

105



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**TENSION SUPERFICIAL DINAMICA:
MECANISMOS**

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A ,
JUAN MAURICIO MORA PALE



MEXICO, D.F.

2000



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: **Jesús Gracia Fadrique.**

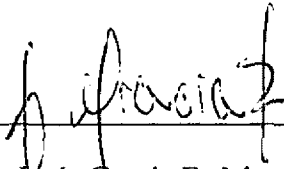
Vocal: **Luis Alberto Vicente Hinestroza.**

Secretario: **Octavio Manero Brito.**

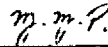
1er Suplente: **Luis Miguel Trejo Candelas.**

2do. Suplente: **María Trinidad Bueno Carmona.**

Sitio donde se desarrollo el tema: **Laboratorio de Superficies.**



Dr. Jesús Gracia Fadrique
Asesor del tema



Juan Mauricio Mora Pale
Sustentante

AGRADECIMIENTOS:

A mis compañeros y excompañeros del Laboratorio de Fenómenos de Superficie:

Cecilia, Yenín, Víctor, Oscar, Alex, Ana Paula, Yumiko, Efrén, Juan Manuel y sobretodo a Lupita por aguantarme.

A Jesús por su paciencia e interés para que este trabajo se realizara.

A Pilar por su cariño y amistad (incomprensible para mí) en todo momento.

A aquellas personas que fueron parte importante durante esta etapa:

Pablo, Angie, Eric, Arturo, Pedro, Paola, Iraís, Nancy, Javier, Ana Torres, Lalo, Mi Nutrióloga, Alex, Virulo, Bob y Eliades, José, Fernando y Miriam, Rafael, Alejandra, Jorge Luis, Gabriel Ortiz, "Negro" Ojeda, David, Nick, Roger y Richard; Familia Treviño (Carlos, Tirsá, Charlie y Claudia); en memoria a mis abuelos; Gustavo; Juan Carlos; Pablo y Silvio; y a toda mi familia en general.

A aquellas escuelas que fueron parte de mi formación:

A la Escuela Herminio Almendros.

Al Instituto Escuela del Sur por la ideología.

Al Instituto de Humanidades Y Ciencias

A la U. N. A. M y a todos mis maestros.

AGRADECIMIENTOS ESPECIALES:

A Cecilia Salgado por su amistad, sabiduría y enseñarme que la vida tiene la perspectiva que uno quiere ver.

A mi madre, Luz Elena que me enseñó a ver el justo medio de las cosas y soportó todas mis iniciativas.

A mi hermano Alberto, de quien admiro su responsabilidad, pero sobre todo es un gran amigo.

A mis mejores amigos:

Ruy Cervantes por tantos reventones y desveladas, pero sobre todo por la amistad incondicional de tantos años que espero sean muchos años más.

Omar Delgadillo que es una de esas personas en peligro de extinción; por su sinceridad, confianza, honestidad, nobleza y amistad incondicional.

Un abrazo a ambos.

Con mucho amor a Carmina Montiel por su cariño, presencia, bromas, sinceridad, plática, ocurrencias, enojos, tonterías, ideas, ojos, cara, manos, pero sobre todo por lo que el día de hoy representa en mi vida.

Un abrazo y un beso por todo esto.

*Pero sobretodo dedico este trabajo a la persona
que más admiro;
a quien me ha brindado su ayuda siempre
y ha intentado enseñarme que es la Ingeniería Química;
al mejor maestro, mejor Ingeniero Químico y mejor padre:*

RODOLFO JUVENTINO MORA VALLEJO.

INDICE.

	<i>Pag.</i>
Introducción.	
Capítulo I. Termodinámica de Adsorción.	
1.1. Generalidades de Termodinámica Superficial.	1
1.2. Energía Libre de Hemholtz.	7
1.3. Energía Libre de Gibbs.	9
1.4. Tensión superficial y energía libre de superficie.	11
1.5. Potenciales Químicos.	12
1.6. Ecuación de adsorción de Gibbs.	16
1.7. Ecuación de Gas Bidimensional	20
1.8. Ecuación de Langmuir.	22
1.9. Otras Ecuaciones de Estado de Superficie	23
Capítulo II. Presentación de Métodos de Medición de Tensión Superficial.	
2.1. Generalidades acerca de los métodos de medición.	27
2.2. Método de la Gota Pendiente y Burbuja Ascendente.	30
Capítulo III. Tensión Superficial Dinámica.	
3.1. Generalidades sobre Tensión Dinámica.	37
3.2. El proceso Difusivo.	42
3.3. Mecanismo de Adsorción.	50

	<i>Pag.</i>
Capítulo IV. Tratamiento de los Datos Experimentales.	51
4.1. Evaluación de las Condiciones Iniciales de la Superficie.	55
4.2. Evaluación de las Condiciones de Equilibrio.	58
4.3. Análisis de los Datos Experimentales.	63
4.4. Curva de Equilibrio del sistema Decanol- Agua a 20°C.	65
4.5. Curva de Equilibrio a partir de los datos cinéticos.	67
4.6. Conclusión al análisis de las Condiciones de Frontera.	103
4.7. Evaluación del Coeficiente de Difusión.	104
 Conclusiones.	 114
 Apéndice I	 115
 Bibliografía.	 120

SIMBOLOGÍA.

a y λ	regiones de bulto homogéneas.
β	coeficiente de reparto bulto-superficie.
μ_i	potencial químico de la especie i .
ϕ_i	potencial químico local entre substrato y superficie.
μ	todo tiempo menor a t .
σ	tensión superficial.
Π	presión superficial.
ϕ	símbolo para definir términos en función de una superficie de Gibbs.
Γ	concentración de superficie.
U	energía interna.
S	entropía.
A	energía libre de Hemholtz.
T	temperatura.
α	area superficial.
V	volumen.
P	presión del sistema.
n	moles.
G	energía libre de Gibbs.
α_i	area superficial del componente i .
a_1 y a_2	actividades del componente 1 y 2.
x_1 y x_2 (C_2)	concentraciones de los componentes 1 y 2.
R	constante universal de los gases.
t	tiempo.
θ	cobertura de la superficie.
C°	concentración en el substrato.
C_b	concentración de bulto.

ρ	densidad.
g	aceleración de la gravedad.
h	altura.
r	radio.
ΔP	diferencia de presión.
W	peso de la gota.
f	factor de corrección para el método de pesada de gota.
z	coordenada.
D_{21}	coeficiente de difusión del componente 1 en el componente 2.
$(D_{21})_{eff}$	coeficiente de difusión efectivo.
Ω	parametro de ajuste de ecuación empírica.
E_a	energía de activación de adsorción.
μ_i°	potencial químico de referencia para la especie i .

INTRODUCCIÓN.

Desde el instante de formación de una interfase, se presenta un proceso de variación de la tensión superficial, que parte de un tiempo $t=0$, hasta un tiempo característico en el cual, el valor de la tensión superficial permanece constante, en estado de equilibrio. A este fenómeno se le conoce como tensión superficial dinámica.

A condiciones de temperatura y presión constantes, el proceso dinámico de superficie depende de la concentración y naturaleza del soluto, y de los mecanismos de difusión y adsorción. El fenómeno difusivo se debe al gradiente de concentración entre el seno de la solución y la región adyacente a la superficie o substrato, mientras que el proceso adsorptivo se presenta al momento en que las moléculas requieren de orientación sobre la superficie una vez que alcancen la región del substrato.

El análisis desarrollado en este trabajo parte del uso de datos experimentales para el sistema decanol – agua a 20°C, reportados por F. J. Garfias⁽¹⁾ y J. Gracia⁽²⁾. En ambos trabajos no se logran conclusiones contundentes acerca de que mecanismo es el controlante del sistema.

El objetivo de este trabajo, es el estudio de los mecanismos cinéticos presentes en el proceso de decaimiento de la tensión superficial para el sistema, decanol – agua, a 20°C. En especial se hará énfasis en el mecanismo de transferencia difusivo, al partir de la hipótesis de que es el mecanismo de transferencia de masa controlante durante todo el proceso dinámico. Si la hipótesis planteada es correcta, es posible el cálculo del

coeficiente de difusión del decanol en agua a 20°C, para posteriormente, comprobar los resultados con el valor reportado en la literatura.

El procedimiento de análisis del proceso dinámico que se presenta en este trabajo, es:

- I. Construcción de la curva de equilibrio del sistema a partir de las corridas experimentales.
- II. Justificación de la curva de equilibrio, sometiendo a análisis cada corrida experimental para evaluar la cercanía al equilibrio.
- III. Análisis sobre las condiciones iniciales y de saturación de la superficie para cada corrida experimental.
- IV. Evaluación de los coeficientes de difusión.

El estudio de la tensión dinámica ha cobrado un nuevo impulso en los últimos años, ya que ha podido responder a interrogantes relacionadas con los procesos de formación de películas, estabilidad de sistemas dispersos y transferencia de masa entre fases. En este sentido Francisco J. Garfias y Jesus Gracia pueden considerarse pioneros en este campo de actividad.

CAPÍTULO I.

TERMODINÁMICA DE ADSORCIÓN.

1.1. Generalidades de termodinámica superficial.

La región de frontera entre dos fases, se conoce como interfase. En el caso de que una de las fases sea un gas o un vapor se le denota comúnmente como superficie.

Una interfase puede ser considerada, desde un punto de vista termodinámico, como un plano matemático o como una fase distinta que presenta un espesor finito, del orden de algunos diámetros moleculares.

En sistemas reales, una forma de tratar a la superficie, es considerando a esta como una fase, la cual se encuentra acotada por las fases de bulto adyacente.

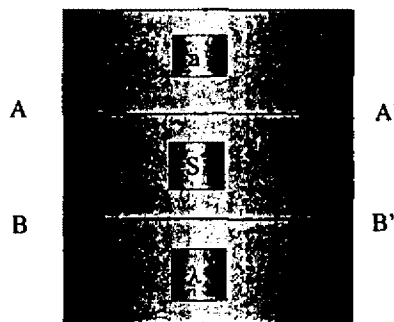


Figura 1.1. Sistema donde se considera a la superficie como una fase de volumen y espesor finitos.

Esta fase puede ser tratada termodinámicamente por un camino similar al de las fases de bulto, excepto en los términos relacionados con la tensión superficial, σ , y el área interfacial que aparece en las expresiones termodinámicas (figura 1.1). Las regiones α y λ son fases de bulto homogéneas separadas por la fase superficial, S. La fase α es homogénea en el plano AA'. La fase λ es homogénea a partir del plano BB'. Todos los cambios en las propiedades que se dan entre las regiones α y λ se llevan acabo en la región que se encuentra entre estas 2 regiones. El plano superficial es un espesor arbitrario no menor a un diámetro molecular. Para el uso de esta aproximación, las funciones termodinámicas extensivas y el número de moles que aparecen en las expresiones termodinámicas expresadas por la fase superficial, son cantidades totales y es necesario que se denoten con un subíndice, s, para poder distinguir estos términos.

El método empleado por Gibbs para formular la termodinámica de una superficie es un tanto diferente. En el tratamiento de Gibbs la superficie es considerada como un plano matemático divisor (superficie de Gibbs), como se muestra en la figura 1.2.

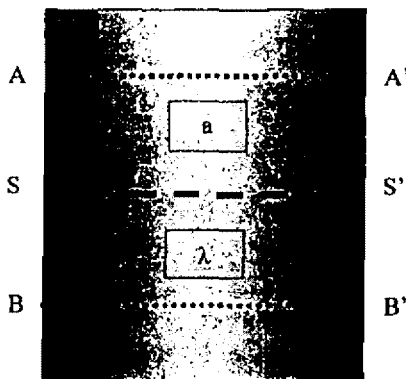


Figura 1.2. Sistema donde se considera a la interfase como un plano divisor matemático

La superficie está denotada por el segmento SS' y su espesor y volumen son iguales a cero. Nuevamente a y λ son las fases homogéneas. Las propiedades termodinámicas extensivas de la superficie son definidas de una manera análoga. Los parámetros que se definan en términos de la superficie de Gibbs pueden ser denotados con el subíndice ϕ .

Los sistemas a considerar tendrán que estar constituidos por dos fases de bulto a y λ y a su vez estas tendrán una interfase mutua entre ellas, y se hará la suposición que tanto la fase a la fase λ y la interfase están en equilibrio termodinámico.

Para un sistema cerrado, sin considerar los efectos superficiales por el momento, la expresión diferencial para la energía libre U de un sistema es:

$$dU = dQ + dW \quad (1.1)$$

Donde dQ es el cambio diferencial del calor tomado por el sistema, y dW el trabajo hecho por el sistema. Para un sistema en equilibrio, los cambios infinitesimales son reversibles y, si el trabajo realizado es asociado enteramente con los cambios de volumen, $dW = -pdV$, donde V es el volumen y p la presión del sistema. Así mismo, $dQ = TdS$ donde S es la entropía y T la temperatura del sistema, la ecuación (1.1) puede ser escrita como:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.2)$$

Aquí, μ_i es el potencial químico del componente i y n_i es el número de moles del componente i en el sistema; la suma, \sum , denota la suma de todas las especies en el sistema que van desde 1 a i .

Si el sistema contiene una interfase, el trabajo realizado puede cambiar el área de la interfase así como el volumen de la fase de bulto adyacente. En este caso tenemos:

$$dW = -pdV + \alpha da$$

donde σ es la tensión superficial y α , el área de la interfase. Partiendo de que la interfase está en equilibrio con el bulto, el potencial químico es el mismo en ambas regiones, por lo cual la ecuación (1.2) la podemos escribir de la siguiente forma:

$$dU = TdS - pdV + \sigma da + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (1.3)$$

Por consiguiente, una definición de tensión superficial es:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_{S, V, n_i} \quad (1.4)$$

La energía interna del sistema puede ser expresada en función de la suma de la energías internas individuales de cada fase:

$$U = U^a + U^\lambda + U^\phi \quad (1.5)$$

Donde U^a , U^λ , U^ϕ son las energías internas de las regiones a , λ y de la interfase respectivamente. En forma diferencial la ecuación (1.5) se expresa como:

$$dU = dU^a + dU^\lambda + dU^\phi \quad (1.6)$$

La ecuación (1.6) puede expresarse en su forma completa como:

$$dU = \sum TdS^a - \sum pdV^a + \sigma da + \sum \sum \mu_i dn_i^a \quad (1.7)$$

donde la suma, Σ , con superíndice a , representa todas las fases presentes en un sistema. Para una superficie, el cambio diferencial de la energía interna del sistema es:

$$dU^\phi = TdS^\phi - pdV^\phi + \sigma da + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi \quad (1.8)$$

El superíndice, ϕ , no se denota para la presión, temperatura y potencial químico para cada uno de los componentes, ya que en el equilibrio estas cantidades son iguales.

1.2. Energía libre de Hemholtz.

Consideremos la función para la energía libre de Hemholtz en cada una de sus dos posibilidades:

$$A^\phi = U^\phi - TS^\phi \quad (1.9)$$

$$A^{\phi*} = U^\phi - TS^\phi - \sigma\alpha = A^\phi - \sigma\alpha \quad (1.10)$$

La expresión diferencial para la energía libre de Hemholtz es:

$$dA^\phi = dU^\phi - TdS^\phi - S^\phi dT \quad (1.11)$$

De la ecuación (1.8) y la ecuación (1.11) resulta:

$$dA^\phi = -S^\phi dT - pdV^\phi + \sigma d\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi \quad (1.12)$$

Esta ecuación se refiere únicamente a la fase superficial. Para todo el sistema la energía libre de Helmholtz se denota como A y es:

$$dA = -SdT - pdV + \sigma d\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (1.13)$$

De la ecuación (1.12) y (1.13), se obtienen dos definiciones para la tensión superficial:

$$\sigma = \left(\frac{\partial A^\phi}{\partial \alpha} \right)_{T, V^\phi, n_i^\phi} \quad (1.14)$$

y

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha} \right)_{T, V, n_i} \quad (1.15)$$

La segunda de estas dos ecuaciones, es la definición de tensión superficial. La ecuación (1.14) es particularmente usada para sistemas que contienen monocapas insolubles. Para sistemas de un solo componente, donde la masa del sistema se ha mantenido constante durante la extensión de la superficie, la tensión superficial es el trabajo reversible isotérmico realizado a lo largo de la superficie por unidad de área, a volumen y número de moles constantes.

1.3. Energía libre de Gibbs.

Existen dos comunes y muy usadas definiciones para la energía libre de Gibbs de una superficie, estas son análogas a las definiciones para la energía libre de Hemholtz.

$$\mathcal{G}^\phi = A^\phi + pV^\phi = U^\phi - TS^\phi + pV^\phi \quad (1.16)$$

$$G^\phi = A^{\phi*} + pV^\phi = A^\phi - \sigma\alpha + pV^\phi \quad (1.17)$$

La expresión diferencial de la ecuación (1.16) combinada con la ecuación (1.8) resulta:

$$d\mathcal{G}^\phi = -S^\phi dT + V^\phi dp + \sigma d\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi \quad (1.18)$$

o, para todo el sistema la expresión es:

$$dG = -S dT + V dp + \sigma d\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (1.19)$$

donde

$$G = G^a + G^l + G^\phi$$

De la ecuación (1.19), la definición de la tensión superficial en términos de la energía libre de Gibbs es:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial \alpha} \right)_{T, p, n_i} \quad (1.20)$$

Para la otra expresión posible de la energía libre de Gibbs de superficie mostrada en la ecuación (1.17), su diferenciación es es:

$$dG^\phi = -S^\phi dT + V^\phi dp - \alpha d\sigma + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi \quad (1.21)$$

La energía libre de Gibbs se denota ahora con G donde:

$$G = G^a + G^l + G^\phi$$

y

$$dG = -SdT + Vdp - \alpha d\sigma + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (1.22)$$

De la integración de la ecuación (1.21), manteniendo constantes las variables intensivas, se obtiene:

$$G^\phi = \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi \quad (1.23)$$

la cual es análoga a la ecuación de energía libre de Gibbs para la fase del bulto.

1.4. Tensión superficial y energía libre de superficie.

La tensión superficial para un líquido puro es un exceso específico de energía libre; cuando existe la presencia de mas de un componente y la adsorción ocurre, esto no es del todo cierto. Esto puede ser mostrado de la siguiente forma. Para el modelo de Gibbs de superficie, donde $V^\phi = 0$ tenemos:

$$A = \sigma\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi \quad (1.24)$$

en la cual, si dividimos entre α , obtenemos:

$$A_\phi = \sigma + \sum_{i=1}^c \mu_i \Gamma_i^\phi \quad (1.25)$$

donde el subíndice ϕ , denota que es por unidad de área, y Γ_i^ϕ es la concentración de exceso en la superficie.

Si usamos el modelo alternativo que plantea a la superficie como una fase se usa V^s y este es diferente de cero, pero el término pV^s en la ecuación (14) es muy pequeño comparado con los otros términos y es usualmente despreciado. Por unidad de área tenemos:

$$A_s = \sigma + \sum_{i=1}^c \mu_i \Gamma_i^s \quad (1.26)$$

donde A_s es la energía libre total de superficie específica y Γ_i^s es igual a la concentración total de superficie.

1.5. Potenciales Químicos.

Desde el procedimiento de las ecuaciones, es evidente que existe un número de posibles definiciones para el potencial químico en sistemas en los cuales se contenga una superficie. Esto proviene de la ecuación (1.13):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j, \alpha} \quad (1.27)$$

de manera correspondiente, el potencial químico de superficie puede ser definido desde la ecuación (1.12) como:

$$\mu_i^\phi = \left(\frac{\partial A^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{T, V^\phi, n_j^\phi, \alpha} \quad (1.28)$$

pero si la superficie está en equilibrio con el bulto, los potenciales químicos se igualan:

$$\mu_i = \mu_i^\phi \quad (1.29)$$

Esta equivalencia se origina porque el cambio de energía interna sobre la adición de material es independiente de la fase (α , λ o la interfase) para la cual este es adicionado. Esto por supuesto, asumiendo que no hay cambios de concentración como resultado de la adición.

El potencial químico puede ser expresado también, en términos de la energía libre de Gibbs. Esto a partir de la ecuación (1.19) y (1.20) respectivamente:

$$\begin{aligned}\mu_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j, \alpha} \\ \mu_i^\phi &= \left(\frac{\partial G^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{T, V^\phi, n_j^\phi, \alpha}\end{aligned}\quad (1.30)$$

De forma alternativa, a partir de la ecuación (1.22) y (1.21) respectivamente, podemos definir también al potencial químico:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j, \sigma}\quad (1.31)$$

$$\mu_i^\phi = \left(\frac{\partial G^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{T, V^\phi, n_j^\phi, \sigma}$$

El potencial químico puede ser mostrado también, por el uso de las propiedades de las derivadas parciales, tal que la ecuación (1.28) puede ser escrita como:

$$\mu_i^\phi = \left(\frac{\partial A^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{T, V^\phi, n_j^\phi, \sigma} - \left(\frac{\partial A^\phi}{\partial \alpha} \right)_{T, V^\phi, n_j^\phi} \left(\frac{\partial \alpha^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{T, V^\phi, n_j^\phi, \sigma}\quad (1.32)$$

Pero $(\partial A^\phi / \partial \alpha)_{T, V^\phi, n_i^\phi}$ es una definición para la tensión superficial, σ y $(\partial \alpha^\phi / \partial n_i^\phi)_{T, V^\phi, n_j^\phi, \sigma}$ es el área parcial molar de superficie, a_i , del componente i . La ecuación (1.32) es posible escribirla de la siguiente forma:

$$\mu_i^\phi = \zeta_i - \sigma a_i \quad (1.33)$$

donde ζ_i es definido como:

$$\zeta_i = \left(\frac{\partial A^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{T, V^\phi, n_j^\phi, \sigma} \quad (1.34)$$

La cantidad, ζ_i , es considerada como el potencial químico de superficie, pero esta terminología no es recomendada desde que este valor no es igual a μ_i o μ_i^ϕ . Para un sistema en equilibrio tenemos:

$$\begin{aligned} \mu_i^\phi - \mu_i^l &= 0 \\ \zeta_i - \mu_i^l &= \sigma a_i \end{aligned} \quad (1.35)$$

donde μ_i^l representa el potencial químico de la especie i en el bulto líquido.

1.6. Ecuación de adsorción de Gibbs.

Cuando la adsorción se lleva a cabo en una interfase, la tensión superficial cambia. Uno de los principales objetivos de la química de superficies es determinar la cantidad de material que se adsorbe en una interfase.

La ecuación de adsorción de Gibbs es una expresión termodinámica que relaciona la concentración de superficie de una especie con la tensión superficial y la actividad de bulo o fugacidad del adsorbato. De esta manera, en sistemas donde la tensión superficial es directamente y simplemente medible (sistemas líquido - líquido y líquido - vapor), la ecuación de adsorción de Gibbs puede ser empleada para determinar la concentración de superficie. En otros sistemas donde la concentración de superficie puede ser medida directamente, pero no así la tensión superficial (sistemas sólido - gas), la ecuación de Gibbs puede ser usada para calcular la tensión superficial (o la presión superficial, Π) cuando no se cuenta con otra opción.

La ecuación de adsorción puede ser derivada usando cada uno de los modelos existentes para la superficie y esta derivación tiene la misma forma en cada caso, es conveniente usar la integración ecuación (1.12) la cual es válida para cualquier convención de superficie que se tome y puede ser escrita con el subíndice s . La diferenciación de esta ecuación da como resultado:

$$dA^\phi = -pdV^\phi - V^\phi dp + \sigma d\alpha + \alpha d\sigma + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi + \sum_{i=1}^c n_i^\phi d\mu_i \quad (1.36)$$

La comparación de la ecuación (1.12) y la (1.36) da como resultado:

$$SdT - V^\phi dp + \alpha d\sigma + \sum_{i=1}^c n_i^\phi d\mu_i = 0 \quad (1.37)$$

Para propósitos prácticos el término de $V^\phi dp$ es despreciable o cero y además a temperatura constante la ecuación (37) se transforma en:

$$\alpha d\sigma + \sum_{i=1}^c n_i^\phi d\mu_i = 0 \quad (1.38)$$

Dividiendo la ecuación (1.38) entre α se obtiene:

$$d\sigma + \sum_{i=1}^c \left(\frac{n_i^\phi}{\alpha} \right) d\mu_i = 0 \quad (1.39)$$

el término n_i^ϕ/α se denotará como Γ_i y este término es la concentración de superficie o si se usa la aproximación de Gibbs, se le conoce como el exceso de superficie del componente i . La ecuación (1.39) puede ser escrita como:

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^c \Gamma_i d\mu_i \quad (1.40)$$

La cual es la expresión general de la ecuación de adsorción de Gibbs.

Considerando la adsorción a partir de una mezcla de dos componentes en una interfase líquido - vapor. La ecuación de adsorción de Gibbs (1.40) resulta:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.41)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a los dos componentes de la mezcla. Los términos Γ_1 y Γ_2 en la ecuación (1.41) son desconocidos y varios procedimientos deben ser adoptados para asignar valores a estas cantidades.

Si se emplea la convención de Gibbs, tenemos que Γ_1 y Γ_2 son excesos de superficie, la convención usual es ubicar la superficie divisora tal que $\Gamma_1 = 0$, y después el exceso de 2 es escrito como $\Gamma_2^{(1)}$ para denotar el cambio. Este término puede ser llamado como *adsorción relativa*. Por lo tanto:

$$-d\sigma = \Gamma_2^{(1)} d\mu_2 \quad (1.42)$$

partiendo de

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2$$

donde μ_2° es el potencial químico estandar del componente 2 en la solución y a_2 es la actividad, $d\mu_2$ estará dado por:

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2$$

y la ecuación (1.42) será:

$$\Gamma_2^{(l)} = - \left(\frac{1}{RT} \right) \frac{d\sigma}{d \ln a_2} \quad (1.43)$$

Por otro lado, si se asume el modelo de superficie en la cual, esta tenga un espesor finito, Γ_1 y Γ_2 en la ecuación (1.41) son las concentraciones de superficie totales (escritos como Γ_1^s y Γ_2^s) y el siguiente procedimiento es el mas comúnmente usado. La relación de Gibbs-Duhem para dos componentes de bulto en una solución a temperatura y presión constantes es:

$$x_1 d\mu_1 = x_2 d\mu_2$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones mol de los componentes 1 y 2. La ecuación (1.41) puede ser escrita como:

$$- d\sigma = \left[\Gamma_2^s - \left(\frac{x_2}{x_1} \right) \Gamma_1^s \right] d\mu_2 \quad (1.44)$$

tal que

$$\Gamma_2^s - \left(\frac{x_2}{x_1} \right) \Gamma_1^s = - \left(\frac{1}{RT} \right) \frac{d\sigma}{d \ln a_2} \quad (1.45)$$

La comparación de la ecuación (1.45) con la ecuación (1.43) muestra que:

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2^s - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1^s \quad (1.46)$$

1.7. Ecuación de gas ideal bidimensional.

Partiendo de la ecuación de adsorción de Gibbs, tenemos que el comportamiento al ser ideal hace que el valor de la actividad sea 1, por lo tanto:

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{x_2}{RT} \left(\frac{d\Pi}{dx_2} \right)_T \quad (1.47)$$

Cuando tenemos soluciones a dilución infinita, el comportamiento gráfico de la presión superficial, Π , contra la concentración del componente da como resultado una línea recta hasta antes de llegar a los puntos de saturación. Esto quiere decir que a diluciones infinitas la derivada de la presión con respecto a la concentración del componente 2 es un valor constante:

$$\left(\frac{d\Pi}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = \text{constante} = K \quad (1.48)$$

Si la ordenada al origen de la recta es cero, la ecuación de esta recta estará dada por:

$$\Pi = K x_2 \quad (1.49)$$

Por lo tanto si redefinimos la ecuación de adsorción de Gibbs como:

$$\Gamma_2^{(0)} = \frac{1}{\alpha}$$

entonces

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{Kx_2}{RT} \quad (1.50)$$

Por lo tanto, combinando las ecuaciones (1.49) y (1.50) se obtiene la expresión de gas ideal para un gas bidimensional:

$$\Pi\alpha = RT \quad (1.51)$$

1.8. Ecuación de Langmuir.

La isoterma de adsorción de Gibbs permite la transformación de una isoterma a una ecuación de estado de superficie:

$$\theta = \frac{x_2}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\Pi}{dx_2} \right)_T = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad (1.52)$$

donde θ es la cobertura de la superficie definida como:

$$\theta = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_{sat}} \quad (1.53)$$

donde Γ_2 es la concentración de superficie referida al componente 2 y Γ_{sat} es la concentración de superficie máxima. Π es la presión superficial, R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, x_2 la concentración de bulto en fracción mol y β es equivalente a la constante de Henry en dos dimensiones. La isoterma de Langmuir junto con la ecuación de adsorción de Gibbs resulta:

$$\theta = \frac{x_2}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\Pi}{dx_2} \right)_T = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad (1.54)$$

Separando variables e integrando la ecuación (1.54) obtenemos la ecuación de estado propuesta por Langmuir:

$$\Pi = \Gamma_3 RT \ln(1 + \beta x) \quad (1.55)$$

1.9. Otras ecuaciones de estado de superficie.

(a) Ecuaciones de estado en sistemas ideales tipo Raoult.

A partir de la ecuación de adsorción de Gibbs, la concentración presenta un máximo en el momento de saturación de la superficie:

$$\left(\frac{d\Pi}{d \ln x} \right)_{max} = \Gamma_{max} RT \quad (1.56)$$

Si el sistema es ideal, la presión superficial viajará entre los valores de la tensión superficial de los componentes puros como $\Pi = \Pi^{\kappa} x$, y $\delta\Pi/\delta x = \Pi^{\kappa}$. Multiplicando por la concentración, x , ambos lados de la derivada, se obtiene:

$$x \left(\frac{d\Pi}{dx} \right) = \Pi^{\kappa} x = \frac{d\Pi}{d \ln x} \quad (1.57)$$

y la ecuación (1.56) se modifica como:

$$\left(\frac{d\Pi}{d \ln x} \right)_{max} = (\Pi^k x)_{max} \quad (1.58)$$

si queremos que la ecuación (1.58) sea máxima, es necesario que x sea igual a 1, es decir $(\Pi^k x)_{max} = \Pi^k$, y la ecuación (1.56) puede expresarse como:

$$\Pi^k = \Gamma_{max} RT \quad (1.59)$$

por lo tanto la expresión para la ecuación de estado ideal tipo Raoult es:

$$\Pi = \Gamma_s RT x \quad (1.60)$$

(b) Ecuación de estado de Volmer.

La ecuación de Volmer en su forma común es:

$$\Pi(\alpha - \alpha_0) = RT \quad (1.61)$$

donde Π representa la presión superficial, α es el área superficial, α_0 es el área específica de la molécula, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. Por definición el área superficial y el área específica se definen como:

$$\alpha = \frac{1}{\Gamma_2} \quad (1.62)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{\Gamma_{sat}} \quad (1.63)$$

Por lo tanto, la ecuación (1.60) se modifica como:

$$\Pi \left[\frac{1}{\Gamma_2} - \frac{1}{\Gamma_{sat}} \right] = RT \quad (1.64)$$

ó

$$\frac{1}{\Gamma_2} = \frac{RT}{\Pi} + \frac{1}{\Gamma_{sat}} \quad (1.65)$$

Sustituyendo la ecuación de adsorción de Gibbs en la ecuación (1.64) se obtiene:

$$\frac{RT}{x_2} \left(\frac{d\Pi}{dx_2} \right) = \frac{RT}{\Pi} + \frac{1}{\Gamma_{sat}} \quad (1.66)$$

Dividiendo la ecuación (1.65) entre RT y escribiéndola en forma logarítmica, se obtiene:

$$d \ln \left(\frac{\Pi}{x_2} \right) = - \left(\frac{d\Pi}{\Gamma_{sat} RT} \right) \quad (1.67)$$

Integrando la ecuación (1.66) desde la región a dilución infinita hasta un valor determinado, se obtiene:

$$\ln\left(\frac{\Pi}{x_2}\right) = \ln\left(\frac{\Pi}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0} - \left(\frac{\Pi}{\Gamma sat RT}\right) \quad (1.67)$$

CAPITULO II.

PRESENTACIÓN DE MÉTODOS DE MEDICIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL.

2.1 Generalidades acerca de los métodos de medición.

Para determinar valores de tensión superficial, existen distintos métodos. Este conjunto de métodos de medición de tensión superficial se divide en 2 grupos:

- I. Determinación valores de tensión superficial, por medio del rompimiento de la superficie. Entre estos métodos se encuentran el método del anillo, el de placa, presión máxima y pesada de gota.
- II. Métodos de medición de tensión superficial en los cuales no se rompe la superficie; la tensión superficial se determina a partir de su forma.

El método del anillo se basa en la medición de la fuerza necesaria para levantar un anillo de alambre de Pt – Ir colocado en la superficie del líquido; el método requiere de correcciones posteriores a la medición ya que el anillo levanta un volumen de líquido, a esta corrección se le denomina como corrección de volumen levantado y consiste en determinar un parámetro adimensional que se multiplica a la lectura original.⁽⁶⁾

El *método de la placa de Wihelmy* es similar al método del anillo, sólo que en vez de usar un anillo se usa una placa metálica que cuelga de uno de los platillos de una balanza; al tratar de retirar la placa, se produce un cambio en el área de la superficie del líquido, la cual está relacionada a la fuerza

aplicada y en consecuencia con la tensión superficial. Este método no requiere de correcciones posteriores a la medición.

El *método de presión máxima de burbuja* se basa en la ecuación de Young – Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.1)$$

Cuando se comienza a formar una burbuja en la boquilla de un tubo de radio r , su radio de curvatura es grande en este instante, y disminuye al aumentar la adición de gas. Así, se necesitará mayor presión para producir un aumento de volumen; cuando la burbuja es semiesférica, la presión necesaria llegará a un valor máximo y el nuevo aumento de volumen hará que aumente el radio de curvatura. Como la presión necesaria para mantener la burbuja disminuye al aumentar el volumen, todo aumento de presión producirá un crecimiento indefinido y desprenderá la burbuja. Así, habrá una cierta presión crítica, P_{\max} , necesaria para que se forme y se desprenda la burbuja:

$$P_{\max} = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh \quad (2.2)$$

El *método de volumen o pesada de gota* es un método más exacto en comparación con el de presión máxima de burbuja. El método consiste en formar gotas de líquido en uno de los extremos de un tubo permitiéndolas caer libremente en un recipiente hasta recolectar lo suficiente para determinar el peso de cada gota. Una expresión para determinar el peso de las gotas es:

$$W = 2\pi r \sigma \quad (2.3)$$

La ecuación (2.3) establece que la máxima fuerza para soportar el peso de cada gota está en función de la circunferencia de la boquilla del tubo y la tensión superficial. Sin embargo este peso es menor al real debido a que una parte de la gota no cae, sino que permanece remanente en la boquilla. La ecuación (2.3) se modifica con un factor de corrección:

$$W = 2\pi r \sigma f \quad (2.4)$$

Otro método común para la determinación de la tensión superficial es el *método del capilar*, donde se determina la tensión superficial por medio del nivel de altura alcanzado o la presión hidrostática necesaria para restablecer el nivel original de líquido. En este método, es necesario el uso de tablas para corregir la forma del menisco. Sin embargo, presenta una serie de desventajas, entre las principales, destaca el no poder determinar cuantitativamente la fuga de soluto de la interfase líquido - líquido a la

interfase líquido – gas o viceversa. Otra desventaja que presenta el método del capilar, es que no es adecuado para un trabajo rápido y rutinario.

Los métodos descritos hasta ahora presentan una serie de desventajas:

- Requieren de calibración con líquidos como agua y benceno.
- Este conjunto de métodos no mide la tensión superficial de manera estática (excepción del método del capilar), ya que en cada uno de ellos es necesario romper la superficie, lo que involucra una extensión de la misma.
- La acción de obtener datos de tensión superficial implica tener factores aleatorios tales como el efecto del observador y la perturbación que se hace al sistema, lo cual es difícil de cuantificar.
- Es importante tener el conocimiento de la rapidez con la cual una superficie alcanza el equilibrio.
- El uso de estos métodos no permite evaluar el cambio de la tensión superficial respecto al tiempo. (a excepción del método de presión máxima de burbuja, que permite, incluso, evaluar tensión dinámica a tiempos cortos)

2.2. Método de la gota pendiente y burbuja ascendente.

Uno de los métodos con mayor precisión, pertenecientes al segundo grupo, es el método de la gota pendiente, introducido por Worthington (1889) y Ferguson (1912). El método consiste en suspender una gota de líquido en una boquilla y se registra su perfil; a partir de las dimensiones de la gota y de parámetros adimensionales, se estima la tensión superficial. El uso de este

método permite determinar la variación de la tensión superficial de un sistema desde el momento de la formación de la interfase hasta el estado de equilibrio. El uso del método de gota pendiente presenta dificultades ya que se requiere de una atmósfera saturada con el líquido de la gota, lo cual implica invertir mucho tiempo para alcanzar este estado.

F. J. Garfías⁽¹⁾ invierte el método de gota pendiente para la determinación de valores de tensión superficial dinámica en el sistema decanol –agua a 20°C, con excelentes resultados, a este método lo llamaremos como el método de “*burbuja ascendente*”. Posteriormente, J. Gracia⁽²⁾ emplea la modificación al método de gota pendiente para la determinación de valores de tensión dinámica en el mismo sistema.

La burbuja se genera en una boquilla, alrededor de esta se encuentra la solución del alcohol en agua a la misma concentración del líquido con que se formó la burbuja. Esto hace que la fase vapor sea de un volumen considerablemente menor al del método de la gota pendiente, por lo cual el equilibrio termodinámico se alcanza con mayor rapidez.

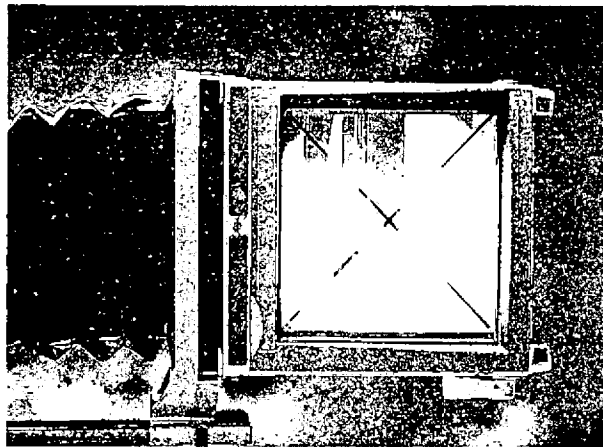
Previo a la formación de la burbuja, es importante que el líquido se encuentre en equilibrio con la fase vapor. Esto se logra conectando la boquilla a una cámara de saturación que contenga el líquido (en esta cámara de saturación se coloca líquido únicamente hasta la mitad de su volumen).

Con estas modificaciones al método, se evita que existan pérdidas de material por evaporación. Sin embargo pueden existir pérdidas de material en el

capilar de la boquilla donde se forma la burbuja, ya que el material que se deposite en la superficie de la gota, podría desplazarse hacia el tubo capilar, generando errores en la determinación de tensión dinámica.

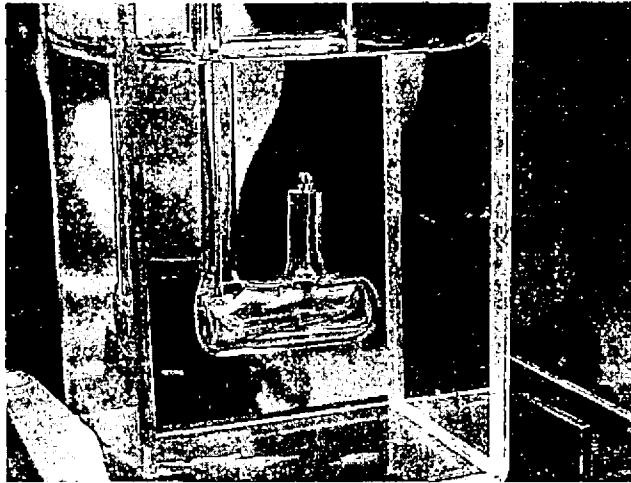
F. J. Garfias soluciona este posible error al tratar el capilar con una solución de silicón, generando una superficie hidrofóbica. Una vez que se haya tratado el capilar con la solución de silicón, se debe lijar la boquilla del capilar, para asegurar que la burbuja se forme en la desembocadura del capilar, es decir, se requiere de una superficie hidrofílica.

El equipo con el cual se obtuvieron los valores de tensión superficial, consta básicamente de una cámara fotográfica de precisión, de un sistema de formación de la superficie y de una fuente luminosa con un sistema óptico (Figura 2.1).



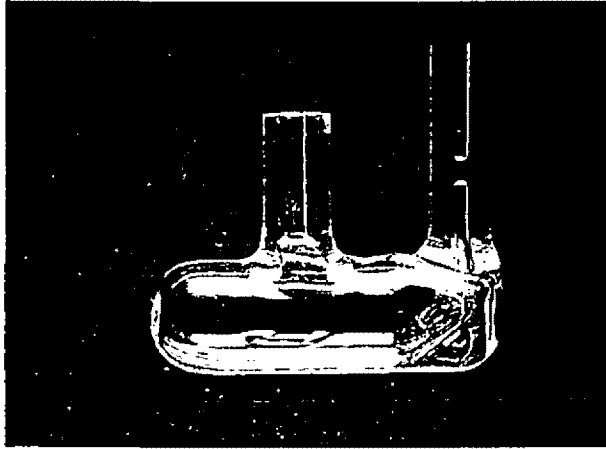
*Figura 2.1. Cámara fotográfica de precisión captando el perfil de una burbuja.
(Laboratorio de Superficies)*

El sistema formador de la superficie (Figura 2.2.), consiste en una celda rectangular con paredes ópticas, dentro de la cual, se coloca la solución de concentración conocida sujeta a medición, y que tiene un serpentín de vidrio por el cual circula agua para control de temperatura y una boquilla que soporta la superficie.

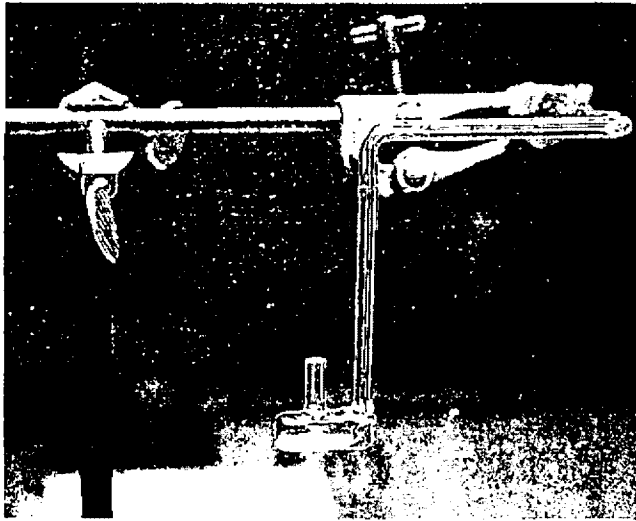


*Figura 2.2. Sistema formador de la superficie.
(Laboratorio de Superficies)*

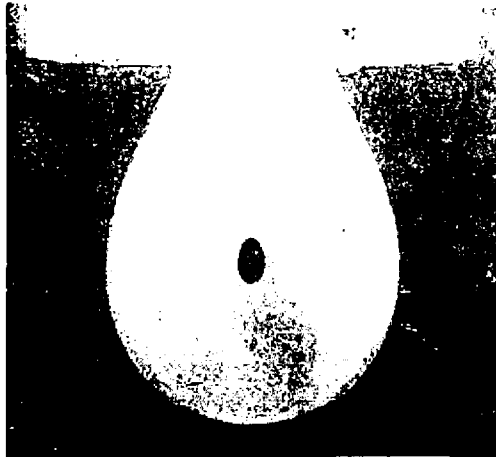
La boquilla para formar la superficie es una de las partes más importantes del equipo. Esta consiste de un tubo capilar que se une a la cámara de saturación y ésta, a una microjeringa. El capilar, la cámara de saturación y la conexión a la microjeringa se encuentran en un mismo plano, mientras que la microjeringa normal al plano (Figura 2.3 y 2.4).



*Figura 2.3. Cámara de saturación y boquilla formadora de la superficie.
(Laboratorio de Superficies)*

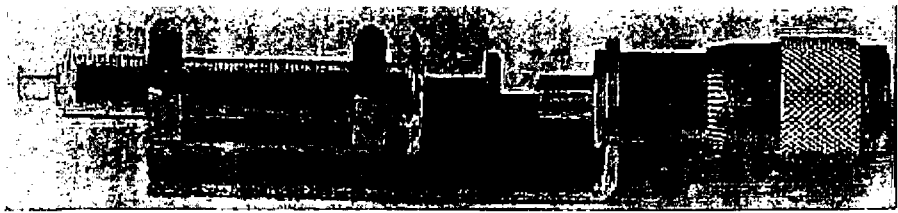


*Figura 2.4. Cámara de saturación y boquilla de formación de la superficie.
(Laboratorio de Superficies)*



*Figura 2.5. Imagen fotográfica de una burbuja.
(Laboratorio de superficies)*

La determinación de los valores de tensión dinámica, se hace mediante el registro del perfil de la burbuja. El tratamiento matemático se basa en la ecuación de Young – Laplace, la cual asocia la diferencia de presiones, en una superficie curva, a la tensión superficial y a la curvatura de la superficie.



*Fig. 2.6. Microjeringa. Sistema dosificador en la formación de la burbuja.
(Laboratorio de Superficies)*

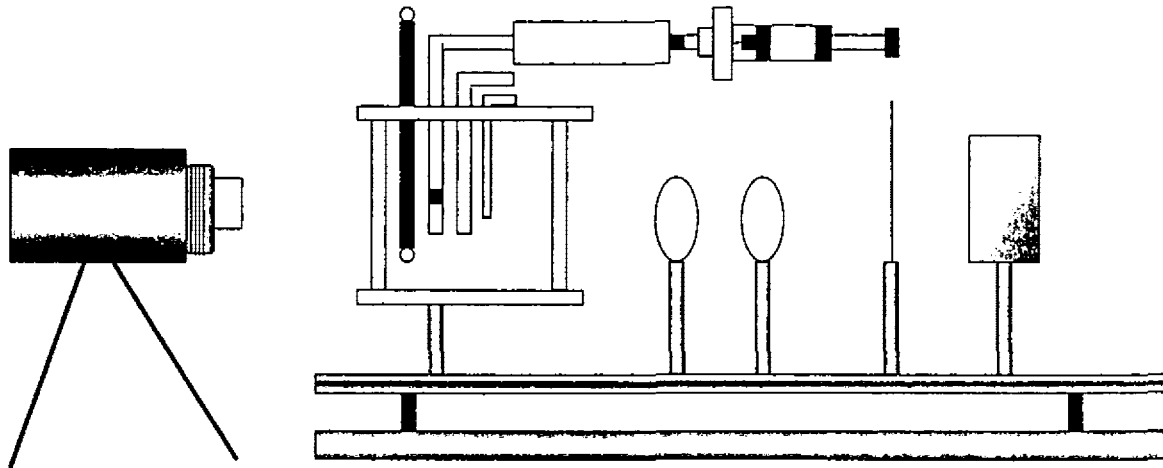


Figura 2.7. Esquema del equipo para la determinación de valores de tensión dinámica por el método de la burbuja ascendente.

CAPITULO III.

TENSIÓN SUPERFICIAL DINÁMICA.

3.1. Generalidades sobre Tensión Dinámica.

Al formar una superficie nueva, los valores de tensión superficial decrecen desde el momento en que se forma la interfase hasta un tiempo en que el valor de la tensión superficial ya no cambia, lo cual indica que el sistema se encuentra en equilibrio. La explicación a este fenómeno está basado en la existencia de dos mecanismos que intervienen en la cinética superficial: la difusión y la adsorción.

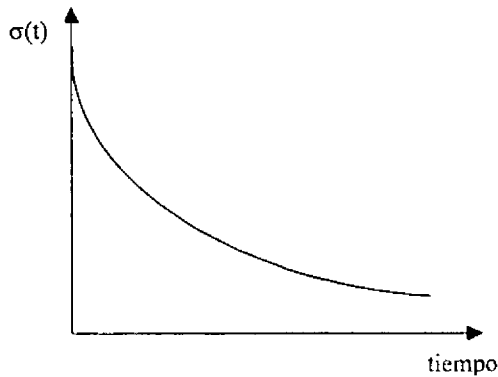


Figura 3.1. Curva dinámica de superficie. Descripción de la función que relaciona el tiempo con la tensión superficial, σ .

El decaimiento de la tensión superficial, puede ser expresado en términos de la presión superficial, Π , definida como la diferencia entre la tensión superficial del solvente puro y la tensión dinámica (figura 3.2). En este caso,

la presión superficial al tiempo, $t=0$, es cero y a tiempos mayores la presión superficial aumenta hasta condiciones de equilibrio.

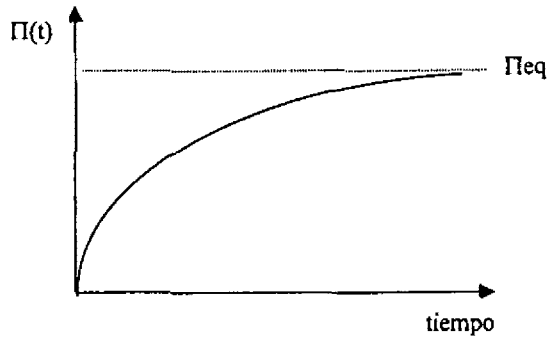


Figura 3.2. Curva dinámica. Relación de la presión superficial respecto al tiempo.

El fenómeno de difusión se efectúa desde el seno de la solución hasta una región adyacente a la superficie llamada substrato. Este mecanismo se debe a la existencia de un gradiente de concentración entre el seno del líquido y la superficie recién formada.

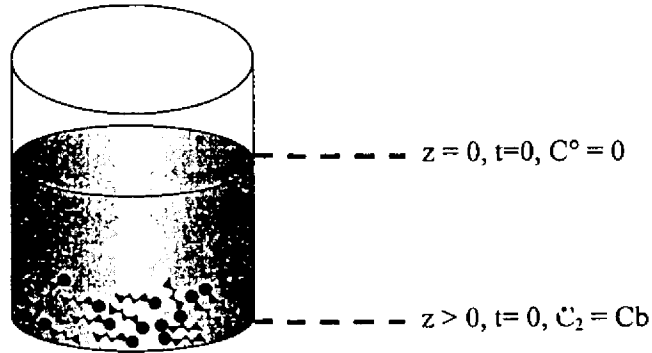
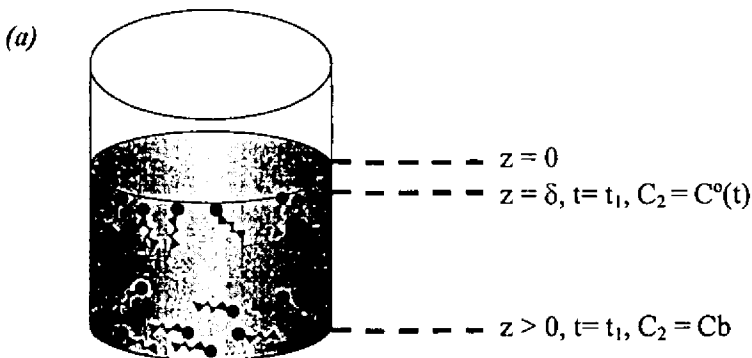


Figura 3.3. Ubicación de las moléculas de tensoactivo al momento de formar la interfase

El mecanismo difusivo termina cuando las moléculas llegan a la región del sustrato. Una vez que las moléculas hayan alcanzado esta región, requerirán de orientación preferencial sobre la superficie por medio de un mecanismo de adsorción.



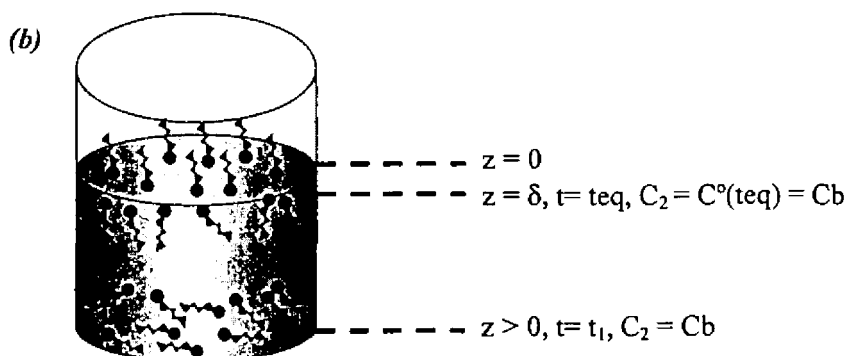


Figura 3.4. (a) Las moléculas llegan al sustrato debido al gradiente de concentración, en este punto el mecanismo difusivo deja de llevarse a cabo. (b) Orientación de las moléculas sobre la superficie debido al mecanismo de adsorción.

Dependiendo del tipo de sistema, los mecanismos cinéticos procederán de forma distinta. Existen 3 tipos de comportamiento dinámico en función de los mecanismos de difusión y adsorción:

- I. Durante todo el proceso de decaimiento en la tensión superficial el mecanismo controlante es el difusivo.
- II. Durante el proceso de decaimiento en la tensión superficial el mecanismo controlante es el adsorptivo.
- III. En cierto periodo de tiempo gobierna el mecanismo difusivo, sin embargo no ocurre durante todo el proceso. Existen intervalos de tiempo en que el mecanismo de adsorción es el gobernante.

Para el sistema decanol – agua a 20°C, la hipótesis planteada establece que el mecanismo controlante durante todo el proceso dinámico de la superficie es el difusivo. Si la hipótesis es cierta, el proceso difusivo puede expresarse a partir de la segunda ley de Fick y posteriormente modificarse mediante el uso de una ecuación de estado de superficie y la ecuación de adsorción de Gibbs.

El proceso de envejecimiento de una superficie parte desde la preparación de una solución de concentración de bulto conocida, C_b . De acuerdo al ejemplo de la figura 3.3, al momento de formar la interfase (a un tiempo, $t=0$) se considera a la superficie sin la presencia de moléculas de material tensoactivo.

En cada sistema de este tipo es posible definir una región adyacente a la superficie llamada sustrato, cuyo espesor es del orden de diámetros moleculares. Si esta región existe en un sistema, hay una concentración de material tensoactivo referida al sustrato llamada C^o .

Si las condiciones iniciales indicadas en la figura 3.3 se cumplen, la concentración en el sustrato es igual a cero y la tensión superficial de la solución, es la tensión superficial del agua ($\sigma^o = 72.76$ dinas/cm a 20°C).

Conforme el tiempo procede, la tensión superficial de la solución decrece y la concentración en el sustrato, C^o , aumenta hasta alcanzar las condiciones de equilibrio. La velocidad con que el sistema alcance el equilibrio, estará en

función de la concentración de bulto, debido a que a bajas concentraciones el gradiente entre estas dos regiones será menor.

Si gobierna el mecanismo difusivo, la cinética del proceso de adsorción es más rápida respecto a la cinética difusional; una vez que las moléculas de tensoactivo lleguen al substrato, pasarán y se orientarán sobre la superficie en un intervalo de tiempo considerablemente menor respecto al difusivo; resultando un equilibrio termodinámico local entre ambas regiones.

La comprobación de la hipótesis y la evaluación del coeficiente de difusión, requiere de la construcción de la curva de equilibrio del sistema así como de las condiciones de iniciales y finales de la superficie. La aplicación de la segunda ley de Fick para representar el mecanismo difusivo, implica la solución de una ecuación diferencial de segundo orden cuya solución genera dos constantes de integración que requieren ser evaluadas con las condiciones de frontera del sistema.

3.2. El proceso difusivo.

El mecanismo difusivo, se puede representar mediante la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} \quad (3.1)$$

donde C_2 es la concentración del soluto, D_{21} es el coeficiente de difusión, t el tiempo y "z" es la distancia normal a la superficie.

Las condiciones iniciales del sistema son:

$$t = 0, z > 0 ; C_2 = C_b \quad (3.2)$$

$$t = 0, z = 0 ; C_2 = C^\circ \quad (3.3)$$

Al tiempo inicial y a distancias alejadas de la superficie, la concentración del soluto, C_2 , es la concentración de bulto, mientras que en la región del substrato, la concentración de soluto, es la concentración de decanol en el substrato, C° .

Sin embargo, mientras el tiempo procede, la concentración C° aumenta como una función del tiempo, y las condiciones a la frontera del sistema se definen como:

$$C_2 = C^\circ(t) ; z = 0, \quad \forall t \quad (3.4)$$

$$C_2 = C_b ; z \rightarrow \infty, \quad \forall t \quad (3.5)$$

La solución de la ecuación diferencial (3.1) y su evaluación con las condiciones a la frontera (3.4) y (3.5), resulta la ecuación obtenida por Ward y Tordai ⁽³⁾ para el proceso difusivo. En esta ecuación, los autores consideran la ausencia de material tensoactivo al momento de formar la superficie:

$$\Gamma(t) = 2 \left(\frac{D_{21}}{\pi} \right)^{1/2} \left(Cbt^{1/2} - \int_0^{t/2} C^o d(t-\mu)^{1/2} \right) \quad (3.6)$$

donde $\Gamma(t)$ es la concentración superficial dinámica en moles/cm², π es igual 3.1416 y μ es todo tiempo menor o igual a t en segundos

La ecuación (3.6) establece que evaluando a $t=0$, la concentración en el substrato, $C^o(t=0) = 0$. Tsonopoulos, Newman y Praunzitz (1971), establecen que $C^o(t=0)$ y $\Gamma(t=0)$ pueden ser diferentes de cero en función de como se lleve a cabo la determinación experimental de datos de tensión dinámica. La ecuación (3.6) se extiende a:

$$\Gamma(t) - \Gamma(t=0) = 2 \left(\frac{D_{21}}{\pi} \right)^{1/2} \left(Cbt^{1/2} - \int_0^{t/2} C^o d(t-\mu)^{1/2} \right) \quad (3.7)$$

Las ecuaciones (3.6) y (3.7) describen la variación de la concentración superficial respecto al tiempo en función de la difusión y la contradifusión. Ambas ecuaciones consideran también, la existencia de un equilibrio

termodinámico local entre el substrato y la superficie, representado por la figura 3.5:

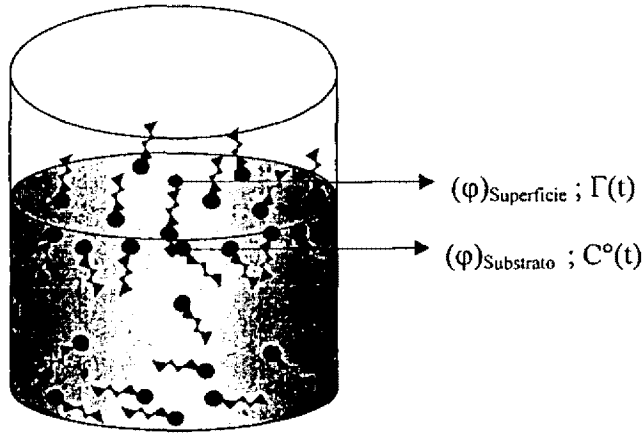


Figura 3.5. Equilibrio local entre el substrato y la superficie a todo tiempo. Los potenciales químicos, φ , de cada región son iguales, por lo tanto el equilibrio local entre substrato y superficie puede ser expresado en términos de la concentración superficial, $\Gamma(t)$, y la concentración en el substrato, C° .

El término difusivo de la ecuación (3.7) es:

$$\text{Difusión} = Cb t^{1/2} \quad (3.8)$$

Mientras que el término contradifusivo es representado en la ecuación (3.7) por:

$$\text{Contradifusión} = \int C^{\circ} d(t-\mu)^{1/2} \quad (3.9)$$

El efecto del término contradifusivo se acrecentará conforme el tiempo transcurra, debido a la mayor presencia de moléculas de tensoactivo en la superficie.

La concentración de bulto de un sistema es una de las variables que alteran la cinética superficial, pero también es una variable que determina los valores de tensión o presión superficial al equilibrio. El equilibrio de un sistema puede representarse mediante la construcción de una curva de equilibrio descrita por una ecuación de estado de superficie.

La ecuación (3.7) puede presentarse de otra forma con el uso de la curva de equilibrio del sistema, construida mediante el uso de una ecuación de estado de superficie que represente de manera satisfactoria el equilibrio del sistema. Empleando, en este caso, la ecuación de Langmuir (ecuación 1.55):

$$\Pi_{eq} = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta C_b) \quad (3.10)$$

donde Γ_s es la concentración de saturación de superficie moles/cm², R es la constante universal de los gases y T es la temperatura del sistema.

La curva de equilibrio descrita por la ecuación (3.10) proporcionará los valores constantes, $\Gamma_s RT$ y β presentes, por lo cual en adelante se emplea como un solo valor al término $\Gamma_s RT$. Si la ecuación de Langmuir describe el equilibrio de un sistema, es posible emplear la misma ecuación para representar el equilibrio local entre las regiones del sustrato y la superficie de tal modo que los valores constantes de la ecuación (3.10) son los mismos para el equilibrio local. Esta ecuación expresa ahora, la variación de la presión dinámica respecto a la concentración en el sustrato:

$$\Pi(t) = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta C^\circ(t)) \quad (3.11)$$

Contando con la curva de equilibrio descrita con la ecuación de Langmuir, se puede presentar la ecuación (3.7) de manera distinta, empleando la ecuación de adsorción de Gibbs (ec. 1.47):

$$\Gamma(t) = \frac{C^\circ(t)}{RT} \left[\frac{d\Pi(t)}{dC^\circ(t)} \right] \quad (3.12)$$

Derivando la ecuación (3.12) con respecto a C° y sustituyendo en la ecuación (3.13) se obtiene:

$$\Gamma(t) = \left(\frac{\Gamma_s RT}{RT} \right) \left(\frac{\beta C^\circ(t)}{1 + \beta C^\circ(t)} \right) \quad (3.13)$$

La ecuación (3.13) se sustituye en la ecuación (3.7), para obtener una expresión del modelo difusional en término de las variables de la ecuación de Langmuir. Aplicando como condición de frontera que $\Gamma_2(t=0) \rightarrow 0$, el modelo difusional de Ward y Tordai⁽³⁾ se modifica a:

$$\left(\frac{\Gamma_s RT}{RT} \right) \left(\frac{\beta C^\circ(t)}{1 + \beta C^\circ(t)} \right) = 2 \left(\frac{D_{21}}{\pi} \right)^{1/2} \left(C_b t^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} C^\circ d(t - \mu)^{1/2} \right) \quad (3.14)$$

La evaluación del término contradifusivo representado por la integral no tiene solución analítica debido a la dependencia con el tiempo de la concentración en el sustrato, C° . Al no contar con una expresión formal que relacione dicha concentración con el tiempo, la integral se evalúa numéricamente mediante la relación de C° vs. $(t-\mu)^{1/2}$. La figura 3.6 muestra la forma que describe tal relación; la zona sombreada indica el área bajo la curva correspondiente a la solución de la integral y por lo tanto al valor del término contradifusivo:

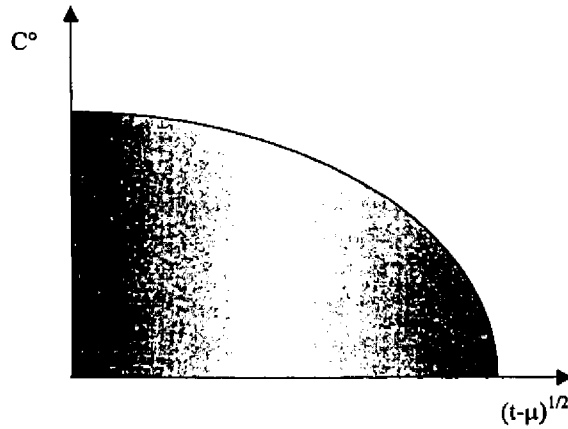


Figura 3.6. Evaluación del término integral correspondiente a la contradifusión del modelo difusional.

La nueva expresión del modelo difusional expresado en la ecuación (3.14), presenta la ventaja de dejar como única incógnita al coeficiente de difusión. Los valores constantes Γ_sRT y β provenientes de la ecuación de Langmuir, son conocidos, al emplear esta ecuación de estado en la curva de equilibrio. Si se cuenta con datos experimentales de tensión dinámica, es posible el cálculo de la concentración en el substrato mediante la misma ecuación de Langmuir aplicada al equilibrio local entre substrato y superficie, expresado en la ecuación (3.11); así como la evaluación de la concentración superficial mediante la ecuación de adsorción de Gibbs representada en la ecuación (3.13).

3.3. Mecanismo de Adsorción.

Estudios actuales sobre tensión dinámica, han demostrado que no necesariamente un solo mecanismo de transferencia de masa controla el proceso dinámico durante todo el rango de tiempo. Recientes mediciones de tensión superficial dinámica con soluciones de alcohol y ácidos carboxílicos mostraron que para explicar el comportamiento dinámico de una superficie, es necesario introducir un coeficiente de difusión efectivo, $(D_{21})_{eff}$, menor a D_{21} . Lo cual significa la existencia de sistemas que combinen difusión y adsorción como mecanismos cinéticos controlantes y por lo tanto la existencia de una barrera entre ambos mecanismos. Liggieri et. al.⁽⁵⁾ hacen una extensión del modelo difusional de Ward y Tordai y cuantifican esta barrera en término del coeficiente de difusión efectivo:

$$(D_{21})_{eff} = D_{21} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (3.16)$$

donde Ea representa la energía de activación de la adsorción. Los resultados que muestra Liggieri et. al. indican la presencia de pequeñas barreras que pueden tener un efecto significativo sobre la concentración de superficie dinámica, $\Gamma(t)$, en la región a tiempos largos.

CAPITULO IV.

TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

En el capítulo anterior se presentaron los fundamentos que describen el mecanismo difusivo en el proceso de “envejecimiento” de una superficie. En este capítulo se presentan los criterios de selección de datos experimentales que permitan la correcta evaluación del coeficiente de difusión del decanol en agua; los criterios son:

- *Condiciones iniciales de la superficie.*
- *Condiciones de equilibrio termodinámico.*

El conocimiento de estas condiciones de frontera permite evaluar la concentración superficial, $\Gamma(t)$, al tiempo, $t=0$ y si el sistema se encuentra cerca del equilibrio a temperatura y presión constantes. De estos puntos depende la calidad para construir la curva de equilibrio del sistema, para posteriormente proceder a la evaluación de la cinética superficial.

Para definir condiciones iniciales y de equilibrio de un sistema, es fundamental la comprensión de la curva dinámica, $\Pi(t)$ vs. t :

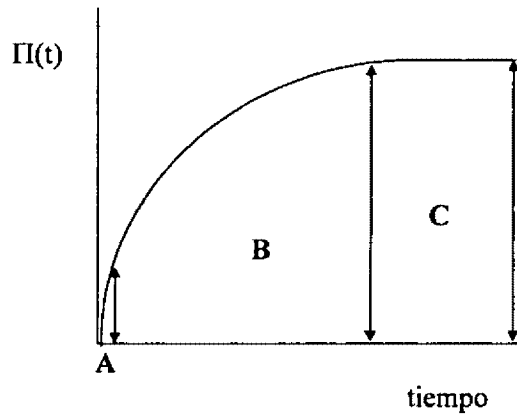


Fig. 4.1. Curva de presión dinámica, $\Pi(t)$ vs. tiempo.

La figura 4.1. describe 3 regiones fundamentales de la curva dinámica:

- A. Región a tiempos cortos, la cual presenta un comportamiento lineal.
- B. Región de transición.
- C. Región a tiempos largos, donde el valor de la presión dinámica es cercana a las condiciones equilibrio. (Si la presión de superficie sobrepasa las 20 dinas/cm, la superficie se encuentra prácticamente en condiciones de saturación según demuestra de M. Rosen⁽¹⁰⁾).

Las tres regiones de la curva dinámica también pueden ser observadas por medio de la curva de presión dinámica de superficie, $\Pi(t)$, vs. $\ln(t^{1/2})$ (fig. 4.2.), donde suponemos un comportamiento similar al descrito por la

ecuación de adsorción de Gibbs en forma logarítmica para el caso dinámico, la cual es análoga a la ecuación 1.43:

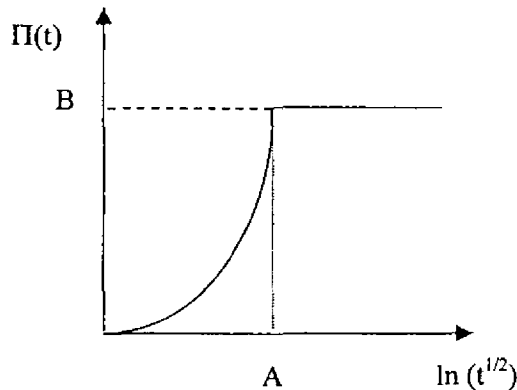


Fig. 4.2. Curva dinámica de presión superficial vs. $\ln(t^{1/2})$, en base al modelo de Gibbs.

En esta representación, se facilita identificar la región a tiempos largos y por lo tanto el punto en que se alcanza el equilibrio. El tiempo de equilibrio es A , y B , es la presión superficial de equilibrio. Para el análisis de la curva dinámica y en especial las regiones de frontera, es necesario contar con información experimental en cada una de las tres regiones. En caso de no contar con una visión amplia del comportamiento dinámico de la superficie, surgirían las preguntas de la "limpieza" de la superficie al inicio y la cercanía o lejanía al valor de equilibrio. Definida la curva dinámica de la superficie, deben establecerse procedimientos que permitan predecir condiciones iniciales y finales del sistema, estos pueden ser métodos rigurosos que surjan del modelo difusional de Ward y Tordai ⁽²⁾ o de modelos semiempíricos.

La importancia desde el punto de vista termodinámico de la curva de equilibrio es ser punto central para la evaluación del coeficiente de difusión. El modelo de Langmuir se empleó como ecuación de estado de superficie, ya que representa satisfactoriamente los datos experimentales de este trabajo. La ecuación contiene dos parámetros con significado físico que aparecen en el modelo difusional y en la descripción del equilibrio termodinámico. Ya que el modelo establece un equilibrio local entre el substrato y la superficie, (resultado de la hipótesis de que el mecanismo controlante es el difusivo), es fundamental, contar con una curva de equilibrio coherente con las distintas experimentaciones.

Los métodos de evaluación para condiciones iniciales y finales de una superficie, se clasifican como:

- **Rigurosos;** Fundamentados en el modelo difusional de Ward y Tordai.
- **Semiempírico;** Sin fundamento teórico, pero con fundamento matemático.

Así mismo se contemplan las condiciones idóneas de frontera y que requiere cumplir la experimentación:

$$\ast t = 0; \Gamma = 0 \text{ y } \sigma = (\sigma^0)_{\text{solvente puro}} = 72.76 \text{ dinas/cm} \quad (4.1)$$

$$\ast t \rightarrow \infty; \Gamma = \Gamma_{eq} \text{ y } \sigma = \sigma_{eq} \quad (4.2)$$

El valor de la pendiente estará dada por el término $2RT(D_{21}/3.1416)^{1/2} C_b$ del cual es posible calcular un estimado del coeficiente de difusión.

Para la ecuación (4.7), el tratamiento es similar, si se relaciona la tensión superficial dinámica, $\sigma(t)$ contra $t^{1/2}$, regida por la ecuación de gas bidimensional. De acuerdo a esta ecuación, la ordenada al origen es la tensión superficial del solvente puro, y la pendiente negativa representa el término constante $2RT(D_{21}/3.1416)^{1/2} C_b$ del cual es posible de manera análoga a la ecuación (4.6), una estimación del coeficiente de difusión.

La condición de frontera en la región a tiempos cortos, implica dos relaciones en la superficie y en el substrato, que deben cumplirse experimentalmente:

$$t \rightarrow 0; \quad \begin{array}{l} \Gamma(t) \\ \Gamma_{eq} \end{array} \rightarrow 0 \quad (4.8)$$

$$t \rightarrow 0; \quad \begin{array}{l} C^o \\ C_b \end{array} \rightarrow 0 \quad (4.9)$$

Combinando la ecuación (4.3) y (4.4), se puede obtener una nueva expresión para la ecuación (4.5), la cual muestra la variación de la presión superficial a tiempos cortos:

$$\Pi(t) = 2RT \left(\frac{D_{21}}{\pi} \right)^{1/2} C_b t^{1/2} \quad (4.6)$$

La presión superficial dinámica, es la diferencia de la tensión superficial del solvente puro (en este caso el agua) y la tensión superficial dinámica, la ecuación (4.6) en términos de la tensión superficial es como:

$$\sigma(t) = \sigma^o - 2RT \left(\frac{D_{21}}{\pi} \right)^{1/2} C_b t^{1/2} \quad (4.7)$$

Con las ecuaciones (4.6) y (4.7) es posible conocer las condiciones de la superficie al tiempo, $t \rightarrow 0$, y así corroborar el cumplimiento de la ecuación (4.1). En el caso de la ecuación (4.4), la relación $\Pi(t)$ contra $t^{1/2}$, presenta una ordenada al origen de cero o cercano a cero. Para lo cual es necesario seleccionar únicamente los puntos experimentales que se encuentren en la región de tiempos cortos y muestren un comportamiento lineal de acuerdo a la ecuación de gas bidimensional (ecuación 1.51).

El valor de la pendiente estará dada por el término $2RT(D_{21}/3.1416)^{1/2} Cb$ del cual es posible calcular un estimado del coeficiente de difusión.

Para la ecuación (4.7), el tratamiento es similar, si se relaciona la tensión superficial dinámica, $\sigma(t)$ contra $t^{1/2}$, regida por la ecuación de gas bidimensional. De acuerdo a esta ecuación, la ordenada al origen es la tensión superficial del solvente puro, y la pendiente negativa representa el término constante $2RT(D_{21}/3.1416)^{1/2} Cb$ del cual es posible de manera análoga a la ecuación (4.6), una estimación del coeficiente de difusión.

La condición de frontera en la región a tiempos cortos, implica dos relaciones en la superficie y en el substrato, que deben cumplirse experimentalmente:

$$t \rightarrow 0; \quad \frac{\Gamma(t)}{\Gamma_{eq}} \rightarrow 0 \quad (4.8)$$

$$t \rightarrow 0; \quad \frac{C^o}{Cb} \rightarrow 0 \quad (4.9)$$

4.2. Evaluación de las Condiciones de Equilibrio.

La importancia de contar con métodos que permitan evaluar el equilibrio de una superficie, radica en tener un respaldo teórico que justifique la construcción de una curva de equilibrio. Miller et al. ⁽³⁾ propone un método de evaluación de la presión dinámica de superficie a partir del modelo difusional:

$$\Gamma(t) = 2 \left(\frac{D_{21}}{\pi} \right)^{1/2} \left(C_b t^{1/2} - \int_0^{1/2} C^o d(t-\mu)^{1/2} \right) \quad (4.10)$$

A tiempos largos la ecuación (4.10) puede ser modificada, ya que el término diferencial $(t-\mu)^{1/2}$ puede expresarse únicamente como $t^{1/2}$ (fig. 4.3). Al evaluar la integral correspondiente al término contradifusivo que puede expresarse como $C^o * t^{1/2}$ reduce la ecuación del modelo difusional a:

$$\Gamma(t) = 2 \left(\frac{D_{21}}{\pi} \right)^{1/2} (C_b - C^o) t^{1/2} \quad (4.11)$$

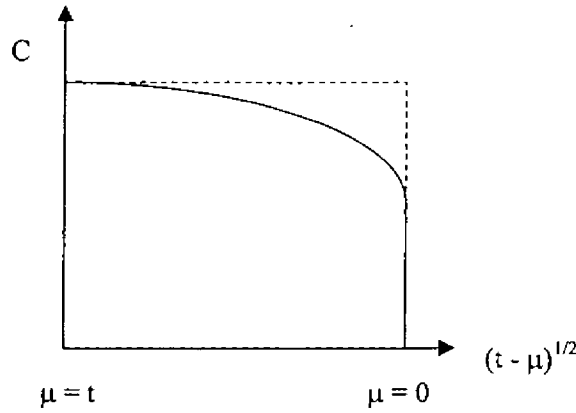


Fig. 4. 3. Forma de la curva para la evaluación del término contradifusivo del modelo de Ward y Tordai.

donde

$$C_b - C^o = \Delta C \quad (4.12)$$

La ecuación (4.11) puede expresarse en términos de la variable $t^{-1/2}$ para la concentración en el sustrato, C^o . En el equilibrio las concentraciones de bulto y sustrato son iguales usando la segunda condición de frontera, por lo tanto:

$$C^o = C_b - \left(\frac{\Gamma_{eq}}{2 \left(\frac{D_{21}}{\pi} \right)^{1/2}} \right) t^{-1/2} \quad (4.13)$$

Y la relación C° vs. $t^{1/2}$ tendrá de acuerdo a (4.13) una ordenada al origen igual a la concentración de bulto. Con el valor de la pendiente es posible el cálculo del coeficiente de difusión. La ecuación (4.13) puede ser modificada empleando la ecuación de adsorción de Gibbs:

$$d\Pi = RT\Gamma(t) d\ln C^{\circ} \quad (4.14)$$

o

$$d\Pi = RT\Gamma(t) (dC^{\circ}/C^{\circ}) \quad (4.15)$$

Multiplicando la ecuación (4.13) por el término $RT\Gamma(t)/C^{\circ}$ se obtiene:

$$d\Pi = \Pi_{eq} - \Pi(t) = \frac{RT\Gamma(t)}{C^{\circ}} \left(\frac{\pi}{4D_2t} \right)^{1/2} \quad (4.16)$$

En el equilibrio la ecuación (4.16) se modifica a:

$$d\Pi = \Pi_{eq} - \Pi(t) = \frac{RT\Gamma_{eq}}{C^{\circ}} \left(\frac{\pi}{4D_2t} \right)^{1/2} \quad (4.17)$$

Otro criterio riguroso para conocer si la superficie llegó a condiciones de equilibrio, es la relación entre el valor de la concentración en el substrato, C° , con la concentración de bulto, ya que al equilibrio se cumple lo siguiente

$$t = t_{eq}; \quad C^{\circ} = C_b \quad (4.18)$$

y por lo tanto la relación

$$\frac{C^{\circ}}{C_b} \rightarrow 1 \quad (4.19)$$

es indicativa del avance o cercanía del equilibrio.

Del mismo modo es posible evaluar el avance hacia el equilibrio por la relación:

$$\frac{\Gamma(t)}{\Gamma_{eq}} \rightarrow 1 \quad (4.20)$$

Otro criterio para las condiciones de equilibrio de la curva dinámica, es por medio del uso de una ecuación empírica:

$$\Pi(t) = \Pi_{eq} \left(\frac{\Omega t}{1 + \Omega t} \right) \quad (4.21)$$

Tomando el límite cuando $t \rightarrow \infty$ para la ecuación (4.14), la presión dinámica de superficie es igual a la de equilibrio, debido a:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Omega t}{1 + \Omega t} = 1 \quad (4.22)$$

y por lo tanto

$$\Pi(t) = \Pi_{eq} \quad (4.23)$$

4.3. Análisis de los Datos Experimentales.

Contar con métodos de evaluación para las condiciones de frontera no asegura la calidad de la curva de equilibrio. Hasta el momento se han definido diferentes criterios de análisis para la curva dinámica, tales como:

- Coeficiente de Difusión, como criterio principal para la validez de la curva de equilibrio y para las condiciones iniciales de la superficie.
- Presión dinámica, $\Pi(t)$ cuando $t \rightarrow t_{eq}$.
- Presión dinámica, $\Pi(t)$ cuando $t \rightarrow 0$.
- Concentración de tensoactivo en el sustrato, $C^o(t)$, cuando $t \rightarrow t_{eq}$.
- Relación entre la concentración en el sustrato y la concentración de bulto cuando $t \rightarrow t_{eq}$; $C^o/C_b \rightarrow 1.0$.
- Relación entre la concentración superficial dinámica y la concentración de superficie al equilibrio cuando $t \rightarrow t_{eq}$; $\Gamma(t)/\Gamma_{eq} \rightarrow 1.0$.
- Relación entre la concentración en el sustrato y la concentración de bulto cuando $t \rightarrow 0$; $C^o/C_b \rightarrow 0.0$.
- Relación entre la concentración superficial dinámica y la concentración de superficie al equilibrio cuando $t \rightarrow 0$; $\Gamma(t)/\Gamma_{eq} \rightarrow 0.0$.

Sin embargo, frente a los datos experimentales, es posible encontrar otro tipo de errores que no se contemplaron en la relación anterior anterior. Cuando la concentración en el sustrato evaluada por medio de la ecuación de Langmuir, sobrepasa la concentración de bulto, es debido a un error experimental:

$$C^{\circ} \gg C_b \quad (4.24)$$

Se considera un error de experimentación debido a que la concentración de bulto reportada no fue la concentración real con que se experimentó. En caso de obtener valores de C° ligeramente mayores a C_b (en un margen de 10% máximo), es posible interpretarlo como un error generado por la diferencia entre el valor experimental de presión superficial al equilibrio y el valor calculado por medio de la curva de equilibrio.

A continuación se presentan la curva de equilibrio para el sistema y su justificación, mediante el análisis individual de las corridas experimentales, sujetas a condiciones de frontera.

4. 4. Curva de Equilibrio del Sistema Decanol – Agua a 20 ° C.

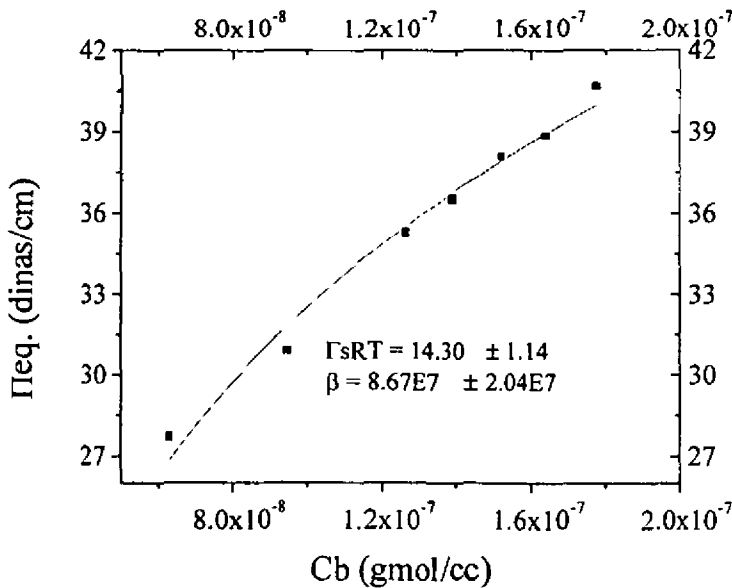
La construcción de la curva de equilibrio, el análisis de curvas dinámicas de superficie y la evaluación del coeficiente de difusión del decanol en agua se efectuaron empleando datos experimentales reportados por F. J. Garfias⁽¹⁾ y J. Gracia⁽²⁾, quienes emplearon la técnica de la burbuja ascendente para determinación de valores de tensión dinámica. Para el sistema decanol-agua a 20°C, se presenta la curva de equilibrio del sistema, construida con las concentraciones de bulto reportadas por F. J. Garfias⁽¹⁾, bajo los siguientes criterios:

- (1) Reporta datos de tensión superficial dinámica a tiempos superiores a 1 hora.
- (2) En comparación con la experimentación realizada por J. Gracia⁽²⁾, F. J. Garfias⁽¹⁾ trabajó con mayores concentraciones de bulto.

A concentraciones de bulto, C_b , mas altas, la difusión ocurre a mayor velocidad y el equilibrio se logra en un tiempo menor. Las corridas de F. J. Garfias⁽¹⁾ llegan a reportar datos de tensión dinámica superiores a las 2 horas. El construir una curva de equilibrio solo con estos criterios, no garantiza su calidad; es necesario justificarla mediante los métodos señalados en este capítulo.

$C_b(\text{mol}/\text{cm}^3)$	$\Pi_{\text{eq}}(\text{dinas}/\text{cm})$
6.33E-8	27.69
9.5E-8	30.9
1.265E-7	35.28
1.392E-7	36.51
1.52E-7	38.09
1.64E-7	38.83
1.775E-7	40.67

Tabla 4.a. Puntos experimentales para la curva de equilibrio.



Gráfica 4.4.I. Curva de equilibrio para el sistema decanol - agua a 20°C (Ecuación 3.10)

4.4. Curva de Equilibrio a Partir de los Datos Cinéticos.

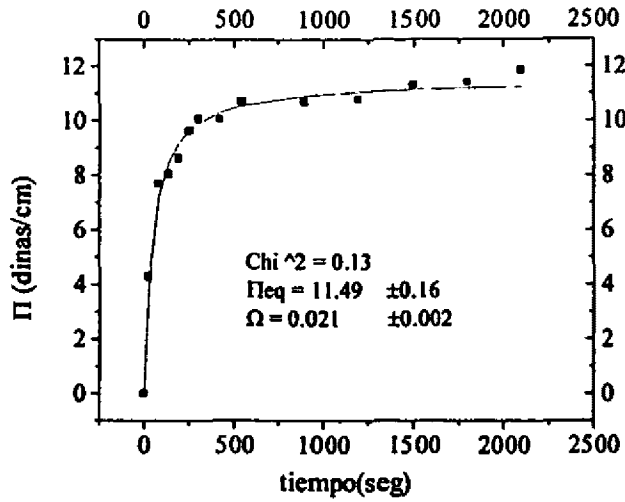
A continuación se presenta la selección de corridas y su análisis correspondiente, en orden creciente de concentración de bulto.

➤ *Análisis para el sistema Decanol – Agua a 20°C.*⁽²⁾

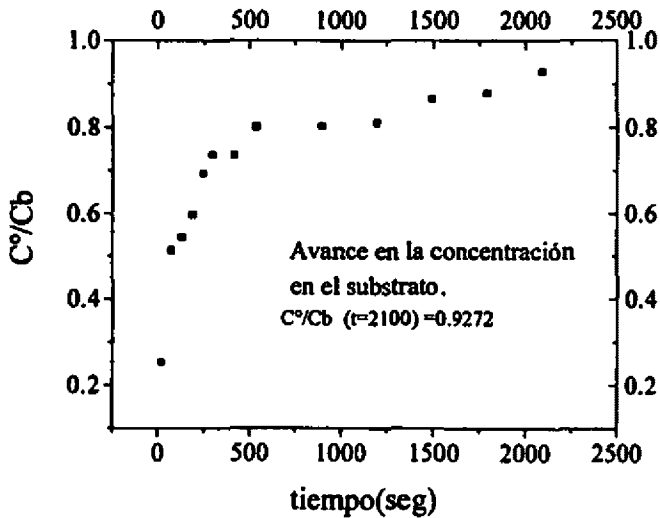
Concentración de solución $C_b = 1.601 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$:

Tiempo (seg)	σ (dinas/cm)	Π (dinas/cm)	C^0/C_b	$\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$
25	68.48	4.28	0.2513	0.4450
80	65.08	7.68	0.5122	0.7149
135	64.72	8.04	0.5436	0.7399
190	64.14	8.62	0.5959	0.7789
249	63.13	9.63	0.6922	0.8431
300	62.7	10.06	0.7354	0.8691
420	62.72	10.04	0.7333	0.8679
540	62.08	10.68	0.7999	0.9052
900	62.07	10.69	0.8009	0.9058
1200	61.99	10.77	0.8095	0.9103
1500	61.48	11.2	0.8650	0.9388
1800	61.36	11.4	0.8784	0.9453
2100	60.93	11.83	0.9272	0.9683

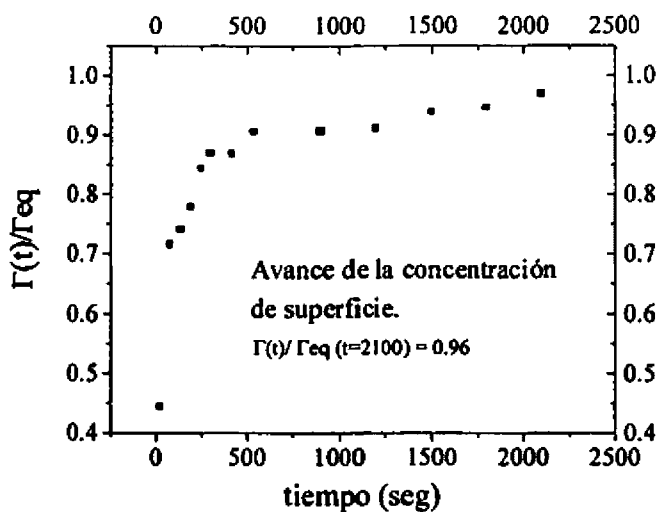
Tabla 4.1. Tensión dinámica experimental para una concentración de $1.601 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$.



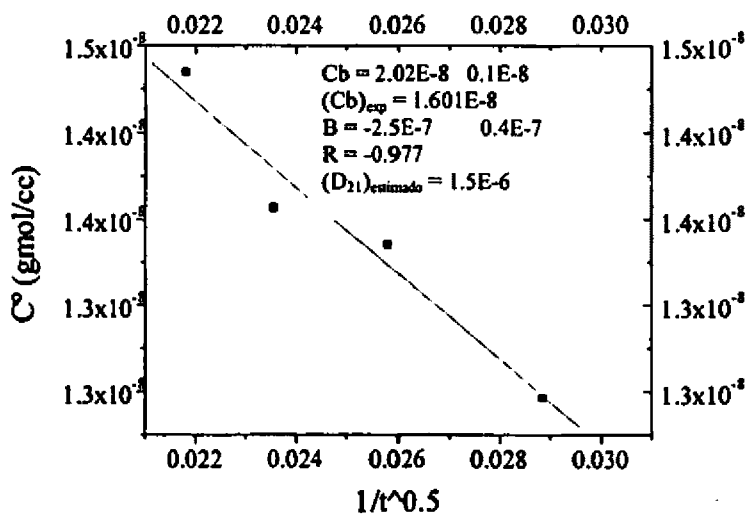
Gráfica 4.4. a. Curva dinámica ec. (4.21)



Gráfica 4.4. b. Avance en la concentración en el sustrato.



Gráfica 4.4.c. Avance de la concentración de superficie.



Gráfica 4.4.d. Condiciones de equilibrio ec. (4.13)

Para la evaluación de condiciones iniciales de superficie en esta corrida se requerirían de un mayor número de puntos experimentales. El no contar con información en la región de tiempos cortos, impide el uso de un método de evaluación como el descrito en la ecuación (4.5). Sin embargo al observar la tabla 4.1., el primer punto experimental de tensión dinámica reportado a los 25 segundos, presenta una decaimiento de tensión superficial de 4.28 dinas/cm, lo cual permite suponer que al tiempo, $t=0$, la superficie se encontraba sin la presencia del material tensoactivo.

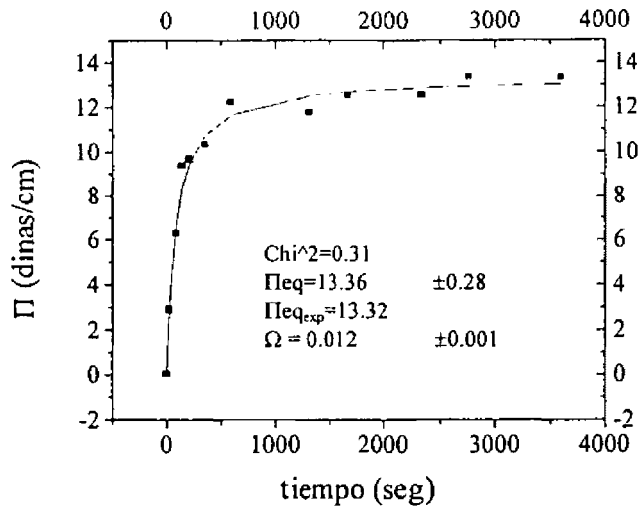
La evaluación de condiciones de equilibrio se efectuó por medio de la ecuación (4.21). De la gráfica 4.4.a., se aceptaría que el sistema alcanzó el equilibrio, sin embargo la ecuación (4.21) no cuenta con un fundamento teórico en el modelo difusional. La evaluación del avance de las concentraciones en la región del substrato y la superficie, 0.92 y 0.96 respectivamente, no dan la certeza de afirmar que el sistema se encuentra en condiciones de equilibrio. El incluir esta concentración de bulto en la curva de equilibrio del sistema, tendría el riesgo de generar un error a causa de que las relaciones C°/C_b y $\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$ no cumplen la exigencia de ser mayores a 0.99. Esta corrida no es considerada para la construcción de la curva de equilibrio al encontrarse 4% alejada del equilibrio de acuerdo a la relación $\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$.

➤ *Análisis para el sistema Decanol – Agua a 20°C.*

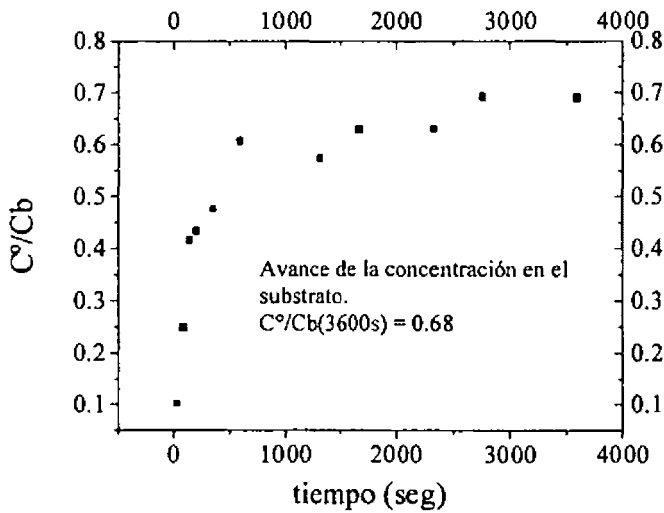
Concentración de solución, $C_b=2.573 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. ⁽²⁾

Tiempo(s)	σ (dinas/cm)	Π (dinas/cm)	C°/C_b	$\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$
30	69.86	3.9	0.1008	0.2659
90	66.47	6.29	0.2477	0.5155
145	63.37	9.39	0.4161	0.6974
210	63.1	9.66	0.4326	0.7114
360	62.43	10.33	0.4748	0.7452
600	60.53	12.23	0.6060	0.8327
1320	60.98	11.78	0.5733	0.8130
1680	60.23	12.53	0.6283	0.8455
2340	60.21	12.55	0.6299	0.8463
2760	59.41	13.35	0.6919	0.8791
3600	59.44	13.32	0.6895	0.8779

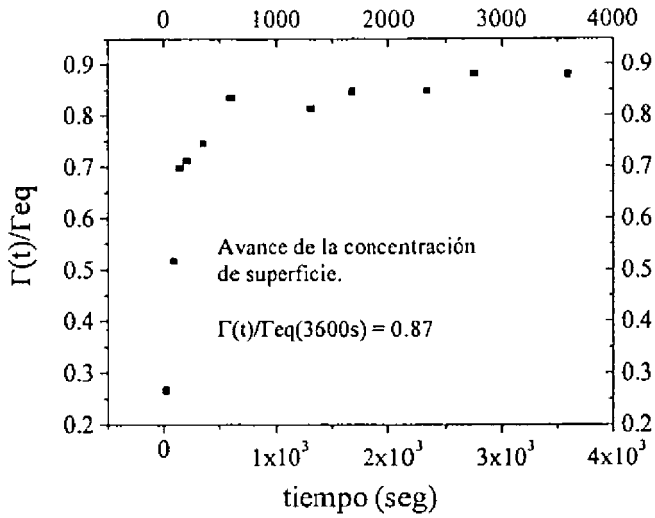
Tabla 4.2. Tabla experimental de tensión dinámica para una concentración $C_b= 2.573 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$.



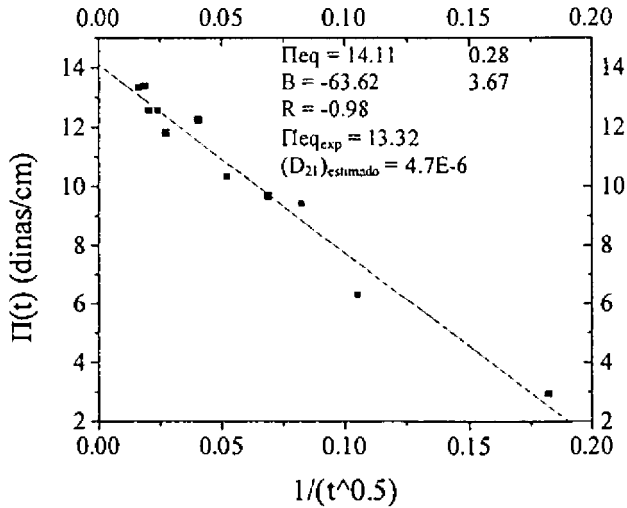
Gráfica 4.4.e. Curva dinámica ec. (4.16)



Gráfica 4.4.f. Avance en la concentración en el sustrato



Gráfica 4.4.g. Avance de la concentración de superficie.



Gráfica 4.4.h. Condiciones de equilibrio ec. (4.16)

En esta corrida, nuevamente se carece de información en la región a tiempos cortos, lo cual imposibilita su evaluación. Sin embargo, es posible suponer la limpieza de la superficie de acuerdo a la tabla 4.3, donde a los 30 segundos de haber formado la superficie hay un decaimiento de la tensión de 3.9 dinas/cm.

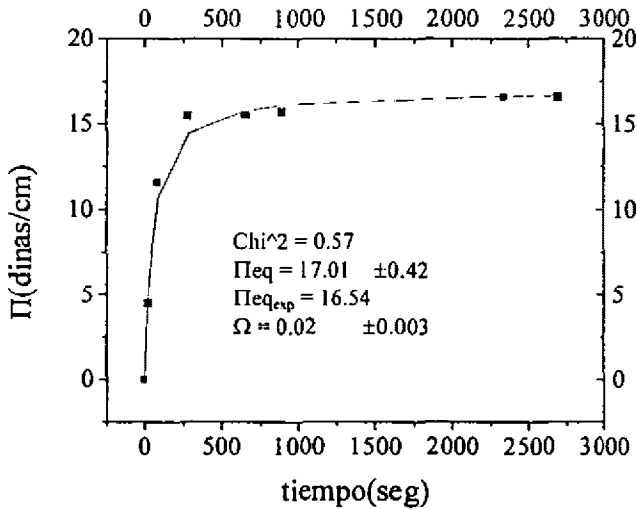
En cuanto a la evaluación del estado de equilibrio, el sistema se encuentra alejado de este estado de acuerdo a las gráficas 4.4.f. y 4.4.g. En estas gráficas se ilustra el avance en la concentración del substrato y el avance de la concentración de superficie cuyos valores son $C^o/C_b = 0.68$ y $\Gamma(t)/\Gamma_{eq}=0.87$. En el caso de la relación de concentraciones en el substrato, falta un 32% para alcanzar el equilibrio, mientras la relación de concentraciones superficiales muestra a la concentración de superficie dinámica un 13% por debajo del valor de equilibrio. La curva dinámica de superficie aplicada al modelo semiempírico, predice un valor de presión dinámica similar al experimental, sin embargo es necesario considerar de nueva cuenta que la aplicación de la ecuación (4.21) a la curva dinámica no contiene fundamentos en el modelo difusional. La gráfica 4.4.h. predice un valor de presión dinámica superior al experimental, y la correlación no confiable. Usando como argumento los valores de concentración en el substrato y la superficie, esta concentración de bulto es descartada para la construcción de la curva de equilibrio.

➤ *Análisis para el sistema Decanol – Agua a 20°C.*

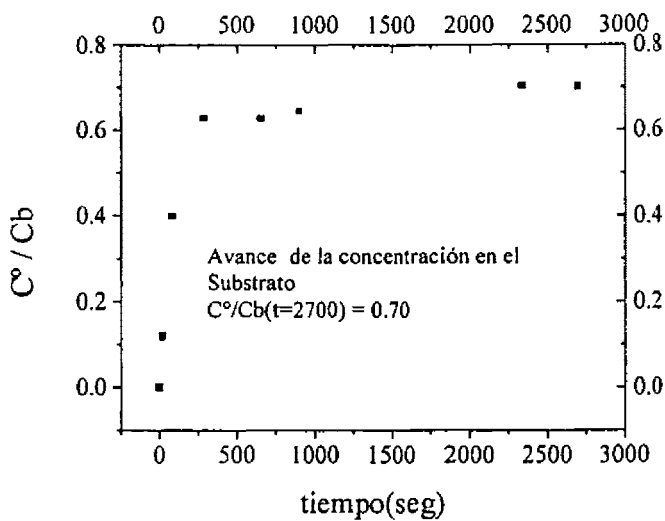
Concentración de solución, $C_b = 3.588 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. (2)

Tiempo(s)	σ (dinas/cm)	Π (dinas/cm)	C°/C_b	$\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$
25	68.29	4.47	0.118	0.3548
85	61.22	11.54	0.3990	0.7320
285	57.31	15.45	0.6255	0.8730
660	57.29	15.47	0.6268	0.8737
900	57.06	15.70	0.6422	0.8808
2340	56.19	16.57	0.7026	0.9068
2700	56.22	16.54	0.7005	0.9060

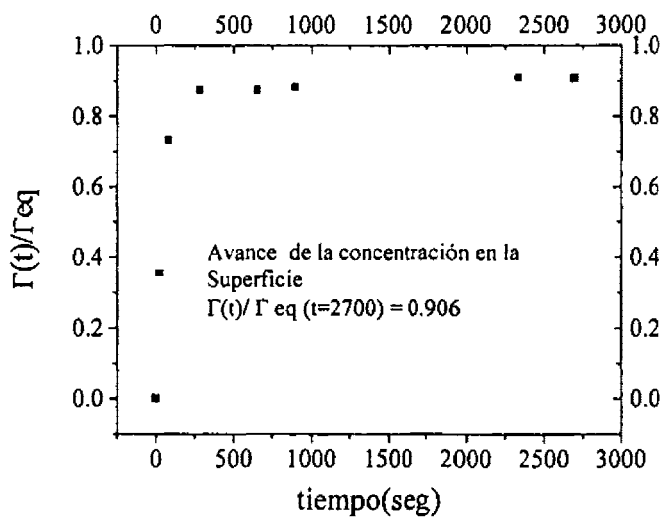
Tabla 4.3. Tabla experimental de tensión dinámica para una concentración de $3.588 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$.



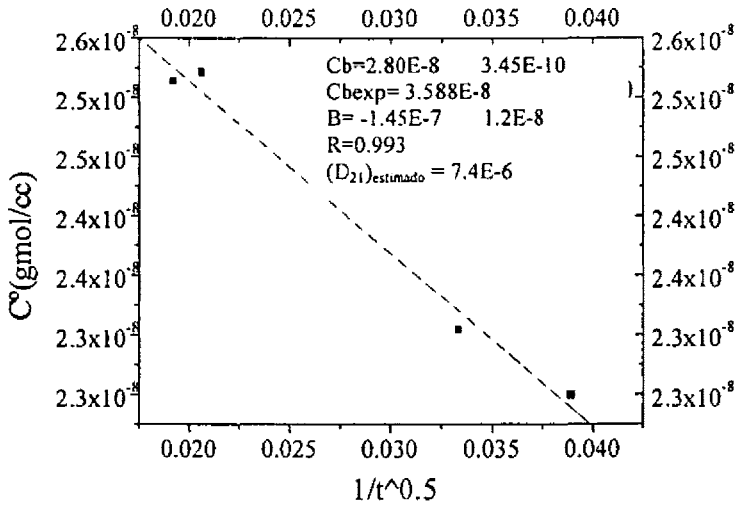
Gráfica 4.4.i. Curva dinámica ec. (4.21)



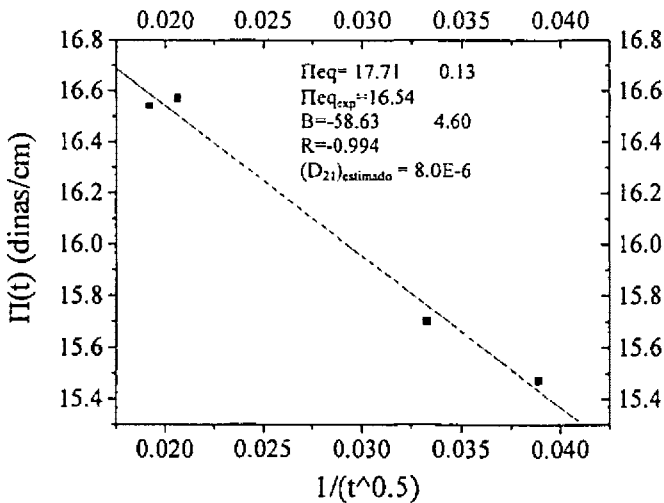
Gráfica 4.4.j. Avance de la concentración en el sustrato.



Gráfica 4.4.k. Avance de la concentración de superficie.



Gráfica 4.4.l. Condiciones de equilibrio ec. (4.13)



Gráfica 4.4.m. Condiciones de equilibrio ec. (4.16).

Los datos de la tabla 4.4. proporcionan información básicamente de la región de transición de la curva dinámica. Para la región a tiempos cortos únicamente se puede considerar el primer valor de tensión dinámica, el cual reporta un decaimiento en la tensión superficial de 4.47 dinas/cm a los 25 segundos de haberse formado la superficie. El uso de las ecuaciones (4.6) y (4.7) se imposibilita al poder considerar solamente un punto experimental dentro de esta región. Sin embargo este dato inicial de tensión dinámica permite suponer la limpieza de la superficie al momento de ser formada, ya que a los 25 segundos, el decaimiento de la tensión no fue drástico. Además, el avance de la concentración en el sustrato y el avance de la concentración de superficie (de 11 y 28% respectivamente), evaluado a 25 segundos, permite tener argumentos para suponer la limpieza de la superficie a $t=0$. El no tener certeza acerca de esta región provoca el ver reflejado este efecto en la evaluación del coeficiente de difusión, ya que se despreció el término de la concentración de superficie evaluada a $t=0$.

El análisis para las condiciones de equilibrio es posible al contar con un mayor número de criterios para evaluarlo. Las gráficas 4.4.j. y 4.4.k. demuestran la cercanía del sistema hacia el estado de equilibrio de acuerdo a que $C^o/C_b = 0.70$ y $\Gamma(t)/\Gamma_{eq} = 0.906$, sobretodo con relación al avance de la concentración superficial del sistema que se encuentra 10% alejado del equilibrio. La gráfica 4.4.l. muestra una ordenada al origen que no corresponde al valor de la concentración de bulto reportada, ec. (4.13). Respecto a la gráfica 4.4.m. el valor de la presión dinámica resultante de la regresión lineal, no corresponde con el valor experimental siendo esta última menor en 1.2 dinas/cm. La concentración de bulto para esta corrida quedó descartada para la construcción de la curva de equilibrio del sistema.

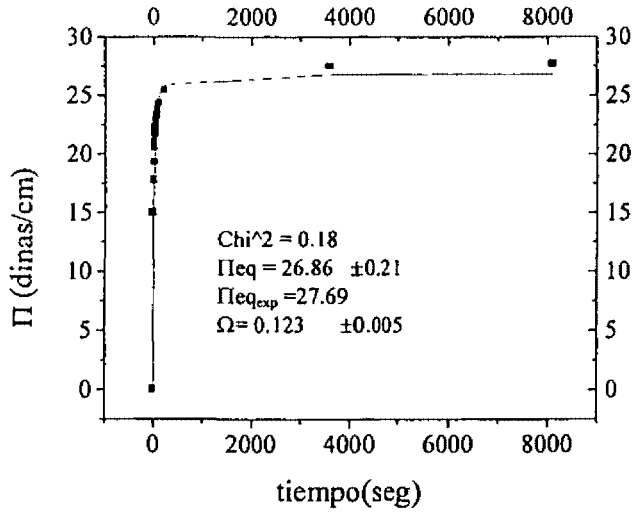
➤ *Análisis para el sistema Decanol – Agua a 20°C.*

Concentración de solución, $C_b=6.33 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. ⁽¹⁾

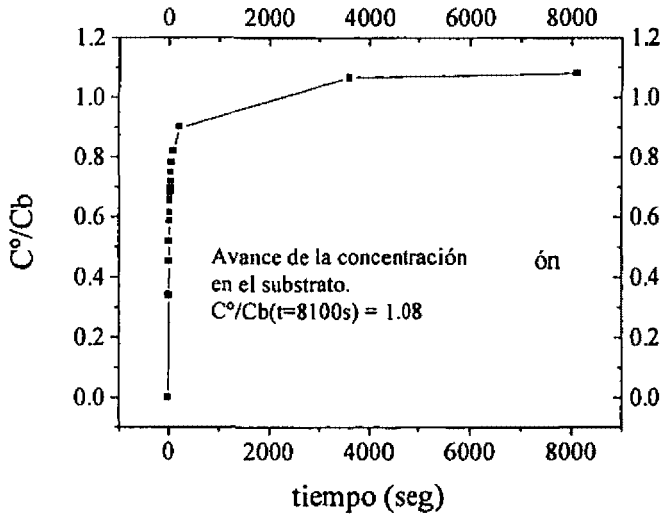
Tiempo(s)	σ (dinas/cm)	Π (dinas/cm)	C°/C_b	$\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$
10	57.75	15.01	0.3380	0.7687
15	54.96	17.80	0.4500	0.8421
20	53.59	19.17	0.5180	0.8752
25	52.2	20.56	0.5850	0.9019
30	51.66	21.10	0.6140	0.9124
35	50.98	21.78	0.6530	0.9249
40	50.51	22.25	0.6810	0.9333
45	50.29	22.47	0.6940	0.9371
50	49.9	22.86	0.7180	0.9437
60	49.47	23.29	0.7464	0.9508
75	48.95	23.81	0.7808	0.9591
105	48.39	24.37	0.8193	0.9677
225	47.28	25.48	0.9000	0.9837
3600	45.25	27.51	1.0650	1.0100
8100	45.07	27.69	1.0810	1.0120

Tabla 4.4. Tabla experimental de tensión dinámica para una concentración de $6.33 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$.

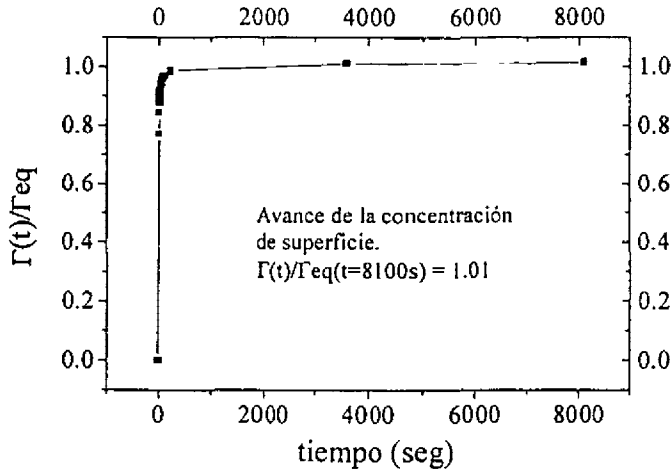
ESTA TESIS NO DEBE
REGISTRARSE EN
NINGUNA BIBLIOTECA
SIN EL ASIENTO
DE LA BIBLIOTECA



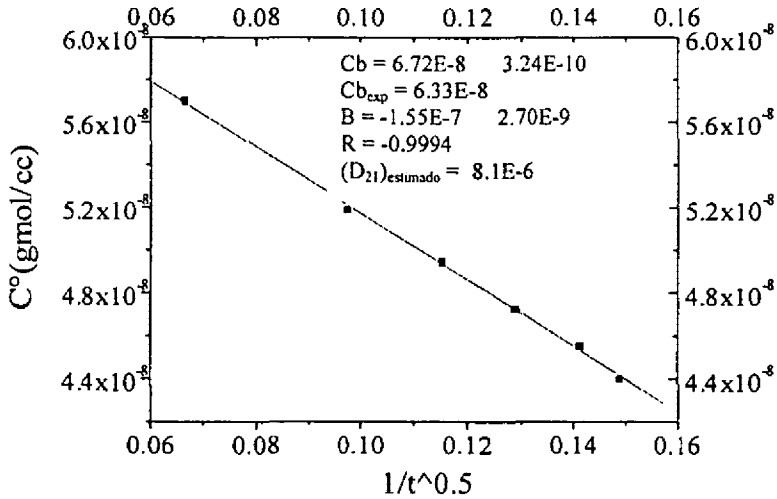
4.4.n. Curva dinámica aplicando la ec. (4.23)



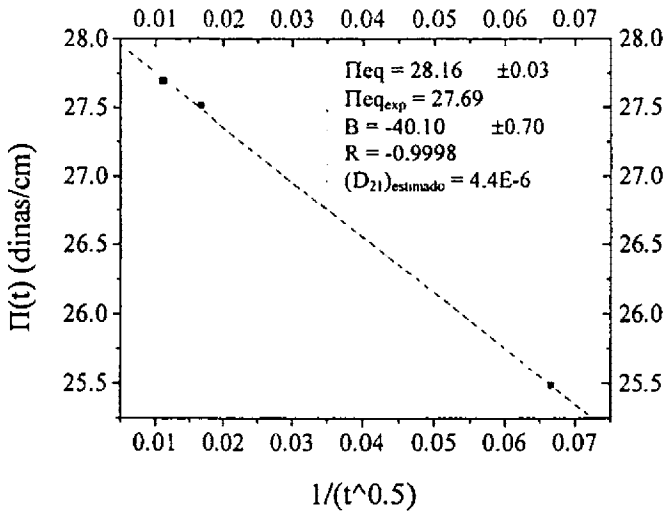
4.4.ñ. Avance de la concentración en el sustrato.



4.4.o. Avance de la concentración de superficie.



Gráfica 4.4.p. Condiciones de equilibrio ec. (4.13).



Gráfica 4.4.q.. Condiciones de equilibrio ec. (4.16)

Para esta corrida resulta imposible hacer un análisis respecto a las condiciones iniciales de la superficie, por la baja densidad de puntos experimentales. La primera lectura de tensión dinámica ocurre a los 10 segundos con un decaimiento en la tensión superficial de 15.01 dinas, indicativo que la curva dinámica experimental se encuentra en las regiones de transición y tiempos largos. El efecto de la limpieza de la superficie a $t=0$ se refleja en el cálculo del coeficiente de difusión.

Para las condiciones de equilibrio se puede hacer un mejor análisis sobre la base del reporte de datos de tensión dinámica por arriba de las 2 horas. A diferencia de las anteriores corridas, en esta existe la evidencia de estar en condiciones de equilibrio. Primero las relaciones de concentración en las

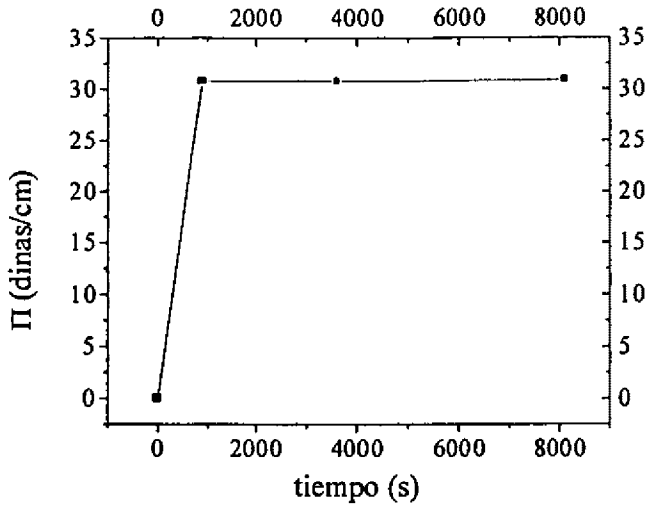
regiones del substrato y superficie cumplen la segunda condición de frontera ($C^0/C_b = 1.08$ y $\Gamma(t)/\Gamma_{eq} = 1.01$). De la ecuación (4.13) a los datos experimentales (gráfica 4.4.p), la ordenada al origen es prácticamente igual a la concentración de bulto reportada, indicio de haber alcanzado el equilibrio. El modelo semiempírico que se aplica en la gráfica 4.4.n muestra un resultado de presión al equilibrio similar al experimental. El modelo semiempírico funciona de acuerdo al valor del tiempo máximo de experimentación y sobre la base del número de puntos experimentales. La concentración de bulto correspondiente a esta corrida se considera para la construcción de la curva de equilibrio.

➤ *Análisis para el sistema Decanol – Agua a 20°C.*

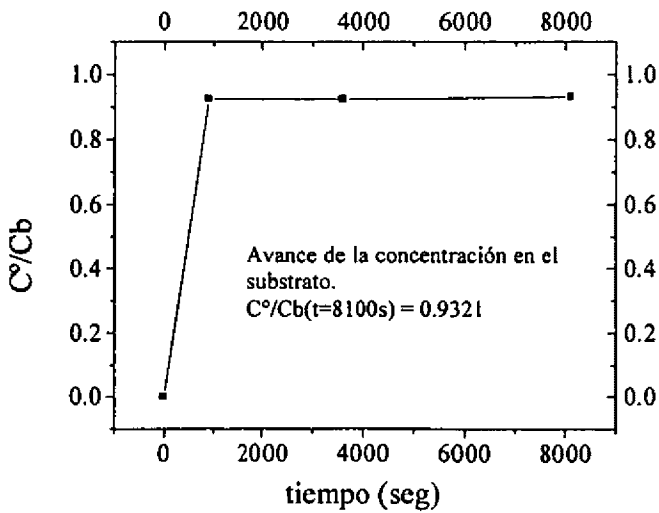
Concentración de solución, $C_b = 9.50 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. ⁽¹⁾

Tiempo (s)	σ (dinas/cm)	Π (dinas/cm)	C^0/C_b	$\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$
900	41.95	30.81	0.9255	0.9917
3600	41.97	30.79	0.9241	0.99154
8100	41.86	30.9	0.9321	0.9993

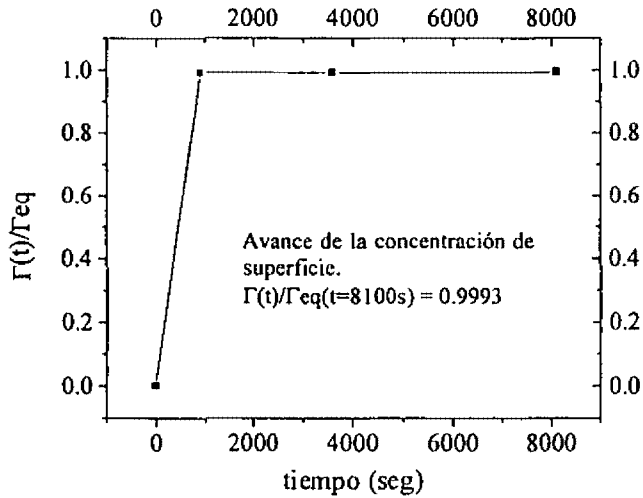
Tabla 4.5. Tabla experimental de tensión dinámica para una concentración de $9.50 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$.



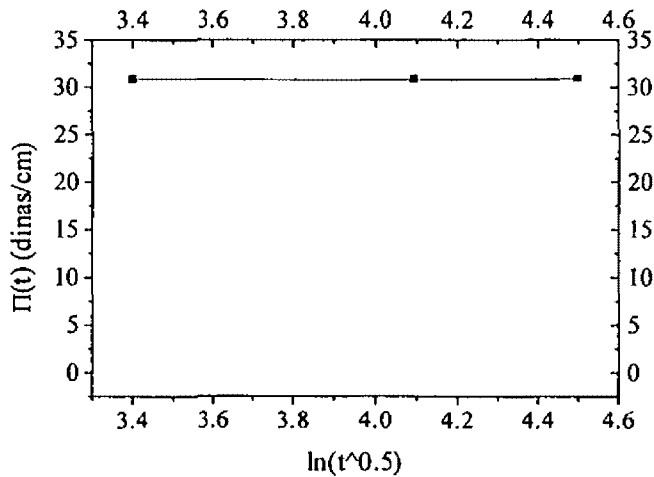
Gráfica 4.4.r. Curva dinámica



Gráfica 4.4.s. Avance de la concentración en el sustrato.



Gráfica 4.4.t. Avance de la concentración de superficie.



Gráfica 4.4.u. Curva dinámica $\Pi(t)$ vs. $\ln(t^{1/2})$

De acuerdo a los datos provenientes de la tabla 4.4.7, resulta imposible la evaluación de las condiciones iniciales de la superficie. La primera lectura de tensión dinámica se reporta a los 900 segundo de haberse formado la superficie con una caída de tensión superficial de 30.81 dinas/cm, indicativo de contar con datos experimentales en la región a tiempos largos de la curva dinámica.

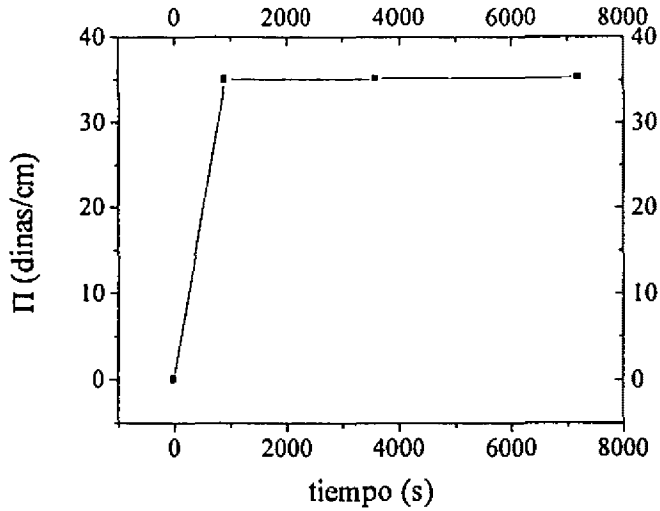
Es importante hacer notar que el margen de caída de tensión superficial es de únicamente 0.2 dinas/cm y los tiempos experimentales superan las 2 horas. Las gráficas 4.4.r y 4.4.u indican la localización de los datos experimentales en la región a tiempos largos. Otros criterios que demuestran el estado de equilibrio son las relaciones C^o/C_b y $\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$ cuyos valores son 0.93 y 0.999 respectivamente. Los otros métodos de evaluación para las condiciones de equilibrio no serían estadísticamente representativos a causa de los pocos puntos experimentales. Esta concentración es incluida en la construcción de la curva de equilibrio

➤ *Análisis para el sistema Decanol – Agua a 20°C.*

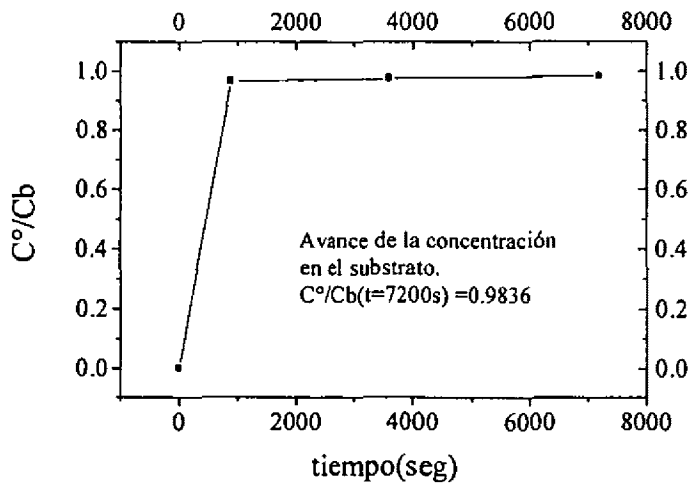
Concentración de solución, $C_b = 12.65 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. ⁽¹⁾

Tiempo(s)	σ (dinas/cm)	Π (dinas/cm)	C^o/C_b	$\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$
900	37.71	35.05	0.9664	0.9983
3600	37.59	35.17	0.9753	0.9991
7200	37.48	35.28	0.9836	0.9998

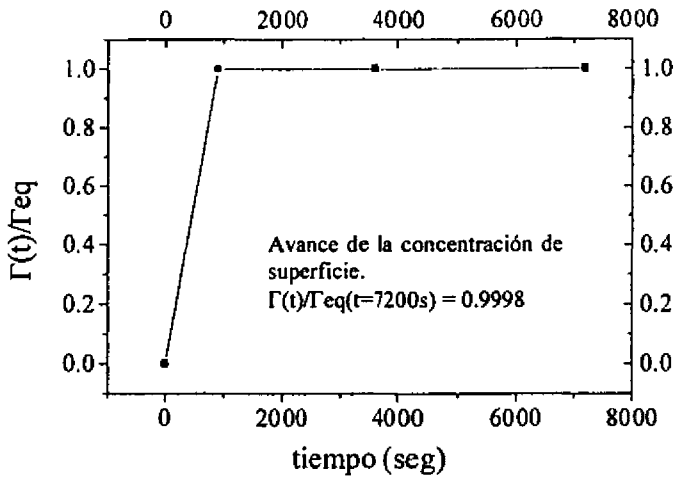
Tabla 4.6. Tabla experimental de tensión dinámica para una concentración de $12.65 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$.



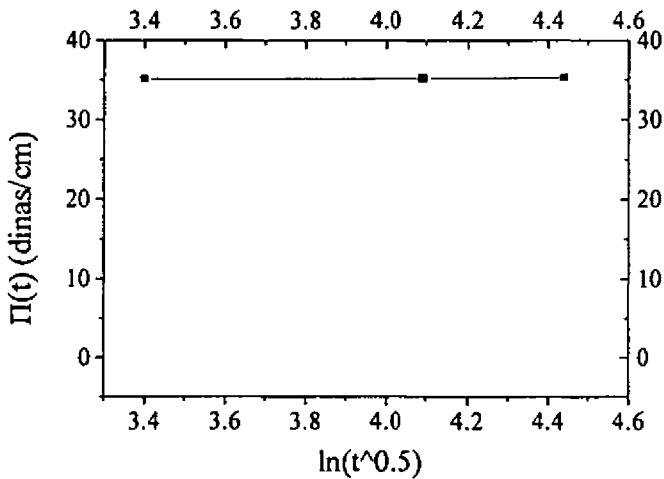
Gráfica 4.4.v. Curva dinámica.



Gráfica 4.4.w. Avance de la concentración en el sustrato



Gráfica 4.4.x. Avance de la concentración de superficie.



Gráfica 4.4.y. Curva dinámica $\Pi(t)$ vs. $\text{Ln}(t^{1/2})$

La evaluación de las condiciones iniciales no es posible al carecer de puntos experimentales en la región a tiempos cortos.

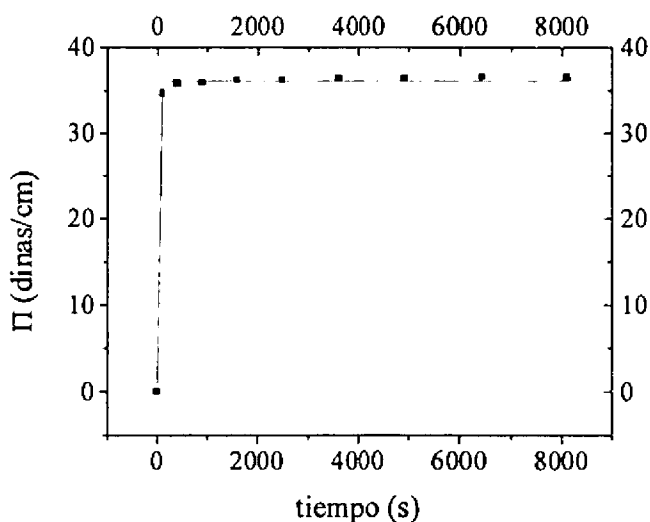
La caída de tensión superficial fue de 0.23 dinas/cm que aunado a los tiempos largos es indicativo de haber alcanzado el estado de equilibrio. A pesar de contar con pocos puntos experimentales, las relaciones C^o/C_b y $\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$ cuyos valores son 0.983 y 0.999 respectivamente, muestran la cercanía al equilibrio (gráficas 4.4.w y 4.4.x). La curva dinámica en función a la variable $t^{1/2}$, representa la localización de los puntos experimentales en la región a tiempos largos de la curva dinámica. Esta concentración es considerada para la construcción de la curva de equilibrio.

➤ *Análisis para el sistema Decanol – Agua a 20°C.*

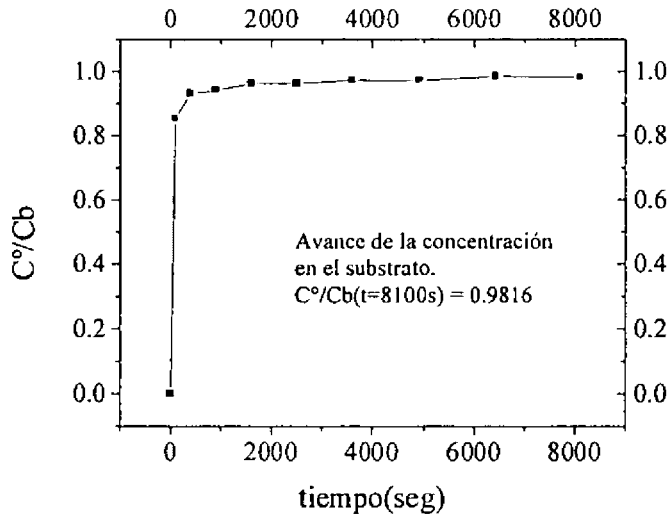
Concentración de solución, $C_b = 13.92 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. ⁽¹⁾

Tiempo(s)	σ (dinas/cm)	Π (dinas/cm)	C°/C_b	$\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$
100	38.08	34.64	0.8537	0.9885
400	36.95	35.81	0.9307	0.9958
900	36.8	35.96	0.9414	0.9967
1600	36.51	36.25	0.9624	0.9985
2500	36.51	36.25	0.9624	0.9985
3600	36.36	36.4	0.9734	0.9994
4920	36.38	36.38	0.9719	0.9993
6420	36.21	36.55	0.9845	1.00
8100	36.25	36.51	0.9816	1.00

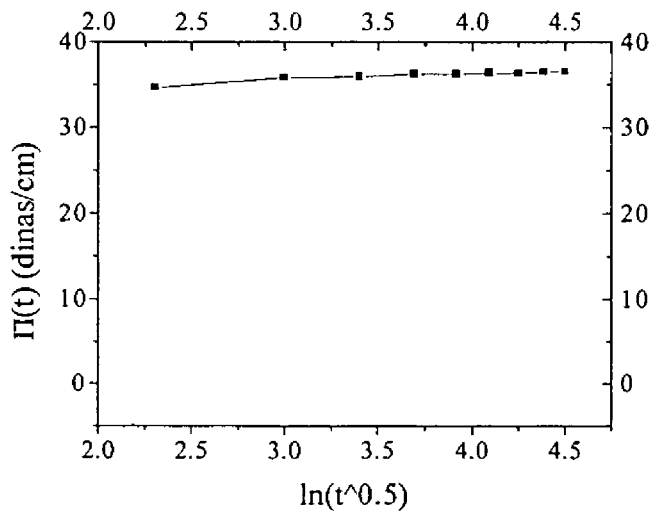
Tabla 4.7. Tabla experimental de tensión dinámica para una concentración de $13.92 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$:



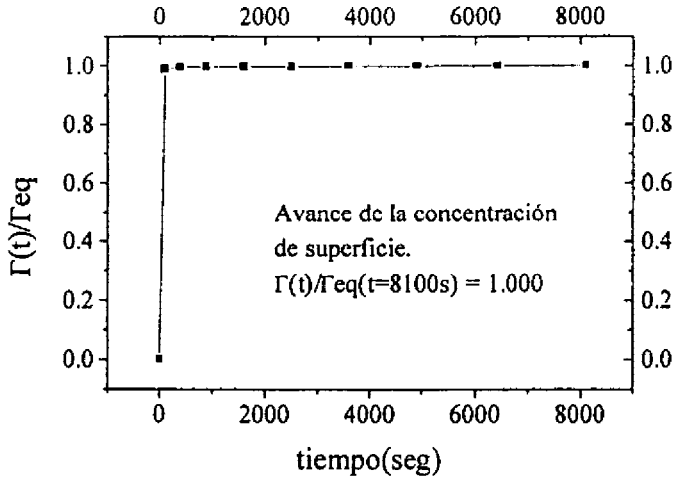
Gráfica 4.4.z. Curva Dinámica



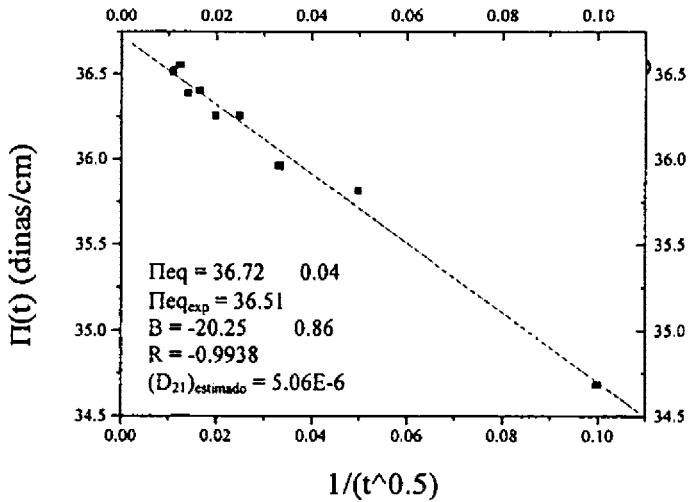
Gráfica 4.4.a'. Avance de la concentración en el sustrato.



Gráfica 4.4.b'. Curva dinámica $\Pi(t)$ vs. $\ln(t^{1/2})$.



Gráfica 4.4.c'. Avance de la concentración de superficie



Gráfica 4.4.d'. Condiciones de equilibrio ec. (4.17)

Al observar la tabla 4.4.9 se tiene que al menor tiempo, hay decaimiento en la tensión superficial superior a las 30 dinas/cm, indicativo de la falta de puntos experimentales en la región a tiempos cortos. El efecto de las condiciones iniciales del sistema se verá reflejado en el cálculo del coeficiente de difusión.

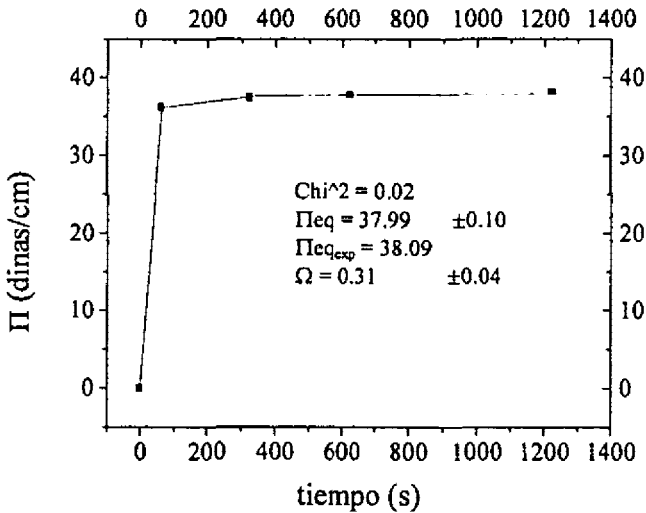
La evaluación del estado de equilibrio se facilita a causa de los tiempos de experimentación superiores a las 2 horas y al escaso decaimiento en la tensión superficial. Las gráficas 4.4.z y 4.4.b' muestran el cambio de la región de transición a la región a tiempos largos de la curva dinámica. La gráfica 4.4.d' muestra una presión superficial de equilibrio calculada con una diferencia de 0.2 dinas/cm respecto a la presión superficial experimental y la estimación del coeficiente de difusión es cercano al valor teórico. Las relaciones $C^o/C_b = 0.984$ y $\Gamma(t)/\Gamma_{eq} = 0.998$ son dos argumentos del cumplimiento de la segunda condición de frontera. La presente corrida queda justificada para su inclusión en la curva de equilibrio.

➤ *Análisis para el sistema Decanol – Agua a 20°C.*

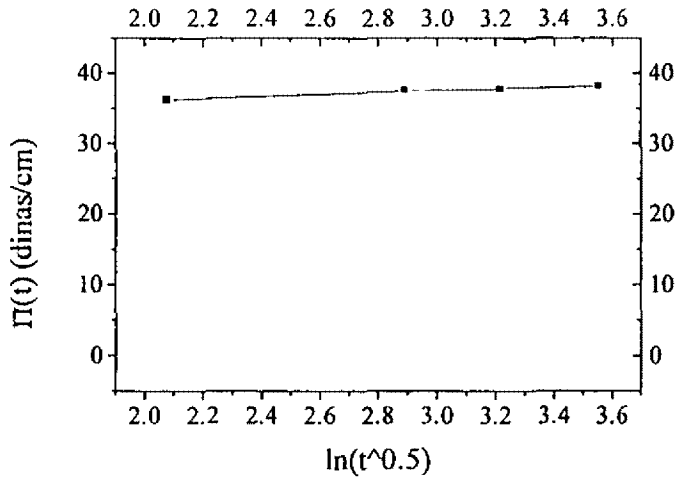
Concentración de solución, $C_b = 15.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. ⁽¹⁾

Tiempo(s)	σ (dinas/cm)	Π (dinas/cm)	C°/C_b	$\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$
64	36.56	36.2	0.8780	0.9903
324	35.39	37.37	0.9666	0.9976
625	35.05	37.71	0.9824	0.9989
1225	34.67	38.09	1.0128	1.000

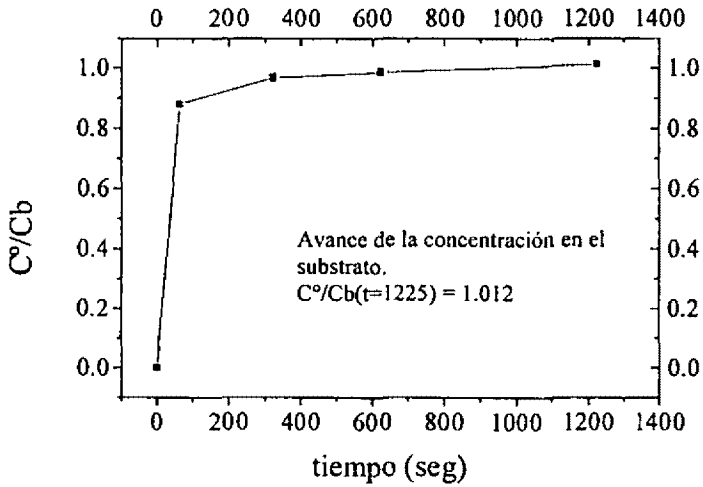
Tabla 4.8. Tabla experimental de tensión dinámica para una concentración de $15.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$.



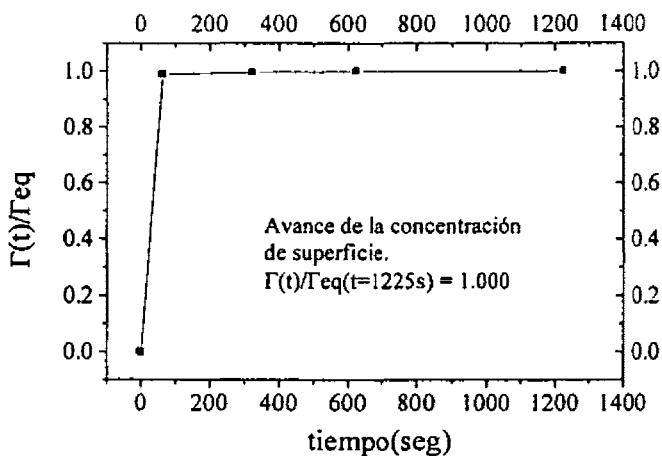
Gráfica 4.4.e'. Curva dinámica ec. (4.21)



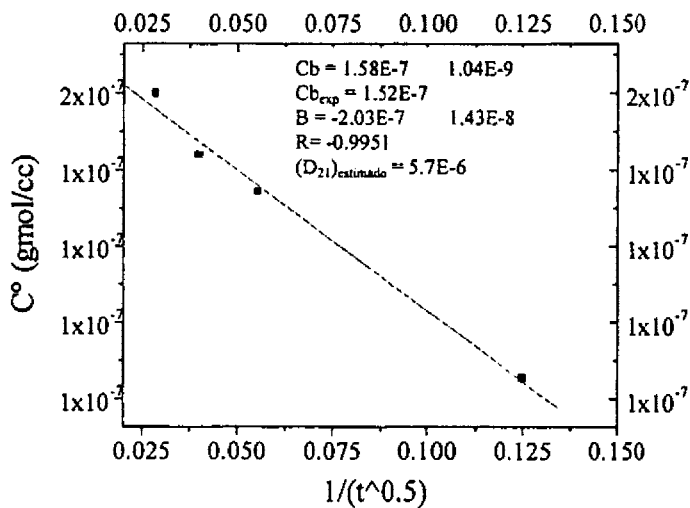
Gráfica 4.4.f. Curva dinámica $\Pi(t)$ vs. $\ln t^{1/2}$.



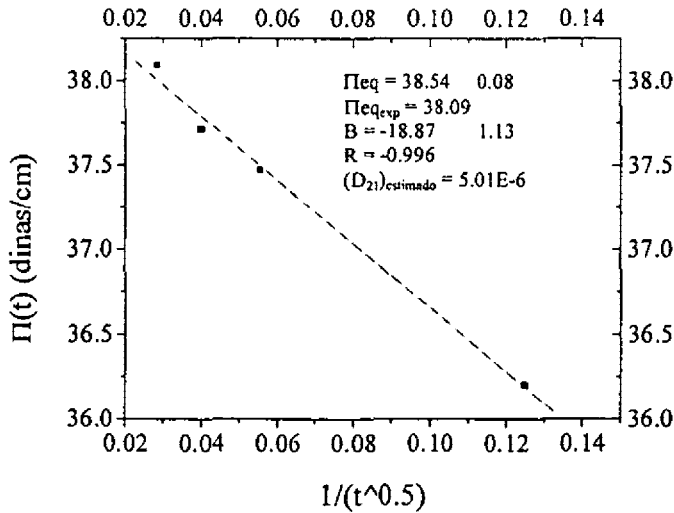
Gráfica 4.4.g'. Avance de la concentración en el sustrato.



Gráfica 4.4.h'. Avance de la concentración de superficie.



Gráfica 4.4.i'. Condiciones de equilibrio ec. (4.13)



Gráfica 4.4.j'. Condiciones de equilibrio ec. (4.17)

La tabla 4.4.10 presenta puntos experimentales localizados en la región de transición y región a tiempos largos de la curva dinámica, impidiendo la evaluación de las condiciones iniciales de la superficie. Al primer tiempo experimental le corresponde un decaimiento en la tensión superficial de 36.2 dinas/cm, indicativo de la carencia de información experimental en la región lineal a tiempos cortos.

Nuevamente las condiciones de equilibrio son posibles de evaluar en función de la localización de los puntos experimentales. La aplicación de métodos rigurosos, ilustrados en las gráficas 4.4.i' y 4.4.j', da como resultado una concentración de bulo calculada, $(C_b)_c = 1.58 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$, similar a la

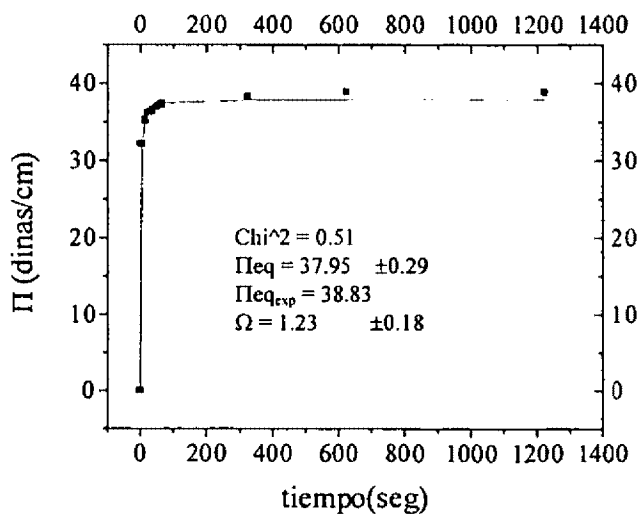
reportada experimentalmente, $C_b = 1.52 \cdot 10^{-7}$ mol/cm³ y una presión superficial de equilibrio calculada, $(\Pi_{eq})_c = 38.54$ dinas/cm, que varía en solo 0.45 dinas/cm con el valor experimental. Las relaciones $C^o/C_b = 1.013$ y $\Gamma(t)/\Gamma_{eq} = 1.000$ cumplen con la segunda condición de frontera. La estimación de coeficientes de difusión (gráficas 4.4.i' y 4.4.j') presentan semejanza hacia el valor teórico de $5.1 \cdot 10^{-6}$ cm²/s. El modelo semiempírico para evaluar la presión superficial de equilibrio, es otro criterio que demuestra que el sistema alcanzó el equilibrio, la presión superficial de equilibrio varía únicamente en 0.1 dinas/cm respecto al valor experimental. La presente corrida se considera para la construcción de la curva de equilibrio del sistema.

➤ *Análisis para el sistema Decanol – Agua a 20°C.*

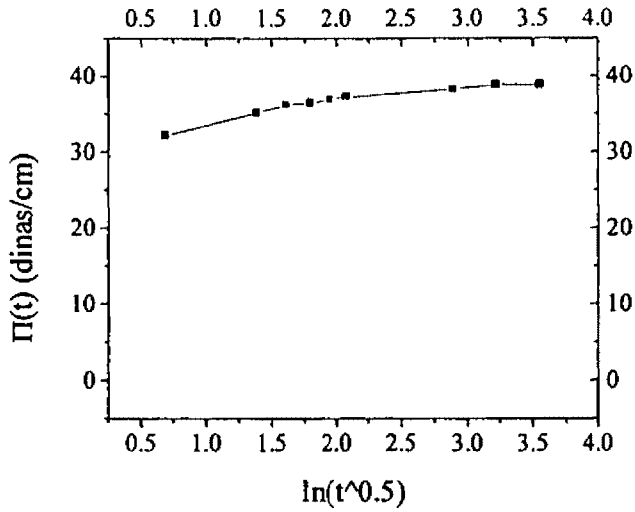
Concentración de solución, $C_b = 16.45 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. ⁽¹⁾

Tiempo(s)	σ (dinas/cm)	Π (dinas/cm)	C°/C_b	$\Gamma(t)/\Gamma_{eq}$
4	40.62	32.14	0.5934	0.9571
16	37.59	35.17	0.7500	0.9787
25	36.66	36.1	0.8088	0.9848
36	36.39	36.37	0.8274	0.9866
49	35.81	36.95	0.8594	0.9895
64	35.58	37.18	0.8791	0.9912
324	34.59	38.17	0.9479	0.9965
625	33.93	38.83	0.9893	0.9994
1225	33.93	38.83	0.9893	0.9994

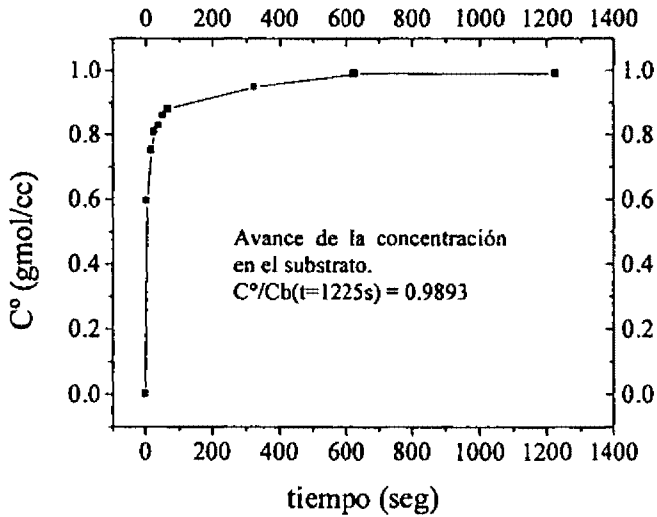
Tabla 4.9. Tabla experimental de tensión dinámica para una concentración de $16.45 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$.



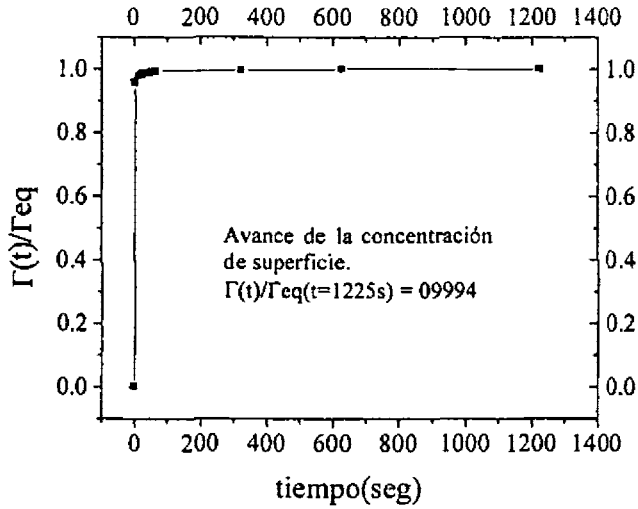
Gráfica 4.4.k'. Curva dinámica ec. (4.21).



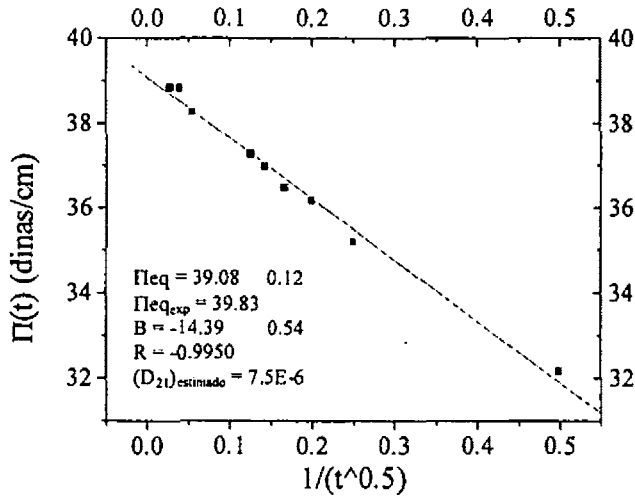
Gráfica 4.4.1'. Curva dinámica $\Pi(t)$ vs. $\ln t^{1/2}$.



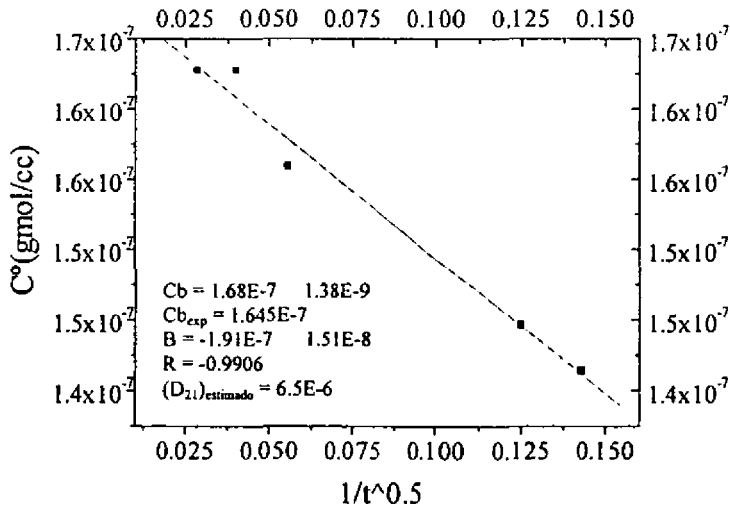
Gráfica 4.4.m'. Avance de la concentración en el sustrato.



Gráfica 4.4.n'. Avance de la concentración de superficie.



Gráfica 4.4.n'. Condiciones de equilibrio ec. (4.17)



Gráfica 4.4.o'. Condiciones de equilibrio ec. (4.13).

A pesar de ser la corrida a mayor concentración de bulto y el contar con tiempos experimentales grandes, es factible hacer un breve análisis respecto a las condiciones iniciales de la superficie correspondiente a este sistema. De acuerdo a la tabla 4.4.11, al primer tiempo experimental reportado le corresponde un decaimiento en la tensión superficial mayor a 30 dinas/cm, lo cual es un indicativo que $t=0$, la superficie se encontraba con presencia de material tensoactivo. Este efecto se verá reflejado en el cálculo del coeficiente de difusión.

Esta corrida ejemplifica que el reporte de datos de tensión dinámica a altas concentraciones y a tiempos largos, asegura proporcionar el valor de presión superficial al equilibrio. La mayoría de los datos de la tabla 4.4.11 se

localizan en las regiones de transición y tiempos largos dentro de la curva dinámica. El uso de las ecuaciones (4.13) y (4.17) derivadas del modelo difusional para la evaluación de condiciones de equilibrio, ilustran en las gráficas 4.4.o' y 4.4.ñ', respectivamente, los siguientes resultados:

$$(C_b)_{\text{calculado}} = 1.68 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3 ; (C_b)_{\text{reportado}} = 1.645 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$$

$$(\Gamma_{\text{eq}})_{\text{calculada}} = 39.08 \text{ dinas/cm} ; (\Gamma_{\text{eq}})_{\text{experimental}} = 38.83 \text{ dinas/cm}$$

Las relaciones $C^o/C_b = 0.989$ y $\Gamma(t)/\Gamma_{\text{eq}} = 0.999$, son dos indicativos mas de haber alcanzado el equilibrio. La presente corrida se consideró para la construcción de la curva de equilibrio.

4.6. Conclusión al análisis de las condiciones de frontera.

Finalizado el análisis de selección de datos, la curva de equilibrio propuesta no sufre variación en función de haber aplicado los distintos métodos de evaluación de condiciones de frontera.

4.7. Evaluación del coeficiente de difusión.

Una vez justificada la curva de equilibrio del sistema decanol – agua a 20°C, se procede a la evaluación del coeficiente de difusión empleando la ecuación de Ward y Tordai. Dicha ecuación se puede modificar usando la ecuación de adsorción de Gibbs y la ecuación de Langmuir tal como se describe en el capítulo 3. La expresión final para el modelo difusional es la correspondiente a la ecuación (3.9):

$$\frac{\Gamma_s RT}{RT} \left(\frac{\beta C^\circ}{1 + \beta C^\circ} \right) = 2 \left(\frac{D_{21}}{\pi} \right)^{1/2} \left(C_b t^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} C^\circ d(t - \mu)^{1/2} \right) \quad (4.26)$$

tal ecuación tiene parámetros constantes, resultantes de emplear el modelo de Langmuir como ecuación de estado en la construcción de la curva de equilibrio:

$$\Gamma_s RT = 14.30 \text{ ergios/cm}^2 \quad (4.27)$$

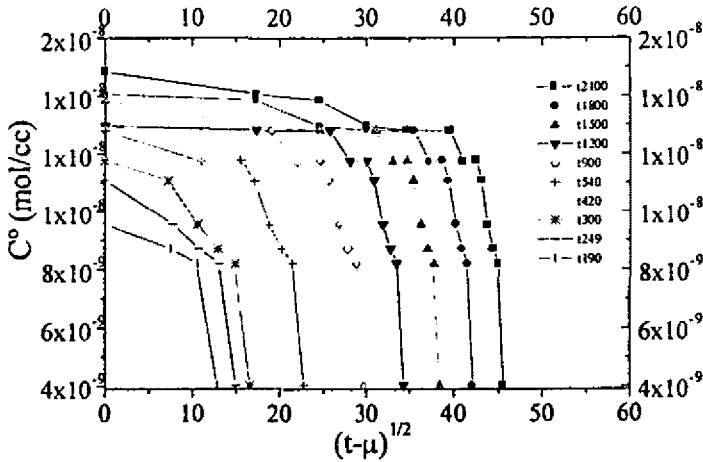
$$\beta = 86 \cdot 10^7 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (4.28)$$

El resto de los términos de la ecuación (4.26) son calculables por medio de otras expresiones, faltando la evaluación del término integral correspondiente a la contradifusión. Dicha integral debe ser resuelta (dadas sus características) numéricamente, evaluando el área bajo la curva de la relación C° vs. $(t-\mu)^{1/2}$ que describe una curva análoga a la figura 4.3. A continuación se presenta la evaluación del término contradifusivo del modelo difusional junto con el valor del coeficiente de difusión calculado. Para cada corrida debe evaluarse el coeficiente de difusión a cada tiempo experimental reportado:

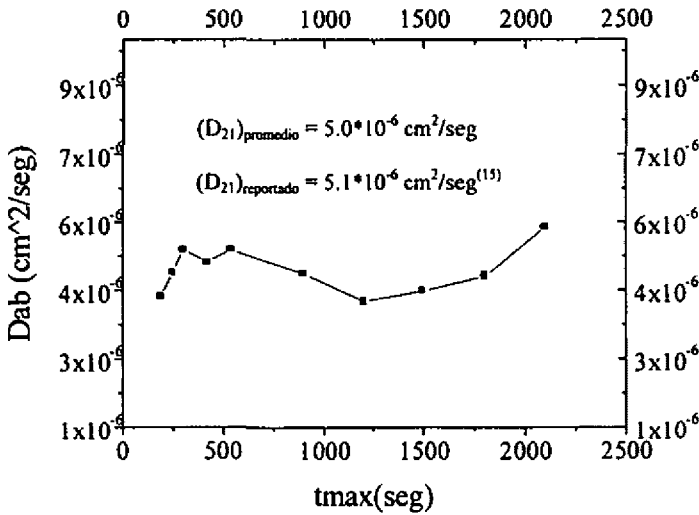
➤ *Coefficientes de difusión para una $C_b = 1.601 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$.⁽²⁾*

Tiempo (seg)	$D_{21} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ 10^6	$C^\circ(t)$ (mol/cm^3)	Contradifusión. ($\text{mol} \cdot \text{s}^{1/2}/\text{cm}^3$)
190	4.4	9.541E-9	1.08E-7
249	4.9	1.108E-8	1.382E-7
300	5.4	1.177E-8	1.651E-7
420	5.1	1.174E-8	2.122E-7
540	5.4	1.281E-8	2.544E-7
900	4.9	1.282E-8	3.562E-7
1200	4.3	1.296E-8	4.215E-7
1500	4.5	1.385E-8	4.861E-7
1800	4.8	1.406E-8	5.49E-7
2100	5.6	1.485E-8	6.1E-7

Tabla 4.5.1. Tabla de resultados para el coeficiente de difusión, D_{21} , evaluado a cada tiempo experimental.



Gráfica 4.5.a. Términos contradifusivos del modelo difusional evaluados a cada tiempo experimental por medio de la relación C° vs. $(t-\mu)^{1/2}$.

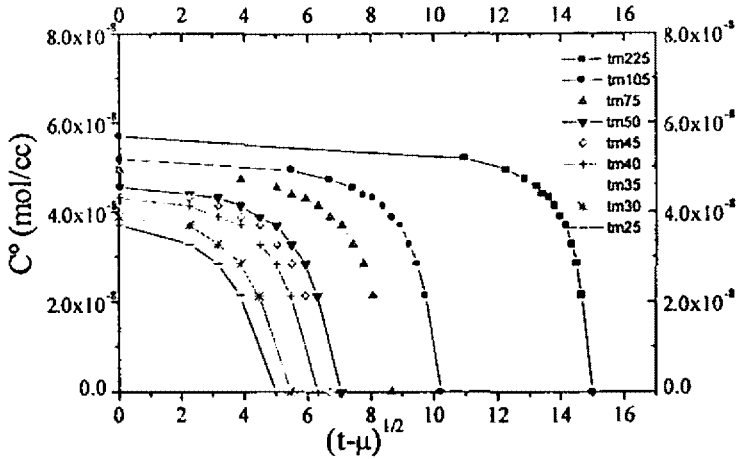


Gráfica 4.5.b. Promedio del coeficiente de difusión calculado, comparado al valor teórico.

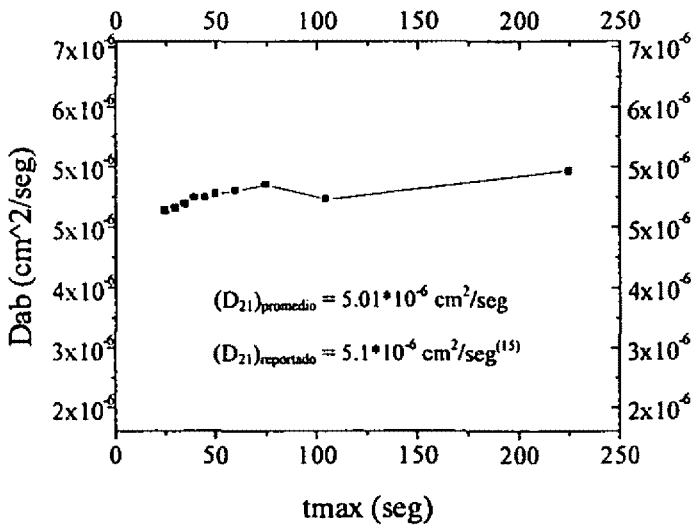
➤ Coeficientes de difusión para una $C_b = 6.33 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. ⁽¹⁾

Tiempo(seg)	$D_{12} \text{ (cm}^2\text{/s)}$ 10^6	$C^o(t)$ $\text{(mol/cm}^3\text{)}$	Contradifusión. $\text{(mol*s}^{1/2}\text{/cm}^3\text{)}$
25	4.8	3.703E-8	1.363E-7
30	4.9	3.89E-8	1.647E-7
35	4.9	4.136E-8	1.910E-7
40	5.0	4.312E-8	2.167E-7
45	5.0	4.397E-8	2.402E-7
50	5.0	4.551E-8	2.628E-7
60	5.1	4.725E-8	3.049E-7
75	5.2	4.943E-8	3.628E-7
105	5.0	5.186E-8	4.584E-7
225	5.3	5.698E-8	7.622E-7

Tabla 4.5.2. Tabla de resultados para el coeficiente de difusión, D_{21} , evaluado a cada tiempo experimental.



Gráfica 4.5.c. Términos contradifusivos del modelo difusional evaluados a cada tiempo experimental por medio de la relación C° vs. $(t-\mu)^{1/2}$.

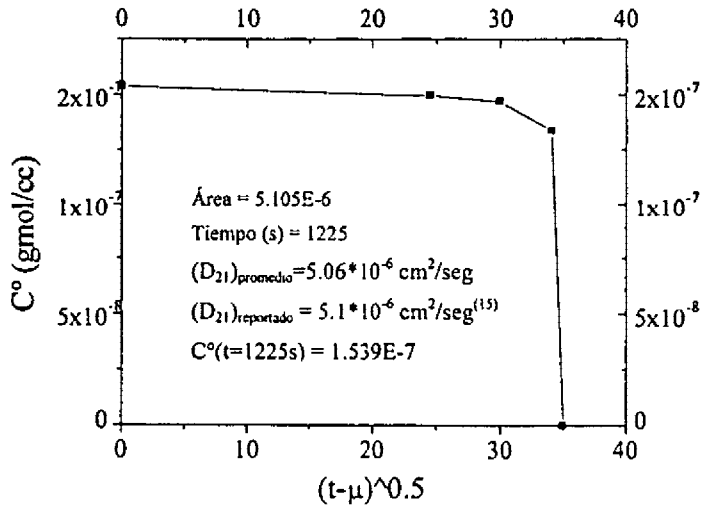


Gráfica 4.5.d. Promedio del coeficiente de difusión calculado, comparado con el valor teórico.

➤ Coeficientes de difusión para una $C_b = 15.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. ⁽¹⁾

tmax (s)	$D_{12} (\text{cm}^2/\text{s})$	C° (mol/cm^3)	Contradifusión. ($\text{mol} \cdot \text{s}^{1/2}/\text{cm}^3$)
1225	5.02	1.53·7	5.105E-6

Tabla 4.5.3. Tabla de resultados para el coeficiente de difusión, D_{21} , evaluado a cada tiempo experimental.

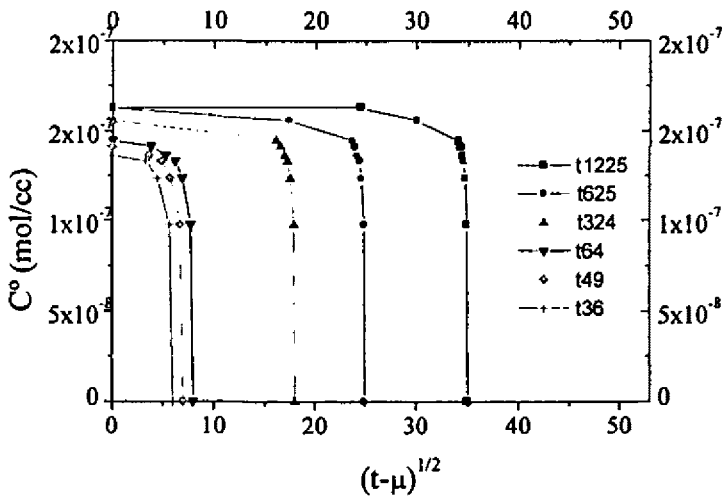


Gráfica 4.5.d. Términos contradifusivos del modelo difusional evaluados a cada tiempo experimental por medio de la relación C° vs. $(t-\mu)^{1/2}$.

➤ Coeficientes de difusión para una $C_b = 16.45 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. ⁽¹⁾

Tiempo(s)	$D_{21} \text{ (cm}^2\text{/s)}$ 10^6	$C^{\circ}(t)$ (mol/cm ³)	Contradifusión (mol*s ^{1/2} /cm ³)
36	3.83	1.36E-7	7.42E-7
49	3.35	1.41E-7	8.89E-7
64	3.45	1.45E-7	1.06E-6
324	2.42	1.56E-7	2.66E-6
625	4.32	1.63E-7	3.88E-6

Tabla 4.5.4. Tabla de resultados para el coeficiente de difusión, D_{21} , evaluado a cada tiempo experimental



Gráfica 4.5.e. Términos contradifusivos del modelo difusional evaluados a cada tiempo experimental por medio de la relación C° vs. $(t-\mu)^{1/2}$.

Los resultados para el coeficiente de difusión mostrados en la tabla 4.5.5, demuestran que los datos experimentales de tensión dinámica correspondientes a una $C_b = 13.92 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ no cumplen la primera condición de frontera, es decir que la concentración de superficie evaluada a $t=0$ es diferente de cero ($\Gamma(t=0) \neq 0$).

Predecir las condiciones iniciales para esta corrida no era posible a causa del estrecho intervalo de caída de tensión superficial y sobretodo de no contar con información experimental en la región a tiempos cortos de la curva dinámica.

Para las concentraciones de bullo de $9.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ y $12.62 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$, no se muestran cálculos para el coeficiente de difusión a causa de contar con solo 3 datos de tensión dinámica en cada una de las corridas, lo cual impide evaluar de forma representativa el término contradifusivo del modelo difusional.

CONCLUSIONES.

El análisis para comprobar que mecanismo es el controlante en el envejecimiento de una superficie a partir del uso de datos experimentales de tensión dinámica, se partiendo de la curva de equilibrio del sistema y seleccionando una ecuación de estado de superficie que permitiera su representación.

Para el caso del sistema decanol – agua a 20°C, se construyó la curva de equilibrio descrita por la ecuación de Langmuir, lo que permitió modificar la ecuación del modelo difusional de donde se calculó el coeficiente de difusión del decanol en agua. Una vez evaluado, se comprobó la hipótesis planteada, sobre el proceso difusivo, como mecanismo controlante para el proceso dinámico de la superficie en todo momento.

La evaluación del coeficiente de difusión, pone de manifiesto las condiciones que requiere cumplir la experimentación así como el tratamiento matemático riguroso a partir del modelo difusional.

APENDICE I.

a) *Corridas experimentales que presentaron fuentes de error.*

➤ *Análisis para el sistema Decanol – Agua a 20°C.*

Concentración de solución $C_b = 0.9924 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. ⁽²⁾

Tiempo(s)	σ (dinas/cm)	Π (dinas/cm)	C^o (mol/cm ³)
32	62.92	9.84	1.1417E-8
77	62.51	10.25	1.2085E-8
412	61.76	11.0	1.3357E-8
1005	61.37	11.39	1.4045E-8
1300	61.34	11.42	1.4099E-8
1655	60.58	12.18	1.5498E-8

Tabla A.1. Tabla experimental de tensión dinámica para una concentración de $0.9924 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$.

Como puede observarse de la tabla A.1 la concentración en el sustrato es mayor a la concentración de bulto; la concentración de bulto reportada contiene un error. Esta concentración no fue empleada para la construcción de la curva de equilibrio.

➤ *Análisis para el sistema Decanol – Agua a 20°C.*

Concentración de solución, $C_b = 4.986 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. (2)

Tiempo(s)	σ (dinas/cm)	Π (dinas/cm)	C° (mol/cm ³)
17	59.70	13.06	1.7213E-8
52	56.31	16.45	2.4904E-8
80	55.30	17.46	2.7570E-8
110	53.88	18.88	3.1652E-8
285	51.96	20.80	3.7850E-8
410	51.55	21.21	3.9290E-8
1200	47.43	25.33	5.6260E-8
3900	45.03	27.73	6.8650E-8
4110	44.92	27.84	6.9275E-8

Tabla A.2. Tabla experimental de tensión dinámica para una concentración de $4.986 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$:

Esta corrida queda descartada para la construcción de la curva de equilibrio debido a que la concentración en el sustrato excede en más de 30% el valor de la concentración de bulto. Es factible decir que la solución preparada para formar la superficie haya sido preparada a una concentración diferente a la reportada.

b) Comparación con trabajos anteriores.

En la tesis de maestría, J. Gracia⁽²⁾ reporta cálculos para el coeficiente de difusión del decanol en agua a 20°C. De acuerdo a los resultados que reporta, estos no llegan a concluir qué mecanismo de transferencia de masa controla en el proceso de "envejecimiento de una superficie". Los órdenes de magnitud varían considerablemente entre un cálculo y otro a pesar de seguir la misma metodología de cálculo que se describe en esta tesis. Los resultados que reportan se muestran a continuación.

Tiempo(s)	D_{21} (cm ² /s) (2)
	10^6
25	2.4
80	7.1
135	6.2
190	7.0
249	8.3
300	10.2
1200	9.1
1800	11.7
2100	24.3

Tabla A.3. Coeficientes de difusión reportados para una $C_b = 1.601 \cdot 10^{-8}$ mol/cm³.

$$(D_{21})_{\text{promedio}} = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$\text{Desviación estándar} = 6.11$$

Tiempo(s)	D_{21} (cm^2/s) 10^6
30	0.5
90	1.3
145	3.1
210	4.0
360	3.6
600	3.8
1320	2.6
1680	3.6
2340	2.8
2760	5.6
3600	29.4

(2)

Tabla A.4. Coeficientes de difusión reportados para una $C_b = 1.601 \cdot 10^{-8}$

mol/cm^3 .

$(D_{21})_{\text{promedio}} = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$

Desviación estándar = 8.04

Tiempo(s)	D_{21} (cm^2/s) 10^6
25	0.8
85	3.9
285	7.1
660	0.7
900	3.9
2340	1.9

(2)

Tabla A.5. Coeficientes de difusión reportados para una $C_b = 1.601 \cdot 10^{-8}$

mol/cm^3 .

$(D_{21})_{\text{promedio}} = 3.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$

Desviación estándar = 2.44

BIBLIOGRAFÍA.

- (1) F. J. Garfias, Tesis de Doctorado, 1964, Birmingham.
 - (2) J. Gracia Fadrique, Tesis de Maestría: Cinética de adsorción superficial, 1979, U. N. A. M.
 - (3) A. F. N. Ward, L. Tordai, *Journal of Chemical Physics*, 14 (1946), 453.
 - (4) V. B. Fainerman, A. V. Makievski, R. Miller, The analysis of dynamic surface tension of sodium alkyl sulphate solutions, based on asymptotic equations of adsorption kinetic theory, *Colloid and Surfaces A*, 87(1994), 61-75.
 - (5) L. Liggieri, F. Ravera & A. Passerone, *Colloid Surface A*, 114 (1996), 351
 - (6) A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, 1976, 3ª edición, John Wiley, U. S. A.
 - (7) J. Eastoe, J. Dalton, G. Rogueda, E. Crooks, A. Pitt & E. Simister, Dynamic Surface Tension of Nonionic Surfactant Solutions, *J. of Colloid and Interface Science*, 188(1997), 423-430.
 - (8) M. Ferrari, L. Liggieri, F. Ravera, C. Amodio & R. Miller, Adsorption Kinetics of Alkylphosphine Oxides at Water/Hexane Interface, *J. of Colloid and Interface Science*, 186(1997), 40-45.
 - (9) G. Bleys & P. Joos, Adsorption Kinetics of Bolaform Surfactants at the Air/Water Interface, *J. Phys. Chem*, 89(1985), 1027-1032.
 - (10) Rosen M., Systematic Analysis of Surface-Active Agents, 2a. Ed., Wiley-Interscience, 1972.
-

-
- (11) P. Joos, J. P. Fang & G. Serrien, Comments on Some Dynamic Surface Tension Measurements by the Dynamic Bubble Pressure Method, Journal of Colloid and Interface Science, 151(1992), 144-149.
 - (12) J. Gracia, Langmuir-BET Surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces, The ACS of Surfaces and Colloids, 15(1999), 9, 3279-3282.
 - (13) R. Aveyard, An Introduction to the Principles of Surface Chemistry, 1973, Cambridge Chemistry Texts, Great Britain.
 - (14) C. B. Aviña, Tesis de Licenciatura: Ecuaciones de estado no empíricas en superficies fluidas, 1994, U. N. A. M.
 - (15) F. Ravera, L. Liggieri & A. Steinchen, Journal of Colloid and Interface Science, 156 (1993), 109.
 - (16) C. Tsonopoulos, J. Newman & J. M. Prauznitz, Chemical Engineering Science, 26(1971), 817-827.
-