



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estudio termofísico de mezclas líquidas
conteniendo un líquido iónico y un disolvente polar.

Autor/es

Andrea Moneo Corcuera

Director/es

Carlos Enrique Lafuente Dios

Facultad de Ciencias
2015



Universidad
Zaragoza

TRABAJO FIN DE GRADO

ESTUDIO TERMOFÍSICO DE LÍQUIDOS IÓNICOS

DEPARTAMENTO QUÍMICA FÍSICA

ANDREA MONEO CORCUERA

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	LÍQUIDOS UTILIZADOS Y DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.....	5
	2.1 Líquidos utilizados.....	5
	2.2 Dispositivos experimentales.....	6
	2.2.1 Tensiómetro.....	6
	2.2.2 Densímetro.....	8
	2.2.3 Procedimiento experimental.....	9
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	11
	3.1 Resultados.....	11
	3.2 Ecuación de Girifalco-Good.....	19
4.	CONCLUSIONES.....	23
5.	REFERENCIAS.....	23
6.	RESUMEN (SUMMARY).....	25
7.	ANEXOS.....	27

1. Introducción

Los líquidos iónicos son sales con una temperatura de fusión menor a los 100 °C, presentando muchos de ellos temperaturas de fusión por debajo de la temperatura ambiente.

La mayoría de los líquidos iónicos sintetizados hasta la fecha presentan cationes orgánicos y aniones inorgánicos. Pueden estar constituidos por diversas combinaciones de cationes y aniones, lo que resulta en una gran variedad de líquidos iónicos y por tanto de propiedades.¹

-Cación: suele ser común que sea un complejo aromático, heterociclo nitrogenado. Se le atribuye normalmente la influencia en el comportamiento químico. Hay varios tipos de cationes pero nos centraremos en los cationes tipo piridínicos. Este grupo de líquidos iónicos es muy estable electroquímica y térmicamente.

-Anión: también existen gran variedad de aniones que pueden entrar en las combinaciones (haluros, tetrafluoroborato, dicianamida, triflato...). El anión es el responsable del comportamiento físico. Dentro de los posibles aniones nos centraremos en el trifluoroborato que presenta una estructura tetraédrica. Los átomos de flúor al ser muy electronegativos retiran densidad electrónica del boro contribuyendo a una baja densidad de carga eléctrica en comparación a otros aniones.

Para explicar el estado líquido en que se encuentran, debe recurrirse a la estructura y a la carga de los iones que forman el líquido iónico. Así, en general, presentan un elevado grado de asimetría que dificulta el empaquetamiento y de este modo el proceso de cristalización. Además, suelen ser considerablemente grandes, de tamaños muy diferentes entre sí, poco coordinantes y se encuentran cargados de forma difusa, lo que reduce las fuerzas electrostáticas, factores que también favorecen que el ordenamiento sea relativamente pobre y por tanto justifican el estado líquido en que se muestran.

Los líquidos iónicos presentan propiedades derivadas de su particular constitución: por una parte propiedades propias de sales fundidas y por otra parte propiedades características de disolventes orgánicos. Puede mencionarse que presentan una viscosidad elevada entre 50 y 1000 veces mayor que la del agua y que su presión de vapor es baja incluso a temperaturas superiores a la ambiental, relacionada con una escasa inflamabilidad y baja toxicidad en el aire. Finalmente es reseñable su estabilidad química y electroquímica.

El amplio rango de temperatura en el que permanecen en estado líquido junto a su estabilidad y a su baja presión de vapor convierten a los líquidos iónicos en excelentes disolventes (de compuestos inorgánicos, orgánicos y polímeros)

Como en este trabajo se determinan las tensiones interfaciales de sistemas conteniendo líquidos iónicos. Haremos un breve comentario acerca de la tensión superficial de los líquidos iónicos

- Tensión superficial

En el modelo macroscópico de un sistema en equilibrio liquido-vapor (modelo de Gibbs) la energía libre total del sistema es la suma de la energía libre de las dos fases y un exceso de energía libre: $F_{\alpha\beta}$. Las moléculas en la superficie del líquido en contacto con el vapor experimentan una mayor atracción por el líquido que por el vapor. Por ello el sistema tiende a adoptar una situación en la que el área superficial sea mínima. Para aumentar dicha área de la superficie es necesario aplicar un trabajo, expresado como tensión superficial o energía libre superficial, σ .

$$\sigma = \frac{F_{\alpha\beta}}{A} \quad (1.1)$$

Existe en consecuencia una relación entre la tensión superficial y la energía de interacción entre dos moléculas, E , el número de coordinación, N , y el volumen molecular, V_M :²

$$\sigma \propto \frac{N \cdot E}{V_M^{2/3}} \quad (1.2)$$

por lo tanto, el trabajo necesario para aumentar el número de iones en la superficie es mayor cuanto mayor sean las fuerzas intermoleculares en el seno del líquido. Por lo tanto, la tensión superficial está relacionada con las fuerzas de cohesión entre las moléculas del líquido.

En definitiva, la medida de la tensión superficial de los líquidos iónicos es una manera indirecta de proporcionar información sobre la energía involucrada en las interacciones entre iones tanto en el seno del fluido como en la superficie siendo una propiedad física fundamental para explicar a nivel molecular la naturaleza estructural de los líquidos iónicos.³

Según el principio de Langmuir cada molécula presente en la interfase contribuye con su energía libre a la tensión superficial de los líquidos. Este principio es extrapolable para los líquidos iónicos pero para su aplicación es necesario el conocimiento de las tensiones superficiales de los iones por separado.

La tensión superficial disminuye con la temperatura de forma casi lineal hasta que llega a la temperatura crítica. Esta dependencia se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{k(T_C - T)}{V_M^{2/3}} \quad (1.3)$$

siendo, k es una constante empírica, T_C es la temperatura crítica (temperatura a la cual la tensión superficial vale cero).

Si se trata de tensión interfacial se entiende de la misma manera salvo que la segunda fase es un líquido inmiscible con el primero. Esto hace que las interacciones entre las moléculas de la interfase sean más fuertes que cuando se trata de una fase vapor, por lo tanto los valores de tensión interfacial son menores en comparación con los de tensión superficial.

Para medir la tensión superficial de los líquidos iónicos existen varios métodos. Pero hay que tener en cuenta que son líquidos muy higroscópicos, viscosos y por ello requieren de métodos que garanticen una atmosfera controlado y que requieran un pequeño volumen de líquido.³

El estudio de las tensiones superficiales de los líquidos iónicos es importante de cara a sus aplicaciones industriales como la transferencia eficiente de masa para extracciones gas-líquido o líquido-líquido o para la catálisis homogénea multifásica.²

Debido a su dificultad no existen demasiados estudios acerca de las tensiones interfaciales de sistemas que incluyan un líquido iónico, en la Tabla 1.1 se muestran los sistemas líquido iónico / alcano o alcohol que se han estudiado hasta el momento.⁴⁻⁷

En este Trabajo Fin de Grado se ha realizado un estudio de las tensiones interfaciales de los sistemas conteniendo un líquido iónico basado en el anillo piridínico (tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio o isómeros de tetrafluoroborato de 1-butil-n-metilpiridinio) y un alcano (n-hexano o n-octano) o un alcohol (1-hexanol o 1-octanol) en el rango de temperaturas 278,15 K - 323,15 K a intervalos de 2,5 K. En el caso del tetrafluoroborato de 1-butil-2-metilpiridinio y debido a que su temperatura de fusión es alta (aproximadamente de 298,15 K) el rango de temperaturas estudiado paso a ser de 303,15 K a 323,15 K.

Tabla 1.1. Sistemas y rango de temperatura investigados.

<i>Líquido iónico</i>	<i>Componente 2</i>	<i>Temperatura / K</i>	<i>Referencia</i>
1-octil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida	n-decano	293-323	[4]
1-butil-1-metilprrolidinio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida	1-butanol	293,15-305,65	[5]
1-hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	n-heptano	283,15-333,15	[6]
1-metil-3-pentilimidazolio hexafluorofosfato	n-heptano	283,15-333,15	[6]
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	n-heptano	283,15-333,15	[6]
1-octil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	n-hexano	283,15 - 333,15	[6]
1-hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	n-decano	293-313	[6]
1-butil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida	n-decano	293-313	[4]
1-butil-3-metilimidazolio trifluorometanosulfonato	n-hexano	293-313	[4]
1-octil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida	n-hexano	293-313	[4]
1-hexil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida	n-octano	293-313	[4]
1-butil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida	n-decano	293-313	[4]
1-etil-3-metilimidazolio bis[(trifluorometil)sulfonil]imida	n-decano	293-313	[4]
1-butil-3-metilimidazolio trifluoroacetato	n-hexano	293-313	[4]
1-butil-3-metilimidazolio trifluoroacetato	n-octano	293-313	[4]
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	n-pentano	298,15	[7]
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	etanol	298,15	[7]
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	1-butanol	298,15	[7]
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	1-pentanol	298,15	[7]
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	1-hexanol	298,15	[7]
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	1-heptanol	298,15	[7]
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	1-octanol	298,15	[7]
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	1-decanol	298,15	[7]
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	1-decanol	298,15	[7]

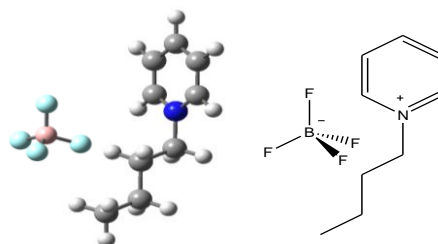
2. Líquidos utilizados y dispositivos experimentales

2.1. Líquidos utilizados

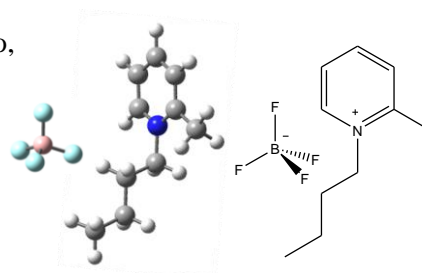
Para llevar a cabo la realización de este trabajo, se han usado una serie de líquidos iónicos de la familia de los piridínios, dos alcanos (hexano y octano) y dos alcoholes (1-hexanol y 1-octanol).

En cuanto a los líquidos iónicos utilizados, a continuación se muestra la estructura y la abreviación de los mismos:

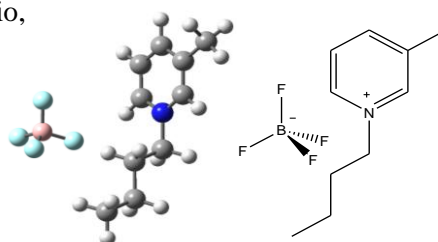
- Tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio,
[bpi][BF₄]



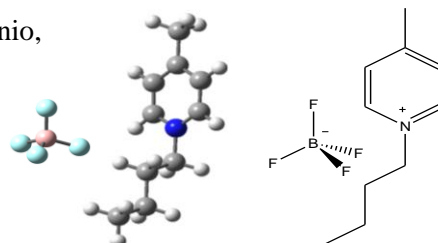
- Tetrafluoroborato de 1-butil-2-metilpiridinio,
[b2mpi][BF₄]



- Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilpiridinio,
[b3mpi][BF₄]



- Tetrafluoroborato de 1-butil-4-metilpiridinio,
[b4mpi][BF₄]



Hay que señalar que los líquidos iónicos tienen un acusado carácter higroscópico.^{8,9} La presencia de agua tiene influencia sobre las propiedades físico-químicas y en su estabilidad. Por

consiguiente es necesario conocer el porcentaje de agua presente en los líquidos iónicos, expresado en partes por millón (ppm), el contenido en agua se determina mediante una valoración por el método de Karl Fischer haciendo uso de un valorador automático Crison KF 1S-2B.

En la siguiente tabla se muestra la procedencia, pureza y contenido en agua de los líquidos iónicos y los alcanos y alcoholes empleados.

Tabla 2.1. Procedencia, pureza y contenido en agua de los líquidos utilizados.

<i>Líquido</i>	<i>Procedencia</i>	<i>Pureza / %</i>	<i>Contenido en agua / ppm</i>
tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio	Iolitec	99	450
tetrafluoroborato de 1-butil-2-metilpiridinio	Iolitec	99	425
tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilpiridinio	Iolitec	99	75
tetrafluoroborato de 1-butil-4-metilpiridinio	Iolitec	99	255
n-hexano	Sigma-Aldrich	99	220
n-octano	Sigma-Aldrich	99	240
1-hexanol	Sigma-Aldrich	99	380
1-octanol	Sigma-Aldrich	99	385

2.2. Dispositivos experimentales

2.2.1. Tensiómetro

Tanto las medidas de tensión superficial como las de tensión interfacial se han en un tensiómetro de volumen de gota LAUDA TVT-2.¹⁰ La temperatura de la muestra se ha mantenido constante, en un intervalo de $\pm 0,01$ K, utilizando un termostato Lauda E-200. La incertidumbre en la determinación de las tensiones superficiales o interfaciales es $0,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

El tensiómetro se compone de un módulo mecánico y una unidad de control electrónica.

- Modulo mecánico que consta de una jeringuilla, una barrera móvil y un sensor óptico.

La jeringuilla recubierta de una cámara de polimetacrilato por donde circula un flujo de agua conectado a un baño externo termostatzado. En el interior de la jeringuilla se introduce la muestra liquida cuya tensión superficial o interfacial se va a determinar.

El desplazamiento de la barrera móvil empuja el embolo de la jeringuilla y produce la formación de gotas que caen a través del capilar de radio determinado y perfectamente conocido, dichas gotas son detectadas por un sensor óptico.

Las gotas caen sobre una cubeta termostatzada en el que previamente se ha introducido una cantidad de líquido. Si se quiere tomar medidas de tensión superficial se introduce una pequeña cantidad de la misma muestra, estableciéndose así el equilibrio de las gotas de líquido y su vapor. Sin embargo, si se quiere determinar valores de tensiones interfaciales se introduce en la cubeta el otro líquido con el que se quiere medir la tensión interfacial y en una cantidad suficiente como para que el capilar de la jeringa quede sumergido en el líquido.

- Unidad de control electrónico que comunica el modulo mecánico con el ordenador, de esta forma es posible controlar el equipo. Se pueden seleccionar las condiciones de medida como: velocidad del motor, el radio del capilar de la jeringa, el número de ciclos y el número de gotas por ciclo..

El funcionamiento del tensiómetro se basa en el balance entre dos fuerzas: el peso de la gota y la tensión superficial del líquido que forma la gota.

En un primer momento, al formarse la gota, la tensión superficial es capaz de soportar el peso de la gota. Conforme aumenta el volumen de la gota, aumenta su peso llegando a un cierto volumen crítico a partir del cual la tensión superficial no es capaz de soportar el peso de la gota y ésta cae. Este volumen crítico está relacionado con el valor de la tensión superficial mediante el balance de estas fuerzas:

$$2\pi \cdot \sigma \cdot r_{\text{cap}} \approx Vg\Delta\rho \quad (2.1)$$

siendo σ es la tensión superficial y r_{cap} el radio del capilar, por tanto $2\pi r_{\text{cap}}$ es la longitud de la circunferencia del capilar de la jeringuilla que aproximando es la longitud de la gota a lo largo de la cual actúa la tensión superficial compensando su peso. El peso de la gota es el factor $Vg\Delta\rho$, donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre el líquido de medida y el aire si se mide tensión superficial y si se mide tensión interfacial $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre ambos líquidos.

Esto es una aproximación y por lo tanto la ecuación anterior requiere de una corrección expresada con un factor f .¹¹ La corrección es debida a que la gota no cae directamente desde el extremo del capilar si no que se va estrechando formando un cuello:

$$2\pi \cdot \sigma \cdot r_{\text{cap}} \cdot f = Vg\Delta\rho \quad (2.2)$$

el factor f es especificado por el fabricante y depende de la tensión superficial, del radio del capilar y de la diferencia de densidad entre el líquido de medida y el aire. El factor de

corrección es función de la relación r_{cap}/a (siendo a una constante característica de cada capilar) la relación r_{cap}/a se expresa mediante el siguiente polinomio:

$$r_{\text{cap}}/a = z\{A + z[B + z(C + zD)]\}E \quad (2.3)$$

donde z es la relación $r_{\text{cap}}/V^{1/3}$ y A, B, C, D , y E son parámetros propios de cada equipo. En concreto, para el tensiómetro Lauda TVT-2 estos parámetros se ajustan a los siguientes valores:

$$A = 0,50832; \quad B = 1,527; \quad C = -1,2462; \quad D = 0,60642; \quad E = -0,0115$$

El software del tensiómetro es capaz de obtener el valor del volumen de la gota partiendo de la velocidad de la barrera móvil, la capacidad de jeringuilla y el tiempo de caída de las gotas. Por tanto se calcula el valor de $z = r_{\text{cap}}/V^{1/3}$ (ya que r_{cap} es un valor conocido) y se puede obtener el valor del parámetro a .

La tensión superficial se calcula finalmente mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{a\Delta\rho g}{2} \quad (2.4)$$

2.2.2. Densímetro

Para la determinación de las densidades de los líquidos puros se dispone de un analizador de densidad y velocidad del sonido Anton Paar DSA-5000. La incertidumbre de este equipo en la determinación de las densidades es $1 \cdot 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Las medidas se basan en la determinación electrónica de la frecuencia de oscilación de un tubo en forma de U en el que se introduce la muestra. La dependencia entre la densidad de la muestra y el periodo de oscilación puede ser afectada por diversas variables que el instrumento tiene en cuenta.

Durante el proceso de calibración se determinan los parámetros necesarios para calcular el valor de la densidad a partir del periodo de oscilación del tubo en U. Para dicho proceso se utilizan aire seco y agua desionizada “milli-Q” y degasificada cuyos valores de densidad son conocidos. El calibrado en el rango completo de temperaturas se lleva a cabo realizando ajustes a tres temperaturas: 293,15, 313,15 y 333,15 K.

2.3. Procedimiento experimental

Al presentar los líquidos iónicos se ha señalado su carácter higroscópico, para asegurar que el contenido de agua es mínimo se somete al líquido iónico a un vacío aproximadamente de 0.05 kPa durante 24 horas y se almacenan en un desecador antes de su uso.

En este trabajo el objetivo fundamental es la medición de la tensión interfacial entre un líquido iónico puro y un disolvente orgánico.

El primer paso consiste en limpiar y homogeneizar tanto la cubeta como la jeringa para evitar impurezas que alteren las medidas. Para la limpieza de la jeringa se utiliza isopropanol para evitar daños a la cámara de polimetacrilato que la recubre mientras que para la cubeta se utiliza acetona.

Si se quiere llevar a cabo medidas de tensión superficial se introduce en la cubeta unas gotas del líquido con el que se va a realizar las medidas para crear una atmósfera de vapor. Si se quiere determinar tensión interfacial la cubeta se rellena con el disolvente orgánico debido a su menor densidad en comparación con la del líquido iónico de esta manera se consigue que las gotas de líquido iónico caigan en el seno del disolvente orgánico.

A continuación se introduce la muestra de líquido iónico en la jeringa asegurándose de que no haya burbujas de aire en su interior. Posteriormente se coloca la jeringuilla en el tensiómetro, de modo que el agua empieza a recircular por la cámara de termostatación y se comprueba que el extremo del capilar quede inmerso en el líquido de la cubeta para realizar correctamente las medidas. Antes de proceder a realizar la medida, es necesario esperar alrededor de 15 minutos para asegurar la termostatación de la muestra.

Por último se introduce en el ordenador del equipo los datos de la velocidad de descenso de la barrera móvil, el radio del capilar y la capacidad de la jeringa y se llevan a cabo varios ciclos de medida. Con dichos datos introducidos y con el tiempo velocidad de caída de las gotas el software obtiene el valor de la tensión superficial de cada ciclo. El valor final es la media aritmética del promedio obtenido para cada uno de los ciclos.

Con la finalidad de validar el procedimiento experimental se determinaron a dos temperaturas (303,15 K y 323,15 K) las tensiones interfaciales de los sistemas agua-hexano y agua-heptano, nuestros resultados presentan una desviación menor del 0.5 % con respecto a los datos de la literatura.^{12,13}

3. Resultados y discusión

3.1. Resultados

En primer lugar se han determinado las densidades y las tensiones superficiales de los disolventes orgánicos, los valores de dichas propiedades se muestran en los anexos, para los líquidos iónicos tanto las densidades como las tensiones superficiales se han obtenido de trabajos previos.¹⁴⁻¹⁶

En la siguiente tabla se comparan las tensiones superficiales experimentales para los alcanos y alcoholes con las encontradas en la literatura.^{17,18}

Tabla 3.1. Comparación a distintas temperaturas de los valores experimentales de las tensiones superficiales, σ , con los datos de la literatura.^{17,18}

<i>Líquido</i>	<i>T / K</i>	$\sigma^{\text{exp}} / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\sigma^{\text{lit}} / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
n-hexano	283,15	19,47	19,42 [17]
	293,15	18,43	18,40 [17]
	298,15	17,92	17,88 [17]
	303,15	17,39	17,37 [17]
	313,15	16,40	16,35 [17]
	323,15	15,38	15,33 [17]
n-octano	283,15	22,59	22,57 [17]
	293,15	21,62	21,62 [17]
	298,15	21,11	21,14 [17]
	303,15	20,64	20,67 [17]
	313,15	19,68	19,72 [17]
	323,15	18,77	18,77 [17]
1-hexanol	283,15	27,18	27,2 [18]
	293,15	26,38	26,4 [18]
	298,15	25,94	25,9 [18]
	303,15	25,54	25,5 [18]
	313,15	24,72	24,7 [18]
	323,15	23,85	23,8 [18]
1-octanol	283,15	28,35	28,3 [18]
	293,15	27,54	27,5 [18]
	298,15	27,14	27,1 [18]
	303,15	26,75	26,7 [18]
	313,15	25,92	25,9 [18]
	323,15	25,14	25,1 [18]

Posteriormente se han medido las tensiones interfaciales para todas las combinaciones líquido iónico - disolvente orgánico, los valores de estas tensiones interfaciales también pueden encontrarse en los anexos

En las Figuras 3.1 y 3.2 se representan las tensiones superficiales en función de la temperatura de todos los líquidos utilizados en este estudio.

Tanto los valores de las tensiones superficiales como de las tensiones interfaciales en función de la temperatura se han correlacionado mediante una ecuación lineal:^{13,19}

$$\sigma = A + B \cdot T \quad (3.1)$$

donde A y B son los parámetros de ajuste obtenidos mediante un método de mínimos cuadrados, en las Tablas 3.2 y 3.3 aparecen estos parámetros de ajuste junto con la desviación relativa raíz cuadrática media, D_rRCM , esta desviación se calcula a partir de la expresión:

$$D_rRCM (\%) = 100 \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\sigma_{i,\text{exp}} - \sigma_{i,\text{cal}}}{\sigma_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

donde n es el número de puntos experimentales

Tabla 3.2. Parámetros de ajuste, A y B , de la tensiones superficiales de los líquidos orgánicos puros y desviación relativa raíz cuadrática media, D_rRCM .

<i>Líquido</i>	$A / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$B / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$D_rRCM / \%$
n-hexano	48,87	-0,10373	0,17
n-octano	49,90	-0,09646	0,14
1-hexanol	50,53	-0,08239	0,12
1-octanol	51,45	-0,08142	0,11

Tabla 3.3. Parámetros de ajuste, A y B , de la tensiones interfaciales de los sistemas líquido iónico – n-alcano o 1-alcanol y desviación relativa raíz cuadrática media, D_{RCM} .

<i>Sistema</i>	$A / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$B / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$D_{RCM} / \%$
[bpi][BF ₄] – n-hexano	30,51	-0,05185	0,15
[bpi][BF ₄] – n-octano	30,22	-0,04787	0,14
[bpi][BF ₄] – 1-hexanol	28,72	-0,08080	0,17
[bpi][BF ₄] – 1-octanol	31,42	-0,08595	0,19
[b2mpi][BF ₄] – n-hexano	28,59	-0,04607	0,16
[b2mpi][BF ₄] – n-octano	29,14	-0,04500	0,13
[b2mpi][BF ₄] – 1-hexanol	28,98	-0,0854	0,47
[b2mpi][BF ₄] – 1-octanol	32,27	-0,08907	0,42
[b3mpi][BF ₄] – n-hexano	29,67	-0,05199	0,15
[b3mpi][BF ₄] – n-octano	30,74	-0,05310	0,14
[b3mpi][BF ₄] – 1-hexanol	27,60	-0,08212	0,39
[b3mpi][BF ₄] – 1-octanol	30,99	-0,08887	0,39
[b4mpi][BF ₄] – n-hexano	29,58	-0,05081	0,18
[b4mpi][BF ₄] – n-octano	30,51	-0,05147	0,16
[b4mpi][BF ₄] – 1-hexanol	28,55	-0,08459	0,51
[b4mpi][BF ₄] – 1-octanol	31,83	-0,09112	0,50

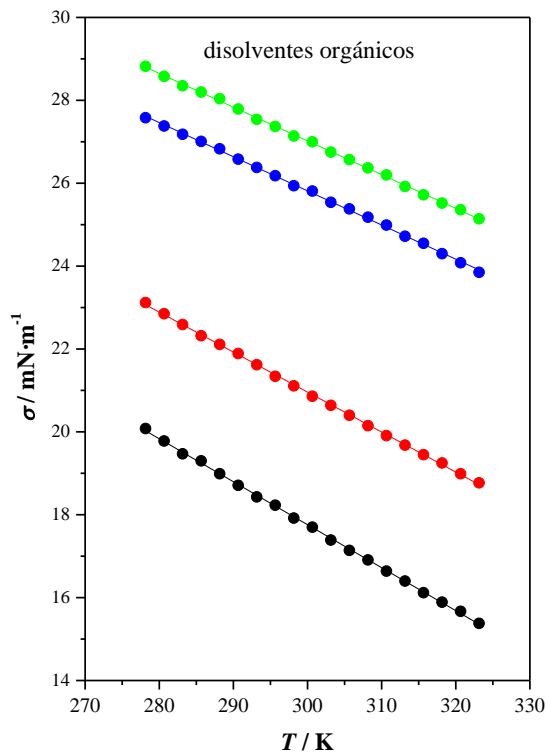


Figura 3.1. Tensiones superficiales, (σ), en función de la temperatura: (●) n-hexano, (●) n-octano, (●) 1-hexanol, (●) 1-octanol.

Los alcanos tienen una tensión superficial significativamente menor que los alcoholes lineales de su misma longitud. Dentro de cada grupo (alcanos y alcoholes) se observa una relación entre los valores de dicha propiedad y el número de carbonos. En cuanto a los alcanos estudiados, el de menor longitud de cadena, n-hexano, presenta valores menores que el de mayor longitud, n-octano. La misma dependencia presentan los alcoholes siendo mayor el 1-octanol en comparación al 1-hexanol.

Se observa que la tensión superficial disminuye con la temperatura siguiendo una dependencia lineal cuya pendiente presenta un valor algo más negativo para el hexano y octano que para el 1-hexanol y 1-octanol. No obstante estas diferencias en las pendientes no son muy acusadas.

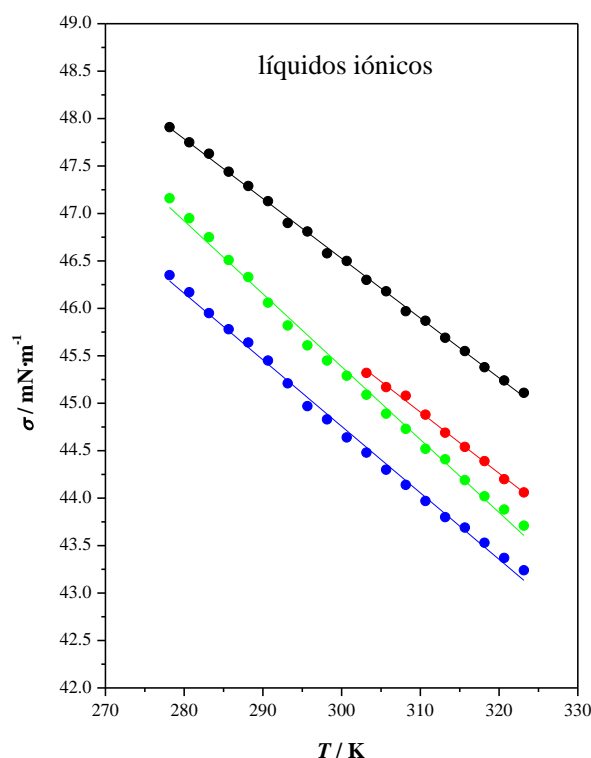


Figura 3.2. Tensiones superficiales, σ , en función de la temperatura: (\bullet) [bpi][BF₄], (\bullet) [b2mpi][BF₄], (\bullet) [b3mpi][BF₄], (\bullet) [b4mpi][BF₄].

A continuación discutiremos brevemente las tensiones superficiales de los líquidos iónicos puesto que nos serán útiles en la discusión de los resultados obtenidos en este estudio. Se observa una diferencia apreciable entre [bpi] [BF₄] y sus derivados metilados. El [bpi] [BF₄] presenta valores mayores que [b2mpi] [BF₄], [b3mpi] [BF₄] y [b4mpi] [BF₄]. Por otra parte, se observa que dentro de los tres líquidos iónicos isómeros el [b2mpi] [BF₄] es el que tiene mayor valor de tensión superficial seguido del [b4mpi] [BF₄] y del [b3mpi][BF₄].

Como es natural la tensión superficial de los líquidos iónicos disminuye con la temperatura y la dependencia de la tensión superficial con la temperatura es lineal. Por otra parte las diferencias en las pendientes no son muy acusadas.

Las tensiones interfaciales se representan en las Figuras 3.3 a 3.8 En las primeras figuras se muestran las tensiones superficiales de cada uno de los líquidos iónicos con los cuatro disolventes orgánicos, de esta forma nos centramos en la influencia de los disolventes orgánicos en la tensión interfacial con un mismo líquido iónico. Mientras que en las últimas figuras se muestra la situación contraria, cada uno de los cuatro disolventes orgánicos con los cuatro líquidos iónicos.

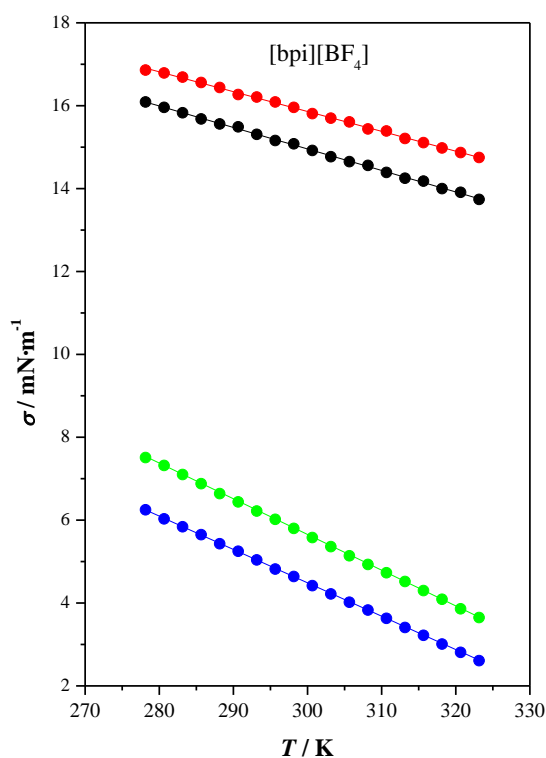


Figura 3.3. Tensiones interfaciales, σ , en función de la temperatura de los sistemas tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio: (●) n-hexano, (●) n-octano, (●) 1-hexanol, (●) 1-octanol.

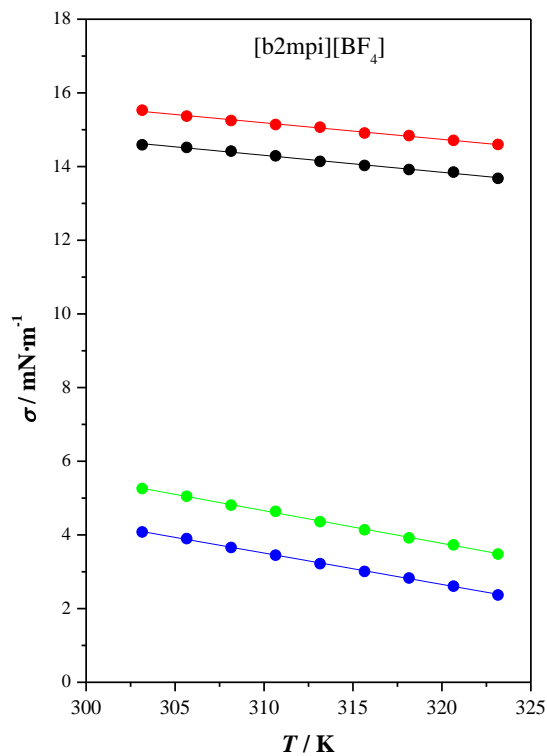


Figura 3.4. Tensiones interfaciales, σ , en función de la temperatura de los sistemas tetrafluoroborato de 1-butil-2-metilpiridinio: (●) n-hexano, (●) n-octano, (●) 1-hexanol, (●) 1-octanol.

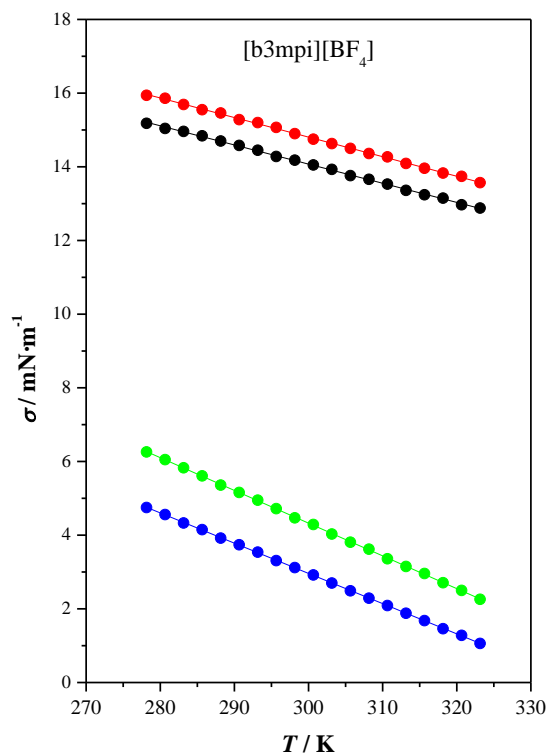


Figura 3.5. Tensiones interfaciales, σ , en función de la temperatura de los sistemas tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilpiridinio: (●) n-hexano, (●) n-octano, (●) 1-hexanol, (●) 1-octanol.

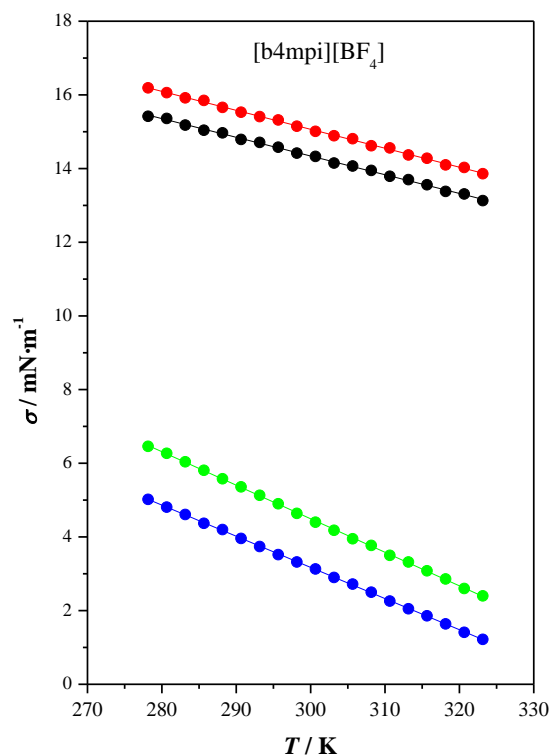


Figura 3.6. Tensiones interfaciales, σ , en función de la temperatura de los sistemas tetrafluoroborato de 1-butil-4-metilpiridinio: (●) n-hexano, (●) n-octano, (●) 1-hexanol, (●) 1-octanol.

Para un mismo líquido iónico, la tensión interfacial frente a un alcano (n-hexano o n-octano) presenta valores significativamente mayores que los que presenta frente a su correspondiente alcohol líneal (1-hexanol o 1-octanol). Una vez hecha la distinción entre alcoholes y alcanos, dentro de cada grupo se observa que la tensión interfacial más elevada la presenta el de cadena carbonada más larga siguiendo la secuencia:

$$\text{n-octano} > \text{n-hexano} > \text{1-octanol} > \text{1-hexanol}$$

Al igual que la tensión superficial en los líquidos puros, la tensión interfacial depende de la temperatura de forma lineal, disminuyendo su valor al aumentar la temperatura. La variación con la temperatura para los sistemas conteniendo 1-hexanol o 1-octanol es ligeramente mayor que en el caso de los alcanos (n-hexano o n-octano).

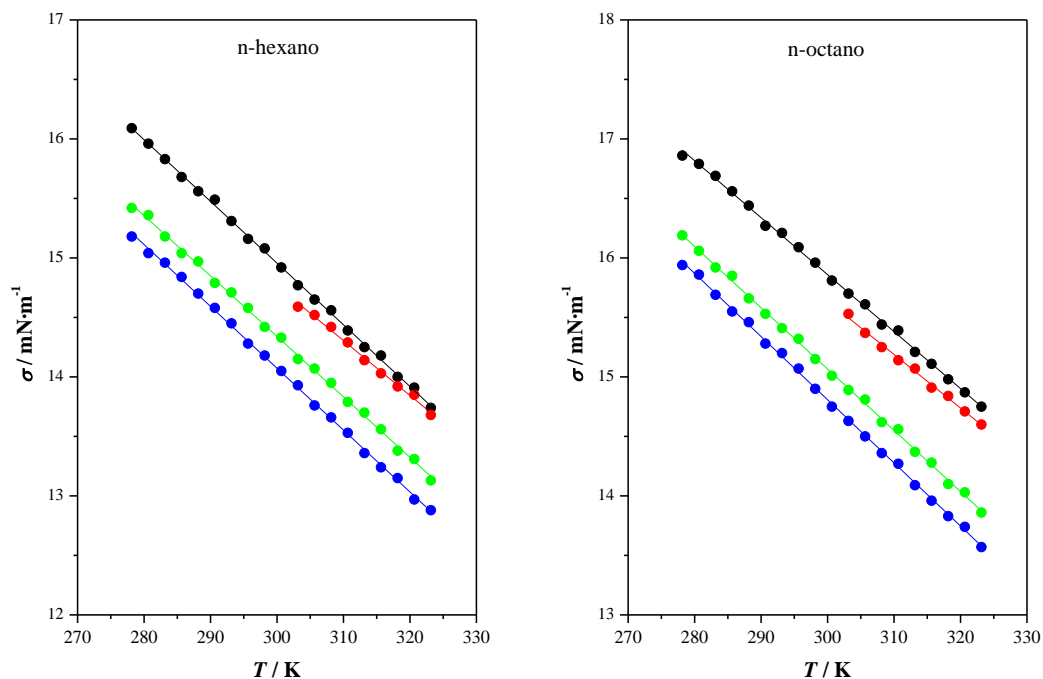


Figura 3.7. Tensiones interfaciales, σ , en función de la temperatura de los sistemas n-hexano o n-octano: (●) [bpi][BF₄], (●) [b2mpi][BF₄], (●) [b3mpi][BF₄], (●) [b4mpi][BF₄].

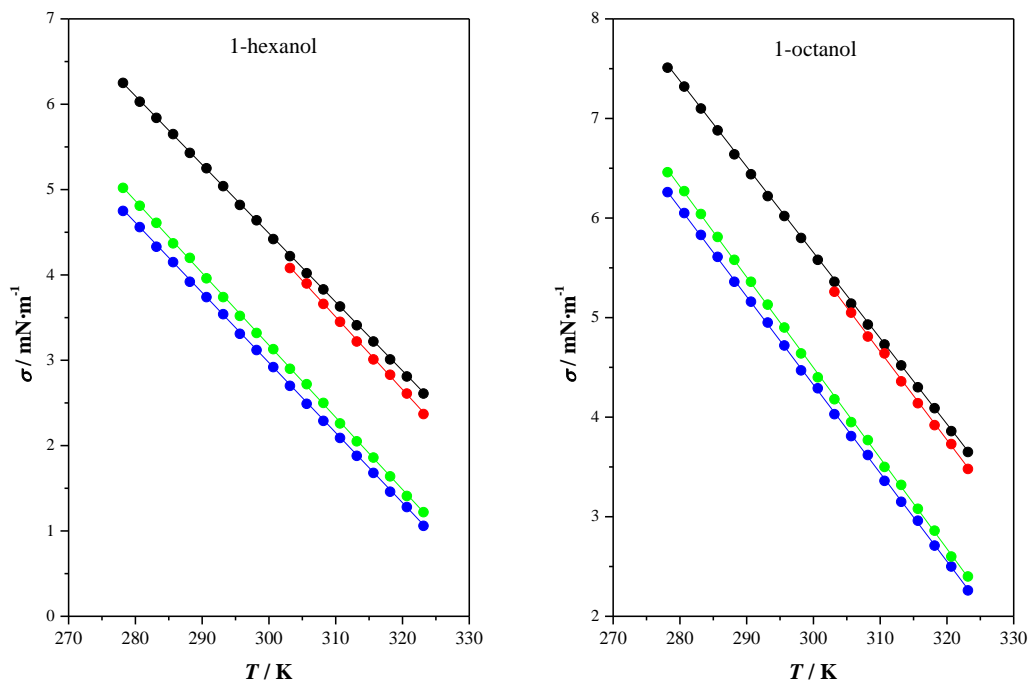


Figura 3.8. Tensiones interfaciales, σ , en función de la temperatura de los sistemas 1-hexanol o 1-octanol: (●) [bpi][BF₄], (●) [b2mpi][BF₄], (●) [b3mpi][BF₄], (●) [b4mpi][BF₄].

Los sistemas con $[\text{bpi}][\text{BF}_4]$ tiene una tensión interfacial superior a los otros tres líquidos iónicos, teniendo en cuenta ahora los tres isómeros, es notable los valores superiores de dicha propiedad para los sistemas conteniendo $[\text{b2mpi}][\text{BF}_4]$ en comparación con los formados por $[\text{b3mpi}][\text{BF}_4]$ y $[\text{b4mpi}][\text{BF}_4]$. Los sistemas en los que interviene $[\text{b3mpi}][\text{BF}_4]$ y $[\text{b4mpi}][\text{BF}_4]$, tienen un comportamiento similar entre ellos, difiriendo más significativamente con $[\text{b2mpi}][\text{BF}_4]$ pese a ser isómeros. Siendo ligeramente menor la tensión interfacial para los sistemas con el líquido iónico con el metilo en posición 4 ($[\text{b4mpi}][\text{BF}_4]$) que para el líquido iónico con el metilo en posición 3 ($[\text{b3mpi}][\text{BF}_4]$).

En definitiva, comparando los cuatro líquidos iónicos frente a un mismo disolvente orgánico los valores de tensión interfacial siguen la secuencia siguiente:

$$[\text{bpi}][\text{BF}_4] > [\text{b2mpi}][\text{BF}_4] > [\text{b3mpi}][\text{BF}_4] > [\text{b4mpi}][\text{BF}_4]$$

En lo que respecta a la variación de la tensión interfacial con la temperatura en los cuatro líquidos iónicos no se presentan grandes diferencias.

Los resultados descritos anteriormente se pueden relacionar con la influencia de la presencia y la posición del metilo en el catión del líquido iónico.

El hecho de que los sistemas en los que interviene el $[\text{bpi}][\text{BF}_4]$ presente mayores valores de la tensión interfacial se puede relacionar con una mayor fuerza de cohesión entre las moléculas de este líquido iónico, es decir, una interacción mayor entre los iones. La ausencia del metilo en el caso del $[\text{bpi}][\text{BF}_4]$ facilita la organización y orientación de los iones en el seno de la disolución, lo cual es extrapolable a la superficie, justificando una mayor tensión interfacial.

Los valores de la tensión interfacial para los sistemas en los que está presente el $[\text{b2mpi}][\text{BF}_4]$ son superiores a las de los sistemas conteniendo $[\text{b3mpi}][\text{BF}_4]$ y $[\text{b4mpi}][\text{BF}_4]$ lo que implica un mayor ordenamiento de los iones en el $[\text{b2mpi}][\text{BF}_4]$, así como, mayores fuerzas intermoleculares concluyendo que la posición del grupo metilo afecta a la estructura de la interfase y por lo tanto a la tensión interfacial.

3.3. Ecuación de Girifalco-Good

La tensión interfacial entre dos líquidos se ha relacionado con las energías de adhesión entre los dos líquidos y las energías de cohesión existentes en los líquidos,²⁰ a partir de esta consideración se propuso la siguiente ecuación en la que se relaciona la tensión interfacial (energía de adhesión) con las tensiones superficiales (energías de cohesión):

$$\sigma^{A-B} = \sigma^A + \sigma^B - 2\sqrt{\sigma^A \cdot \sigma^B} \quad (3.3)$$

donde σ^{A-B} es la tensión interfacial entre los dos líquidos y σ^A y σ^B son las tensiones superficiales de los líquidos

Esta ecuación sólo es válida para sistemas denominados regulares en los que las fuerzas intermoleculares dominantes en el seno de cada una de las fases son del mismo tipo. Para extender esta ecuación a todo tipo de sistemas Girifalco y Good²¹ propusieron una modificación que incluía un parámetro ajustable, ϕ :

$$\sigma^{A-B} = \sigma^A + \sigma^B - 2\phi\sqrt{\sigma^A \cdot \sigma^B} \quad (3.4)$$

este parámetro ϕ es un parámetro de interacción que está estrechamente relacionado con la contribución a la tensión interfacial de las interacciones polares.²² Este parámetro es cercano a cero para interfases apolar/apolar, menor que uno para interfases apolar/polar y finalmente mayor que uno para interfases polar/polar.

En la Tabla 3.4 se muestra el valor de este parámetro para nuestros sistemas para algunas temperaturas.

Los valores del parámetro de interacción son claramente menores que uno para los sistemas conteniendo un alcano mientras que para los sistemas con alcohol el valor de este parámetro varía desde 0,9372 para el sistema [bpi][BF₄] - 1-octanol a $T = 283,15$ K hasta 1,0273 para el sistema [b4mpi][BF₄] - 1-hexanol a $T = 323,15$ K. Estos valores están de acuerdo con la naturaleza de las interfases aquí estudiadas que son del tipo polar/apolar. Se observa que el parámetro ϕ no depende del líquido iónico pero sí depende del tamaño de la cadena del disolvente orgánico, disminuyendo ligeramente su valor con la longitud de la cadena. Por último puede señalarse que el parámetro ϕ aumenta ligeramente con la temperatura.

Tabla 3.4. Parámetro de interacción de la ecuación de Girifalco-Good, ϕ , para los sistemas estudiados a diferentes temperaturas.

Sistema	T / K					
	283,15	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15
[bpi][BF ₄] – n-hexano	0,8418	0,8507	0,8553	0,8620	0,8738	0,8874
[bpi][BF ₄] – n-octano	0,8160	0,8214	0,8248	0,8288	0,8364	0,8442
[bpi][BF ₄] – 1-hexanol	0,9584	0,9700	0,9764	0,9832	0,9968	1,0114
[bpi][BF ₄] – 1-octanol	0,9372	0,9491	0,9551	0,9617	0,9748	0,9888
[b2mpi][BF ₄] – n-hexano				0,8570	0,8671	0,8789
[b2mpi][BF ₄] – n-octano				0,8244	0,8312	0,8386
[b2mpi][BF ₄] – 1-hexanol				0,9814	0,9957	1,0109
[b2mpi][BF ₄] – 1-octanol				0,9594	0,9733	0,9873
[b3mpi][BF ₄] – n-hexano	0,8435	0,8521	0,8568	0,8619	0,8738	0,8868
[b3mpi][BF ₄] – n-octano	0,8202	0,8257	0,8296	0,8332	0,8411	0,8502
[b3mpi][BF ₄] – 1-hexanol	0,9734	0,9852	0,9919	0,9987	1,0126	1,0281
[b3mpi][BF ₄] – 1-octanol	0,9485	0,9607	0,9676	0,9741	0,9879	1,0027
[b4mpi][BF ₄] – n-hexano	0,8459	0,8524	0,8576	0,8630	0,8728	0,8863
[b4mpi][BF ₄] – n-octano	0,8219	0,8265	0,8299	0,8333	0,8409	0,8487
[b4mpi][BF ₄] – 1-hexanol	0,9723	0,9846	0,9912	0,9979	1,0123	1,0273
[b4mpi][BF ₄] – 1-octanol	0,9485	0,9604	0,9674	0,9741	0,9875	1,0023

4. Conclusiones

En este trabajo se ha determinado la tensión interfacial entre un líquido iónico puro y un disolvente orgánico en un amplio rango de temperaturas. En concreto, se han utilizado cuatro líquidos iónicos con un catión piridínico (tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio y los tres isómeros del tetrafluoroborato de 1-butil-n-metilpiridinio) y como disolvente orgánico se han empleado utilizan dos alcanos (n-hexano y n-octano) y dos alcoholes (1-hexanol y 1-octanol).

Se puede apreciar como la tensión interfacial está influenciada por el tipo de catión en los líquidos iónicos y también por el hecho de que la otra fase sea un alcano, con tensiones interfaciales más altas, o un alcohol, con bajos valores de la tensión interfacial.

Por último se ha empleado la ecuación de Girifalco-Good para relacionar la tensión interfacial con las correspondientes tensiones superficiales, obteniéndose un parámetro de interacción que da cuenta de la contribución a la tensión interfacial de las interacciones polares entre las fases en contacto.

5. Referencias

1. T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071-2083.
2. S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 9580-9595.
3. M. Tariq, M. G. Freire, B. Saramago, J. A. P. Coutinho, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 829-868.
4. R. L. Gardas, R. Ge, N. Ab Manan, D. W. Rooney, C. Hardacre, *Fluid Phase Equilib.* **2010**, 294, 139-147.
5. M. Geppert-Rybczynska, A. Knorr, J. K. Lehmann, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 1923-1927.
6. X. Zhang, J. Wang, Y. Hu, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 4687-4690.
7. Z. Jiqin, C. Jian, L. Chengyue, F. Weiyang, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 812-816.
8. K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2275-2287.
9. S. Ren, Y. Hou, W. Wu, W. Liu, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 5074-5077.
10. R. Miller, A. Hofmann, R. Hartmann, K. H. Schano, A. Halbig, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 370-374.
11. M. C. Wilkinson, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, 40, 14-26.
12. R. Aveyard, D. Haydon, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, 61, 2255-2261.
13. S. Zeppieri, J. Rodríguez, A. L. López de Ramos, *J. Chem. Eng. Data* **2001**, 46, 1086-1088 (2001)

14. I. Bandrés, B. Giner, H. Artigas, F. M. Royo, C. Lafuente, *J. Phys. Chem. B.* **2008**, *112*, 3077-3084.
15. I. Bandrés, G. Pera, S. Martín, M. Castro, C. Lafuente, *J. Phys. Chem. B.* **2009**, *113*, 11936-11942.
16. I. Bandrés, I. Gascón, F. M. Royo, M. Castro, C. Lafuente, *J. Phys. Chem. B.* **2010**, *114*, 3601-3607.
17. *TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons, Selected Values of Properties of Chemical Compounds*; Thermodynamics Research Center, Texas A&M University: College Station, 1952.
18. *TRC Thermodynamic Tables-Non-hydrocarbons, Selected Values of Properties of Chemical Compounds*; Thermodynamics Research Center, Texas A&M University: College Station, 1952.
19. J. Saïen, A. Salimi, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 933-936.
20. P. E Berghausen, R. J. Good, G. Kraus, B. Podolsky, W. Soller, WADC Technical Report 55-44. Wright Air Development Center, Ohio, 1955.
21. L. A. Girifalco, R. J. Good, *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 904-909.
22. A. Aghosseini, B. Sensenich, L. R. Weatherley, A. M. Scurto, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1611-1617.

Resumen

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de la tensión interfacial entre dos fases inmiscibles, por un lado, un líquido iónico puro y por otro, un disolvente orgánico.

La tensión interfacial es una propiedad fundamental para conocer la estructura y las fuerzas de cohesión entre las moléculas, tanto en el seno del líquido como en la interfase entre dos fluidos. El estudio de esta propiedad en los líquidos iónicos presenta gran interés con vistas a sus aplicaciones industriales.

Los líquidos iónicos estudiados, presentan una estructura formada por un catión de tipo piridínico y el tetrafluoroborato como anión, mientras que los disolventes orgánicos han sido dos alcanos y dos alcoholes:

Tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio		n-hexano
Tetrafluoroborato de 1-butil-2-metilpiridinio		n-octano
Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilpiridinio	+	1-hexanol
Tetrafluoroborato de 1-butil-4-metilpiridinio		1-octanol

Tanto la tensión superficial de los disolventes orgánicos como la tensión interfacial de los sistemas estudiados ha sido determinada mediante un tensiómetro de volumen de gota en un amplio rango de temperaturas, en concreto, desde 278,15 K hasta 323,15 K en intervalos de 2.5 K. La tensión interfacial de los sistemas en los que intervienen los alcanos es mayor que la de los sistemas formados por un alcohol. También se observa que la tensión interfacial disminuye con la temperatura siguiendo una dependencia lineal.

El análisis de los resultados permite apreciar la influencia tanto de la estructura del catión (presencia o posición del grupo metilo) de los líquidos iónicos como de las características del disolvente orgánico (longitud de la cadena y presencia del grupo OH) en los valores de la tensión interfacial.

Se ha aplicado la ecuación Girifalco y Good que relaciona la tensión interfacial con las tensiones superficiales de las fases en contacto a través de un parámetro que tiene en cuenta el efecto de la presencia de interacciones polares en la superficie.

Summary

A study of the interfacial tension between two immiscible phases has been carried out in this work. These immiscible phases are, on the one hand, a pure ionic liquid and on the other hand an organic solvent.

The interfacial tension is a key property to know the structure and the cohesive forces among the molecules in the bulk and also in the interface between two fluids. For this reason the study of this property on systems containing ionic liquids is very important for many industrial applications.

The ionic liquids studied are formed by a pyridinium type cation and tetrafluoroborate (BF_4) as anion, while the organic solvents were two alkanes and two alcohols.

1-Butylpyridinium tetrafluoroborate		n-hexane
1-Butyl-2-methylpyridinium tetrafluoroborate	+	n-octane
1-Butyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborate		1-hexanol
1-Butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate		1-octanol

The surface tension of the organic solvents and the interfacial tension of the systems was determined using a volume drop tensiometer in a wide range of temperatures, specifically, from 278.15 K to 323.15 K in steps of 2.5 K. The interfacial tension of the systems containing alkanes is bigger than for the systems formed by alcohols. It can be also noted that the interfacial tension decreases linearly with temperature.

The analysis of the results allows us to appreciate the influence of both the structure of the cation (presence and position of the methyl group) of the ionic liquid and the characteristics of the organic liquid (chain length and presence of the OH group) in the interfacial tension values.

The Girifalco-Good equation that relates the interfacial tension with the surface tension of the phases in contact through a parameter that takes into account the effect of the presence of polar interactions on the surface.

Tabla A.1. Densidades, ρ , y tensiones superficiales, σ , de n-hexano y n-octano en función de la temperatura.

T / K	n-hexano		n-octano	
	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
278,15	0,673206	20,08	0,714837	23,12
280,65	0,671003	19,78	0,712853	22,85
283,15	0,668784	19,47	0,710857	22,59
285,65	0,666556	19,30	0,708857	22,32
288,15	0,664321	18,99	0,706853	22,11
290,65	0,662079	18,71	0,704845	21,89
293,15	0,659827	18,43	0,702835	21,62
295,65	0,657567	18,23	0,700821	21,34
298,15	0,655298	17,92	0,698799	21,11
300,65	0,653019	17,70	0,696775	20,86
303,15	0,650732	17,39	0,694746	20,64
305,65	0,648433	17,14	0,692713	20,40
308,15	0,646124	16,91	0,690673	20,15
310,65	0,643805	16,64	0,688630	19,91
313,15	0,641472	16,40	0,686579	19,68
315,65	0,639130	16,12	0,684523	19,45
318,15	0,636775	15,89	0,682463	19,25
320,65	0,634409	15,67	0,680395	18,99
323,15	0,632030	15,38	0,678320	18,77

Tabla A.2. Densidades, ρ , y tensiones superficiales, σ , de 1-hexanol y 1-octanol en función de la temperatura.

T / K	1-hexanol		1-octanol	
	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
278,15	0,829332	27,58	0,835631	28,82
280,65	0,827579	27,38	0,833927	28,58
283,15	0,825815	27,18	0,832214	28,35
285,65	0,824049	27,01	0,830499	28,20
288,15	0,822280	26,83	0,828783	28,04
290,65	0,820507	26,58	0,827062	27,79
293,15	0,818729	26,38	0,825340	27,54
295,65	0,816947	26,18	0,823613	27,37
298,15	0,815160	25,94	0,821882	27,14
300,65	0,813368	25,81	0,820148	27,00
303,15	0,811570	25,54	0,818409	26,75
305,65	0,809764	25,38	0,816664	26,57
308,15	0,807953	25,18	0,814914	26,37
310,65	0,806133	24,99	0,813159	26,20
313,15	0,804307	24,72	0,811397	25,92
315,65	0,802470	24,55	0,809627	25,72
318,15	0,800625	24,30	0,807850	25,52
320,65	0,798771	24,08	0,806067	25,36
323,15	0,796907	23,85	0,804274	25,14

Tabla A.3. Tensiones interfaciales, σ , de tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio - n-alcano o 1-alcanol en función de la temperatura.

T / K	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$			
	n-hexano	n-octano	1-hexanol	1-octanol
278,15	16,09	16,86	6,25	7,51
280,65	15,96	16,79	6,03	7,32
283,15	15,83	16,69	5,84	7,10
285,65	15,68	16,56	5,65	6,88
288,15	15,56	16,44	5,43	6,64
290,65	15,49	16,27	5,25	6,44
293,15	15,31	16,21	5,04	6,22
295,65	15,16	16,09	4,82	6,02
298,15	15,08	15,96	4,64	5,80
300,65	14,92	15,81	4,42	5,58
303,15	14,77	15,70	4,22	5,36
305,65	14,65	15,61	4,02	5,14
308,15	14,56	15,44	3,83	4,93
310,65	14,39	15,39	3,63	4,73
313,15	14,25	15,21	3,41	4,52
315,65	14,18	15,11	3,22	4,30
318,15	14,00	14,98	3,01	4,09
320,65	13,91	14,87	2,81	3,86
323,15	13,74	14,75	2,61	3,65

Tabla A.4. Tensiones interfaciales, σ , de tetrafluoroborato de 1-butil-2-metilpiridinio - n-alcano o 1-alcanol en función de la temperatura.

T / K	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$			
	n-hexano	n-octano	1-hexanol	1-octanol
303,15	14,59	15,53	4,08	5,26
305,65	14,52	15,37	3,90	5,05
308,15	14,42	15,25	3,66	4,81
310,65	14,29	15,14	3,45	4,64
313,15	14,14	15,07	3,22	4,36
315,65	14,03	14,91	3,01	4,14
318,15	13,92	14,84	2,83	3,92
320,65	13,85	14,71	2,61	3,73
323,15	13,68	14,60	2,37	3,48

Tabla A.5. Tensiones interfaciales, σ , de tetrafluroborato de 1-butil-3-metilpiridinio - n-alcano o 1-alcanol en función de la temperatura.

T / K	$\sigma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$			
	n-hexano	n-octano	1-hexanol	1-octanol
278,15	15,18	15,94	4,75	6,26
280,65	15,04	15,86	4,56	6,05
283,15	14,96	15,69	4,33	5,83
285,65	14,84	15,55	4,15	5,61
288,15	14,70	15,46	3,92	5,36
290,65	14,58	15,28	3,74	5,16
293,15	14,45	15,20	3,54	4,95
295,65	14,28	15,07	3,31	4,72
298,15	14,18	14,90	3,12	4,47
300,65	14,05	14,75	2,92	4,29
303,15	13,93	14,63	2,70	4,03
305,65	13,76	14,50	2,49	3,81
308,15	13,66	14,36	2,29	3,62
310,65	13,53	14,27	2,09	3,36
313,15	13,36	14,09	1,88	3,15
315,65	13,24	13,96	1,68	2,96
318,15	13,15	13,83	1,46	2,71
320,65	12,97	13,74	1,28	2,50
323,15	12,88	13,57	1,06	2,26

Tabla A.6. Tensiones interfaciales, σ , de tetrafluroborato de 1-butil-4-metilpiridinio - n-alcano o 1-alcanol en función de la temperatura.

T / K	$\sigma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$			
	n-hexano	n-octano	1-hexanol	1-octanol
278,15	15,42	16,19	5,02	6,46
280,65	15,36	16,06	4,81	6,27
283,15	15,18	15,92	4,61	6,04
285,65	15,04	15,85	4,37	5,81
288,15	14,97	15,66	4,20	5,58
290,65	14,79	15,53	3,96	5,36
293,15	14,71	15,41	3,74	5,13
295,65	14,58	15,32	3,52	4,90
298,15	14,42	15,15	3,32	4,64
300,65	14,33	15,01	3,13	4,40
303,15	14,15	14,89	2,90	4,18
305,65	14,07	14,81	2,72	3,95
308,15	13,95	14,62	2,50	3,77
310,65	13,79	14,56	2,26	3,50
313,15	13,70	14,37	2,05	3,32
315,65	13,56	14,28	1,86	3,08
318,15	13,38	14,10	1,64	2,86
320,65	13,31	14,03	1,41	2,60
323,15	13,13	13,86	1,22	2,40