science* 176 (1) 31-38 (1995)
- Kahlweit M, Busse G, Jen J "Adsorption of amphiphiles at water/air interfaces" *J.Phys.Chem.* 95, 5580-5586 (1991).

- Kertes AS, Gutmann H "Surfactants in organic solvents : The physical chemistry of aggregation and micellization" en Matijevic E(ed.) *Surface and Colloid Science*. Vol. 8 cap. 3 pags. 193-295 John Wiley & Sons (1976)
- Kitchener JA "Foams and Free Liquid Films" en *Recent Progress in Surface Science* Vol. I. pags. Academic Press (1964).
- Kolker AM, Kulikov MV, Krestov AG "Volumes and heat-capacities of binary nonaqueous mixtures .1. The systems acetonitrile formamide and acetonitrile n-methylformamide" *Thermochimica Acta* 211, 61-72 (1992)
- Kulikov MV, Kolker AM, Krestov AG "Thermodynamic properties of binary mixtures of amides and acetonitrile" *Russ J. Phys. Chem.* 67 (12) 2119-2123 (1993)
- Hiemenz PC, Rajagopalan R Principles of Colloid and Surface Chemistry Marcel Dekker, USA (1997).
- Magid L "Solvent effects on amphiphile aggregation" en Mittal KL (ed.) Solution Chemistry of Surfactants Vol. I pags. 427-453 Plenum Press (1979).
- Malysa K, Pawlikowska-Czubak J "Frothability and surface elasticity of aqueous-solutions of some frothers" *Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences-Serie des Sciences Chimiques* 23 (5) 423-427 (1975)
- Malysa K, Lunkenheimer K, Miller R, Hempt C Surface elasticity and dynamic stability of wet foams" *Colloids Surf.* 16 (1) 9-20 (1985).
- Malysa K, Miller R, Lunkenheimer K "Relationship between foam stability and surface elasticity forces: fatty acid solutions" *Colloids Surf.* 53 (1-2) 47-62 (1991).

- Malysa K "Wet foams - Formation, properties and mechanism of stability" *Adv. Colloid Interfac. Sc.* 40, 37-83 (1992)
- Malysa K, Warszynski P "Dynamic effects in the stability of dispersed systems" *Adv. Colloid Interfac. Sc.* 56, 105-139 (1995)
- Marcus Y, Migron Y "Polarity, hydrogen-bonding, and structure of mixtures of water and cyanomethane" *J. Phy. Chem.* 95 (1) 400-406 (1991)
- Marcus Y The Properties of Solvents John Wiley and Sons, UK (1998)
- Maron SH Fundamentos de Físicoquímica Limusa, México (1984).
- McLure IA, Pegg IL, Soares VAM "A Bibliography of Gas-Liquid Surface Tensions for Binary Liquid Mixtures" en D.H.Everett (rep.) *Colloid Science* Vol.4 The Royal Society of Chemistry Cap. 4, pags. 238-322 (1984)
- Merck, The Merck Index 12th ed., Budavari S (ed) Whitehouse Station, NJ, Merck (1996)
- Nikolova PV, Duff SJB, Westh P, Haynes CA, Kasahara Y, Nishikawa K, Koga, Y "A thermodynamic study of aqueous acetonitrile: excess chemical potentials, partial molar enthalpies, entropies and volume, and fluctuations" *Canadian Journal of Chemistry* 78 (12) 1553-1560 (2000)
- Nishioka GH, Ross S, Kornbrekke RE "Fundamental methods for measuring foam stability" en Prud'homme RK, Kahn SA (eds.) Foams: Theory, Measurements and Applications Surfactant Science Series Vol 57 pags 275-285 Marcel Decker (1996).

- Perche T, Auvray X, Petipas C, Anthore R, Perez E, RicoLattes I, Lattes A
"Micellization of N-alkylpyridinium halides in formamide tensiometric and
small angle neutron scattering study" *Langmuir* 12 (4) 863-871 (1996)
- Perche T, Auvray X, Petipas C, Anthore R "Small angle neutron scattering study of
the micellization of sodium dodecyl sulfate in formamide" *Langmuir* 13 (6)
1475-1480 (1997).
- Przyluska E, Jastrzebska J "The Adsorption behaviour of n-butanol at a free surface
of formamide" *J. Electroanal. Chem.* 304, 187-193 (1991)
- Quintero J Agregación del anfifilo 2-butoxietanol en solventes polares no acuosos
Tesis Licenciatura. Facultad de Química, UNAM (1995)
- Ray A "Solvophobic interactions and micelle formation in structure forming
nonaqueous solvents" *Nature* 231, 313-315 (1971).
- Riddick JA, Bunger WB, Sakano TK Organic solvents : physical properties and
methods of purification 4a ed. New York, Wiley (1986)
- Rosen MJ Surfactants and Interfacial Phenomena pp. 65-69, 90-93 & 154-155,
Wiley-Interscience (1989)
- Ross S, Nishioka G "Foaminess of binary and ternary solutions" *Journal of Physical
Chemistry* 79, 1561-1565 (1975)
- Ross S, Nishioka G "Foaming behavior of partially miscible liquids as related to
their phase diagrams" en Editor(s): Akers RJ (ed.) Foams Academic Press
(1976)

- Ross S, Townsend DF "Foam behavior of partially miscible binary systems" *Chem. Eng. Commun.* 11, 347-353 (1981)
- Ross S, Suzin Y "Measurement of dynamic foam stability" *Langmuir* 1(1) 145-149 (1985).
- Rusanov AI, Krotov VV "Gibbs elasticity of liquid films, threads, and foams" *Progress in Surface and Membrane Science* 13, 415-524 (1979).
- Rusanov AI, Krotov VV, Nekrasov AG "New methods for studying foams: Foaminess and foam stability" *J. Colloid Interf. Sci.* 206 (2) 392-396 (1998)
- Sasaki T "On the Nature of Foam. I. Stability of the Foam Produced by the Aqueous Solutions of Alcohols and Acids" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 13, 517 (1938)
- Schram LL The Language of Colloid and Interface Science : A Dictionary of Terms American Chemical Society (1993).
- Schutz F "Experiments on foam time. Part II. Experiments with aliphatic alcohols and a relation between chain length and foam time. Critical foam time and conjugate foaming solutions" *Trans. Faraday Soc.* 38, 94-104 (1942).
- Smith S, Wiseman P, Boudreau L, Marangoni G, Palepu R "Effect of microheterogeneity on bulk and surface properties of binary mixtures of polyoxyethylene glycol monbutyl ethers with water" *J. Solution Chem.* 23, 2022 (1994).
- Tanaka SH, Yoshihara HI, Ho AWC, Lau FW, Westh P, Koga Y "Excess partial molar enthalpies of alkane-mono-ols in aqueous solutions" *Canadian Journal of Chemistry* 74 (5) 713-721 (1996)

- Taylor J An Introduction to Error Analysis University Science Books Cap. 3 pp 41-63 (1982)
- Timmermans J The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions Vol. 4 pags 162, 191 & 215 Interscience Pub. Inc. (1960).
- Townsend DF, Ross S "Dynamic surface tensions and foaminess of aqueous solutions of 1-butanol" *Langmuir* 2, 288-292 (1986).
- Tuinier R, Bisperink CGJ, VandenBerg C, Prins A "Transient foaming behavior of aqueous alcohol solutions as related to their dilational surface properties" *J. Colloid Interf. Sci.* 179 (2) 327-334 (1996).
- Tsujii K Surface Activity Academic Press, USA (1998).
- Vázquez G, Alvarez E, Navaza J "Surface tension of alcohol + water from 20 to 50°C" *J. Chem. Eng. Data* 40, 611-614 (1995).
- Vierk, A. "Experimentelle untersuchungen an den zweistoffsystemen: Wasser-acetonitril, wasser-dioxan, athanol-acetonitril und cyclohexan-dioxan". *Zeitschrift fur anorganische Chemie* 264, 283-296 (1950).
- Waltermo A, Claesson PM, Simonsson S, Manev E, Johansson I Bergeron V "Foam and thin-liquid-film studies of alkyl glucoside systems" *Langmuir* 12 (22) 5271-5278 (1996).
- Wang H, Borguet E, Yan ECY, Zhang D, Gutow J, Eisenthal KB "Molecules at liquid and solid surfaces" *Langmuir* 14 (6) 1472-1477 (1998).
- Wantke K, Malysa K, Lunkenheimer K "A relation between dynamic foam stability and surface elasticity" *Colloid Surface A* 82 (2) 183-191 (1994)

- Ward AJI, du Reau C "Surfactant association in nonaqueous media" en Matijevic E (ed.) *Surface and Colloid Science* Vol. 15 cap. 4 pags. 153-196 Plenum Press (1993).
- Warnheim T "Aggregation of surfactants in nonaqueous, polar solvents" *Curr Opin in Colloid & Interface Sc.* 2 (5) 472-477 (1997)
- Weire D, Hutzler S The physics of foams Clarendon Press (1999)
- Wilson AJ "Experimental techniques for the characterization of foams" en Prud'homme RK, Kahn SA (eds.) Foams: Theory, Measurements and Applications Surfactant Science Series Vol 57 pags 243-274 Marcel Decker (1996).
- Wode H, Seidel W "Precise viscosity measurements of binary-liquid mixtures of acetonitrile-water and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone-water" *Ber. Bunsen Phys. Chem.* 98 (7) 927-934 (1994)
- Zhang D, Gutow JH, Eisenthal KB "Structural phase transitions of small molecules at air/water interfaces" *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 92 (4) 539-543 (1996)
- Zana R, Eljebari MJ "Fluorescence Probing Investigation of the Self-Association of Alcohols in Aqueous Solution" *J. Phys. Chem.* 97, 11134-11136 (1993)
- Zana R "Micellization of amphiphiles: Selected aspects" *Colloid Surface A* 123 27-35 (1997)

ARTÍCULOS PARA TRABAJOS FUTUROS

Faubel M, Steiner B, Toennies JP "The static and dynamic surface composition of formamide-benzyl alcohol and water-formamide liquid mixtures studied by means of HeI photoelectron spectroscopy" *Molecular Physics* 90 (3) 327-34 (1997).

Jiménez E, Cabanas M, Segade L, Garcia-Garabal S, Casas H "Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethanediol + 1-propanol or 1-butanol mixtures at several temperatures" *Fluid Phase Equilibria* 180, 151-164 (2001)

Cases AM, Marigliano ACG, Bonatti CM, Solimo HN "Density, viscosity, and refractive index of formamide, three carboxylic acids, and formamide plus carboxylic acid binary mixtures" *Journal of Chemical and Engineering Data* 46 (3) 712-715 (2001)

APÉNDICE A

Ejemplos de cálculo.

- a) Cálculo de la fracción mol en solución para datos de tensión superficial dónde se utilizó una balanza Mettler PM100 de menor precisión que la descrita en la sección 2.5.

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

Para el sistema etanonitrilo-agua (región diluida) @ 25°C

m_1 =masa de CCN(g)=0.093

m_2 =masa de Agua(g)=17.688

M_1 =Peso molecular del CCN(g/mol)=41.052

M_2 =Peso molecular del Agua(g/mol)=18.0153

$$X_1 = \frac{\frac{0.093}{41.052}}{\frac{0.093}{41.052} + \frac{17.688}{18.0153}} = 0.0023$$

- b) Cálculo de la incertidumbre relativa $\partial X_1/X_1$ de la fracción mol preparada con el procedimiento de propagación de incertidumbres solución para datos de tensión superficial, dónde se utilizó una balanza Mettler PM100 de menor precisión que la descrita en la sección 2.5.

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

Para el sistema etanonitrilo-agua (región diluida) @ 25°C

m_1 = masa de CCN(g)=0.093, m_2 = masa de Agua(g)=17.688

M_1 = masa molecular del CCN(g/mol)=41.052, M_2 = masa molecular del

Agua(g/mol)=18.0153

∂m_1 = incertidumbre de m_1 (g)=0.002, ∂m_2 = incertidumbre de m_2 (g)=0.002

∂M_1 = incertidumbre de M_1 (g/mol)=0.001, ∂M_2 = incertidumbre de M_2 (g/mol)=0.0001

$$\frac{\partial X_1}{X_1} = \sqrt{2\left(\frac{0.002}{0.093}\right)^2 + 2\left(\frac{0.001}{41.052}\right)^2 + \left(\frac{0.002}{17.688}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{18.0153}\right)^2} = \pm 0.030$$

$$\partial X_1 = X_1(0.03) = (0.023)(0.03) = \pm 0.00007$$

c) Cálculo de la presión superficial.

$$\pi = \gamma^0 - \gamma_{sol}$$

Para el sistema etanonitrilo-agua $X_1=0.0230$ (región diluida) @ 25°C

γ^0 = tensión superficial del solvente puro, agua(mN/m)=72.1

γ_{sol} = tensión superficial de la solución(mN/m)=60.5

$$\pi = (72.1 - 60.5)\text{mN/m} = 11.6 \text{ mN/m}_1$$

Para el sistema etanonitrilo-agua $X_1=0.0230$ (región concentrada) @ 25°C

γ^0 tensión superficial del solvente puro, agua (mN/m)=72.1

γ_{sol} tensión superficial de la solución(mN/m) (mN/m)=29.8

$$\pi = (72.1 - 29.8)\text{mN/m} = 42.3 \text{ mN/m}_1$$

APÉNDICE B

Resultados de tensión superficial de alcanonitrilos en agua y formamida.

Sistema Etanonitrilo-Agua Experimental a 20°C

X diluida	γ (mN/m)	X conc	γ (mN/m)
0.063	47.7	0.349	32.1
0.070	46.1	0.318	32.2
0.076	44.9	0.287	32.4
0.084	43.3	0.25	32.9
0.097	40.9	0.212	33.6
0.110	39.1	0.198	33.9
0.129	37.1	0.185	34.5
0.134	36.6	0.175	34.8
0.152	35.4	0.156	36
0.176	34.1	0.147	36.6
0.205	33.2		
0.232	32.8		
0.277	32.2		
0.323	32		

Sistema Etanonitrilo-Agua a 25°C

X diluida	γ (mN/m)	π (mN/m)	X conc	γ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.1	0	1	28.2	43.9
0.0023	72	0.1	0.9293	28.8	43.3
0.0068	69.5	2.6	0.8767	29.2	42.9
0.0089	68.1	4	0.8267	29.6	42.5
0.0101	67.3	4.8	0.7803	29.8	42.3
0.0114	66.7	5.4	0.7328	30.2	41.9
0.0126	66.2	5.9	0.6626	30.6	41.5
0.0138	65.5	6.6	0.6073	30.8	41.3
0.0155	64.2	7.9	0.5071	31.1	41
0.0179	63.4	8.7	0.4652	31.2	40.9
0.023	60.5	11.6	0.4079	31.4	40.7
0.0289	58.4	13.7	0.3562	31.6	40.5
0.0365	55.4	16.7	0.3058	32	40.1
0.0459	52.2	19.9	0.2673	32.4	39.7
0.0548	49.4	22.7	0.2285	32.9	39.2
0.0622	47.6	24.5	0.2032	33.3	38.8
0.071	45.7	26.4	0.1917	33.7	38.4
0.0834	43	29.1	0.1761	34.3	37.8
0.097	40.7	31.4	0.154	35.4	36.7
0.1146	38.4	33.7	0.1449	36.1	36
0.1327	36.8	35.3			
0.1497	35.6	36.5			
0.1735	34.4	37.7			
0.2011	34	38.1			
0.2272	33.2	38.9			
0.2695	32.6	39.5			
0.3212	32.2	39.9			

Sistema Butanonitrilo-Agua a 25°C

X diluido	γ (mN/m)	π (mN/m)	X conc	γ (mN/m)	π (mN/m)
0	72.2	0	1	26.7	45.4
8.00E-04	69.5	2.7	0.9748	26.7	45.4
1.00E-03	68	4.2	0.9485	27.9	44.2
0.0012	66.8	5.4	0.924	27.4	44.7
0.0015	65.4	6.8	0.9012	27.4	44.7
0.002	63.3	8.9	0.8802	26.7	45.4
0.0024	61.4	10.8			
0.0028	59.8	12.4			
0.0034	57.3	14.9			
0.004	56	16.2			
0.0048	53.4	18.8			
0.0056	51.1	21.1			
0.0063	49.3	22.9			
0.0071	47.4	24.8			
0.0079	46	26.2			
0.0084	45.1	27.1			
0.0088	44.4	27.8			
0.0092	43.8	28.4			
0.0096	42.9	29.3			

Sistema Etanonitrilo-Formamida a 25°C

X diluido	γ (mN/m)	π (mN/m)	X conc	γ (mN/m)	π (mN/m)
0	58.2	0	1	28.6	29.6
0.0027	58	0.2	0.9957	29.4	28.8
0.0072	57.6	0.6	0.9888	29.3	28.9
0.0156	56.7	1.5	0.97	29.3	28.9
0.0354	55.5	2.7	0.9124	29.3	28.9
0.0748	52.1	6.1	0.82	29.7	28.5
0.1082	49.9	8.3	0.7455	30.7	27.5
0.1716	46	12.2	0.6591	32	26.2
0.2396	42.5	15.7	0.599	33.1	25.1
0.2991	40	18.2	0.5263	34	24.2
0.3494	38.3	19.9	0.4683	35.2	23
0.401	37	21.2	0.4138	36.7	21.5
0.454	35.8	22.4	0.3696	37.8	20.4
0.5087	34.7	23.5	0.3334	39.1	19.1
0.552	34	24.2			
0.5877	33.4	24.8			
0.6191	33.4	24.8			

Sistema Butanonitrilo-Formamida a 25°C

X diluido	γ (mN/m)	π (mN/m)	X conc	γ (mN/m)	π (mN/m)
0	58.1	0	1	26.9	31.3
0.0013	57.6	0.5	0.9926	26.9	31.3
0.0034	56.7	1.4	0.96	26.9	31.3
0.0092	54.9	3.2	0.9039	27.4	30.8
0.02	51.7	6.4	0.8177	27.6	30.6
0.0289	49.4	8.7	0.6914	28.2	30
0.0412	47.2	10.9	0.6021	28.5	29.7
0.0598	44	14.1	0.5108	28.9	29.3
0.0733	42.1	16	0.441	29.2	29
0.0879	40.3	17.8	0.378	29.7	28.5
0.1057	38.7	19.4	0.3174	30.4	27.8
0.1199	37.5	20.6	0.2696	31.1	27.1
0.1514	35.2	22.9	0.2359	31.9	26.3
0.1808	33.6	24.5	0.2115	32.7	25.5
0.2082	32.5	25.6			
0.2328	31.7	26.4			
0.2671	31	27.1			
0.2805	30.7	27.4			

APÉNDICE C

Resultados del índice de espumabilidad para alcanonitrilos en agua o formamida a 25°C.

X CCN-A	Σ (s)	X nC ₃ CN-A	Σ (s)	X CCN-F	Σ (s)	X nC ₃ CN-F	Σ (s)
0.0232	1.47262	0.0024	2.94525	0.0806	0.7363	0.0031	0.589
0.0492	3.67016	0.0049	3.78673	0.1494	0.8415	0.0064	1.4726
0.0971	3.78673	0.0071	5.80633	0.2091	1.3074	0.0098	1.9986
0.1081	3.70257	0.0094	4.37579	0.2636	2.2089	0.0174	2.4298
0.119	2.94525	0.0118	2.94524	0.3589	3.3134	0.023	2.9452
0.1298	2.94526	0.0138	2.31413	0.3935	3.7026	0.0407	3.7026
				0.4706	3.7026	0.0516	3.7026
				0.5155	3.6815	0.0582	2.9452
				0.6821	2.9452		
				0.7241	2.5034		

Resultados del índice de espumabilidad para alcoholes en agua o formamida @ 25°C.

X C ₂ OH-A	Σ (s)	X nC ₄ OH-A	Σ (s)	X C ₂ OH-F	Σ (s)	X nC ₄ OH-F	Σ (s)
0.0025	1.8934	2.00E-04	2.2952	0.0045	0	0.0028	5.3014
0.0041	1.4726	4.40E-04	4.6282	0.0089	0.3965	0.0044	4.4599
0.0055	4.4178	6.10E-04	7.3631	0.0133	0.9467	0.0056	5.8063
0.0078	5.8904	0.0012	8.8357	0.0348	1.4726	0.0057	6.1009
0.0098	5.6908	0.002	13.2535	0.0554	1.4726	0.0072	4.4599
0.0115	11.3602	0.003	12.5172	0.0751	1.4726	0.0086	5.1542
0.02	11.3602	0.006	13.2535	0.094	1.4726	0.0121	5.1541
0.0288	11.3602	0.0076	12.5172	0.1122	1.4726	0.0227	4.2916
0.039	9.2565	0.0086	7.3631	0.2074	1.5778	0.0284	5.2173
0.0489	8.2046			0.3022	1.7671	0.0346	5.3014
0.0594	5.9746			0.3871	1.9144	0.0423	4.1654
0.0826	2.272			0.5004	1.9144	0.047	4.459
0.1033	1.8092			0.6556	1.9144	0.0565	3.6815
0.1925	1.4726			0.7019	1.4726	0.06	4.1654
0.287	1.194			0.7651	1.4726	0.0756	4.6282
				0.8062	1.1045	0.0855	3.6815
						0.0954	3.6815
						0.184	3.5245
						0.2879	2.5245