



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

Tensión Superficial, Densidad y Velocidad
del Sonido de un Biotensoactivo en
Disolución Acuosa.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA - INGENIERÍA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES



TUTOR:

JESÚS GRACIA FADRIQUE

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: DRA. VIADES TREJO JOSEFINA
Secretario: DRA. MARTÍNEZ PADILLA LAURA PATRICIA
Vocal: DRA. PÉREZ CASAS SILVIA DEL SOCORRO
1^{er} Suplente: DR. COSTAS BASIN MIGUEL ANTONIO
2^o Suplente: DR. GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA MILTON THADEU

Lugares donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Superficies. Departamento de Físicoquímica. Facultad de Química. Ciudad Universitaria, México.

Laboratorio de Termofísica y Propiedades de Transporte. Facultad de Física. Universidad de Santiago de Compostela, España.

TUTOR DE TESIS:

DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE.

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada, mediante el programa Becas para Estudios de Posgrado, en el cual participe con el número de registro 235290.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPI-IT, DGAPA, bajo el proyecto Agregación Molecular de Anfífilos en Solución Acuosa, IT118711.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por su amistad, apoyo, paciencia, consejos y por permitirme ser parte del extraordinario grupo de trabajo que conforma el Laboratorio de Superficies de la Facultad de Química, UNAM.

Al Dr. Alfredo Amigo Pombo por permitirme realizar una estancia de investigación en el Laboratorio de Termofísica y Propiedades de Transporte de la Facultad de Física de la Universidad de Santiago de Compostela, USC.

A mis padres y hermanos por su apoyo, comprensión y cariño. Y a todas las personas que me brindaron su amistad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM y a las personas que con su trabajo la sostienen.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	1
Introducción	3
Objetivos	5
1. Termodinámica del equilibrio de fases	7
1.1. Ecuación de Gibbs-Duhem	10
2. Termodinámica de superficies	14
2.1. Descripción termodinámica de la interfase	14
2.2. Adsorción en superficies líquidas. Presión superficial y concentración de superficie	17
2.3. Ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie	18
2.4. Anfífilos	25
3. Ecuación de estado superficial	27
3.1. Ecuaciones de Estado Superficiales del tipo van der Waals	29
3.1.1. Ecuación de estado superficial ideal	31
3.1.2. Ecuación de estado superficial de Volmer	38
3.1.3. Ecuación de estado superficial de van der Waals	42
3.2. Ecuaciones de estado del tipo Langmuir	44
3.2.1. Relación entre isoterma de adsorción de van der Waals y de Langmuir	45
3.2.2. Ecuación de estado superficial de Langmuir	46
3.3. Ecuación de estado superficial de Gibbs en saturación	47
4. Tensoactivos	50
4.1. Energía Estándar de Micelización	53
4.2. Tensoactivos etoxilados	55
4.3. Adición del óxido de etileno	56

4.4.	Distribución de pesos moleculares	57
4.5.	Efecto de la cadena hidrocarbonada y grupos de óxido de etileno en el número de agregación	59
4.6.	Efecto de la temperatura en disoluciones acuosas de tensoactivos etoxilados	60
4.7.	Aceite de ricino etoxilado. Biopolímero	64
5.	Velocidad del sonido en disoluciones acuosas	67
5.1.	Relación entre velocidad del sonido y las propiedades del fluido . . .	67
5.2.	Ecuación de estado del gas ideal para la descripción de la velocidad del sonido	72
5.3.	Ecuación de estado cúbica de van der Waals para la descripción de la velocidad del sonido	74
5.4.	Ecuación de estado de Frisch, Guggenheim y Thiele para la descripción de la velocidad del sonido	76
6.	Medición de tensión superficial	79
6.1.	Determinación de la tensión superficial por la técnica de volumen de gota	79
6.1.1.	Fundamento teórico	79
6.1.2.	Descripción del equipo experimental. Tensiómetro de volumen de gota	83
7.	Medición de la velocidad del sonido y densidad	89
7.1.	Medición de densidad y velocidad del sonido por medio de tubo oscilante.	89
7.1.1.	Método experimental. Densidad y velocidad del sonido . . .	92
8.	Resultados de tensión superficial	94
8.1.	Análisis de Resultados	116
9.	Resultados de velocidad del sonido y densidad	121
9.1.	Ecuación de estado de van der Waals a segundo orden para la descripción de la velocidad del sonido.	128
9.2.	Análisis de resultados	133
	Conclusiones	134
	Referencias Bibliográficas	137

A. Método del anillo para determinar la tensión superficial	142
B. Microscopía de transmisión de electrones	145
C. Tablas de Tensión Superficial	147
D. Tablas de Resultados de Velocidad de Sonido y Densidad	157

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Ecuación de Gibbs-Duhem	11
2.1. Descripción termodinámica de la interfase.	15
2.2. Ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie.	20
2.3. Comportamiento de la tensión superficial para un <i>líquido ordinario</i> y un <i>tensoactivo</i>	26
2.4. Comportamiento de la presión superficial para un <i>líquido ordinario</i> y un <i>tensoactivo</i>	26
3.1. Comportamiento de una disolución no ideal y una superficie ideal. . .	34
3.2. Comportamiento Ideal a dilución infinita.	35
3.3. Aplicación de la ecuación de estado superficial de Gibbs a saturación.	48
4.1. Aplicaciones de los tensoactivos.	51
4.2. Proceso de adsorción y micelización de los tensoactivos en disolución.	52
4.3. Geometría de la micela.	53
4.4. Tipos de Tensoactivos etoxilados.	55
4.5. Estructura del óxido de etileno.	56
4.6. Reacción del primer oxido de etileno.	56
4.7. Reacción de polimerización del óxido de etileno.	57
4.8. Distribución de pesos moleculares para el polietilenglicol.	59
4.9. Número de agregación de tensoactivos etoxilados en disolución acuosa.	60
4.10. Diagrama de fases <i>temperatura-composición</i> característico de un tensoactivo etoxilado.	61
4.11. Efecto del número de óxidos de etileno en el diagrama de fases <i>temperatura-composición</i>	62
4.12. Efecto de la temperatura en el número de agregación.	63
4.13. Deshidratación y aumento del número de agregación de la micela. . .	64
4.14. Molécula del aceite de ricino etoxilado.	65
5.1. Propagación del sonido.	68

5.2.	Relación del la propagación del sonido con el cambio de densidad. . .	69
5.3.	Relación del la propagación del sonido con la diferencia de presión. . .	70
5.4.	Velocidad del sonido en el agua en función de la temperatura.	74
5.5.	Ecuaciones de estado aplicadas a la velocidad del sonido de disolu- ciones del etilen glicol monometil éter	78
6.1.	Balance de fuerzas superficial y volumétricas.	80
6.2.	Deformación de la gota al caer de un capilar.	81
6.3.	Etapas de que describen el desprendimiento de una gota.	81
6.4.	Factor de corección de Harkins y Brown para el método de volumen de gota.	83
6.5.	Vista general del equipo Lauda TVT 2.	84
6.6.	Sistema de medición de tensión superficial.	85
6.7.	Accesorio del tensiómetro Lauda TVT2.	87
7.1.	Principio de funcionamiento del tubo oscilante.	90
7.2.	Densímetro Anton Paar DSA 5000	93
8.1.	Representación de la ecuación de estado superficial de Gibbs a sat- uración para el aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	96
8.2.	Representación de la ecuación de estado superficial de Gibbs a sat- uración para el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	97
8.3.	Representación de la ecuación de estado superficial de Gibbs a sat- uración para el aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	98
8.4.	Representación de la ecuación de estado superficial de Langmuir para el aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.100	100
8.5.	Representación de la ecuación de estado superficial de Langmuir para el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.101	101
8.6.	Representación de la ecuación de estado superficial de Langmuir para el aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.102	102
8.7.	Representación de la ecuación de estado superficial de Volmer para el aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa. 104	104
8.8.	Representación de la ecuación de estado superficial de Volmer para el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa. 105	105

8.9. Representación de la ecuación de estado superficial de Volmer para el aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	106
8.10. Comportamiento de $\ln x_{cmc}$, π_m y A_o con la temperatura para el aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno.	108
8.11. Comportamiento de $\ln x_{cmc}$, π_m y A_o con la temperatura para el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno.	110
8.12. Comportamiento de $\ln x_{cmc}$, π_m y A_o con la temperatura para el aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno.	112
8.13. Energía asociada al proceso de Adsorción en función de la temperatura.	115
8.14. Energía asociada al proceso de Micelización en función de la temperatura.	116
8.15. Estructuras de hidratación alrededor de la molécula del aceite de ricino etoxilado.	117
8.16. Aumento en la entropía de adsorción con la temperatura.	119
8.17. Micelización del aceite de ricino etoxilado.	120
9.1. Densidad de aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	122
9.2. Densidad de alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	122
9.3. Densidad de alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	123
9.4. Velocidad del sonido en disoluciones acuosas del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno.	124
9.5. Diferencia de la del sonido en la disolución acuosa del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno, menos la velocidad del sonido en el disolvente.	124
9.6. Velocidad del sonido en disoluciones acuosas del alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno.	125
9.7. Diferencia de la del sonido en la disolución acuosa del alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno, menos la velocidad del sonido en el disolvente.	125
9.8. Velocidad del sonido en disoluciones acuosas del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno.	126
9.9. Diferencia de la del sonido en la disolución acuosa del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno menos la velocidad del sonido en el disolvente.	126

9.10. Imagen obtenida por microscopia de transmisión de electrones de una disolución acuosa del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno a una concentración de 10 veces la concentración micelar crítica a $25^{\circ}C$.	127
9.11. Imagen obtenida por microscopia de transmisión de electrones de una disolución acuosa del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno a una concentración de 10 veces la concentración micelar crítica a $80^{\circ}C$.	128
9.12. Isoterma de la velocidad del sonido al cuadrado en función de la densidad del aceite ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	130
9.13. Isoterma de la velocidad del sonido al cuadrado en función de la densidad del alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	131
9.14. Isoterma de la velocidad del sonido al cuadrado en función de la densidad del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	131
9.15. Cambio de la pendiente de las isotermas de velocidad del sonido en función de la temperatura.	132
9.16. Formación de <i>racimos</i> de micelas.	134
A.1. Método del anillo.	142
A.2. Factor de corrección del método del anillo.	143
A.3. Equipo de medición del método del anillo.	144
B.1. Equipo de microscopia de transmisión de electrones.	145
B.2. Equipo de microscopia de transmisión de electrones.	146

TABLAS

8.1. Parámetros de la ecuación de estado superficial de Gibbs a saturación aplicada al aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	95
8.2. Parámetros de la ecuación de estado superficial de Gibbs a saturación aplicada al aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	97
8.3. Parámetros de la ecuación de estado superficial de Gibbs a saturación aplicada al aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	98
8.4. Parámetros de la ecuación de estado superficial de Langmuir aplicada al aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	99
8.5. Parámetros de la ecuación de estado superficial de Langmuir aplicada al aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	101
8.6. Parámetros de la ecuación de estado superficial de Langmuir aplicada al aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	102
8.7. Parámetros de la ecuación de estado superficial de Volmer aplicada al aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	103
8.8. Parámetros de la ecuación de estado superficial de Volmer aplicada al aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	105
8.9. Parámetros de la ecuación de estado superficial de Volmer aplicada al aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.	106
8.10. Concentración micelar crítica del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno a $T = 20, 25, 30, 40$ y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$	107
8.11. Área superficial del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 20, 25, 30, 40$ y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$	107
8.12. Concentración micelar crítica del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno a $T = 5, 10$ y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	109
8.13. Área superficial del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 5, 10$ y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	109

8.14. Concentración micelar crítica del aceite de ricino con 36 moles de
 óxido de etileno a $T = 30, 40$ y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 111

8.15. Área superficial del aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno
 en disolución acuosa a $T = 30, 40$ y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 111

RESUMEN

La solubilidad de los tensoactivos etoxilados en disolución acuosa disminuye con el aumento de la temperatura, esta característica es aprovechada para modular el comportamiento hidrofílico-hidrofóbico del tensoactivo en las diferentes aplicaciones. El aceite de ricino etoxilado es un biotensoactivo etoxilado que se obtiene de la reacción de condensación de óxidos de etileno con el triglicérido del ácido ricinoleico. Por su biocompatibilidad y propiedades superficiales este material es usado principalmente en micro encapsulado de fármacos, formulaciones cosméticas y dispersión de sólidos. En este trabajo se han empleado mediciones de tensión superficial para caracterizar el comportamiento en la superficie del aceite de ricino etoxilado en disolución acuosa en función de la temperatura y determinaciones de velocidad del sonido y densidad para interpretar el comportamiento de las micelas del aceite de ricino etoxilado en disolución acuosa con el aumento de la temperatura. La tensión superficial se midió por la técnica de volumen de gota con un método cuasi-estático en función de la concentración y temperatura. Se discuten los resultados de concentración micelar crítica, área ocupada por la molécula en la superficie, energía de adsorción y micelización a la luz del cambio de configuración en la capa de hidratación durante el proceso de adsorción y micelización.

La velocidad del sonido y densidad del aceite de ricino etoxilado se midió a concentraciones mayores a la concentración micelar crítica en función de la temperatura. Los resultados de velocidad del sonido revelan la existencia de una temperatura particular donde la velocidad del sonido en el medio no depende de la concentración del tensoactivo, por debajo a esta temperatura el aumento en la concentración produce un incremento en la velocidad de propagación del sonido, mientras que a tempe-

raturas mayores a la temperatura particular, se tiene el efecto opuesto. Ya que las concentraciones bajo estudio son mayores a la concentración micelar crítica, el sistema se encuentra formado primordialmente por agregados micelares y son estas estructuras las responsables del comportamiento de la velocidad del sonido con la temperatura. La expansión de la ecuación de estado de van der Waals a segundo término, describe cualitativamente los cambios de pendiente con la temperatura en función del co-volumen y del parámetro interactivo.

INTRODUCCIÓN

Debido al campo de aplicaciones y la versatilidad de los tensoactivos etoxilados en los procesos industriales, donde la temperatura es una variable clave, la caracterización del efecto de la temperatura sobre las propiedades de la disolución de estos materiales es determinante para su manejo. Este trabajo trata el caso particular del aceite de ricino etoxilado, un tensoactivo no iónico que se obtiene de la reacción de condensación de óxidos de etileno con el triglicérido del ácido ricinoleico. Es uno de los pocos glicéridos naturales con grupos hidroxilos donde es posible condensar moléculas de óxido de etileno. Por su biocompatibilidad y propiedades superficiales, este material es usado principalmente en microencapsulado de fármacos, formulaciones cosméticas, fabricación de emulsiones empleadas como lubricantes durante el estirado de metales para la fabricación de cables [11], su estructura ramificada le confieren efectos estérico que hacen a este material efectivo en la dispersión de sólidos.

La característica principal de los tensoactivos en disolución es la formación de agregados del mismo tensoactivo a una concentración determinada, conocida como concentración micelar crítica. Se distinguen dos tipos de disoluciones formadas por el tensoactivo en disolución acuosa: la primera formada por tensoactivo libre a concentraciones menores a la concentración micelar crítica; el segundo tipo es una disolución micelar formada por agregados de tensoactivo dada a concentraciones mayores a la concentración micelar crítica.

En la primera parte del trabajo, se estudió el primer tipo de disolución a concentraciones menores a la concentración micelar crítica, donde el aumento de la cantidad del tensoactivo en la superficie determina las propiedades de la interfase líquido-

vapor. Estrictamente, el estudio se llevó a cabo en una superficie de líquido en contacto con una mezcla de vapor del líquido y aire, como se describe en el capítulo 6 la tensión superficial se determinó mediante un tensiómetro basado en el método de volumen de gota, en este equipo la gota del líquido se forma en una celda cerrada de forma que durante la medición se tenga una atmósfera saturada con vapor de líquido, a la interfase líquido-vapor se le denomina como superficie. Entre dos fases volumétricas la superficie es una fase adicional, con un contenido energético y de material característico, por lo que no es necesario construir una nueva termodinámica para su análisis, la termodinámica clásica descrita en el capítulo 1 se aplica a la fase superficial bajo consideraciones y particularidades de la superficie descritas en el capítulo 2.

La tensión superficial de la disolución es una propiedad termodinámica con la cual se analizó el comportamiento del tensoactivo. Los datos de tensión superficial se analizaron mediante ecuaciones de estado que describen la superficie en relación a tres variables fundamentales, el área ocupada por el tensoactivo en la superficie, la energía por unidad de área del tensoactivo en la superficie y la temperatura del sistema. En el capítulo 3 se muestran las ecuaciones de estado superficiales tipo van der Waals, Langmuir y una última ecuación obtenida del comportamiento de los tensoactivos en disolución y de la isoterma de adsorción de Gibbs. Con base en estas ecuaciones de estado se construyó el potencial químico de la superficie. La igualdad del potencial químico de la disolución y de la superficie provee expresiones con las cuales se analizó el comportamiento del tensoactivo en la superficie en función de la concentración y temperatura. El efecto sobre el comportamiento de los tensoactivos etoxilados con la distribución de masas moleculares, estructura y temperatura se muestra en el capítulo 4.

El capítulo 8 muestra los resultados experimentales analizados mediante los modelos de Volmer, Langmuir y Gibbs. Con los parámetros obtenidos de los modelos, se calculó tanto la entropía como entalpia de adsorción y micelización. La formación y rompimiento de puentes de hidrógeno agua-tensoactivo, así como la configuración

del tensoactivo en superficie y en la micela, se analizaron mediante la contribución entálpico-entrópico a la energía de Gibbs de adsorción y micelización.

Los capítulos 5, 7 y 9 muestran el análisis de la disolución a concentraciones mayores a la concentración micelar crítica, donde la presencia de micelas define las propiedades de la disolución con la temperatura. El capítulo 5 muestra la relación termodinámica de la velocidad del sonido con las propiedades de la disolución. Se determinó la velocidad del sonido en disoluciones micelares en función de la temperatura y concentración mediante el método de tubo oscilante mostrado en el capítulo 7. El capítulo 9 muestra el análisis de los resultados experimentales, en los cuales existe una temperatura característica donde la velocidad del sonido no depende de la concentración del tensoactivo, a temperaturas menores a la temperatura característica el aumento en la concentración produce un incremento en la velocidad de propagación del sonido, mientras que a temperaturas mayores a la característica se tiene el efecto opuesto. Empleando la ecuación de estado de van der Waals se obtiene una descripción cualitativa del comportamiento de la disolución micelar con la temperatura distinguiéndose dos procesos determinantes: el aumento en el tamaño de la micela y la variación de las interacciones intermicelares. El aumento en las fuerzas intermicelares con la temperatura induce la formación de agregados formados de micelas, los resultados fueron apoyados con imágenes obtenidas por microscopia de transmisión de electrones.

OBJETIVOS

Determinar el efecto entálpico y entrópico sobre la agregación del aceite ricino etoxilado en disolución acuosa y explicar el incremento de las interacciones intermicelares con la temperatura mediante mediciones de tensión superficial y velocidad del sonido. Para lograr el objetivo se midió la tensión superficial del aceite de ricino con 20, 35 y 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa, así como la velocidad del sonido de mezclas acuosas de aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno, alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno y alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno en función de la temperatura y la composición.

TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES

En este capítulo se presentan las bases termodinámicas del equilibrio de fases sin considerar a la interfase, en el capítulo siguiente se aplican estas bases a sistemas donde se incluye a la interfase. La teoría desarrollada en este capítulo está basada principalmente en cinco referencias: Lewis y Randal [25], Chumacero [6], Prausnitz et al. [31], Guggenheim [17] y McQuarie et al. [27].

Al entrar en contacto dos fases homogéneas que pueden intercambiar libremente energía y material, eventualmente alcanzarán un estado de equilibrio definido por la temperatura, presión y composición de cada una de las fases, el objetivo es describir el estado de equilibrio definiendo la relación que guardan las propiedades entre sí en dicho estado. Se comienza con la descripción de un sistema homogéneo en el cual las propiedades tienen un valor uniforme en todo el sistema. Cuando el sistema no intercambia material con sus alrededores, es cerrado, entonces el cambio en la energía del sistema está dado por el trabajo que los alrededores hacen sobre el sistema, más la energía que se intercambia debido a la diferencia de temperaturas, por lo tanto:

$$dU = w + q \tag{1.1}$$

Cuando dos fases α y β se encuentran en contacto y aisladas del resto del universo, el aumento en la energía de una de las fases corresponde al decremento de la energía en la otra.

$$dU^\alpha + dU^\beta = 0 \tag{1.2}$$

Por lo tanto el trabajo realizado por una de las fases, es el trabajo recibido por la otra y la energía intercambiada por la diferencia de temperaturas, es la misma en las dos fases:

$$w^\alpha + w^\beta = 0 \quad (1.3)$$

$$q^\alpha + q^\beta = 0 \quad (1.4)$$

Las ecuaciones (1.1), (1.2) y (1.3) corresponden a la *Primera Ley de la Termodinámica* o conservación de la energía. El trabajo mecánico que los alrededores efectúan sobre el sistema está dado por la presión veces el cambio de volumen $w = -PdV$, por lo tanto:

$$dU = -PdV + q \quad (1.5)$$

La *Segunda Ley de la Termodinámica* establece que existe una función denominada entropía S , definida por la desigualdad:

$$dS \geq \frac{q}{T} \quad (1.6)$$

La igualdad implica un cambio reversible en el sistema y la desigualdad un cambio irreversible. Un cambio espontáneo en el sistema produce un incremento en la entropía es decir $dS \geq 0$. Combinando la primera y segunda ley de la termodinámica se obtiene la expresión para la energía interna del sistema:

$$dU \leq TdS - PdV \quad (1.7)$$

En un sistema a volumen constante que no recibe ni hace trabajo, el proceso es espontáneo si se cumple que $dU \leq TdS$. De esta condición se define la función termodinámica de la energía de Helmholtz $F = U - TS$, a temperatura y volumen constante, el cambio en la energía de Helmholtz es $dF = dU - TdS$, por lo tanto para que un proceso sea espontáneo a temperatura y volumen constante la energía de

Helmholtz debe disminuir $dF \leq 0$. Reescribiendo la ecuación (1.7) como $dU - TdS + PdV \leq 0$ se tiene otro criterio de espontaneidad, a temperatura y presión constante que define la función termodinámica de la energía de Gibbs, $G = U - TS + PV$. El cambio de la energía de Gibbs a temperatura y presión constante está dado por $dG = dU - TdS + PdV$, para que un proceso se lleve a cabo espontáneamente a temperatura y presión constante, debe existir un decremento en la energía de Gibbs $dG \leq 0$. La función entalpía se define como $H = U + PV$, el cambio de la entalpía a presión constante está dada por $dH = dU + PdV$, al reescribir la ecuación (1.5) de la forma $q = dU + PdV$ se observa que el cambio en la entalpía corresponde a una transferencia de energía debida a la diferencia de temperaturas, a presión constante.

$$F = U - TS \quad (1.8)$$

$$G = U - TS + PV \quad (1.9)$$

$$H = U + PV \quad (1.10)$$

Los cambios en las funciones termodinámicas en términos de las variables termodinámicas presión, temperatura, volumen y entropía se obtienen por medio de la ecuación que combina la primera y segunda leyes de la termodinámica (1.7), considerando procesos reversibles para un sistema cerrado y partiendo de la ecuación (1.7), los cambios de la energía interna, Helmholtz, Gibbs y la entalpía en función de la presión, temperatura, volumen y entropía están dados por:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.11)$$

$$dF = -PdV - SdT \quad (1.12)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.13)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (1.14)$$

En un sistema abierto existe intercambio de material entre las fases, por lo que la energía interna del sistema además de depender del volumen y la entropía $U(S, V)$

es función de la cantidad de material en el sistema $U(S, V, n_1, \dots, n_i, \dots, n_m)$, por lo tanto la diferencial total de la energía interna para un sistema abierto está dado por:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.15)$$

De la comparación de las ecuaciones (1.15) y (1.11) se tiene que el potencial térmico es $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i}$ y el potencial mecánico esta dado por $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i}$. La función $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_{j \neq i}}$ está asociada al cambio en la energía interna debido a la cantidad de material en el sistema, a esta función se le conoce como potencial químico μ_i , así el cambio en la energía interna es:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1.16)$$

Con las definiciones de las funciones termodinámicas (1.8) a (1.10) y la ecuación (1.16), los cambios en la energía Helmholtz, Gibbs y de la entalpía para un sistema abierto son:

$$dF = -PdV - SdT + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1.17)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1.18)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (1.19)$$

1.1. Ecuación de Gibbs-Duhem

La ecuación Gibbs-Duhem establece la relación que existe entre el cambio de las propiedades de un componente en una disolución en términos del cambio en las propiedades del otro componente. En esta sección se obtiene la relación para la fase homogénea, en la siguiente sección para la fase interfacial, para lo cual se retomará la ecuación del cambio de la energía de Gibbs para una mezcla binaria:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1dn_1 + \mu_2dn_2 \quad (1.20)$$

Dos contenedores de diferente volumen provistos de émbolos están unidos por una tubería con válvula, el arreglo se encuentra en un recipiente cerrado lo suficientemente grande para que el aumento del volumen por el desplazamiento de los émbolos no produzca cambios de presión, además se encuentran en un baño térmico de forma que la temperatura es constante (Figura 1.1).

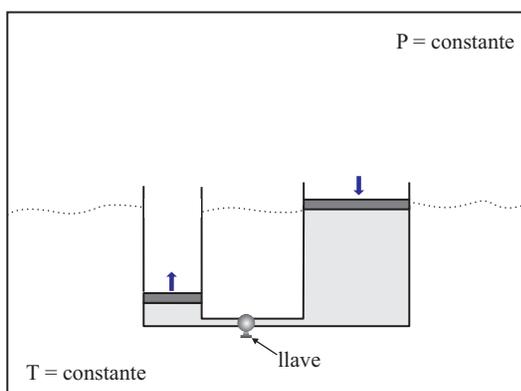


Figura 1.1: Interpretación física de la ecuación de Gibbs-Duhem.

El contenedor mayor se encuentra lleno de una mezcla binaria, mientras que el contenedor de menor volumen tiene una cantidad diferencial de la misma mezcla binaria. Al abrir la válvula el contenido de material en el contenedor de menor volumen crece de forma diferencial hasta un valor definido. El sistema de estudio corresponde al contenedor de menor volumen, el incremento de tamaño del sistema es uniforme y está dado por un parámetro de escala λ de forma que el cambio del número de moles del componente 1 está dado por $dn_1 = n_1d\lambda$ y el cambio del número de moles del otro componente está dado por $dn_2 = n_2d\lambda$, el tamaño del sistema aumenta pero la fracción mol de cada componente en el sistema se mantiene constante. El número de moles de los componentes varían de 0 a n_1 y 0 a n_2 por lo que el valor de λ varía de 0 a 1. El contenido energético del sistema como la entalpía, entropía, energía de Gibbs y de Helmholtz son propiedades extensivas que dependen directamente de

la cantidad de material en el sistema así el cambio en alguna de estas propiedades está dado por $dM = Md\lambda$ donde M representa la propiedad extensiva. Para el caso de la energía de Gibbs el incremento de material en el sistema a presión y temperatura constante está dado por la siguiente integral:

$$\int_0^1 Gd\lambda = \int_0^1 \mu_1 n_1 d\lambda + \int_0^1 \mu_2 n_2 d\lambda \quad (1.21)$$

Los valores de G , n_1 , n_2 son valores finales del contenido energético y de material del sistema, μ_1 y μ_2 son variables intensivas que no depende del factor de escala λ por lo tanto la integral (1.21) se reduce a:

$$G \int_0^1 d\lambda = \mu_1 n_1 \int_0^1 d\lambda + \mu_2 n_2 \int_0^1 d\lambda \quad (1.22)$$

Una vez integrada la ecuación (1.22) se obtiene:

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (1.23)$$

El cambio en la energía de Gibbs está dado por la diferencial de la ecuación (1.23):

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad (1.24)$$

De la primera ley de la termodinámica (1.20) resulta que el cambio en la energía de Gibbs a temperatura y presión constante para una disolución binaria está dada por:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (1.25)$$

Al comparar las ecuaciones (1.24) y (1.25) resulta que:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.26)$$

Dividiendo la ecuación (1.26) por $n_1 + n_2$:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.27)$$

Donde x_1 y x_2 son las fracciones mol de los componentes 1 y 2. La ecuación (1.27) se conoce como la ecuación de Gibbs-Duhem, que representa la relación de cambio entre el potencial químico de los componentes en la disolución, por lo que en una mezcla la variación en las energías de Gibbs por mol de cada componente no son independientes; el cambio en el potencial químico de uno de los componentes debe estar acompañado del cambio en el potencial químico del otro componente. Para un sistema multicomponente la ecuación de Gibbs-Duhem (ecuación 1.27) está dada por:

$$\sum_{i=0}^m x_i d\mu_i = 0 \quad (1.28)$$

Donde m representa el número de componentes de la disolución. De la ecuación (1.23) se observa que para un componente la energía de Gibbs es $G = \mu n$, por lo tanto el *potencial químico* para cualquier sustancia en un sistema, es igual al trabajo requerido para llevar un mol de sustancia por un proceso reversible desde un estado en el cual $G = 0$ a un estado con energía G , en un sistema lo suficientemente grande para que la presión y la temperatura se mantengan constante [6]. Se llamará a esta energía, *trabajo de transferencia* [1], así el término $n_i d\mu_i$ representa el cambio de energía en el sistema debido a la transferencia del componente i .

La ecuación (1.24) representa el cambio en la energía del sistema a presión y temperatura constante, este cambio en la energía está determinado por dos contribuciones: el cambio en la cantidad de material dn_i y el cambio en el potencial químico de cada especie $d\mu_i$, de acuerdo a la ecuación de Gibbs-Duhem la contribución debida al trabajo de transferencia por cantidad de moles totales se encuentra balanceada para cada uno de los componentes del sistema.

TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

2.1. Descripción termodinámica de la interfase

La interfase es la región de separación entre dos fases homogéneas, esta región tiene propiedades particulares por lo que su estudio es de gran importancia en sistemas donde el área superficial es mucho mayor al volumen, como son las emulsiones, espumas y suspensiones, ya que la interfase caracteriza a estos tipos de sistema. En los siguientes párrafos se presenta una descripción termodinámica de la interfase a fin de explicar las propiedades y fenómenos que ocurren en esta región del sistema. Entre dos fases homogéneas α y β se encuentra la interfase ψ como se muestra en la Figura (2.1). La interfase está representada como una delgada capa a través de la cual las propiedades físicas varían desde la fase volumétrica alfa hasta la fase beta. El plano $abcd$ representa el límite entre las fases ψ y α donde las propiedades entre ellas son iguales y no cambian en dirección paralela al plano $abcd$. Las propiedades de ψ varían con el desplazamiento en dirección normal al plano $abcd$ hacia la fase β hasta el límite $ABCD$ donde las propiedades de las fases ψ y β son iguales entre ellas. Debido a que la distancia que separa los planos $abcd$ y $ABCD$ es del orden de magnitud del diámetro de las moléculas que forman la interfase, la localización exacta de los planos no es fundamental para el análisis de la interfase [17].

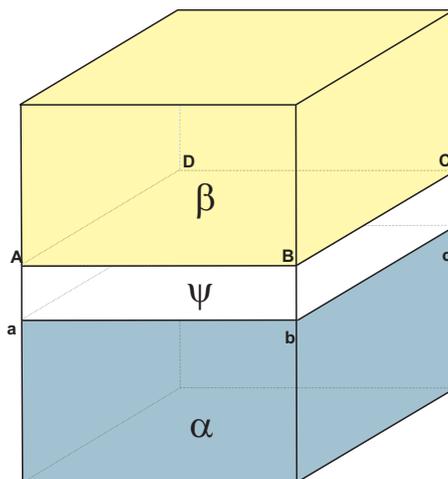


Figura 2.1: Entre dos fases homogéneas α y β se encuentra la interfase ψ . Los planos $abcd$ y $ABCD$ son los límites de separación entre la interfase y las fases volumétricas.

En la literatura se hace una diferencia al término *interfase* cuando se trata de una fase líquida en contacto con la fase vapor, en este caso la región interfacial se denomina *superficie*. La fase superficial ψ es un sistema bien definido por su volumen y contenido de material, así que sus propiedades termodinámicas no requieren una definición especial; se puede hablar de la temperatura, energía interna y composición, de la misma forma que en una fase homogénea. Una propiedad termodinámica exclusiva de la superficie es la *tensión superficial*, debajo del plano $abcd$ (Figura 2.1) en el seno de la fase α las moléculas se encuentran rodeadas por moléculas del mismo tipo interactuando de igual forma en todas direcciones por lo que el campo de fuerzas sobre una molécula es simétrico, la fase superficial ψ es anisotrópica es decir las propiedades como las interacciones entre las moléculas dependen de la posición en el espacio ocasionando que el campo de fuerza sea asimétrico, lo que resulta en un exceso de energía en la superficie en relación a la fase α y β , esta energía adicional por unidad de área es la tensión superficial. Desde un punto de vista mecánico la tensión superficial es una fuerza resultante en dirección normal a la superficie; fuerza resultante producto de las interacciones moleculares. Desde el punto de vista de la termodinámica la tensión superficial es una energía por unidad de área.

Sea un elemento de volumen entre los planos $abcd$ y $ABCD$, la energía debida a los

choques entre las moléculas que provocan una presión P en el elemento de volumen dV^s está dada por PdV^s , en la fase ψ existe una energía adicional σda que disminuye los choque entre las moléculas debido al arreglo que tienen en la superficie, por lo tanto la energía en este elemento de volumen es $(PdV^s - \sigma da)$ y el trabajo total dw hecho sobre el elemento de volumen está dado por $(-PdV^s + \sigma da)$. De esta forma la primera ley de la termodinámica $dU = dq + dw$ aplicada a la superficie es:

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \sigma da \quad (2.1)$$

A partir de la función de energía interna presentada en la ecuación (2.1) y con las definiciones de los potenciales termodinámicos de las fases volumétricas, se construyen los correspondientes a la fase superficial. Sumando el elemento $d(PV^s)$ a la ecuación (2.1) se tiene:

$$d(U^s + PV^s) = dH^s = TdS^s - PdV^s + \sigma da + PdV^s + V^s dP \quad (2.2)$$

$$dH^s = TdS^s + V^s dP + \sigma da \quad (2.3)$$

Restando de la ecuación (2.1) $d(TS^s)$:

$$d(U^s - TS^s) = dF^s = TdS^s - PdV^s + \sigma da - TdS^s - S^s dT$$

$$dF^s = -PdV^s - S^s dT + \sigma da \quad (2.4)$$

Para la energía libre de Gibbs superficial, se suma $d(V^s P)$ y se resta $d(TS^s)$ a la ecuación (2.1):

$$d(U^s + PV^s - TS^s) = dG^s = TdS^s - PdV^s + \sigma da + PdV^s + V^s dP - TdS^s - S^s dT$$

$$dG^s = V^s dP - S^s dT + \sigma da \quad (2.5)$$

De igual forma se escriben los demás potenciales termodinámicos superficiales para un sistema abierto:

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^s \quad (2.6)$$

$$dH^s = TdS^s + V^s dP + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^s \quad (2.7)$$

$$dF^s = -PdV^s - S^s dT + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^s \quad (2.8)$$

$$dG^s = V^s dP - S^s dT + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^s \quad (2.9)$$

Donde n_i^s representa el número de moles del componente i en la superficie.

2.2. Adsorción en superficies líquidas. Presión superficial y concentración de superficie

La adsorción es la distribución de las especies químicas entre las fases homogéneas y la interfase, cuando la cantidad de una especie química en la superficie es mayor que en el seno de la disolución la adsorción es positiva, cuando existe una deficiencia de una de las especies en la superficie la adsorción es negativa. En el caso de una mezcla de dos líquidos en contacto con su vapor, el líquido de mayor tensión superficial tiene una mayor energía cohesiva permaneciendo en el seno de la disolución mientras que el líquido de menor tensión superficial se deposita principalmente en la superficie. La cantidad de soluto i en exceso sobre un plano de área unitaria en la superficie en relación a la cantidad de soluto sobre un plano de la misma área en el seno de la disolución, es la concentración superficial del componente i por unidad de área Γ'_i . Cuando el soluto se coloca en la superficie, la tensión superficial de la disolución es menor con respecto a la tensión superficial del disolvente, así la adsorción positiva produce un decremento en la tensión superficial. Si σ_1 es el valor de la tensión

superficial antes de la adsorción y σ cuando se presenta la adsorción entonces la presión superficial, π es definida como:

$$\pi = \sigma_1 - \sigma \quad (2.10)$$

La presión superficial π representa la presión bidimensional debida a la energía de las moléculas adsorbidas en la superficie por lo que decremento en la tensión superficial corresponde a un incremento en la presión superficial $-d\sigma = d\pi$, debido a la presencia de moléculas de soluto en la superficie.

2.3. Ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie

En esta sección se muestra el desarrollo para obtener la ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie, para lo cual se integra la ecuación (2.6):

$$U^s = TS^s - PV^s + \sigma a + \sum_{i=1}^m \mu_i n_i^s \quad (2.11)$$

Tomando la diferencial total de la ecuación (2.11):

$$dU^s = TdS^s + S^s dT - PdV^s - V^s dP + \sigma da + ad\sigma + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^s + \sum_{i=1}^m n_i^s d\mu_i \quad (2.12)$$

Al igualar las ecuaciones (2.6) y (2.12) se obtiene la ecuación de Gibbs-Duhem para la fase superficial:

$$S^s dT - V^s dP + ad\sigma + \sum_{i=1}^m n_i^s d\mu_i = 0 \quad (2.13)$$

La entropía, volumen y cantidad de material de la superficie por unidad de área son $\bar{s}^s = \frac{S^s}{a}$, $\bar{v}^s = \frac{V^s}{a}$ y $\Gamma_i' = \frac{n_i^s}{a}$, respectivamente. La contribución a la energía asociada al volumen es despreciable frente a la contribución asociada al área ($-V^s dP \lll ad\sigma$), esta consideración fue propuesta por Gibbs en 1878 y se conoce como la *primera consideración de Gibbs* [1]. De esta forma la ecuación (2.13) resulta:

$$\bar{s}^s dT + d\sigma + \sum_{i=1}^m \Gamma'_i d\mu_i = 0 \quad (2.14)$$

$$-d\sigma = \bar{s}^s dT + \sum_{i=1}^m \Gamma'_i d\mu_i \quad (2.15)$$

La relación termodinámica entre la cantidad adsorbida y el cambio en la tensión superficial (2.15), en 1936 E. A. Guggenheim [16] propuso la siguiente interpretación física a la demostración de la ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie. Sea un sistema cerrado a temperatura y presión constante, formado por dos recipientes de diferente volumen (Figura 2.2), $ABCH$ representa el recipiente I de menor volumen, $HDEF$ representa un recipiente II de volumen mucho mayor al volumen del recipiente I . Los recipientes se encuentran unidos por una compuerta HC de forma que al abrirse sus contenidos se mezclan. AH representa una tapa deslizante entre AH y HG , las áreas de las superficies de AH y HG son iguales. El recipiente I contiene una disolución con concentración x_i mientras que el recipiente II contiene una disolución de concentración $x_i + dx_i$. Se supone que la disolución en contacto no interactúa con la tapa AH de forma que la concentración de la disolución permanece uniforme hasta la superficie de la tapa.

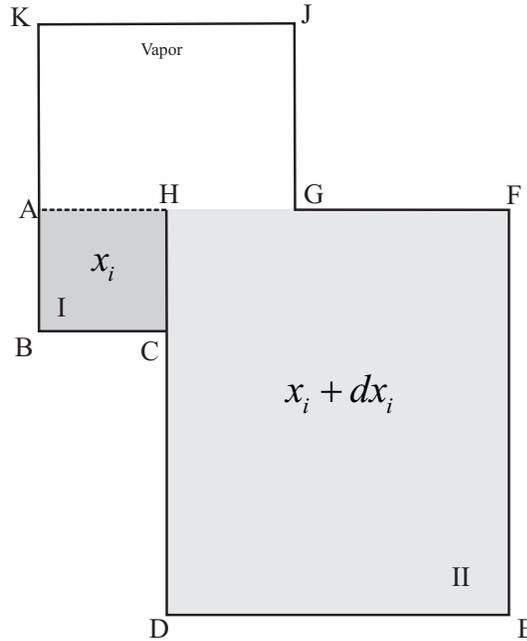


Figura 2.2: Vista transversal de un sistema cerrado a temperatura y presión constante, formado por dos recipientes de diferente volumen $ABCH$ y $HDEF$, la compuerta HC une los dos recipientes, AH representa una tapa deslizante, entre los recipientes existe una disolución con una diferencia de concentración dx . Imagen tomada de E. A. Guggenheim [16]

Se siguen dos rutas diferentes para llegar al mismo estado final y se comparan el gasto energético y el trabajo invertido en cada ruta. Primero, se abre la compuerta HC permitiendo que el contenido de los dos recipientes se mezcle sin la formación de interfase. La energía de Gibbs a temperatura y presión constante está dada por la ecuación (1.24) como el volumen de II es mucho mayor a I , se supone que el cambio en la cantidad de material es prácticamente nulo $dn_i \approx 0$, de esta forma la energía de Gibbs debida a la transferencia para cada componente está dada por $n_i d\mu_i$ y de acuerdo a la ecuación de Gibbs-Duhem la suma de todos los componentes es cero $\sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0$, por lo que el cambio en la energía del sistema es cero en la primera ruta. La segunda ruta se llevará a cabo en tres etapas: en la primera se desliza la tapa AH formando una nueva superficie a costa de la superficie HG , la energía para formar la superficie es $a\sigma^I$, donde a es el área de la superficie y σ^I es la tensión superficial de la disolución en el recipiente I , adicionalmente se produce un

trabajo debido a la adsorción en la superficie, dado por $a\Gamma'_i\mu_i^I$ donde $a\Gamma'_i$ representa la cantidad de material que se ha transferido. En el recipiente *II* la destrucción de la superficie y la desorción produce un decremento en la energía dado por $-a\sigma^{II} - a\Gamma'_i\mu_i^{II}$ respectivamente, por lo que el cambio en la energía del sistema en esta etapa dG^a está dado por:

$$dG^a = \sum_{i=1}^m a\Gamma'_i\mu_i^I - \sum_{i=1}^m a\Gamma'_i\mu_i^{II} + a\sigma^I - a\sigma^{II} \quad (2.16)$$

Dado que: $d\mu = \mu_i^I - \mu_i^{II}$ y $d\sigma = \sigma^I - \sigma^{II}$:

$$dG^a = a \sum_{i=1}^m \Gamma'_i d\mu_i + a d\sigma \quad (2.17)$$

En la segunda etapa, la compuerta *HC* se abre y como en el caso de la primera ruta no hay una contribución al cambio en la energía del sistema:

$$dG^b = \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0 \quad (2.18)$$

Por último, en la tercera etapa la compuerta *AH* se desliza a la posición inicial, como la concentración es igual en los dos recipientes se cumple que $\sigma^I = \sigma^{II}$ y $\mu_i^{II} = \mu_i^I$ por lo tanto:

$$dG^c = \sum_{i=1}^m a\Gamma'_i\mu_i^I - \sum_{i=1}^m a\Gamma'_i\mu_i^{II} + a\sigma^I - a\sigma^{II} \quad (2.19)$$

El estado final que se obtiene por las dos rutas es el mismo, por lo que el cambio neto en la energía del sistema es cero, así la suma de las contribuciones de cada etapa en la segunda ruta debe ser igual a cero:

$$dG^a + dG^b + dG^c = 0 \quad (2.20)$$

De esta forma se obtiene:

$$a \sum_{i=1}^m \Gamma'_i d\mu_i + a d\sigma = 0 \quad (2.21)$$

Dividiendo entre el área a :

$$\sum_{i=1}^m \Gamma'_i d\mu_i + d\sigma = 0 \quad (2.22)$$

A la ecuación (2.22) se le conoce como la ecuación de adsorción de Gibbs. Si se despeja el cambio de la tensión superficial se obtiene:

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^m \Gamma'_i d\mu_i \quad (2.23)$$

La ecuación (2.23) corresponde a la ecuación (2.15) a temperatura constante. El signo menos en el término de la tensión superficial indica un decremento en la tensión superficial debido a la adsorción de material en la superficie, que se traduce en un aumento en la concentración superficial del componente i . La concentración de superficie Γ'_i está referida al exceso de i en la superficie en relación a la fase volumétrica, para que Γ'_i sea independiente de la cantidad de i en la fase volumétrica se referirá a uno de los componentes. Desarrollando el primer término de la suma en la ecuación (2.22) se tiene:

$$\Gamma'_1 d\mu_1 + \sum_{i=2}^m \Gamma'_i d\mu_i + d\sigma = 0 \quad (2.24)$$

El cambio en el potencial químico no es independiente pues se cumple la ecuación de Gibbs-Duhem $\sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0$. Desarrollando el primer término de la suma y despejando el cambio del potencial químico del primer componente se tiene:

$$d\mu_1 = - \sum_{i=2}^m \frac{n_i}{n_1} d\mu_i \quad (2.25)$$

Sustituyendo la ecuación (2.25) en (2.24):

$$\sum_{i=2}^m \Gamma'_i d\mu_i - \sum_{i=2}^m \frac{n_i}{n_1} \Gamma'_1 d\mu_i + d\sigma = 0 \quad (2.26)$$

Como las sumas tienen el mismo índice se agrupan:

$$\sum_{i=2}^m \left(\Gamma'_i - \frac{n_i}{n_1} \Gamma'_1 \right) d\mu_i + d\sigma = 0 \quad (2.27)$$

Definiendo $\Gamma_i = \Gamma'_i - \frac{n_i}{n_1} \Gamma'_1$ como la cantidad de los componentes $i = 2, 3, \dots$ adsorbidos por unidad de área cuando se toma como referencia al componente $i = 1$.

$$\sum_{i=2}^m \Gamma_i d\mu_i + d\sigma = 0 \quad (2.28)$$

La ecuación (2.28) indica que sí el componente $i = 1$ representa al disolvente, entonces la adsorción o desorción del componente 1 no modifica la tensión superficial de la mezcla, mientras que la adsorción de los componentes $i = 2, 3, \dots$ si provocan un decremento en la tensión superficial de la mezcla. Por lo tanto al aplicar la ecuación (2.28) a una mezcla binaria se obtiene:

$$-d\sigma = \Gamma d\mu \quad (2.29)$$

Se ha simplificado la notación designando como Γ a la concentración superficial del soluto, es decir que $\Gamma = \Gamma_2$. El potencial químico del soluto se designa como μ , que corresponde al potencial químico del soluto en la superficie o en la disolución, debido a que el sistema se encuentra en equilibrio. De acuerdo a G. N. Lewis y M. Randall [25] el potencial químico del soluto en una disolución no ideal es:

$$\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln x + RT \ln \gamma \quad (2.30)$$

Donde x es la concentración de soluto en el seno de la disolución y γ es el coeficiente de actividad. La forma diferencial de la ecuación (2.30) es:

$$d\mu^b = RT d \ln a_2 \quad (2.31)$$

Donde $a_2 = x\gamma$ es la actividad del soluto. Debido a que el sistema se encuentra en equilibrio se sustituye la ecuación (2.31) en la (2.29) y despejando la concentración de superficie se obtiene:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln a_2} \right)_T \quad (2.32)$$

En términos de presión superficial:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln a_2} \right)_T \quad (2.33)$$

La ecuación (2.33) se conoce como isoterma de adsorción de Gibbs que describe el proceso de concentración y el incremento de la energía del soluto en la superficie debido al aumento en la concentración del seno de la disolución. La isoterma de adsorción de Gibbs relaciona las propiedades de la superficie con la propiedad del seno de la disolución, además es una ecuación termodinámica y válida para cualquier sistema binario. En el caso de sistemas a dilución infinita, la actividad tiene la forma $a_2 = \gamma^\infty x$ donde γ^∞ es el coeficiente de actividad a dilución infinita del soluto (*CADI*) que es constante, por lo tanto $d \ln a_2 = d \ln x$, así la isoterma de adsorción de Gibbs a dilución infinita es:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (2.34)$$

La concentración superficial es el inverso del área que ocupan las moléculas del soluto en la superficie por mol de soluto A , es decir que:

$$\Gamma = \frac{1}{A} \quad (2.35)$$

Así la ecuación de adsorción de Gibbs es:

$$d\mu = Ad\pi \quad (2.36)$$

y la isoterma de adsorción de Gibbs es:

$$A \left(\frac{d\pi}{d \ln a_2} \right)_T = RT \quad (2.37)$$

De esta forma se observa que las variables fundamentales que describen la superficie son la temperatura (T), la presión superficial (π), el área superficial por mol (A) y la tensión superficial (σ).

2.4. Anfifilos

A continuación se muestra el comportamiento general de los anfifilos en disolución. Se distinguen dos tipos de anfifilos: Anfifilos de bajo peso molecular que no forman agregados, a éstos se les denominan *líquidos ordinarios*; los tensoactivos son otro tipo de anfifilos de mayor masa molecular que forman agregados moleculares en la disolución. El comportamiento de la tensión superficial de estos dos tipos de materiales se muestran la Figura (2.3). La Figura (2.3.a) corresponde al comportamiento de la tensión superficial de un *líquido ordinario*, se observa un decremento desde el valor de tensión superficial del disolvente puro σ_1 hasta la tensión superficial de anfifilo puro σ_2 . La Figura (2.3.b) muestra el comportamiento del tensoactivo, al igual que el primer caso la tensión superficial decae comenzando con la tensión superficial del disolvente puro σ_1 ; sin embargo, el abatimiento de la tensión superficial ocurre a concentraciones mucho menores a la del *líquido ordinario* y alcanza una tensión superficial mínima debido a la formación de micelas. En el capítulo 4 se detalla el comportamiento de los tensoactivos en disolución.

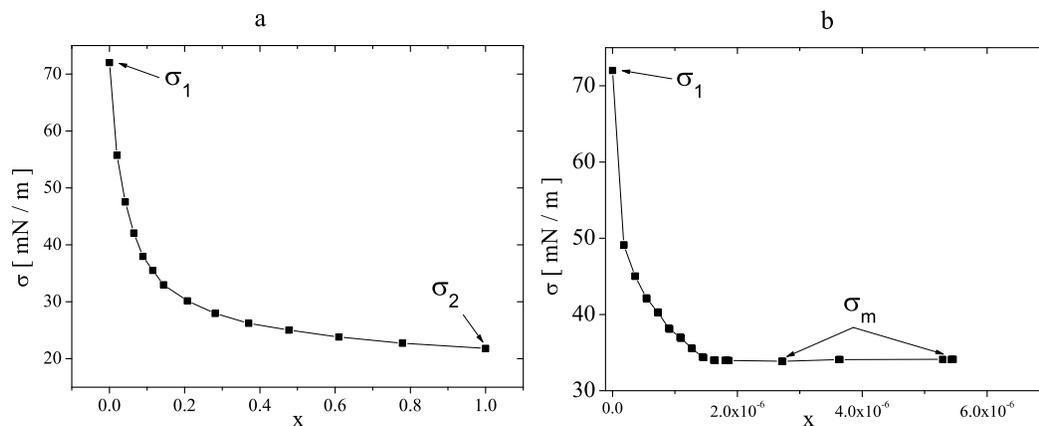


Figura 2.3: Comparación del comportamiento de la tensión superficial de un *líquido ordinario* (a), (disolución de etanol + agua a 25°C [10]) y de un *tensoactivo* (b) (alcohol láurico con 8 moles de óxido de etileno a 25°C [5]).

De acuerdo a la ecuación (2.10) la representación de la presión superficial en función de la concentración para los dos casos de anfífilos se muestra en la Figura (2.4), para el caso del *líquido ordinario* la presión máxima es $\pi_m = \sigma_1 - \sigma_2$ (Figura 2.4.a), mientras que para el tensoactivo (Figura 2.4.b) la presión de saturación está dada por $\pi_m = \sigma_1 - \sigma_m$ que corresponde a la zona asintótica.

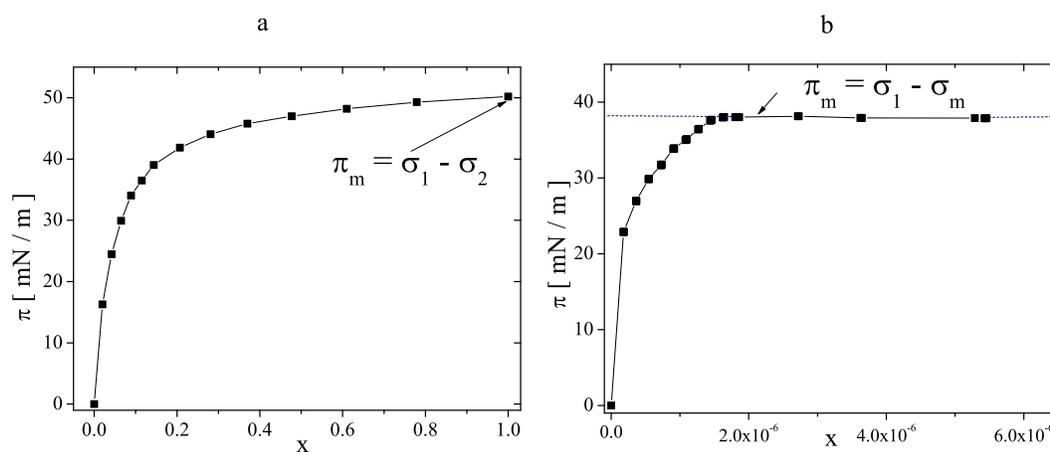


Figura 2.4: Comparación del comportamiento de la presión superficial de un *líquido ordinario* (a), (disolución de etanol + agua a 25°C [10]) y de un *tensoactivo* (b) (alcohol láurico con 8 moles de óxido de etileno a 25°C [5]).

ECUACIÓN DE ESTADO SUPERFICIAL

Los resultados experimentales de tensión superficial deben condensarse en una teoría, en modelos que describan el comportamiento de la superficie para interpretar las interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente. A estos modelos se les conoce como ecuaciones de estado superficial (*EES*). En esta sección se analizan las ecuaciones de estado aplicadas a la superficie, el potencial químico de superficie y la isoterma de adsorción mediante equilibrio disolución-superficie. Antes del análisis de las ecuaciones de estado empíricas y fenomenológicas, se muestra una ecuación de estado puramente termodinámica, con la cual se interpretan los parámetros de las demás ecuaciones de estado. Para esto se emplea el potencial de Helmholtz de superficie escrito en términos de la presión superficial como propuso Hill [22]:

$$dF^s = -PdV^s - \pi da - S^s dT \quad (3.1)$$

Donde el término πda corresponde a la energía adicional del soluto en la superficie. El potencial de Helmholtz de superficie es una función de estado dependiente de la temperatura, el volumen y el área de la superficie $F^s = F^s(T, V^s, a)$. La diferencial del potencial de Helmholtz es:

$$dF^s = \left(\frac{\partial F^s}{\partial T} \right)_{V^s, a} dT + \left(\frac{\partial F^s}{\partial V^s} \right)_{T, a} dV^s + \left(\frac{\partial F^s}{\partial a} \right)_{T, V^s} da \quad (3.2)$$

Comparando la ecuación (3.2) con el cambio en la energía de Helmholtz de superficie (ecuación 3.1) se observa que:

$$\left(\frac{\partial F^s}{\partial T} \right)_{V^s, a} = -S^s \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{\partial F^s}{\partial V^s}\right)_{T,a} = -P$$

$$\left(\frac{\partial F^s}{\partial a}\right)_{T,V^s} = -\pi \quad (3.4)$$

Debido a que la contribución energética asociada al cambio de volumen en la superficie es despreciable frente al cambio del área, la ecuación (3.2) se reduce a:

$$dF^s = \left(\frac{\partial F^s}{\partial T}\right)_{V^s,a} dT + \left(\frac{\partial F^s}{\partial a}\right)_{T,V^s} da \quad (3.5)$$

El potencial de Helmholtz de superficie es una función de estado por lo tanto la diferencial dF^s , es una diferencial perfecta cumpliéndose la propiedad:

$$\frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\partial F^s}{\partial T}\right)_a = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F^s}{\partial a}\right)_T$$

De esta forma al combinar las ecuaciones (3.3) y (3.4) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial S^s}{\partial a}\right)_T = \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_a \quad (3.6)$$

Derivando el potencial de Helmholtz de superficie $F^s = U^s - TS^s$ con respecto al área a temperatura constante se obtiene:

$$\left(\frac{\partial F^s}{\partial a}\right)_T = \left(\frac{\partial U^s}{\partial a}\right)_T - T \left(\frac{\partial S^s}{\partial a}\right)_T \quad (3.7)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.4) y (3.6) en (3.7) se obtiene:

$$\pi = T \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_a - \left(\frac{\partial U^s}{\partial a}\right)_T \quad (3.8)$$

El término $\left(\frac{\partial U^s}{\partial a}\right)_T$ es el cambio de la energía cuando la superficie del líquido se extiende a temperatura constante, por lo cual es una medida de la cohesión debida a la interacción de las moléculas en la superficie, el término $\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_a$ es el cambio de

la tensión superficial con la temperatura asociado a la entropía de superficie. Los parámetros de la ecuación empírica de estado de van der Waals para la superficie (ecuación 3.9) están asociados a los términos de la ecuación de estado puramente termodinámica (ecuación 3.8).

$$\pi = \frac{RT}{A - A_o} - \frac{a}{A^2} \quad (3.9)$$

Al comparar las ecuaciones (3.8) y (3.9) se observa que el término $\frac{a}{A^2}$ está asociado a $\left(\frac{\partial U^s}{\partial a}\right)_T$ por lo que a se refiere a la energía de cohesión de las moléculas en la superficie mientras que el término $\frac{R}{A-A_o}$ corresponde a $\left(\frac{\pi\sigma}{\partial T}\right)$ que está asociado a la entropía de superficie.

3.1. Ecuaciones de Estado Superficiales del tipo van der Waals

En esta sección se obtiene el potencial químico de superficie, la isoterma de adsorción y el coeficiente de actividad a dilución infinita para tres casos de ecuaciones tipo van der Waals: ideal, Volmer y van der Waals. Para obtener el potencial químico, las ecuaciones de estado superficiales se deben escribir en términos del área superficial por molécula como una función de la presión superficial, $A = A(\pi)$. Las ecuaciones de estado superficiales ideal y de Volmer, tienen expresiones analíticas de $A(\pi)$, sin embargo la ecuación de van der Waals bidimensional no se puede escribir, de forma analítica, como el área superficial por molécula en función de la presión superficial, por lo cual se emplean variables a dimensionales y se utiliza el parámetro ξ , definido de la siguiente forma:

$$\xi = \frac{A}{A_m} \quad (3.10)$$

La variable ξ es la relación entre el área disponible para la adsorción A y el área máxima de adsorción A_m . La fracción de espacios ocupados θ , es la cantidad de moléculas de soluto en la superficie por unidad de área, Γ , en relación a la cantidad

máxima de moléculas de soluto que puede ocupar la superficie, Γ_m , por lo tanto la fracción de espacios ocupados está definido como:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{A_m}{A} = \frac{1}{\xi}$$

Se define la presión superficial reducida como:

$$\pi^* = \frac{\pi}{\pi_m} \quad (3.11)$$

Reescribiendo la ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 2.36) en variables adimensionales se obtiene:

$$d\mu = Ad\pi = \left(\frac{d\pi}{dA} \right) AdA \quad (3.12)$$

Como $\frac{d\pi}{dA} = \left(\frac{d\pi}{d\pi^*} \right) \left(\frac{d\pi^*}{d\xi} \right) \left(\frac{d\xi}{dA} \right)$, la ecuación de adsorción de Gibbs en términos del área superficial adimensional es:

$$d\mu^s = \pi_m A_m \left(\frac{d\pi^*}{d\xi} \right) \xi d\xi \quad (3.13)$$

La isoterma de adsorción de Gibbs (2.33) en términos de variables adimensionales se escribe como:

$$\theta = \frac{a_2}{\mathfrak{z}_m} \frac{d\pi^*}{da_2} \quad (3.14)$$

Donde \mathfrak{z}_m es el inverso del factor de compresibilidad superficial definido como:

$$\mathfrak{z}_m = \frac{RT}{\pi_m A_m} \quad (3.15)$$

En las siguientes secciones se determinó la isoterma de adsorción correspondiente a cada ecuación de estado superficial, para este fin es conveniente escribir la isoterma de adsorción de Gibbs de la siguiente forma:

$$\theta = \frac{a_2}{\mathfrak{z}_m} \left(\frac{d\pi^*}{d\xi} \right) \frac{d\xi}{da_2} \quad (3.16)$$

3.1.1. Ecuación de estado superficial ideal

Para el análisis del sistema superficie-disolución se determina el potencial químico superficial en términos del área adimensional con la ecuación (3.13). Del equilibrio superficie-disolución se obtiene la isoterma de adsorción correspondiente a la ecuación de estado, la cual relaciona el área superficial con la concentración de la disolución. La energía estándar de adsorción se obtiene del equilibrio superficie-disolución escogiendo adecuadamente el estado de referencia de la superficie. Se comenzará este análisis con la ecuación de estado ideal para la superficie (*EES Ideal*) análoga al caso de las fases volumétricas $Pv = RT$:

$$\pi A = RT \quad (3.17)$$

En variables adimensionales π^* y ξ definidas en la ecuaciones (3.10) y (3.11) la *EES Ideal* es:

$$\pi^* \xi = \mathfrak{z}_m \quad (3.18)$$

El valor de $\frac{d\pi^*}{d\xi}$ para la *EES Ideal* es $-\frac{\mathfrak{z}_m}{\xi^2}$, al sustituirlo en la ecuación (3.13) la diferencial del potencial químico de superficie es:

$$d\mu^s = -\frac{RT}{\xi} d\xi \quad (3.19)$$

Integrando la ecuación (3.19) desde un estado de referencia $\mu^{os} = \mu^s (\xi = \xi^o)$ hasta un valor de $\mu (\xi)$:

$$\int_{\mu^{os}}^{\mu^s} dy = -RT \int_{\xi^o}^{\xi} \frac{dx}{x} \quad (3.20)$$

El potencial químico de superficie a partir de la *EES ideal* es:

$$\mu^s (\xi) = \mu^{os} (\xi^o) - RT \ln \left(\frac{\xi}{\xi^o} \right) \quad (3.21)$$

Despejando ξ de la ecuación (3.18) y sustituyendo el resultado en la ecuación (3.21) se obtiene:

$$\mu^s(\pi) = \mu^{os}(\pi_o^*) + RT \ln \left(\frac{\pi}{\pi_o^*} \right) \quad (3.22)$$

Las ecuaciones (3.21) y (3.22) son expresiones equivalentes del potencial químico de superficie contenido en la *EES Ideal*, ξ^o y π_o^* son los estados de referencia en área superficial y presión superficial respectivamente. En el equilibrio $\mu^b = \mu^s$, tomando el potencial químico ideal para la disolución $\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln x$ se obtiene la isoterma de adsorción de *EES Ideal*:

$$x\xi = \xi^o \exp \left(-\frac{\mu^{ob} - \mu^{os}}{RT} \right) \quad (3.23)$$

Para analizar las implicaciones de la ecuación (3.23) se contrasta con el comportamiento experimental de π^* en función de x en líquidos que no forman micelas. Para esto se reescribe la ecuación (3.23) en términos de la presión superficial:

$$\pi^* = \left[\frac{\mathfrak{z}_m}{\xi^o \exp \left(-\frac{\mu^{ob} - \mu^{os}}{RT} \right)} \right] x \quad (3.24)$$

Si para el potencial químico de superficie se escoge como estado de referencia $\xi^o = 1$, lo cual implica que $\pi_o^* = 1$, entonces tanto el potencial químico de referencia para la superficie, como para la disolución corresponden al componente puro y por lo tanto los estados de referencia de la superficie y de la disolución son iguales, $\mu^{ob} = \mu^{os}$, en consecuencia la ecuación 3.23 se reduce a:

$$\xi = \frac{1}{x} \quad (3.25)$$

En términos de la presión superficial reducida la ecuación (3.25) es:

$$\pi^* = \mathfrak{z}_m x \quad (3.26)$$

El valor de \mathfrak{z}_m es una constante por lo que la ecuación (3.26) representa una línea recta. Esto lleva a concluir que la *EES Ideal* representa una condición lineal de los datos experimentales de la presión reducida en función de la concentración mientras

que en la versión del área reducida en función de la concentración representa una hipérbola equilátera (ecuación 3.25). En el trabajo de Olvera-Magaña [30] se presenta el comportamiento de la presión superficial en función de la concentración de 200 sistemas binarios, en estos sistemas se observa que el comportamiento lineal de la presión superficial en función de la concentración se cumple en la región a dilución infinita y en la mayoría de los casos la pendiente de la representación π_{vs}^*x es diferente de \mathfrak{z}_m , lo cual indica que el potencial químico de la disolución no es ideal, se debe considerar la no idealidad determinada por el coeficiente de actividad.

Coefficientes de Actividad

La determinación de los coeficientes de actividad mediante el equilibrio superficie-disolución ha sido reportada por Gracia-Fadrique [14] y Viades-Trejo [40]. Si el potencial químico de la disolución no ideal es $\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln x + RT \ln \gamma$, donde el potencial químico de referencia está dado por $\mu^{ob} = \mu^b (x = 1)$ y el potencial químico para la superficie a partir de la *EES Ideal* es $\mu^s = \mu^{os} - RT \ln \xi$, donde el potencial de referencia es el de saturación, $\mu^{os} = \mu^s (\xi = 1)$. En el equilibrio disolución-superficie se cumple la igualdad de potenciales, por lo tanto:

$$\ln \left(\frac{1}{x\xi} \right) = \ln \gamma \quad (3.27)$$

La ecuación (3.27) en términos de la presión superficial reducida según la ecuación (3.18) es:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \ln(\gamma) + \ln \mathfrak{z}_m \quad (3.28)$$

Las ecuaciones (3.27) y (3.28) representan el comportamiento del área superficial reducida y de la presión superficial reducida en función de la concentración de la disolución respectivamente para el caso de la *EES Ideal* considerando la disolución como no ideal. Evaluando la ecuación (3.27) a dilución infinita se obtiene:

$$\xi = \frac{1}{\gamma^\infty} \frac{1}{x} \quad (3.29)$$

Donde γ^∞ es el coeficiente a dilución infinita del soluto (*CADI*). La Figura (3.1) muestra que conforme el valor del *CADI* aumenta, el área superficial reducida disminuye para un mismo valor de la concentración del soluto en la disolución, considerando que el área máxima de saturación, A_m , no depende del valor del *CADI*, entonces el aumento de la no idealidad de la disolución se traduce en una disminución del área ocupada por molécula en la superficie debido aumento de la tendencia de las moléculas del soluto a pasar de la disolución a la superficie.

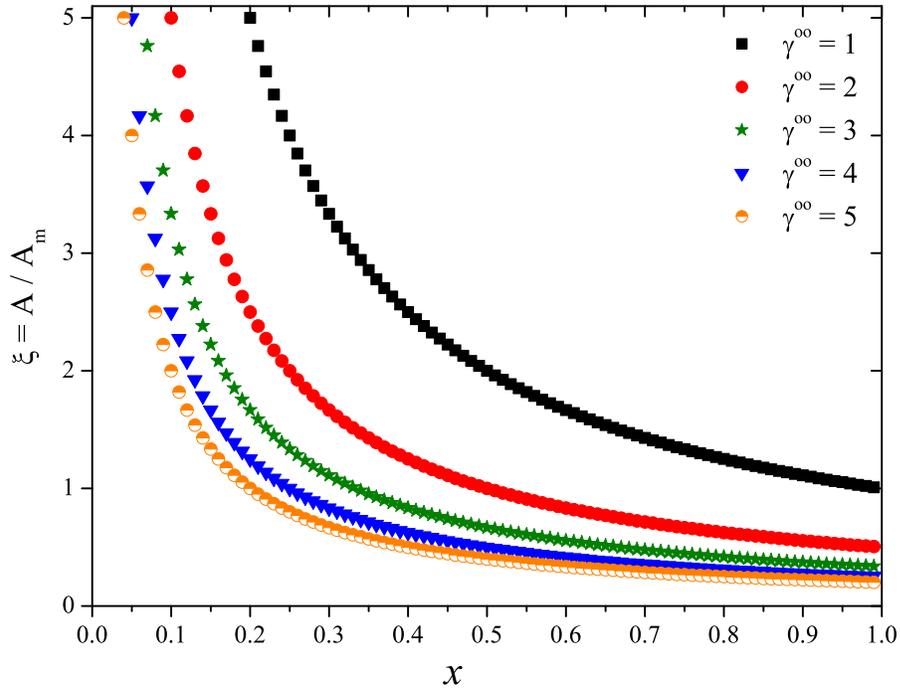


Figura 3.1: Efecto del coeficiente de actividad a dilución infinita en el área superficial reducida $\xi = \frac{A}{A_m}$.

Evaluando la ecuación (3.28) a dilución infinita, se obtiene:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \ln \gamma^\infty + \ln \mathfrak{z}_m \quad (3.30)$$

En la Figura (3.2) se observan tres casos del comportamiento de la presión superficial reducida en función de la concentración. El primer caso es una línea recta con pendiente unitaria. Mientras que en los otros dos casos la condición lineal únicamente

se cumple en la región a dilución infinita y la pendiente es distinta de 1.

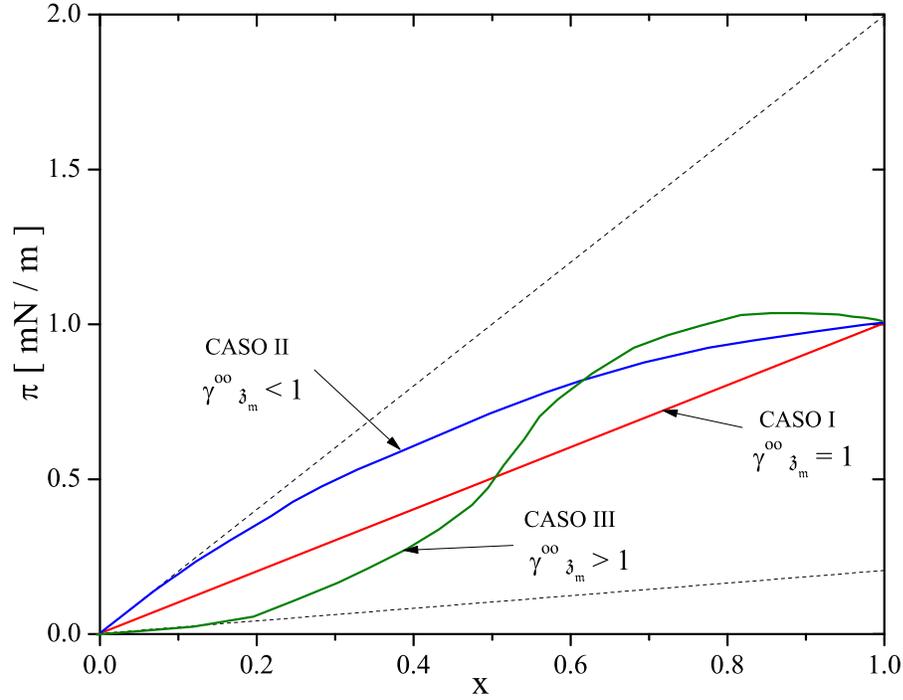


Figura 3.2: Comportamiento lineal de la presión superficial en función de la concentración. Se distinguen tres casos: en todo el intervalo de concentraciones cuando $\gamma^\infty z_m = 1$, a dilución infinita cuando $\gamma^\infty z_m > 1$ y $\gamma^\infty z_m < 1$.

- Caso I. La pendiente de gráfica de $\pi_{vs}^* x$ es $m = 1$ y por lo tanto $\gamma^\infty z_m = 1$. La condición lineal se cumple en todo el intervalo lo que implica que $\pi A = RT$ también se cumple en todo el intervalo y en particular en la saturación donde $\pi_m A_m = RT$ de esta forma $z_m = 1$ y por lo tanto $\gamma^\infty = 1$. Cuando la superficie y la disolución siguen un comportamiento ideal la grafica $\pi^* v_s x$ es una línea recta en todo el intervalo de concentraciones.
- Caso II. La pendiente de la región a dilución infinita ($x \rightarrow 0$) es mayor a la unidad por lo tanto $\gamma^\infty z_m > 1$.
- Caso III. La pendiente a dilución infinita es menor a uno así $\gamma^\infty z_m < 1$

La superficie es no ideal cuando en la representación $\pi_{vs}^* x$ no se cumple la condición lineal en todo el intervalo de concentraciones, por lo tanto la no idealidad de la

disolución está manifestada en la pendiente de la grafica al ser distinta a la unidad, ($m \neq 1$). En el *Caso II* en la región a dilución infinita se presenta la mayor adsorción del anfifilo, este caso es el más común, mientras que en el *Caso III* la máxima adsorción se observa cuando el seno de la disolución contiene ya una cierta cantidad de soluto hasta que se produce el incremento de la pendiente.

Energía estándar de adsorción

En el estado de referencia estándar $\pi_o = 1 \left[\frac{mN}{m} \right]$ y a dilución infinita la diferencia del potencial químico de superficie menos el de la solución es la energía estándar de adsorción:

$$\Delta G_{ad}^o = (\mu^{os} - \mu^{ob})_{x \rightarrow 0} \quad (3.31)$$

La energía estándar de adsorción es una medida relativa de energía necesaria para adsorber el soluto en la superficie. En este caso el estado de referencia ξ^o está definido como $\xi \left(\pi_o = 1 \left[\frac{mN}{m} \right] \right)$. Bajo este estado de referencia la pendiente de la grafica $\pi_{vs}^* x$ de acuerdo a la ecuación (3.24) está dado por:

$$m = \frac{\xi^o \exp\left(\frac{-\Delta G_{ad}^o}{RT}\right)}{\mathfrak{z}_m} \quad (3.32)$$

La ecuación (3.32) es la pendiente en la zona a dilución infinita de la presión superficial en función de la concentración, esta pendiente contiene información sobre la no idealidad del sistema y sobre la capacidad de adsorción del soluto relacionada con la energía estándar de adsorción. De la definición de la energía estándar de adsorción y de la ecuación (3.23) se obtiene:

$$\Delta G_{ad}^o = (\mu^{os} - \mu^{ob})_{x \rightarrow 0} = RT \ln \left(\frac{x\xi}{\xi^o} \right) \quad (3.33)$$

Debido a que $\frac{\xi}{\xi^o} = \frac{\pi_o}{\pi}$ y $\pi_o = 1 \left[\frac{mN}{m} \right]$, la energía estándar de adsorción en términos de la presión superficial y de la concentración es:

$$\Delta G_{ad}^o = -RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (3.34)$$

Al emplear un estado de referencia para la superficie en la saturación, es decir $\xi^o = 1$, los potenciales químicos de referencia de la disolución y de la superficie son iguales, $\mu^{os} = \mu^{ob}$. Sin embargo esto no quiere decir que la energía de adsorción sea cero, de la ecuación (3.32) se observa que tanto la no idealidad como la capacidad de adsorción quedan contenidos en el término $\gamma^\infty \mathfrak{z}_m$.

Isoterma de Adsorción

Una isoterma de adsorción es una ecuación que relaciona la concentración del soluto en la disolución con la cantidad de material del soluto en la superficie. Cada ecuación de estado tiene su correspondiente isoterma de adsorción, para obtenerla se emplea la ecuación (3.16). El término $\frac{d\pi^*}{d\xi}$ de la ecuación (3.16) para el caso de la *EES Ideal* es $-\frac{\mathfrak{z}_m}{\xi^2}$, por lo tanto:

$$\frac{1}{\xi} = \frac{a_2}{\mathfrak{z}_m} \left(-\frac{\mathfrak{z}_m}{\xi^2} \right) \frac{d\xi}{da}$$

Reacomodando términos se tiene que:

$$d \ln a_2 = - \ln \xi \quad (3.35)$$

Integrando la ecuación (3.35):

$$\ln a_2 = - \ln \xi + C \quad (3.36)$$

Donde C es una constante de integración. Despejando de la ecuación (3.36) la actividad del soluto se obtiene la isoterma de adsorción contenida en la *EES Ideal*:

$$a_2 = k_1 \theta \quad (3.37)$$

Donde k_1 es e^C , una constante de reparto de material entre la disolución y la superficie, θ es la fracción de espacios ocupados que corresponde al inverso del área superficial reducida, es decir $\theta = 1/\xi$

3.1.2. Ecuación de estado superficial de Volmer

La ecuación de estado superficial de Volmer (*EES Volmer*) es una ecuación de estado tipo van der Waals que no considera interacciones de las moléculas en la superficie pero si considera la contribución de la co-área, A_o , que de acuerdo a la ecuación (3.8) es un término asociado a la entropía de superficie, por lo que la *EES Volmer* considera el orden y el área que ocupan las moléculas adsorbidas.

$$\pi = \frac{RT}{A - A_o} \quad (3.38)$$

Para el análisis de la ecuación de estado superficial de Volmer se definen las siguientes variables adimensionales: $\xi = \frac{A}{A_m}$, $\pi^* = \frac{\pi}{\pi_m}$, $\xi_o = \frac{A_o}{A_m}$ y $\mathfrak{z}_m = \frac{RT}{A_m \pi_m}$. Para la *EES Volmer* el área de saturación está dada por $A_m = \frac{RT}{\pi_m} + A_o$, por lo tanto la ecuación (3.38) en términos de las variables adimensionales es:

$$\pi^* = \frac{\mathfrak{z}_m}{\xi - \xi_o} \quad (3.39)$$

Para obtener el potencial químico contenido en la *EES Volmer* se emplea la ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 3.13) para el caso de *EES Volmer* el término $\frac{d\pi^*}{d\xi}$ tiene la forma:

$$\frac{d\pi^*}{d\xi} = -\frac{\mathfrak{z}_m}{(\xi - \xi_o)^2} \quad (3.40)$$

Sustituyendo en la ecuación de adsorción de Gibbs (3.13):

$$d\mu^s = -RT \frac{\xi d\xi}{(\xi - \xi_o)^2} \quad (3.41)$$

Integrando desde un estado de referencia ξ^o hasta un valor ξ :

$$\int_{\mu^{os}(\xi=\xi^o)}^{\mu^s(\xi)} dy = -RT \int_{\xi^o}^{\xi} \frac{z dz}{(z - \xi_o)^2}$$

Se obtiene:

$$\mu^s(\xi) - \mu^{os}(\xi^o) = -RT \left[-\frac{\xi_o}{z - \xi_o} + \ln(z - \xi_o) \right]_{\xi^o}^{\xi}$$

Evaluando los límites de la integral el potencial químico de la superficie contenido en la *EES Volmer* es:

$$\mu^s(\xi) = \mu^{os}(\xi^o) + RT\xi_o \left[\frac{\xi^o - \xi}{(\xi - \xi_o)(\xi^o - \xi_o)} \right] - RT \ln \left(\frac{\xi - \xi_o}{\xi^o - \xi_o} \right) \quad (3.42)$$

La ecuación (3.42) se escribe en términos de la presión superficial observando que: $\xi - \xi_o = \frac{\mathfrak{z}_m}{\pi^*}$, $\pi_o^* = \frac{\pi_o}{\pi_m}$, $\xi^o - \xi_o = \frac{\mathfrak{z}_m}{\pi_o^*}$, $\xi^o - \xi = \mathfrak{z}_m \left(\frac{\pi^* - \pi_o^*}{\pi_o^* \pi^*} \right)$, $(\xi - \xi_o)(\xi^o - \xi_o) = \mathfrak{z}_m^2 \frac{1}{\pi_o^* \pi^*}$ por lo tanto:

$$\frac{\xi^o - \xi}{(\xi - \xi_o)(\xi^o - \xi_o)} = \frac{\pi^* - \pi_o^*}{\mathfrak{z}_m} \quad (3.43)$$

Sustituyendo la ecuación (3.43) en la ecuación (3.42) se obtiene:

$$\mu^s(\pi^*) = \mu^{os}(\pi_o^*) + RT\xi_o \frac{\pi^* - \pi_o^*}{\mathfrak{z}_m}$$

$$\mu^s(\pi^*) = \mu^{os}(\pi_o^*) + RT \frac{A_o}{A_m} \frac{A_m \pi_m}{RT} (\pi^* - \pi_o^*) - RT \ln \left(\frac{\pi^*}{\pi_o^*} \right)$$

Por lo tanto el potencial químico de la superficie contenido en la *EES Volmer* en términos de la presión superficial es:

$$\mu^s(\pi^*) = \mu^{os}(\pi_o^*) + A_o \pi_m (\pi^* - \pi_o^*) + RT \ln \left(\frac{\pi^*}{\pi_o^*} \right) \quad (3.44)$$

Las ecuaciones (3.42) y (3.44) son iguales y representan el potencial químico de la superficie de la *EES Volmer*, el estado de referencia está dado por $\pi_o^* = \pi^*(\xi^o)$. En el equilibrio se cumple $\mu^b = \mu^s$, tomando el potencial químico de la disolución como $\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln x + RT \ln \gamma$ se obtiene:

$$\mu^{ob} + RT \ln x + RT \ln \gamma = \mu^{os} + RT\xi_o \left[\frac{\xi^o - \xi}{(\xi - \xi_o)(\xi^o - \xi_o)} \right] - RT \ln \left(\frac{\xi - \xi_o}{\xi^o - \xi_o} \right)$$

Reacomodando términos se obtiene:

$$\ln \left[\frac{\xi^o - \xi_o}{x(\xi - \xi_o)} \right] = \ln \gamma - \xi_o \left[\frac{\xi^o - \xi}{(\xi - \xi_o)(\xi^o - \xi_o)} \right] + \frac{\mu^{ob} - \mu^{os}}{RT} \quad (3.45)$$

Donde ξ^o es el estado de referencia. La ecuación (3.45) en términos de la presión superficial es:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{1}{\mathfrak{z}_o} (\pi_o^* - \pi^*) + \ln \pi_o^* + \ln \gamma + \left(\frac{\mu^{ob} - \mu^{os}}{RT} \right) \quad (3.46)$$

Donde el valor de \mathfrak{z}_o corresponde a:

$$\mathfrak{z}_o = \frac{RT}{\pi_m A_o} \quad (3.47)$$

Considerando el estado de referencia $\pi_o^* = 1$ los potenciales estándar de la disolución y de la superficie son los mismos por lo cual la ecuación (3.46) se reescribe como:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{1}{\mathfrak{z}_o} (1 - \pi^*) + \ln \gamma \quad (3.48)$$

Al evaluar la ecuación (3.48) a dilución infinita se obtiene:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \frac{1}{\mathfrak{z}_m} + \ln \gamma^\infty \quad (3.49)$$

Por lo tanto el coeficiente de actividad a dilución infinita, *CADI*, a partir de la ecuación de estado superficial de Volmer está dado por:

$$\ln \gamma^\infty = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{1}{\mathfrak{z}_o} \quad (3.50)$$

La Figura (2.4) muestra que el intervalo de concentración en fracción mol para que el tensoactivo en disolución abata la tensión superficial es del orden de 10^{-4} , por lo cual el coeficiente de actividad a estas concentraciones corresponde al coeficiente de actividad a dilución infinita. Por lo tanto la ecuación (3.48) aplicada a los tensoactivos en disolución se reescribe como:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{1}{\mathfrak{z}_o} (1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty \quad (3.51)$$

La concentración de la disolución de tensoactivo en donde se alcanza la presión superficial de saturación es la concentración micelar crítica, x_{cmc} , a esta concentración se cumple que $\pi^* = 1$. En el capítulo (4) se detalla el comportamiento de los tensoactivos en disolución. La ecuación (3.51) evaluada en la concentración micelar crítica es:

$$\ln \left(\frac{1}{x_{cmc}} \right) = \ln \gamma^\infty \quad (3.52)$$

La ecuación (3.51) indica que el coeficiente de actividad corresponde al inverso de la concentración micelar crítica. Tanto la concentración micelar crítica como el *CADI* son parámetros que indican la no idealidad del tensoactivo en disolución. Sustituyendo la ecuación (3.52) en (3.51) se obtiene la expresión de la *EES Volmer* aplicada a disoluciones de tensoactivos:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{1}{\mathfrak{z}_o} (1 - \pi^*) + \ln \left(\frac{1}{x_{cmc}} \right) \quad (3.53)$$

Al sustituir la ecuación (3.53) en la definición de la energía estándar de adsorción (ecuación 3.34) se obtiene:

$$\Delta G_{ad}^o = RT \ln x_{cmc} - \pi_m A_o \quad (3.54)$$

La ecuación (3.54) representa la energía de adsorción obtenida por la *EES Volmer*. Milton Rosen *et al.*, presentaron una expresión similar a la ecuación (3.54) en [33]:

$$\Delta G_{ad}^o = RT \ln x_{cmc} - \pi_m A_m \quad (3.55)$$

Isoterma de adsorción

Para la *EES Volmer* el término $\frac{d\pi^*}{d\xi}$ está dado por $-\frac{\mathfrak{z}_m}{(\xi - \xi_o)^2}$. A partir de la ecuación (3.16) se obtiene:

$$d \ln a = -\frac{\xi}{(\xi - \xi_o)^\theta} d\xi \quad (3.56)$$

Integrando la ecuación (3.56) se obtiene:

$$\ln a_2 = -\ln(\xi - \xi_o) + \frac{\xi_o}{\xi - \xi_o} + C \quad (3.57)$$

Donde C es una constante de integración. Por lo tanto la isoterma de adsorción es:

$$a_2 = k_2 \frac{\theta}{1 - \xi_o \theta} e^{\frac{\xi_o}{1 - \xi_o \theta}} \quad (3.58)$$

3.1.3. Ecuación de estado superficial de van der Waals

La ecuación de estado superficial de van der Waals (*EES VdW*) es:

$$\pi = \frac{RT}{A - A_o} - \frac{a}{A^2} \quad (3.59)$$

Definiendo la variable adimensional $a_m = \frac{a}{\pi_m A_m^2}$ la ecuación *EES VdW* en variables adimensionales es:

$$\pi^* = \frac{\mathfrak{z}_m}{\xi - \xi_o} - \frac{a_m}{\xi^2} \quad (3.60)$$

Para el cálculo del potencial químico de la superficie se requiere el término $\frac{d\pi^*}{d\xi}$ de la ecuación de adsorción de Gibbs (3.13).

$$\frac{d\pi^*}{d\xi} = \frac{2a_m}{\xi^3} - \frac{\mathfrak{z}_m}{(\xi - \xi_o)^2} \quad (3.61)$$

Sustituyendo la ecuación (3.61) en (3.13) se obtiene:

$$d\mu^s = \left(\frac{\pi_m}{A_m} \right) \left(\frac{2a_m}{\xi^3} - \frac{\mathfrak{z}_m}{(\xi - \xi_o)^2} \right) A_m^2 \xi d\xi$$

Reacomodando términos:

$$d\mu^s = A_m \pi_m \left(\frac{2a_m}{\xi^2} - \frac{\mathfrak{z}_m \xi}{(\xi - \xi_o)^2} \right) d\xi \quad (3.62)$$

Integrando desde un estado de referencia ξ^o hasta un valor ξ :

$$\int_{\mu^{os}(\xi^o)}^{\mu^s(\xi)} dy = A_m \pi_m \int_{\xi^o}^{\xi} \left(\frac{2a_m}{z^2} - \zeta \frac{z}{(z - \xi_o)^2} \right) dz$$

Por lo tanto:

$$\mu^s(\xi) = \mu^{os}(\xi^o) + \pi_m A_m \left[-\frac{2a_m}{z} \right]_{\xi^o}^{\xi} - \mathfrak{z}_m \int_{\xi^o}^{\xi} \frac{z}{(z - \xi_o)^2} dz$$

De esta forma el potencial químico de superficie contenido en la *EES VdW* es:

$$\mu^s = \mu^{os} + A_m \pi_m \left\{ 2a_m \left(\frac{1}{\xi^o} - \frac{1}{\xi} \right) - \mathfrak{z}_m \left[-\frac{\xi_o}{\xi - \xi_o} + \frac{\xi_o}{\xi^o - \xi_o} + \ln \left(\frac{\xi - \xi_o}{\xi^o - \xi_o} \right) \right] \right\} \quad (3.63)$$

Como $A_m \pi_m a_m = \frac{a}{A_m}$ y $A_m \pi_m \mathfrak{z}_m = RT$ la ecuación (3.63) se reduce a:

$$\mu^s = \mu^{os} + RT \xi_o \frac{\xi^o - \xi}{(\xi - \xi_o)(\xi^o - \xi_o)} - RT \ln \left(\frac{\xi - \xi_o}{\xi^o - \xi_o} \right) + \frac{2a}{A_m} \left(\frac{1}{\xi^o} - \frac{1}{\xi} \right) \quad (3.64)$$

La ecuación (3.64) representa el potencial químico de la superficie contenido en la *EES VdW*. Debido a que la ecuación de estado de van der Waals es una ecuación cubica, no se tiene una expresión implícita en el área, por que la ecuación (3.64) no tiene una ecuación analítica en términos de la presión superficial. Para obtener una relación entre las propiedades de la superficie y la disolución se iguala el potencial químico de la superficie y el de la disolución:

$$\begin{aligned} \mu^{ob} + RT \ln x + RT \ln \gamma = \mu^{os} + 2 \frac{a}{A_m} \left(\frac{1}{\xi^o} - \frac{1}{\xi} \right) + RT \xi_o \frac{\xi^o - \xi}{(\xi - \xi_o)(\xi^o - \xi_o)} \\ + RT \ln \left(\frac{\xi - \xi_o}{\xi^o - \xi_o} \right) \end{aligned}$$

Reacomodando términos se obtiene:

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{1}{x} \frac{\xi^o - \xi_o}{\xi - \xi_o} \right) = \ln \gamma + \frac{\mu^{ob} - \mu^{os}}{RT} - \xi_o \left[\frac{\xi^o - \xi}{(\xi - \xi_o)(\xi^o - \xi_o)} \right] \\ + \frac{2a}{A_m RT} \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{\xi^o} \right) \end{aligned} \quad (3.65)$$

Isoterma de adsorción

Para la *EES VdW* el término $\frac{d\pi^*}{d\xi}$ está dado por $\frac{2a_m}{\xi^3} - \frac{\beta m}{(\xi - \xi_o)^2}$. Sustituyendo en la isoterma de adsorción de Gibbs (ecuación 3.16) se tiene que:

$$d \ln a = \frac{2a_m}{\beta m} \frac{d\xi}{\xi^2} - \frac{\xi}{(\xi - \xi_o)^2} d\xi \quad (3.66)$$

Integrando la ecuación (3.66):

$$\ln a_2 = -\frac{2a_m}{\beta m} \frac{1}{\xi} - \ln(\xi - \xi_o) + \frac{\xi_o}{\xi - \xi_o} + C \quad (3.67)$$

Donde C es una constante de integración. De la ecuación (3.67) se obtiene la isoterma de adsorción contenida en la *EES VdW*:

$$a_2 = k_3 \frac{\theta}{1 - \xi_o \theta} e^{\frac{\frac{2\alpha \xi_o}{RT} \theta^2 + (\xi_o - \frac{2\alpha}{RT}) \theta}{1 - \xi_o \theta}} \quad (3.68)$$

3.2. Ecuaciones de estado del tipo Langmuir

En esta parte se desarrolla el tema de las ecuaciones de estado tipo Langmuir que a diferencia de las *EES* tipo van der Waals, son fenomenológicas, es decir que la ecuación de Langmuir está basada en postulados que describen la fenomenología de la adsorción del anfífilo en la superficie. Sin embargo existe una relación entre las ecuaciones del tipo van der Waals y las ecuaciones tipo Langmuir, en esta sección se muestra esa relación. La isoterma de adsorción de Langmuir es una ecuación fenomenológica que se construye a partir de los siguientes postulados, enunciados por Langmuir [2]:

1. Los lugares propios para la adsorción son igualmente probables, por tanto no hay lugares preferenciales.
2. El material se adsorbe en una sola capa, es decir sólo hay una molécula en cada sitio.
3. Las moléculas no presentan interacciones en la superficie.

Con base a estos postulados se propone, que la rapidez de adsorción es directamente proporcional tanto a la cantidad de espacios libres en la superficie $(1 - \theta)$ como a la cantidad de material presente en el seno de la disolución x , mientras que la rapidez de desorción sólo es proporcional a la cantidad de espacios ocupados en la superficie, θ . De esta forma se escriben las ecuaciones de rapidez de adsorción y desorción de la siguiente forma:

$$v_{ads} = k_{ads}(1 - \theta)x \quad (3.69)$$

$$v_{des} = k_{des}\theta \quad (3.70)$$

Donde k_{ads} y k_{des} son constantes de adsorción y desorción respectivamente. En el equilibrio dinámico las dos rapidezces son iguales $v_{ads} = v_{des}$, al igualar las ecuaciones (3.69), (3.70) y reordenando términos se obtiene:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_{ads}}{k_{des}}x \quad (3.71)$$

La relación k_{ads}/k_{des} representa la competencia de la molécula anfifílica al trasladarse del seno de la disolución a la superficie y viceversa, a esta relación se denomina β . El parámetro β representa un coeficiente reparto entre el bulto y la superficie. Despejando la fracción de espacios ocupado en la superficie y sustituyendo β en la ecuación (3.71) se obtiene:

$$\beta x = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (3.72)$$

Por lo tanto la isoterma de adsorción de Langmuir es:

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (3.73)$$

3.2.1. Relación entre isoterma de adsorción de van der Waals y de Langmuir

La isoterma de adsorción de van der Waals (ecuación 3.68) considera interacción de las moléculas del soluto en la superficie α , co-área A_o y las interacciones del soluto

con el disolvente (ecuación 3.68):

$$a_2 = k_3 \frac{\theta}{1 - \xi_o \theta} e^{\frac{\frac{2\alpha\xi_o}{RT}\theta^2 + (\xi_o - \frac{2\alpha}{RT})\theta}{1 - \xi_o \theta}}$$

Se obtiene la isoterma de adsorción de Langmuir (ecuación 3.72) a partir la isoterma de van der Waals (3.68) si se cumple lo siguiente:

1. En la superficie las moléculas no tiene interacciones $\alpha = 0$, lo cual implica que los lugares de adsorción en la superficie son igualmente probables.
2. El área máxima ocupada por la molécula en la saturación A_m corresponde al área de la molécula A_o . Por lo tanto $\xi_o = 1$
3. Las moléculas se encuentran alejadas unas de otras de forma que $A_m \ll A$, esto correspondería a un régimen diluido en la superficie $\xi \rightarrow \infty$. Por lo tanto:

$$\frac{\xi_o}{\xi - \xi_o} = \frac{1}{\xi - 1} \approx 0$$

4. No hay interacciones entre el soluto y el disolvente en la disolución $\gamma = 1$.

Al cumplirse las cuatro condiciones anteriores la ecuación (3.68) se reduce a:

$$k_3 x = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (3.74)$$

Si la constante $k_3 = \beta$ entonces la ecuación (3.74) corresponde a la isoterma de adsorción de Langmuir.

3.2.2. Ecuación de estado superficial de Langmuir

La fracción de espacios ocupados está definida en términos de la concentración superficial de la siguiente manera:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \quad (3.75)$$

Sustituyendo la expresión (3.75) en la isoterma adsorción de Langmuir e igualando con la ecuación (3.80), se obtiene una expresión que relaciona la concentración de superficie, presión superficial y que sigue los postulado de Langmuir.

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{\beta x}{1 + \beta x} = \frac{1}{\Gamma_m RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (3.76)$$

Reacomodando:

$$d\pi = \Gamma_m RT \frac{\beta x}{1 + \beta x} d \ln x \quad (3.77)$$

Integrando la ecuación (3.77):

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_m RT \int_0^x \frac{\beta x}{1 + \beta x} d \ln x \quad (3.78)$$

Se obtiene la ecuación de estado superficial de Langmuir, *EES de Langmuir* (ecuación 3.79):

$$\pi = \Gamma_m RT \ln(1 + \beta x) \quad (3.79)$$

La *EES de Langmuir* es válida únicamente donde se cumplen los postulados mencionados anteriormente, en el caso de los tensoactivos la *EES de Langmuir* se aplica hasta la concentración micelar crítica puesto que después de esta concentración se presentan otro tipo de interacciones que promueven la formación de micelas.

3.3. Ecuación de estado superficial de Gibbs en saturación

La ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 2.36), representa el incremento en la presión superficial debido a la adsorción de material anfífilo en la superficie.

$$d\mu = Ad\pi$$

La isoterma de adsorción de Gibbs (2.33) describe el proceso por el cual un material anfífilo en disolución se transporta a la superficie con respecto al incremento de la concentración del seno de la disolución, es una ecuación que relaciona una propiedad de la disolución con la superficie.

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln a_2} \right)_T$$

Donde Γ es la concentración de superficie de la especie anfífila; π es la presión superficial y a_2 es la actividad del anfífilo en la disolución.

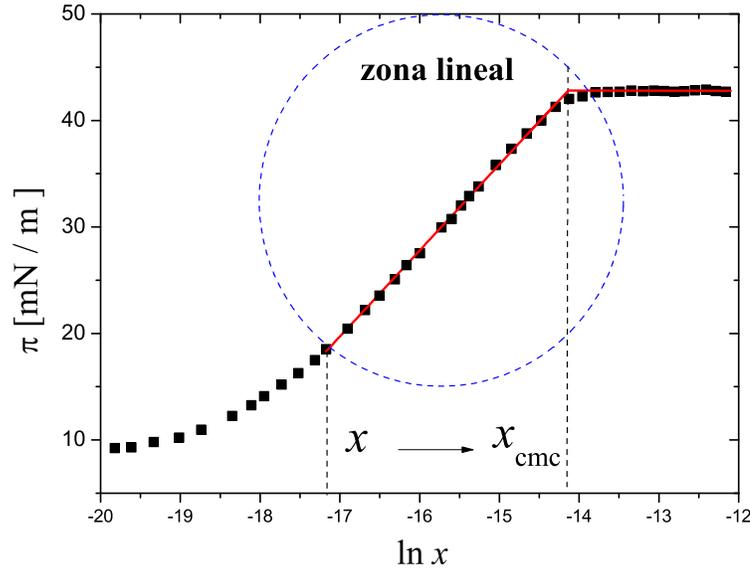


Figura 3.3: El círculo representa la zona donde la de estado superficial de Gibbs en saturación es válida, adaptación de la referencia [29]

Para el caso de los tensoactivos en una representación $\pi_{vs} \ln x$ (Figura 3.3) se observa que conforme aumenta la concentración de la disolución la presión superficial aumenta sistemáticamente, lo cual indica un aumento en la concentración superficial que continua hasta la saturación, donde el tensoactivo tiene que formar micelas para permanecer en la disolución. Conforme la superficie se satura la gráfica $\pi_{vs} \ln x$ adquiere una condición lineal para luego caer a una región de presión superficial constante correspondiente a la formación de micelas ($x \rightarrow x_{cmc}$), una presión superficial máxima π_m y a una concentración superficial de saturación Γ_m . Todo el proceso de adsorción hasta la formación de micelas se da en un intervalo de concentración en fracción mol con orden de magnitud de 10^{-4} , por lo que la actividad se escribe como $a_2 = \gamma^\infty x$, donde γ^∞ es el coeficiente de actividad a dilución infinita, como es una constante la diferencial $d \ln \gamma^\infty = 0$, por lo que la ecuación (2.33) se escribe como:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (3.80)$$

De acuerdo a la ecuación (3.80), la región lineal donde comienza la saturación tiene una pendiente constante y máxima:

$$\Gamma_m RT = \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{x \rightarrow x_{cmc}}$$

Integrando la isoterma de adsorción de Gibbs en la zona lineal:

$$\int_{\pi}^{\pi_m} d \pi = \Gamma_m RT \int_x^{x_{cmc}} d \ln x \quad (3.81)$$

Se obtiene:

$$\pi = (\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{cmc}) + \Gamma_m RT \ln x \quad (3.82)$$

La ecuación (3.82) presentada por Novelo-Torres *et al.* [29], representa una línea recta donde la pendiente es $\Gamma_m RT$ y la ordenada al origen corresponde a $(\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{cmc})$. El valor de π_m se obtiene del experimento y de la ordenada al origen se calcula el valor de $\ln x_{cmc}$.

TENSOACTIVOS

Este capítulo presenta el tema de los tensoactivos, en particular los tensoactivos etoxilados. Los tensoactivos son ampliamente usados en la industria, por ejemplo en la fabricación de emulsiones, en la estabilización de pinturas, en la fabricación de espumas, en formulación de detergentes, en la dispersión de sólidos o en la industria textil. En general los tensoactivos son empleados en los procesos donde el área de la fase superficial en comparación al volumen del sistema es lo suficientemente grande de forma tal que el mayor contenido de material se encuentra en la superficie. La formación de agregados moleculares en la disolución es una propiedad fundamental de los tensoactivos, estos agregados tienen propiedades particulares que se aplican en la industria, por ejemplo en la solubilización de materiales orgánicos en agua como en el encapsulado de pigmentos empleados en el teñido de telas; en la polimerización en emulsión, en donde se forma una emulsión del monómero en el agua y dentro de la gotas de la emulsión se lleva a cabo la polimerización, por lo que cada gota de la emulsión funciona como un micro-reactor. La Figura (4.1) muestra las aplicaciones de los tensoactivos y de los agregados de tensoactivo en disolución.

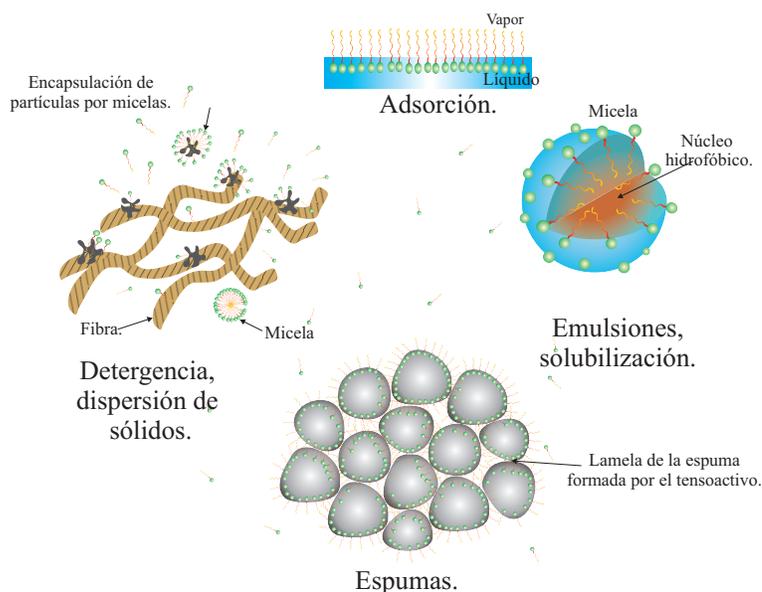


Figura 4.1: Los tensioactivos son empleados en procesos como la adsorción, detergencia, dispersión de sólidos, emulsiones, espumas, etc.

Los tensioactivos son anfifilos constituidos por una parte polar (en particular una porción hidrofílica) y una parte no polar (hidrofóbica). En disolución acuosa, estas dos partes presentan comportamientos distintos: mientras que las interacciones de la parte hidrofílica con el agua favorece la solubilidad del tensioactivo, las interacciones de la porción hidrofóbica desfavorecen la solubilidad. El mecanismo por el cual se compensa el efecto hidrofóbico es la migración del tensioactivo a la superficie así como la orientación de la porción hidrofóbica de forma que disminuyan las interacciones con el agua; el tensioactivo se adsorbe para lograr un equilibrio de la porción hidrofóbica e hidrofílica en la disolución (Figura 4.2.a). En la superficie las moléculas de agua son remplazadas por moléculas de tensioactivo provocando un abatimiento de la tensión superficial y un incremento de la energía del tensioactivo en la fase superficial. Al aumentar la concentración de tensioactivo en la disolución se incrementa también la cantidad de éste en la superficie, provocando que el área ocupada por cada molécula de tensioactivo disminuya hasta un valor límite donde la superficie ya se ha saturado (Figura 4.2.b). En la saturación la superficie ya no puede recibir más material sin embargo debe existir otro mecanismo por el cual el

tensoactivo permanezca en la disolución. Este mecanismo es la formación de organizaciones con geometrías y tamaños diversos, a estas organizaciones se les conoce como micelas (Figura 4.2.c). La concentración a la que se presenta la formación de micelas es la concentración micelar crítica, x_{cmc} .

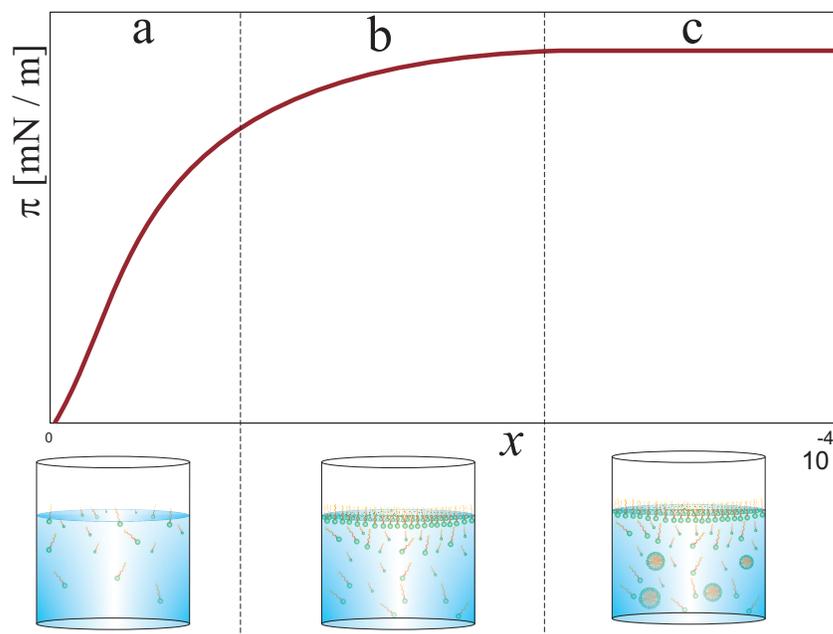


Figura 4.2: Comportamiento de la presión superficial en función de la concentración durante el proceso de adsorción y micelización de los tensoactivos en disolución.

El número de moléculas de tensoactivo que forman la micela es el número de agregación (N), este número no es aleatorio, es un número que pone de manifiesto al efecto hidrofóbico, al empaquetamiento molecular, a las interacciones del tensoactivo en la micela y a la disminución de entropía del tensoactivo. Estos efectos se manifiestan en un número termodinámico: el número de agregación. La geometría de la micela depende del número de agregación, en los alrededores de la concentración micelar crítica las micelas son esféricas, conforme la concentración aumenta la geometría cambia a oblatos, prolatos, cilindros, hexagonal y finalmente a una condición lamelar [28]. En los tensoactivos etoxilados, el cambio de la geometría de la micela depende de la cantidad de óxidos de etileno en la cadena hidrofílica. Por ejemplo Dimitrova et al. [9] mostró mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear

de deutrinos (H^2NMR) que sí la parte hidrofóbica está formada por una cadena hidrocarbonada de 13 a 15 carbonos y una parte hidrofílica con más de 9 grupos etoxilados, no se observa la formación de lamelas sino una configuración cúbica.

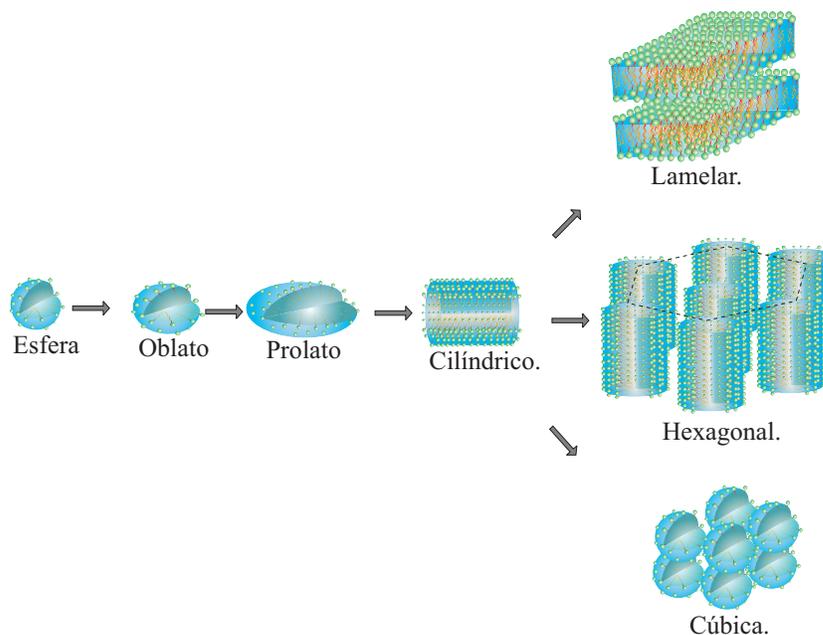


Figura 4.3: Geometría de la micela en función de la concentración de tensoactivo en la disolución acuosa.

4.1. Energía Estándar de Micelización

Se supone a la micela como un componente de la disolución. Por lo que el potencial químico de la micela es:

$$\mu^M = \mu^{oM} + RT \ln X_M \quad (4.1)$$

Donde X_M es la fracción molar de micelas definida como $X_M = \frac{x_M}{N}$, x_M es la concentración de tensoactivo que forma la micela y N es el número de moléculas de tensoactivo en la micela, de esta forma el potencial químico de la micela es:

$$\mu^M = \mu^{oM} + RT \ln x_M - RT \ln N \quad (4.2)$$

Se supone que el potencial químico de la micela es igual al número de moléculas de

tensoactivo que forman la micela veces el potencial químico del tensoactivo en la disolución:

$$\mu^M = N\mu^b \quad (4.3)$$

Sí el potencial químico de la disolución es $\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln x$ entonces se tiene que:

$$\begin{aligned} \mu^{ob} + RT \ln x &= \frac{1}{N} (\mu^{oM} + RT \ln x_m - RT \ln N) \\ \frac{1}{N} \mu^{oM} - \mu^{ob} &= RT \ln x + \frac{RT}{N} \ln N - \frac{RT}{N} \ln x_M \end{aligned} \quad (4.4)$$

La energía estándar de micelización está definida como la diferencia del potencial químico de referencia del tensoactivo en la micela menos el potencial de químico de referencia del tensoactivo en la disolución cuando la concentración de micelas tiende a cero:

$$\Delta G_{mic}^o = \left(\frac{1}{N} \mu^{oM} - \mu^{ob} \right)_{x_M \rightarrow 0} \quad (4.5)$$

Cuando la concentración de micela tiende a cero la concentración de la disolución tiende a la concentración micelar crítica, condición en la cual se forma la primera micela, por lo tanto la ecuación (4.4) evaluada en la concentración micelar crítica es:

$$\Delta G_{mic}^o = RT \ln x_{cmc} + \frac{RT}{N} (\ln N - \ln x_M)_{x_M \rightarrow 0} \quad (4.6)$$

Para un número de agregación suficientemente grande, la ecuación (4.6) se reduce a:

$$\Delta G_{mic}^o = RT \ln x_{cmc} \quad (4.7)$$

La ecuación (4.7) representa la energía asociada al proceso de transferir una molécula de tensoactivo de la disolución a la micela.

4.2. Tensoactivos etoxilados

Cuando la porción hidrofílica del tensoactivo está formada por óxidos de etileno, el tensoactivo es etoxilado, no-iónico y un polímero. Las aplicaciones principales de estos materiales se encuentran en la industria textil, en la formulación de pinturas, en la polimerización en emulsión, como emulsificantes, dispersantes y detergentes. La polimerización del óxido de etileno forma poli glicoles, en disolución acuosa los poli glicoles forman puentes de hidrógeno con las moléculas del agua que promueven la solubilidad. La porción hidrocarbonada generalmente proviene de la industria petroquímica, sin embargo puede tener origen vegetal como se esquematiza en la Figura (4.4).

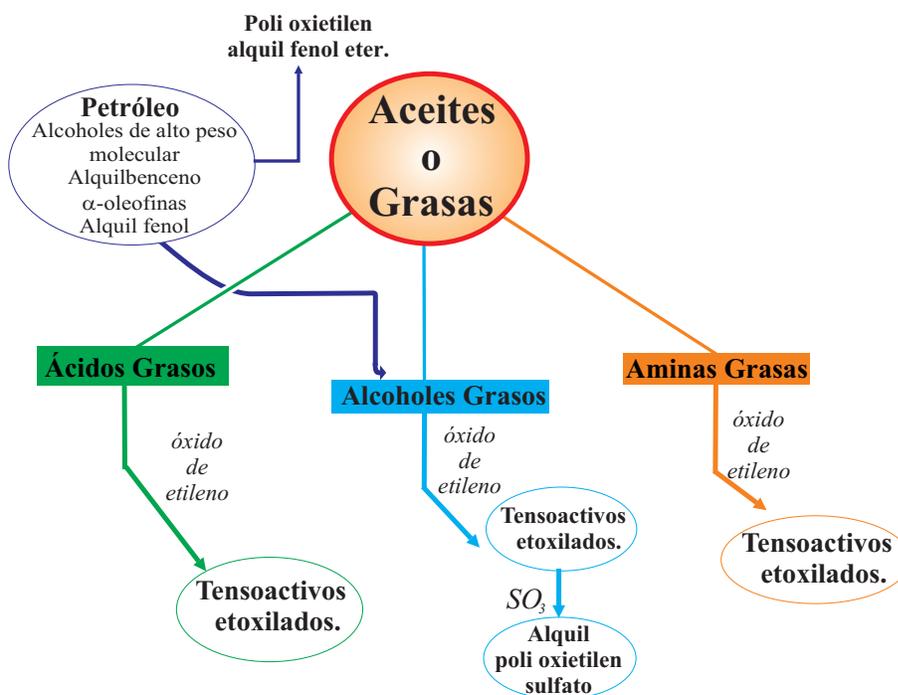


Figura 4.4: Origen de la cadena hidrocarbonada de los tensoactivos etoxilados.

La historia de estos materiales comenzó con la empresa *BASF* en 1923 [36]. La primera reacción desarrollada por *BASF* era difícil de llevar a cabo por las altas temperaturas y presiones. Las ceras de óxido de etileno fueron los primeros materiales que se produjeron, estas ceras consistían de largas cadenas de polioxietileno

fabricadas a 120°C empleando hidróxido de sodio como catalizador. En 1930 Schöller [36] estudio las ceras de óxido de etileno de pesos moleculares entre 4000 y 5000 como agentes de ayuda en colorantes y pigmentos. Schöller explicó la solubilidad de estos polímeros en agua por la formación de asociaciones entre los grupos de éter del óxido de etileno y el agua. Schöller descubrió que al adicionar cadenas de polioxietileno a sustancia hidrofóbicas se mejora la solubilidad en agua.

4.3. Adición del óxido de etileno

La estructura en anillo del óxido de etileno se rompe reaccionando con materiales que contengan un hidrógeno activo.

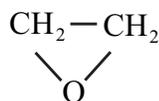


Figura 4.5: Estructura del óxido de etileno.

El mecanismo de reacción del óxido de etileno depende del material con el cual se haga reaccionar. El primer paso consiste en la reacción de un óxido de etileno con el hidrogeno reactivo, produciéndose un derivado del glicol:

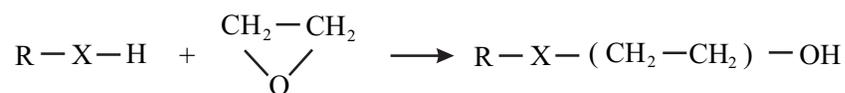


Figura 4.6: Reacción del primer óxido de etileno.

Donde $-\text{X} - \text{H}$ es un grupo polar con un átomo de hidrógeno activo, por ejemplo ácidos carboxílicos o alcoholes. El grupo $\text{R}-$ le confiere al material las propiedades hidrofóbicas y puede ser un grupo alquil, aril o alquilaril. El producto formado en la primera reacción (ffigura 4.6) contiene un grupo hidroxilo susceptible a reaccionar con otra molécula de óxido de etileno produciéndose de esta forma una reacción de polimerización por adición (Figura 4.7):

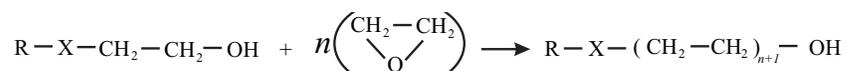


Figura 4.7: Reacción de polimerización del óxido de etileno.

De esta forma se obtienen familias homólogas de polímeros formados por la adición consecutiva de monómero de óxido de etileno. La distribución de pesos moleculares de los tensoactivos etoxilados es un tema de interés en la industria, debido a que la solubilidad, actividad superficial y propiedades dependen principalmente de la cantidad de óxido de etileno en el material.

4.4. Distribución de pesos moleculares

A los polímeros etoxilados de diferentes pesos moleculares se les conocen como series homólogas, una distribución de pesos moleculares está formada por una serie homóloga con la misma parte hidrofóbica. La distribución de pesos moleculares depende de la cinética de la polimerización del óxido de etileno, esta cinética se divide en dos etapas principales:

1. Reacción del primer óxido de etileno con el material, en esta reacción se producen centros reactivos con el grupo hidroxilo $OH-$
2. Reacción de óxido de etileno con el grupo hidroxilo.

La distribución de Poisson describe la distribución de pesos moleculares de los tensoactivos etoxilados, si la cinética de la polimerización tiene las siguientes características:

1. El polímero debe ser producido exclusivamente por una consecutiva adición de monómero al grupo terminal. La reacción entre las moléculas del polímero es poco probable.
2. Todos los grupos terminales tiene la misma reactividad. La probabilidad de reacción de los grupos terminales es la misma.

3. Las rapidezces de reacción de las etapas 1 y 2 en la cinética de polimerización es parecida.

Considerando una distribución Poisson y bajo las consideraciones anteriores, la fracción de polímero con x unidades de óxido de etileno reportada por Schönfeldt [36] es:

$$\frac{n_x}{n} = \frac{e^{-v}v^{x-1}}{(x-1)!} \quad (4.8)$$

Donde n_x es la número de moles que contienen x unidades de óxido de etileno, n es el número de moles totales y v es el número de unidades de óxido de etileno más probable en el polímero. El por ciento en peso de polímeros homólogos a partir de la ecuación (4.8) es:

$$W_x = \frac{100M_x}{M + 44v} \frac{v^{x-1}}{(x-1)!} e^{-v} \quad (4.9)$$

Donde M es el masa molecular de material inicial (porción hidrofóbica), M_x es la masa molecular de las x unidades de óxido de etileno, es decir $M_x = 44x$, 44 corresponde al peso molecular de cada molécula de óxido de etileno, W_x es el porcentaje en peso del polímero homólogo con x grupos de óxido de etileno. Tomando como ejemplo el caso de la polimerización del etilenglicol, la masa molecular del material inicial es el de un óxido de etileno, es decir $M = 44$ además $M_x = 44x$ y de acuerdo a la ecuación (4.9) la distribución en por ciento en peso de los polímeros homólogos que conforman el polietilenglicol con v unidades de óxido de etileno más probables, está dado por:

$$W_x = \frac{100x}{v+1} \frac{v^{x-1}}{(x-1)!} e^{-v} \quad (4.10)$$

La Figura (4.8) muestra tres distribuciones de polímeros homólogos correspondientes a tres polímeros con $v = 5, 10$ y 20 unidades óxido de etileno más probables.

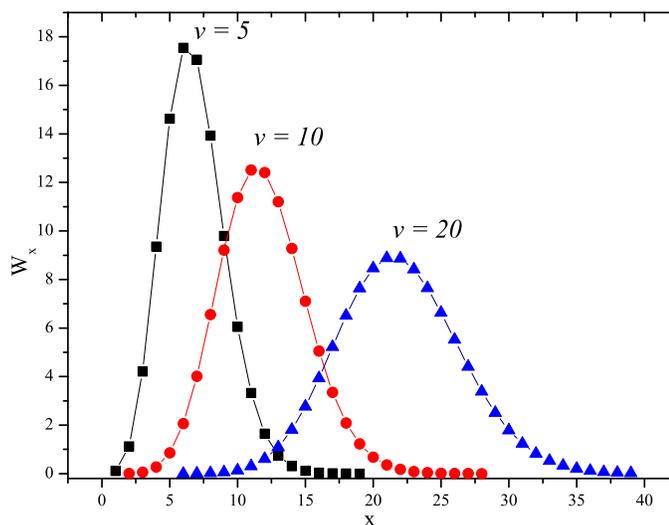


Figura 4.8: Distribución de polímeros homogéneos del polietilenglicol como por ciento en peso, para $v = 5, 10, 20$ obtenida con la ecuación (4.10).

El aumento de las unidades de óxidos de etileno polimerizadas aumenta la varianza de la distribución de polímeros homogéneos (Figura 4.8), para $v = 5$ el porcentaje en peso del pico de la distribución es 17.5%, para $v = 10$ es 12.5% y para $v = 20$ es 8.9% lo cual implica que las propiedades del polímero serán más dispersas para $v = 20$ que para $v = 5$.

4.5. Efecto de la cadena hidrocarbonada y grupos de óxido de etileno en el número de agregación

En una molécula de tensoactivo etoxilado, el tamaño de parte hidrofóbica y de la hidrofílica modifican las propiedades del tensoactivo en disolución, por ejemplo el número de agregación, la Figura (4.9.a) muestra para los tensoactivos etoxilados $C_{12}E_m$ y $C_{16}E_m$ en disolución acuosa que el número de agregación disminuye con el aumento de la cantidad de óxidos de etileno, m , a $25^\circ C$. Por el contrario al aumentar la porción hidrofóbica, n , en el tensoactivo etoxilado C_nE_6 , el número de agregación aumenta (Figura 4.9.b).

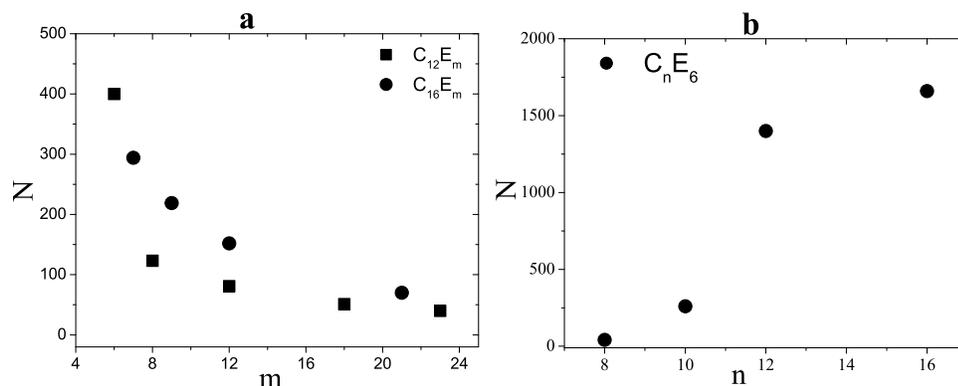


Figura 4.9: Efecto del tamaño de la porción hidrofóbica, n , e hidrofílica, m , en el número de agregación N de tensoactivos etoxilados en disolución acuosa. Datos obtenidos de [34].

4.6. Efecto de la temperatura en disoluciones acuosas de tensoactivos etoxilados

Los tensoactivos etoxilados en disolución acuosa presentan disminución en la solubilidad con el aumento de la temperatura. Este comportamiento provoca el enturbiamiento y la segregación de la disolución en dos fases con diferente concentración de tensoactivo. Este fenómeno es un caso particular de la solubilidad líquido-líquido debido a que la segregación ocurre en forma de micro-gotas dentro de la fase líquida [24]. La temperatura a la cual ocurre el cambio de fase depende de la concentración del tensoactivo etoxilado en la disolución así como de la estructura de la molécula del tensoactivo. La Figura (4.10) muestra un diagrama de fases *temperatura-composición* característico de los tensoactivos etoxilados. En el diagrama se observan dos regiones: en la región inferior se encuentra una zona homogénea de disolución micelar; la región superior corresponde a la zona de segregación. El mínimo de la curva es el punto crítico de solubilidad inferior. La construcción de los diagramas de fase se determinan mediante dispersión de luz, turbidimetría, viscosimetría [7] y por DSC [38].

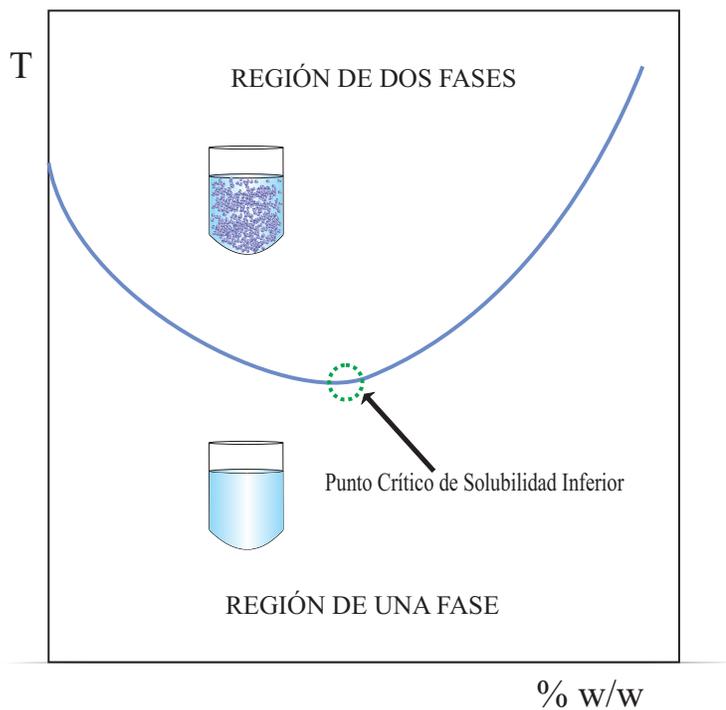


Figura 4.10: En el diagrama de fases *temperatura-composición* se observan dos zonas: una zona homogénea que contiene la disolución micelar y otra zona donde se presenta la segregación de la disolución.

La Figura (4.11) muestra el efecto de la cantidad de óxidos de etileno de una familia homóloga sobre el diagrama de fases, el aumento de la porción hidrofílica produce un desplazamiento del diagrama de fases a temperaturas mayores debido al incremento de la solubilidad del tensoactivo en disolución acuosa.

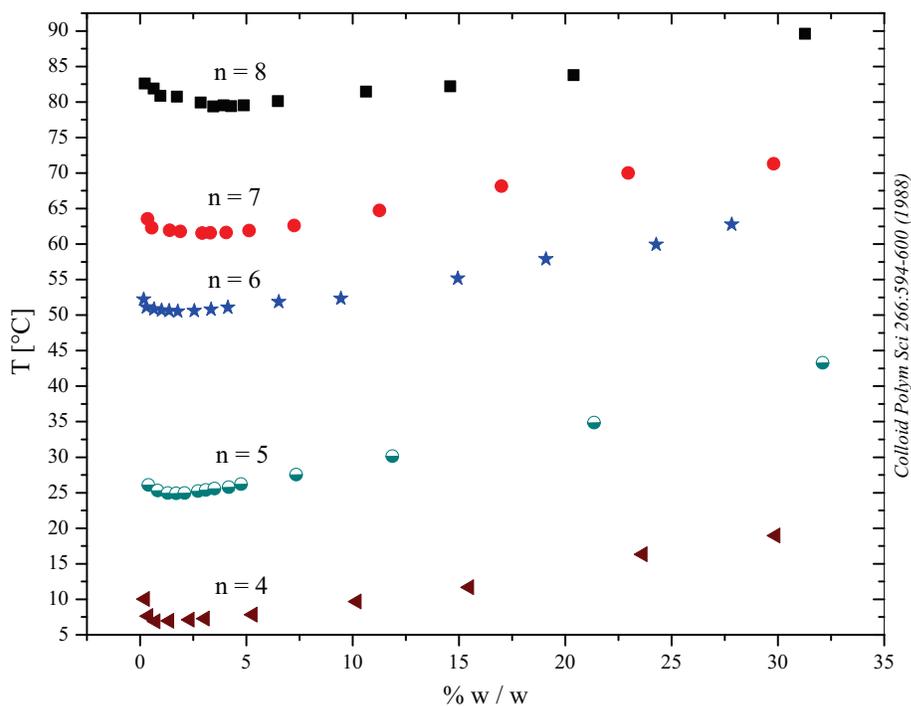


Figura 4.11: En una familia homóloga de alcoholes láuricos etoxilados se observa que el incremento del número de óxidos de etileno provoca un desplazamiento del diagrama de fases *temperatura-composición* a temperaturas mayores, datos de Fujimatsu *et al.* [13].

La disminución de la solubilidad hasta la segregación puede deberse a dos mecanismos: el crecimiento micelar y la modificación de las interacciones entre las micelas. Estos dos efectos provocan la formación de partículas lo suficientemente grandes para producir micro-gotas en la disolución [28], [34]. La Figura (4.12) muestra datos de la literatura [34] del número de agregación N en función de la temperatura de tres tensoactivos etoxilados: C_8E_6 , $C_{12}E_6$ y $p - OcE_{10}$. En los tres casos se observa incremento del número de agregación, indicando aumento del tamaño de la micela con la temperatura.

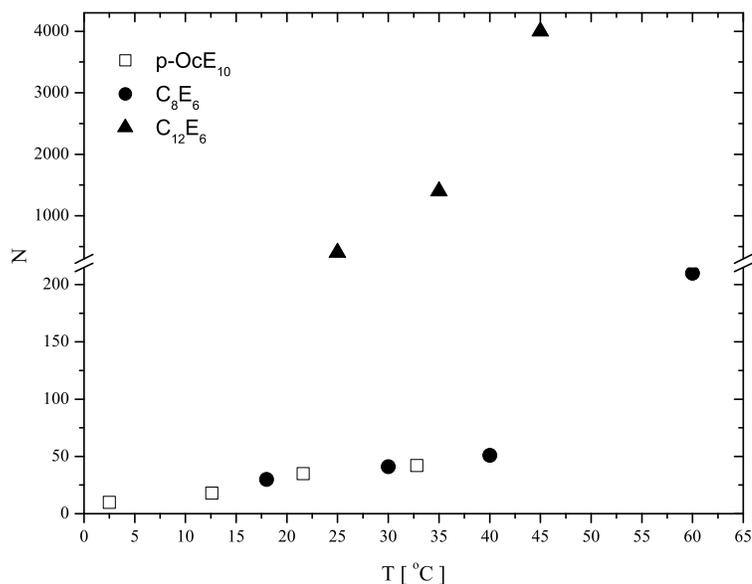


Figura 4.12: El aumento de la temperatura produce un incremento en el número de agregación de tres tensoactivos etoxilados en disolución acuosa: C_8E_6 , $C_{12}E_6$ y $p-OcE_{10}$. Datos tomados de Rosen [34]

El incremento de la temperatura produce turbulencia térmica que rompe los puentes de hidrógeno entre el agua y los grupos etoxilados [28], la deshidratación del tensoactivo provoca un aumento en su carácter hidrofóbico que resulta en el incremento del número de agregación. La Figura (4.13) esquematiza la deshidratación de la micela, para compensar la deshidratación se incorporan más moléculas del tensoactivo a la micela.

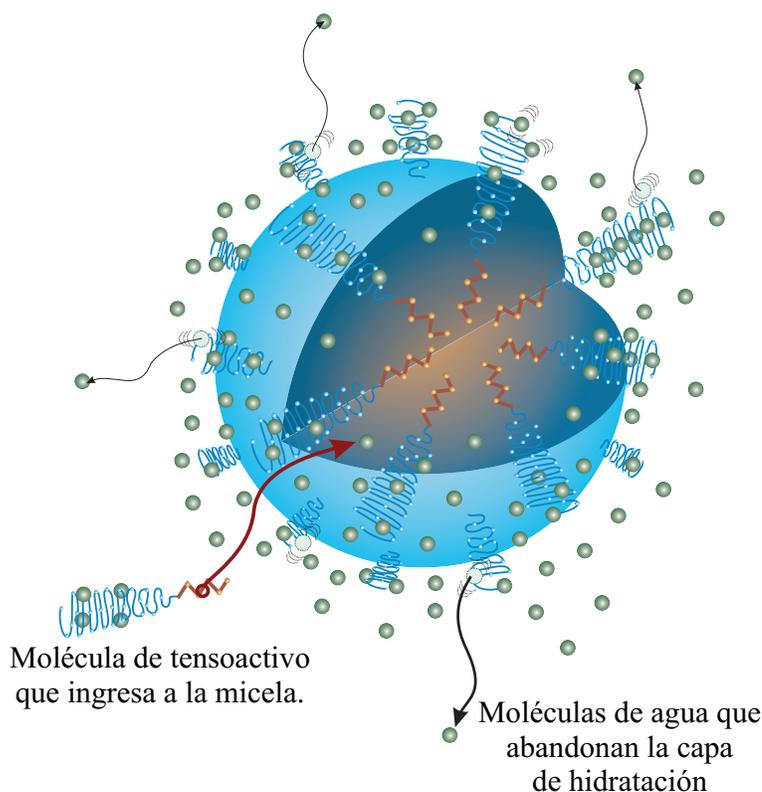


Figura 4.13: La deshidratación de la micela produce un aumento de su número de agregación.

Zulauf y Rosenbusch[43] mediante mediciones de espectroscopia, viscosidad capilar y dispersión de neutrones de bajo ángulo en función de la temperatura muestra que la segregación de los tensoactivos etoxilados puede deberse a la formación de **racimos de micelas** debido al aumento de las fuerzas de atracción intermicelar. Semenov *et al.* [37] propone que la energía de atracción entre dos micelas es directamente proporcional a kT (y $N^{0.3}kT$ cuando el número de agregación es grande) por lo que el aumento de la temperatura producirá la atracción de las micelas y la segregación en una fase con una alta concentración de tensoactivo formando micelas empaçadas y otra fase con baja concentración de tensoactivo.

4.7. Aceite de ricino etoxilado. Biopolímero

En la actualidad se han buscado materiales biodegradables en donde se puedan adicionar moléculas de óxido de etileno para proporcionarles solubilidad en agua, uno

de estos materiales es el aceite de ricino etoxilado (*ARE*), un biotensioactivo no iónico que se obtiene de la reacción de adición de óxidos de etileno en el triglicérido del ácido ricinoleico (triglicérido del ácido 12-hidroxi, 9-octadecanoico). Es uno de los pocos glicéridos naturales con grupos hidroxilos donde es posible adicionar moléculas de óxido de etileno. El *ARE* por ser un polímero, posee una distribución de moléculas de óxido de etileno. Por su biocompatibilidad y propiedades superficiales este material es usado principalmente para micro encapsulado de fármacos, formulaciones cosméticas y fabricación de emulsiones empleadas como lubricantes durante el estirado de metales. La estructura del *ARE* no es del todo precisa pues al ser un aceite natural contiene glicéridos de diferentes ácidos orgánicos y no sólo del ricinoleico, sin embargo como fines de ilustración se presenta el siguiente modelo del *ARE* [26]:

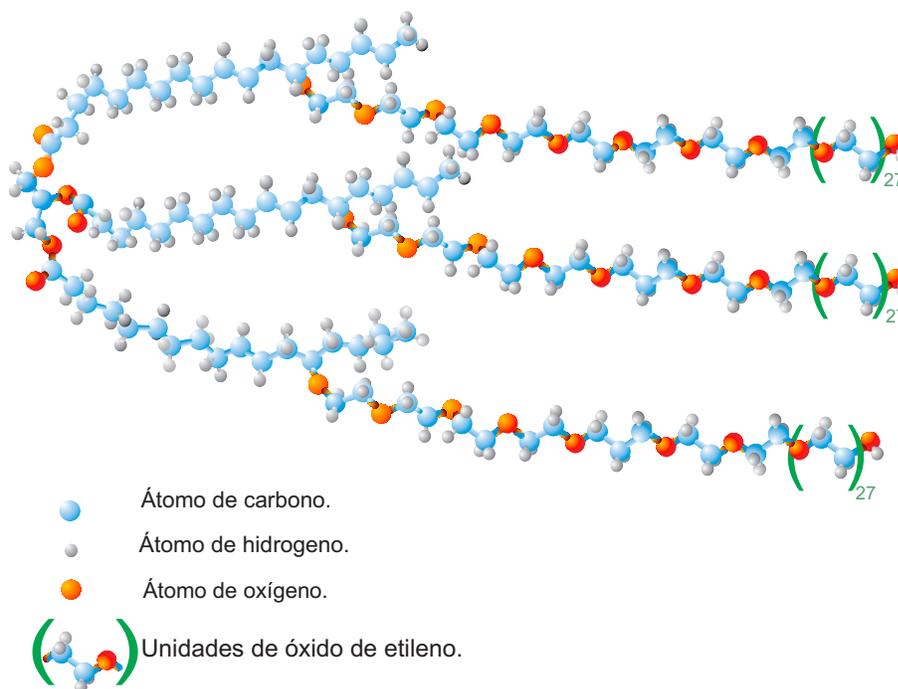


Figura 4.14: Modelo propuesto para la molécula del aceite de ricino etoxilado, donde cada ramificación puede tener diferentes números de óxidos de etileno

El aceite de ricino se obtiene del grano de la planta de ricino (*Ricinus Communis*), se le puede encontrar prácticamente en todos los países tropicales. Durante el siglo

diecinueve y principios del veinte, grandes cantidades de semillas fueron producidas en Estados Unidos, principalmente en los estados del sur, en respuesta a la demanda de lubricantes. Miles de toneladas de la semilla fueron producidas durante el periodo de 1918 a 1920. Existe una gran heterogeneidad en las especies de plantas de ricino, con gran variedad de forma, color y tamaño, por ejemplo las plantas puede medir desde 2 hasta 12 metros de altura. El contenido de aceite varía en un intervalo de 35 a 55 por ciento de peso de la semilla, el promedio está alrededor de 44 ó 45 por ciento. El peso de la semilla puede variar de 0.1 a 1.3 gramos, no obstante, la variación respecto a la composición química es relativamente pequeña. El aceite de ricino se diferencia de muchos otros aceites, por su alta gravedad específica (0.945 – 0.965) y viscosidad (6.3–8.9 [*stokes*]). Es soluble en alcohol y ligeramente soluble en grandes cantidades de petróleo, gasolina y destilados del petróleo de altos puntos de ebullición. El aceite de ricino es el único que contiene entre un 87 % y un 90 % de ácido ricinoleico, cuya fórmula condensada es: $(CH_3(CH_2)CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH)$.

VELOCIDAD DEL SONIDO EN DISOLUCIONES ACUOSAS

Este capítulo presenta las relaciones que existen entre las propiedades termodinámicas de un fluido y la velocidad del sonido, para lo cual se desarrollaron ecuaciones que describen la propagación del sonido entre la fuente y el receptor, modelando el fenómeno ondulatorio en base a las leyes de Newton. Se considera al sonido como una perturbación local del equilibrio, la periodicidad de la perturbación debe ser pequeña e iso-entrópica de forma que sean válidas las aproximaciones lineales, esta consideración se explica con el siguiente ejemplo. Al mover un objeto en un fluido se produce una diferencia de presión que genera una perturbación a través del fluido, si el movimiento es *lento* se produce una perturbación con periodicidad *grande* lo cual genera un flujo alrededor del objeto, lo que se requiere es un movimiento rápido que produzca una perturbación de periodicidad pequeña evitando el efecto del flujo alrededor del objeto, al cumplirse esta condición es posible hacer una aproximación lineal de la relación del cambio de la presión con el cambio de la densidad. El desarrollo de esta sección esta basada en la descripción de Feynman [12].

5.1. Relación entre velocidad del sonido y las propiedades del fluido

La propagación de propagación del sonido es un fenómeno ondulatorio por lo que la función de onda que describe la propagación del sonido bidimensional es de la forma $f(x - vt)$ donde x es la posición, v velocidad de propagación y t es el tiempo. Esta propagación involucra tres fenómenos: el movimiento del fluido provoca variaciones

locales de densidad, las variaciones de la densidad corresponden a variación de presión y nuevamente la variación de presión genera movimiento del fluido. De acuerdo a la teoría cinética, la propagación del sonido se debe al movimiento de una zona de mayor densidad a una región adyacente de menor densidad (Figura 5.1). Si el camino libre medio de las moléculas a , es igual o mayor a la distancia entre estas dos regiones de diferente densidad b , el sonido no se propaga.

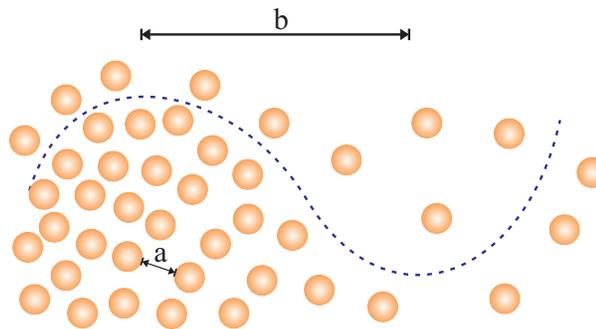


Figura 5.1: La propagación del sonido se debe al movimiento de una zona de mayor densidad a una región adyacente de menor densidad. a es el camino libre medio de las moléculas y b es la distancia entre dos regiones de diferente densidad.

La relación entre la velocidad del sonido, la presión y la densidad del fluido se construye a partir de las ecuaciones que describen los tres fenómenos involucrados en la propagación del sonido. Suponga que $y(t, x)$ es una solución a la función de onda $f(x - vt)$, si una partícula tiene una densidad ρ_o en una posición dada x el movimiento del fluido produce un cambio en la densidad de la partícula ρ (Figura 5.2), si el área transversal A es la misma en ambos estados, el contenido de material antes del movimiento está dado por $\rho_o A \Delta x$ que debe ser el mismo al segundo estado después del movimiento $\rho A [(x + \Delta x) + y(x + \Delta x, t) - (y(x, t) + x)]$ por lo tanto la relación que existe entre la densidad antes y después de la perturbación es:

$$\rho_o = \rho \left[1 + \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_T \right] \quad (5.1)$$

La densidad ρ está compuesta por dos contribuciones: la densidad antes de la perturbación ρ_o más una densidad debida a la perturbación ρ_e ; por lo tanto la densidad

es $\rho = \rho_o + \rho_e$ sustituyendo la expresión para la densidad en la ecuación (5.1) se obtiene:

$$\rho_o = (\rho_o + \rho_e) \left(1 + \frac{\partial y}{\partial x} \right) = (\rho_o + \rho_e) \frac{\partial y}{\partial x} + \rho_o + \rho_e \quad (5.2)$$

Tanto el cambio en la posición como la densidad ρ_e son mucho menores al valor de ρ_o por lo tanto $\rho_e \frac{\partial y}{\partial x} \approx 0$, de esta forma al despejar ρ_e de la ecuación (5.2) se obtiene:

$$\rho_e = -\rho_o \frac{\partial y}{\partial x} \quad (5.3)$$

La relación que existe entre los cambios de densidad y el movimiento de la partícula está definida por la ecuación (5.3), el cambio de y con respecto x , implica una expansión del fluido.

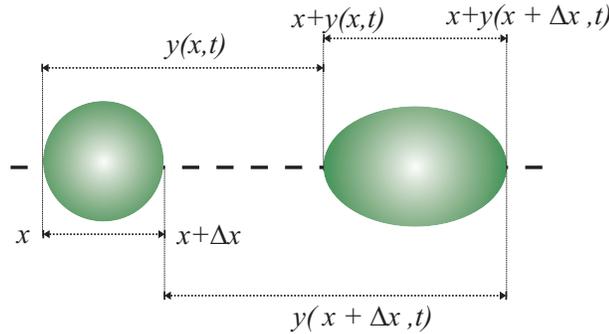


Figura 5.2: Si una partícula tiene una densidad ρ_o en una posición dada x el movimiento del fluido produce un cambio en la densidad de la partícula ρ .

El segundo fenómeno se refiere a la relación de la densidad con la presión $P = P(\rho)$, si se considera que la presión P , al igual que la densidad, es la suma de dos contribuciones: antes de la perturbación P_o , más el cambio debido a la perturbación P_e :

$$P = P_o + P_e \quad (5.4)$$

Los cambios producidos por la perturbación son lo suficientemente pequeños para considerar un cambio lineal de la presión con la densidad:

$$P = P_o + P_e = P_o + \rho_e \left(\frac{dP}{d\rho} \right) \quad (5.5)$$

Despejando de la ecuación (5.5) la presión debida a la perturbación, P_e , se obtiene:

$$P_e = \rho_e \left(\frac{dP}{d\rho} \right) \quad (5.6)$$

Se define al cambio de presión debida al cambio de la densidad como:

$$\varpi = \left(\frac{dP}{d\rho} \right) \quad (5.7)$$

Sustituyendo la ecuación (5.7) en (5.8) se tiene que P_e es:

$$P_e = \varpi \rho_e \quad (5.8)$$

El tercer fenómeno que constituye la propagación del sonido es el movimiento del fluido producido por la diferencia de presión, para determinar la ecuación correspondiente se considera un elemento de volumen de área unitaria y espesor Δx en donde existe una diferencia de presión entre el punto x y en Δx que genera el movimiento. De acuerdo a la segunda ley de Newton, la fuerza por unidad de área debida a la masa $\rho_o \Delta x$, por la aceleración $\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$, es igual a la diferencia de presión:

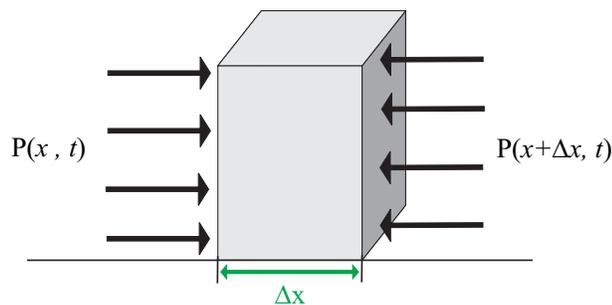


Figura 5.3: La propagación del sonido es el movimiento del fluido producido por la diferencia de presión.

$$\rho_o \Delta x \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{Fuerza}{Area} = P(x, t) - P(x + \Delta x, t) \quad (5.9)$$

Debido a que la presión esta constituida por contribuciones, $P = P_o + P_e$ y P_o es una constante la ecuación (5.9) se reduce a:

$$\rho_o \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -\frac{\partial P_e}{\partial x} \quad (5.10)$$

Por lo tanto la ecuación que describe la variación de presión debida al movimiento del fluido es:

$$\rho_o \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -\frac{\partial P_e}{\partial x} \quad (5.11)$$

Las ecuaciones (5.3), (5.8) y (5.11) describen los tres fenómenos por los cuales el sonido se propaga en un medio, sustituyendo la ecuación (5.3) en (5.8) y el resultado en la ecuación (5.11), se obtiene la ecuación:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \varpi \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad (5.12)$$

La constante ϖ representa el cambio de la presión con la densidad, que para fines de tratamiento se denomina como C_s^2 , con este cambio de variable se reescribe la ecuación (5.12) de la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{C_s^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad (5.13)$$

La segunda derivada de la función de onda $f(x - vt)$ en el tiempo y espacio son respectivamente:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = f''(x - vt) \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = f''(x - vt) \quad (5.15)$$

Al igualar las ecuaciones (5.14) y (5.15):

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \quad (5.16)$$

Para que $y(t, x)$ sea una solución de la función de onda $f(x - vt)$ necesariamente C_s^2 debe ser el cuadrado de la velocidad de propagación del sonido. Con este resultado se ha encontrado la relación entre una propiedad de la onda con una propiedad del fluido. La propagación de la onda implica un flujo de calor debido a la energía sonora. La dirección del flujo de calor es de la región de mayor densidad (comprimida) a una de menor densidad (expandida), el flujo de calor es despreciable siempre y cuando la longitud de onda sea mayor con respecto al camino libre medio de las moléculas de tal forma que el flujo de calor en una onda sonora no afecta la velocidad de propagación del sonido, para garantizar esto el sistema se encuentra a temperatura constante, por lo cual:

$$C_s = \left(\frac{dP}{d\rho} \right)_T^{\frac{1}{2}} \quad (5.17)$$

5.2. Ecuación de estado del gas ideal para la descripción de la velocidad del sonido

Se emplean diversas ecuaciones de estado con el fin de describir el comportamiento de disoluciones acuosas de tensoactivo en función de las interacciones del soluto-disolvente e interacciones soluto-soluto mediante mediciones experimentales de velocidad del sonido en función de la concentración y temperatura. Para este análisis se reescribe la ecuación (5.17) en términos del volumen molar:

$$\frac{C_s^2}{10^3} = -\frac{1}{M} v^2 \left(\frac{dP}{dv} \right)_T \quad (5.18)$$

Donde C_s es la velocidad del sonido en $\left[\frac{m}{s} \right]$, v es el volumen molar en $\left[\frac{m^3}{mol} \right]$, P es la presión en $\left[\frac{N}{m^2} \right]$ y M es la masa molecular en $\left[\frac{g}{mol} \right]$. Sustituyendo en la ecuación (5.18), el cambio de la presión debida al cambio en el volumen molar a temperatura constante empleando la ecuación de estado del gas ideal, $Pv = RT$, la expresión para la velocidad del sonido es:

$$\frac{C_s^2}{10^3} = \frac{RT}{M} \quad (5.19)$$

Donde R es la constante de los gases en $[\frac{J}{molK}]$, si se escribe la ecuación (5.19) en términos de la constante de Boltzmann, k , y de la masa de una molécula, m , se obtiene:

$$\frac{C_s^2}{10^3} = \frac{kT}{m} \quad (5.20)$$

De acuerdo a la teoría cinética de los gases el valor kT está asociado a la energía cinética de las moléculas $\frac{1}{3}m \langle \nu^2 \rangle$, donde ν representa la velocidad media de las moléculas, de esta forma la ecuación (5.20) se reescribe como:

$$\frac{C_s^2}{10^3} = \frac{\frac{1}{3}m \langle \nu^2 \rangle}{m} \quad (5.21)$$

Para el caso del gas ideal, la velocidad del sonido está directamente relacionada con la velocidad promedio de las moléculas en el gas:

$$\frac{C_s^2}{10^3} = \frac{1}{3} \langle \nu^2 \rangle \quad (5.22)$$

Con el aumento de la temperatura, el movimiento de las moléculas aumenta y por lo tanto la propagación del sonido también aumenta. Para el gas ideal, considerando al gas como esferas rígidas en un volumen constante, el aumento de la temperatura provoca que la velocidad de las esferas aumente y por lo tanto los choques entre ellas también aumenten, como el sonido es una perturbación que genera una onda mecánica que se transmite moviendo el fluido y generando cambios locales de densidad, al aumentar el movimiento de las moléculas, la propagación del movimiento aumenta y por lo tanto incrementa la velocidad del sonido con la temperatura, como el caso del agua mostrado en la Figura (5.4).

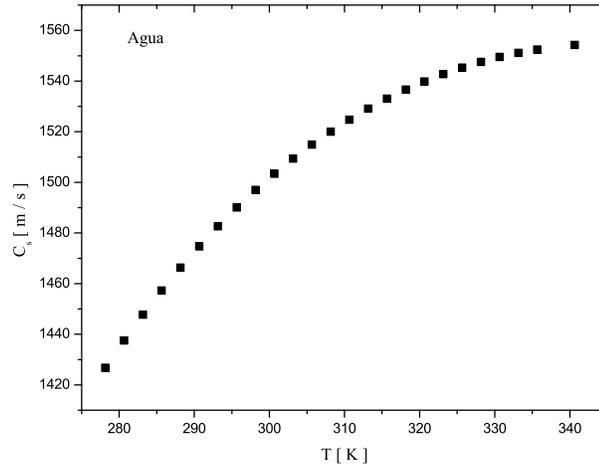


Figura 5.4: Velocidad del sonido en el agua en función de la temperatura [15].

En disoluciones acuosas de tensoactivos etoxilados a concentraciones mayores a la concentración micelar crítica, el cambio de la temperatura y la concentración modifican las interacciones y estructura del tensoactivo con el agua, lo que no permite describir el comportamiento con la ecuación del gas ideal, por lo que se recurrió a otras ecuaciones con información adicional sobre las interacciones entre el disolvente y el soluto, como es la ecuación de van der Waals.

5.3. Ecuación de estado cúbica de van der Waals para la descripción de la velocidad del sonido

En esta sección se empleará la ecuación de estado de van der Waals para describir el comportamiento de la velocidad del sonido. La ecuación de van der Waals es:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (5.23)$$

Donde P es la presión, v es el volumen molar, a es término atractivo, b es el co-volumen y R es la constante de los gases. Debido a que la ecuación de van der Waals no describe correctamente fluidos con altas densidades como los líquidos, Frish [32] y Thiel [39], han propuesto modificaciones en el término asociado al volumen excluido. Adicionalmente, Guggenheim [18] propone otras modificaciones para altas

densidades. Respetando la nomenclatura de Guggenheim se escribe la ecuación de van der Waals en términos de $y = \frac{b}{4v}$ y del factor de compresibilidad $Z = \frac{Pv}{RT}$:

$$Z = \frac{1}{1 - 4y} - \frac{\alpha}{RT}y \quad (5.24)$$

Donde $\alpha = 4\frac{a}{b}$. Para la aplicación de la ecuación (5.24) a la velocidad del sonido es conveniente escribir el término $-v^2 \left(\frac{dP}{dv}\right)_T$ en función de Z .

$$\left(\frac{dP}{dv}\right)_T = \frac{RT}{v} \frac{dZ}{dv} - \frac{ZRT}{v^2}$$

Multiplicando por v^2 se tiene:

$$v^2 \left(\frac{dP}{dv}\right)_T = RTv \frac{dZ}{dv} - ZRT \quad (5.25)$$

Se escribe la ecuación (5.25) en función de y notando que:

$$\begin{aligned} v \frac{dZ}{dv} &= v \frac{dy}{dv} \frac{dZ}{dy} \\ &= v \left(-\frac{b}{4v^2}\right) \frac{dZ}{dy} \\ &= -\frac{b}{4v} \frac{dZ}{dy} \\ &= -y \frac{dZ}{dy} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$-v^2 \left(\frac{dP}{dv}\right)_T = RT \left(y \frac{dZ}{dy} + Z\right) \quad (5.26)$$

Para van der Waals, el término $y \frac{dZ}{dy} + Z$ tiene la forma:

$$y \frac{dZ}{dy} + Z = \frac{1}{(1 - 4y)^2} - \frac{2\alpha y}{RT} \quad (5.27)$$

Sustituyendo la ecuación (5.27) en (5.26) se obtiene:

$$-v^2 \left(\frac{dP}{dv}\right)_T = \frac{RT}{(1 - 4y)^2} - 2\alpha y \quad (5.28)$$

Finalmente sustituyendo la ecuación (5.28) en la ecuación (5.18) se obtiene la ecuación para el cuadrado de la velocidad del sonido en la disolución obtenida a partir de la ecuación de van der Waals:

$$\frac{C_s^2}{10^3} = \frac{RT}{M} \frac{1}{(1-4y)^2} - \frac{2\alpha y}{M} \quad (5.29)$$

5.4. Ecuación de estado de Frisch, Guggenheim y Thiele para la descripción de la velocidad del sonido

Debido a que la ecuación de van der Waals no predice correctamente la densidad de los líquidos, se han propuesto modificaciones a la ecuación de van der Waals en el término asociado al volumen excluido o co-volumen. Frisch *et al.* [32] propone la siguiente modificación:

$$Z = \frac{(1+y+y^2)}{(1-y)^3} - \frac{\alpha}{RT}y \quad (5.30)$$

Para la ecuación de Frisch el término $y\frac{dZ}{dy} + Z$ tiene la forma:

$$y\frac{dZ}{dy} + Z = \frac{(2y+1)^2}{(1-y)^4} - \frac{2\alpha}{RT}y \quad (5.31)$$

Por lo tanto la ecuación de la velocidad del sonido mediante la ecuación de estado de Frisch está dada por:

$$\frac{C_s^2}{10^3} = \frac{RT}{M} \left[\frac{(2y+1)^2}{(1-y)^4} \right] - \frac{2\alpha}{M}y \quad (5.32)$$

Por su parte Thiele [39] propone la ecuación para altas densidades como:

$$Z = \frac{1+2y+3y^2}{(1-y)^2} - \frac{\alpha}{RT}y \quad (5.33)$$

El término $y \frac{dZ}{dy} + Z$ tiene la forma:

$$y \frac{dZ}{dy} + Z = \frac{-3y^3 + 7y^2 + 3y + 1}{(1-y)^3} - \frac{2\alpha}{RT}y \quad (5.34)$$

Por lo tanto la velocidad del sonido dada por la ecuación de Thiele es:

$$\frac{C_s^2}{10^3} = \frac{RT}{M} \left[\frac{-3y^3 + 7y^2 + 3y + 1}{(1-y)^3} \right] - \frac{2\alpha}{M}y \quad (5.35)$$

Por último Guggenheim [18] propone la siguiente modificación a la ecuación de van der Waals para ser aplicada al fluido de alta densidad:

$$Z = \frac{1}{(1-y)^4} - \frac{\alpha}{RT}y \quad (5.36)$$

Para la ecuación de Guggenheim el término $y \frac{dZ}{dy} + Z$ tiene la forma:

$$y \frac{dZ}{dy} + Z = \frac{1 + 3y}{(1-y)^5} - \frac{2\alpha}{RT}y \quad (5.37)$$

Por lo que la ecuación para la velocidad del sonido obtenida a partir de la ecuación de Guggenheim es:

$$\frac{C_s^2}{10^3} = \frac{RT}{M} \frac{1 + 3y}{(1-y)^5} - \frac{2\alpha}{M}y \quad (5.38)$$

Las ecuaciones (5.29), (5.32), (5.35) y (5.38) se aplicaron a datos experimentales de velocidad del sonido en disoluciones acuosas del etilen glicol monometil éter obtenidos por Dhondge *et al.* [8].

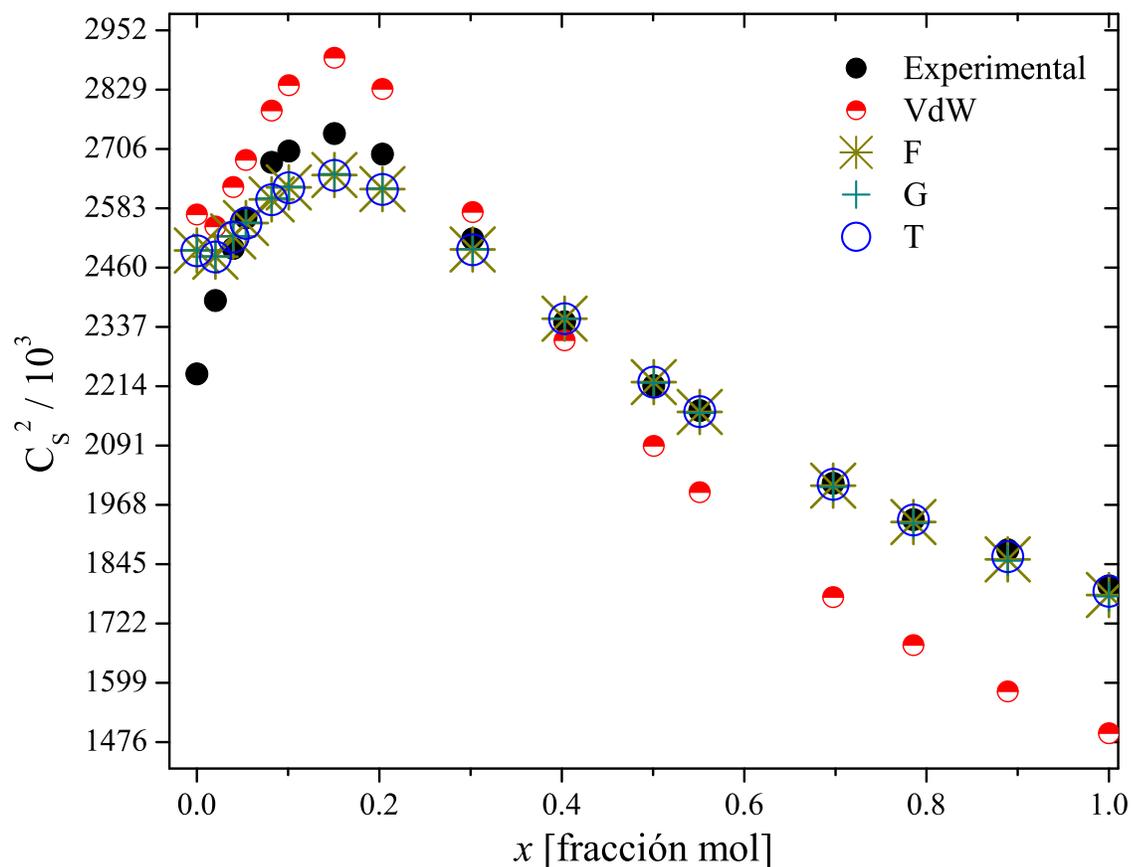


Figura 5.5: Ecuaciones de Thiele (T), Frisch (F), van der Waals (VdW) y Guggenheim (G) aplicadas datos experimentales de la velocidad del sonido en disoluciones acuosas de etilen glicol monometil éter, reportados por Dhondge *et al.* [8]

La Figura (5.5) muestra que las ecuaciones de Thiele (T), Frisch (F) y Guggenheim (G) coinciden entre ellas y describen correctamente el comportamiento de la velocidad del sonido en la disolución cuando la concentración en fracción tiende a la unidad. La ecuación de van der Waals no describe correctamente el comportamiento de la velocidad del sonido en la disolución debido principalmente a que la ecuación de estado de van der Waals no describe correctamente el comportamiento de fluidos de alta densidad [18].

MEDICIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL

6.1. Determinación de la tensión superficial por la técnica de volumen de gota

6.1.1. Fundamento teórico

La determinación de la tensión superficial por el método de volumen de gota consiste en formar una gota de líquido en contacto con su vapor, aire o aire saturado en un capilar vertical de radio conocido, con una jeringa que produce una acumulación de líquido en la gota hasta alcanzar un volumen máximo definido por el balance mecánico de fuerzas que actúan sobre la gota (Figura 6.1). Una vez alcanzado este volumen máximo cualquier incremento de volumen provocará que la gota se desprenda del capilar. La fuerza F_1 está determinada por la fuerza de flotación y la tensión superficial del líquido, para este análisis la tensión superficial es considerada como una fuerza por unidad de longitud que actúa sobre la perímetro de la circunferencia de líquido que rodea el capilar. En sentido contrario a la fuerza F_1 actúa la fuerza F_2 definida por el peso de la gota.

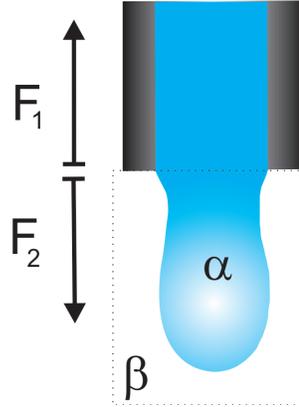


Figura 6.1: Fuerzas que actúan sobre una gota que cuelga en un capilar vertical. La fase α forma la gota del líquido y la fase β corresponde al vapor del mismo líquido, para el caso de la tensión interfacial la fase α correspondería a la fase de mayor densidad con respecto a la fase β . Imagen modificada de Rusanov y Prokhorov [35].

$$F_1 = 2\pi r\sigma + V^*g\rho_v \quad (6.1a)$$

$$F_2 = V^*g\rho_L \quad (6.1b)$$

Donde ρ_v y ρ_L son la densidad del vapor y del líquido respectivamente, V^* es el volumen máximo de la gota, σ es la tensión superficial, r es el radio del capilar y g es la aceleración de la gravedad. Al alcanzar el volumen máximo se cumple el balance de fuerzas $F_1 = F_2$ y por tanto:

$$V^*g(\rho_L - \rho_v) = 2\pi r\sigma \quad (6.2)$$

Al lado derecho de la ecuación (6.2) se encuentra la fuerza de superficie y del lado izquierdo la fuerza relacionada con el volumen de la gota. En equilibrio mecánico estas dos fuerzas son iguales; resultado conocido como la *Ley de Tate*, quien propuso la relación entre el peso de la gota y la tensión superficial, concluyendo que *el peso de una gota es proporcional al radio del capilar del cual cae dicha gota y de la propiedades físicas y química del líquido*. Este análisis no contempla que la gota se deforma al caer formando un cuello entre el capilar y el ápice de gota en donde se produce una diferencia de presión modificando el balance de fuerzas que sostiene a la

gota en el capilar, (Figura 6.2), además el rompimiento de la gota no necesariamente se da en el radio del capilar si no en el cuello como se muestra en la Figura (6.3).

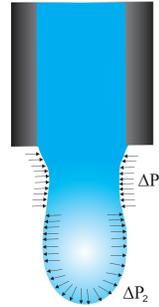


Figura 6.2: Formación de cuello entre el capilar y el ápice de la gota, en donde hay una diferencia de presión que dependiendo del sentido de la curvatura la diferencia de presiones puede ser positiva o negativa [41] que modifica el balance fuerzas, provocando un error en la determinación de la tensión superficial.

Adam [1] presenta los estudios realizados por Guye y Perrot que mediante fotografías muestran las cuatro etapas que conforma el proceso de formación y desprendimiento de una gota de un capilar (Figura 6.3).

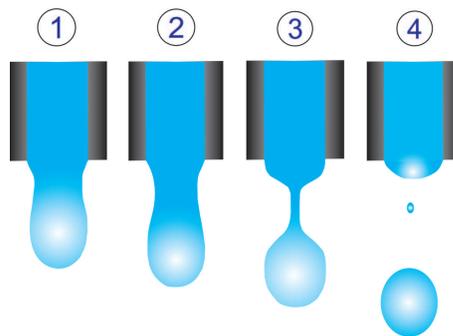


Figura 6.3: Etapas de formación de la gota, hasta alcanzar el equilibrio y el posterior desprendimiento de la gota. Imagen tomada de Adam [1].

En la primera etapa se observa la formación de cuello en la gota, posteriormente un incremento en su longitud y un estrechamiento, hasta la formación de dos gotas unidas por un delgado hilo de líquido que une una gota pequeña con otra grande, en la cuarta etapa la gota grande se desprende dejando adherida en el capilar a la gota pequeña; el líquido remanente provoca una diferencia entre el volumen máximo V^* y

el volumen que se desprende V (Figura 6.3). Harkins y Brown [20] realizaron mediciones del volumen de las gotas que se desprenden de capilares con diferentes radios, empleando agua y benceno como líquidos de estudio, ellos proponen una ecuación empírica del volumen de las gotas desprendido V con un parámetro adimensional f que depende de r/a :

$$Vg(\rho_L - \rho_v) = 2\pi r\sigma f(r/a) \quad (6.3)$$

Donde r es el radio del capilar y a es la constante del capilar dada por:

$$a = \left(\frac{2\sigma}{\Delta\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.4)$$

La diferencia entre las ecuaciones (6.2) y (6.3) es que en la segunda ecuación no es necesario conocer el volumen máximo de la gota V^* sino el volumen de la gota que se desprende del capilar y que es medido, V . Sin embargo para conocer el valor de f se requiere conocer el valor de la tensión superficial, por lo que Harkins y Brown propusieron que el factor f es también función del radio del capilar y de volumen de la gota que desprende. Este factor corrige la ecuación (6.2) de donde se puede obtener la tensión superficial mediante la ecuación (6.5).

$$\sigma = \frac{V\Delta\rho}{r} F\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right) \quad (6.5)$$

Donde V es el volumen medido que se desprende del capilar, $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre el líquido y el vapor, r es el radio interno del capilar y F es el factor de corrección; función de $\frac{r}{V^{1/3}}$ y que contiene a la constante 2π . Los valores de la función $F\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$ se encuentra publicados en *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology* y algunos valores interpolados de esta función se pueden encontrar en la referencia [23]. En la Figura (6.4) se muestra la forma que tiene la función F .

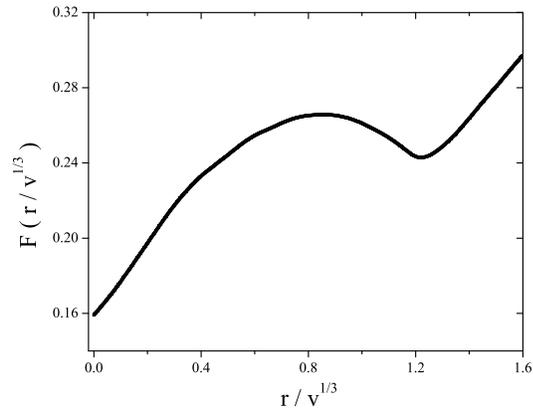


Figura 6.4: Factor de corrección de Harkins y Brown [20] para la determinación de la tensión superficial por de método de volumen de gota.

En la Figura (6.4) se observa que el caso límite cuando $r \rightarrow 0$ el factor F tiende a $1/2\pi$; condiciones donde la ecuación (6.2).

6.1.2. Descripción del equipo experimental. Tensiómetro de volumen de gota

El tensiómetro *Lauda TVT 2* emplea el método de volumen de gota, para determinar la tensión superficial, este equipo tiene un motor acoplado a un tornillo *sin fin* que desplaza el émbolo de una jeringa, un sensor óptico registra el momento del desprendimiento de la gota, el sistema de control del equipo se encuentra conectado a una computadora donde el desplazamiento del émbolo es registrado para determinar el volumen de la gota. Una vista general del tensiómetro se muestra en la Figura (6.5).

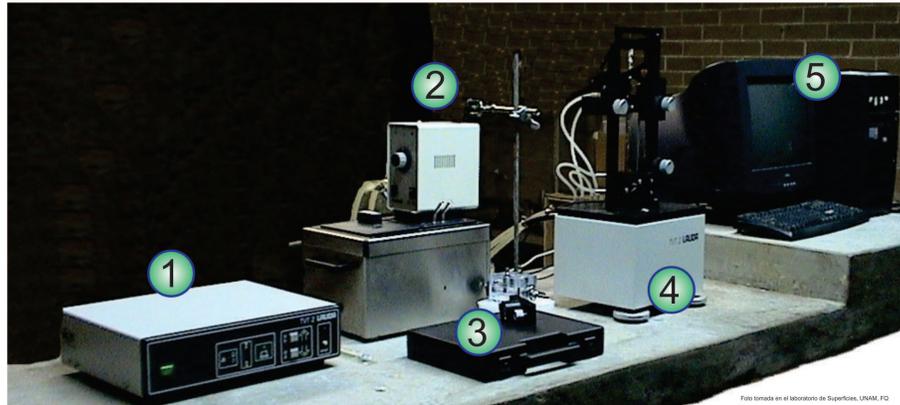


Figura 6.5: Vista general del tensiómetro Lauda TVT 2.

A continuación se describen las partes del tensiómetro de volumen de gota *Lauda TVT 2*:

1. Sistema central: mediante el cual se controla el desplazamiento del émbolo y la detección de la caída de la gota del capilar.
2. Baño de temperatura controlada: con el cual se hace circular una mezcla de agua y etilenglicol por sistemas de control de temperatura del equipo que se describirán adelante, a fin de mantener la muestra a temperatura constante.
3. Accesorios: jeringa, capilares, pinzas, celda de cuarzo, celda de control de temperatura de la jeringa que se describen adelante.
4. Sistema de medición: donde se monta la jeringa para la formación de la gota, está constituido por la barra de desplazamiento y un sensor óptico.
5. Computadora y programa de control del equipo: el sistema de control se conecta a la computadora por medio un puerto serial, el programa TVT2 registra el volumen y el tiempo necesario para formar la gota hasta su rompimiento.

Sistema de medición

Durante la medición de la tensión superficial, debe existir un equilibrio entre el líquido de la gota y el aire saturado con el vapor de la disolución a fin de evitar

pérdidas de material por evaporación, para lo cual es necesario contar con una celda de medición herméticamente cerrada bajo control de temperatura en donde es recomendable saturar la atmósfera con el vapor del líquido a medir para alcanzar el equilibrio líquido-vapor. El detalle de la celda de medición y barra de desplazamiento se muestran en la Figura (6.6).

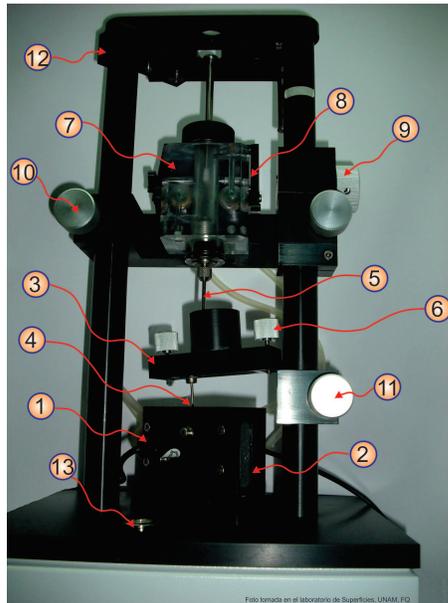


Figura 6.6: Detalle del sistema de medición del tensiómetro Lauda TVT2.

Las partes del sistema de medición son:

1. Sensor óptico que detecta el momento del desprendimiento de la gota del capilar.
2. Cubo de doble pared a temperatura constante donde se introduce una celda de cuarzo. En esta celda de cuarzo se formará la gota con el capilar, para lograr el equilibrio líquido-vapor, en la celda de cuarzo se coloca un poco de la disolución sin obstruir el sensor óptico. La temperatura del cubo se controla por medio del baño de control de temperatura.
3. Tapa del cubo de doble pared, esta tapa tiene un empaque de teflón para garantizar un cerrado hermético.

4. Para evitar que la presión dentro de la celda de cuarzo aumente se cuenta con un venteo provisto con un capilar de acero inoxidable, mostrado en la Figura. Uno de los extremos del capilar se encuentra por debajo del nivel líquido de la celda de cuarzo y el otro extremo en la tapa del cubo.
5. Capilar donde se formará la gota de la disolución. Este capilar se encuentra dentro de la celda de cuarzo cerrada herméticamente.
6. Tornillos para cerrar la tapa del cubo.
7. Cubo de acrílico con sistema para el control de temperatura por medio de líquido proveniente del baño de control de temperatura, en este cubo se coloca la jeringa para mantener la disolución a temperatura constante durante la medición.
8. Soporte del cubo de la jeringa, para montar y desmontar la celda de cuarzo es necesario retirar la jeringa, para este fin toda la jeringa y el cubo de acrílico se encuentran montados en un soporte que se puede subir o bajar.
9. Tornillo para subir o bajar el soporte de la jeringa.
10. Tornillo de seguridad del soporte de la jeringa.
11. Tope de seguridad del soporte de la jeringa.
12. Barra de desplazamiento del émbolo. Esta barra de desplazamiento se encarga de dosificar el volumen de líquido a la gota bajando el émbolo de la jeringa. El desplazamiento operado con un tornillo sin fin acoplado a un motor.
13. Para evitar que el capilar esté inclinado durante la formación de la gota es necesario nivelar todo el sistema por medio de un nivel de burbuja como se muestra en la Figura (6.6) .

Accesorios

En la Figura 6.7 se muestran los accesorios del tensiómetro *Lauda TVT 2*:



Figura 6.7: Accesorios del tensiómetro *Lauda TVT 2*.

1. Celda de cuarzo donde se forma la gota del líquido.
2. Pinzas para manipular la celda de cuarzo.
3. émbolo de la jeringa.
4. Jeringa de medición de volumen conocido.
5. Empaque de la jeringa para evitar que se salga el líquido del cubo de acrílico donde circula agua para mantener el sistema a temperatura constante.
6. Tuerca para fijar el capilar a la jeringa de medición.
7. Capilar de acero inoxidable de 0.64 [mm] de radio exterior y 0.42 [mm] de radio interior.
8. Capilar de acero inoxidable de 1.39 [mm] de radio exterior y 1.08 [mm] de radio interior.
9. Cubo de acrílico para el control de temperatura de la jeringa, el control de temperatura se hace por medio de un flujo de agua proveniente de un baño con control de temperatura.

10. Tapa del cubo para mantener fija la jeringa de medición.

Programa de control del equipo

El programa del control del equipo Lauda TVT2 tiene la opción de medición estática, dinámica y cuasi estática; en el primer caso se forma una gota con una rapidez de émbolo fija, es decir con un flujo de líquido para forma la gota determinado. En el caso dinámico se forman varias gotas hasta el desprendimiento de cada una de ellas a una velocidad de desplazamiento diferente, de esta forma se obtiene el valor la tensión superficial en función del tiempo. En el caso cuasi estático la variable es el volumen de la gota a la mayor velocidad de desplazamiento del émbolo, una vez formada la gota el programa toma el tiempo de desprendimiento de ésta, para este experimento es necesario probar varios volúmenes iniciales a fin de lograr caracterizar el comportamiento dinámico de la tensión superficial del líquido probado. La primer técnica es empleada en el caso de materiales donde no se observan cambios en la tensión superficial con el tiempo, por ejemplo líquidos puros o disoluciones de solutos de bajo peso molecular como alcoholes, cetonas o ésteres. Las últimas dos técnicas de medición son necesarias en el caso de tensoactivos, debido a que su actividad superficial es función del tiempo por lo que es necesario determinar el comportamiento dinámico hasta que la tensión superficial sea independiente del tiempo.

Preparación de las disoluciones

Se prepararon por pesada disoluciones acuosas del tensoactivo, en un intervalo de concentración de 0.0055 a 1.7375 [%p/p]. Las mediciones se realizaron por la técnica de volumen de gota, en un equipo Lauda TVT2, en donde se colocó la disolución contenida en la jeringa en un soporte con un baño térmico, la temperatura se controló a 5 ± 0.1 , 10 ± 0.1 , 20 ± 0.1 , 30 ± 0.1 , 40 ± 0.1 y 50 ± 0.1 [°C]. Para la determinación de la tensión superficial al equilibrio se ha empleado la técnica de medición de volumen cuasi estática. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 0.1 a 3600 [s]. Los resultado de la tensión superficial al equilibrio se muestran en el anexo C.

MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO Y DENSIDAD

7.1. Medición de densidad y velocidad del sonido por medio de tubo oscilante.

La densidad y velocidad del sonido se determinan mediante un tubo en forma de U generalmente de vidrio o aleaciones de níquel [3], al cual se aplica una vibración sinusoidal que produce resonancia en el tubo, el periodo de vibración es inversamente proporcional a la suma de la masa del tubo, más la del fluido que contiene y con el volumen del tubo se determina la densidad del fluido. La frecuencia de vibración se monitorea mediante dos sensores colocados de forma tal que se determine un desfaseamiento entre las dos señales, este desfaseamiento es directamente proporcional a la velocidad del sonido en el fluido. Para realizar mediciones de densidad y velocidad del sonido se requiere calibrar el equipo con dos fluidos de densidad y velocidad de sonido conocidas a diferentes temperaturas.

El equipo consiste en un tubo de vidrio en forma de U , los extremos del tubo están fijos sobre una base rígida de masa tal que las vibraciones del exterior no afectan la medición, así el primer nodo de oscilación se encuentra en el límite del soporte y del tubo en forma de U . Tres imanes permanentes se encuentran sostenidos en el tubo U y cada imán está dentro de una bobina (Figura 7.1).

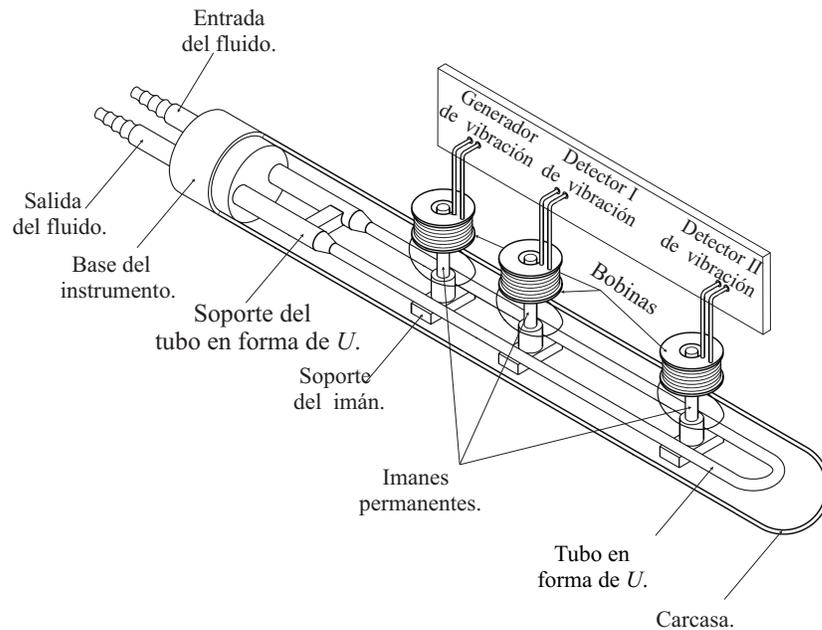


Figura 7.1: Medición de densidad y velocidad del sonido por medio de tubo oscilante. En el tubo en forma de U se mide la frecuencia y desfase de oscilación mediante dos sensores magnéticos. Imagen modificada de Hebra [21]

Con la fuente de poder del instrumento se aplica una corriente alterna a la primera bobina, produciéndose un pistón magnético que genera oscilaciones en el tubo, las oscilaciones que se transmiten a través del tubo producen movimiento de los imanes restantes dentro las bobinas, que generan una corriente inducida con la cual se determina el periodo de las oscilaciones transmitidas.

El sistema de medición es modelado como un sistema vibrante hueco lineal, con un volumen interno $V(T, P)$, constante de rigidez $k(T, P)$ y masa total m . La masa total es la suma de la masa del tubo vacío m_o más la masa del fluido ρV , así $M = m_o + \rho V$ donde ρ es la densidad del fluido interno. El periodo de oscilación del sistema debida a una excitación mecánica directamente proporcional a la masa del sistema e inversamente proporcional a la constante de rigidez del sistema:

$$\tau \propto \frac{m_o + \rho V}{k} \quad (7.1)$$

Las cantidades $A \propto \frac{k}{V}$ y $B \propto \frac{m_o}{k}$, son parámetros de ajuste que deben ser calculados

para una temperatura y presión específicas mediante la calibración. La constante de proporcionalidad es $4\pi^2$ debido a que es un movimiento armónico simple, por lo tanto la ecuación (7.1) se escribe como:

$$\tau^2 = \frac{1}{A}\rho + B \quad (7.2)$$

Donde $\frac{1}{A} = \frac{4\pi^2 V}{k}$ y $B = \frac{4\pi^2 m_o}{k}$

La ecuación (7.2) muestra una relación lineal entre el cuadrado del periodo de oscilación en función de la densidad. Con la densidad de dos fluidos a temperatura y presión constante se evalúa la pendiente $\frac{1}{A} = \frac{\tau_2^2 - \tau_1^2}{\rho_2 - \rho_1}$, por lo tanto la densidad del fluido en estudio está dada por:

$$\rho = \rho_2 + A (\tau^2 - \tau_2^2) \quad (7.3)$$

Donde: τ_1 , τ_2 , ρ_1 y ρ_2 , son el periodo de oscilación y la densidad para los dos fluidos de referencia respectivamente mientras que τ y ρ son la densidad y periodo de oscilación del fluido en estudio respectivamente. El error asociado a la interpolación de la densidad se reduce al escoger una densidad de referencia cercana a la densidad del fluido en estudio. Tanto la densidad, el periodo de oscilación y el parámetro A son funciones de la temperatura y presión, si la medición se realiza a presión constante variando la temperatura la ecuación (7.3) es también función de la temperatura:

$$\rho(T) = \rho_2(T) + A(T) (\tau(T)^2 - \tau_2(T)^2) \quad (7.4)$$

Por lo que experimentalmente se debe realizar una calibración con dos fluidos con los valores de densidad en el intervalo de temperatura de estudio. En el presente trabajo se empleó un densímetro y analizador de velocidad del sonido, comercializado por Anton Paar (Granz, Austria), modelo *DSA5000*. En este equipo la determinación de la **densidad** considera factores de corrección por viscosidad y no linealidad en el movimiento armónico, la ecuación es:

$$\rho = K_A f_1 Q^2 - K_B + f_2 \quad (7.5)$$

Donde: K_A , K_B son constantes del equipo asociada a la densidades de referencia, Q es la relación entre el periodo de oscilación para el fluido de estudio con el fluido de referencia, f_1 , f_2 son términos de corrección para la temperatura, viscosidad y no linealidad. La **velocidad del sonido** en la disolución es directamente proporcional al desfaseamiento del periodo de oscilación $C_s \propto \Delta\tau^2$ que se determina con los detectores magnéticos de vibración. En el instrumento *DSA5000*, la velocidad del sonido se determina por la ecuación:

$$C_s = \frac{l(1 + 1.6 \times 10^5 \Delta\tau)}{\frac{\tau_2}{512} - \zeta f_3} \quad (7.6)$$

Donde τ_2 es el periodo de oscilación de referencia medido, l distancia entre los detectores de vibración, $\Delta\tau$ es el desfaseamiento del periodo de oscilación, ζ constante de corrección asociada la viscosidad y no linealidad del movimiento armónico, f_3 es término de corrección por temperatura.

7.1.1. Método experimental. Densidad y velocidad del sonido

Con el instrumento *DSA 5000*, se realizó el calibrado a una temperatura de $20^{\circ}C$ con aire seco, agua bi-destilada y des-gasada. Se debe verificar la validez del calibrado midiendo la velocidad del sonido y la densidad del agua en el intervalo de temperaturas de trabajo y compararlos con los reportados en la literatura. Como el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno (*ARE 35*), el alcohol laúrico con 4 moles de óxido de etileno ($C_{12}E_4$) y el alcohol laúrico con 9 moles de óxido de etileno ($C_{12}E_9$) son tensoactivos etoxilados, en disolución acuosa presentan aumento en la viscosidad de la disolución con el incremento de la concentración (viscosidad reducida de (1.2 al 4 %*p/p*), para cada material se debe escoger un intervalo de concentraciones con el fin de reducir el error asociado al aumento de la viscosidad. Por lo que se prepararon disoluciones acuosas para el *ARE 35* entre (1 % a 31 %), para el $C_{12}E_4$ entre (1 % a 8 %) y para el $C_{12}E_9$ entre (1 % a 19 %). Las mediciones se realizaron en el intervalo de temperaturas de $5^{\circ}C$ a $68^{\circ}C$. Entre cada medición se realizó una limpieza del tubo en forma de *U* con etanol, aire seco y acetona, para secar el tubo se hizo pasar

aire seco a través de él durante 30 minutos aproximadamente.

Para realizar las mediciones las muestras se introducen dentro del tubo como se muestra en la Figura (7.2) evitando formar burbuja o espuma. Una vez terminado el barrido de temperatura, la muestra es retirada de la celda de medición arrastrada por un flujo de aire y se comienza nuevamente el proceso de limpieza y medición.

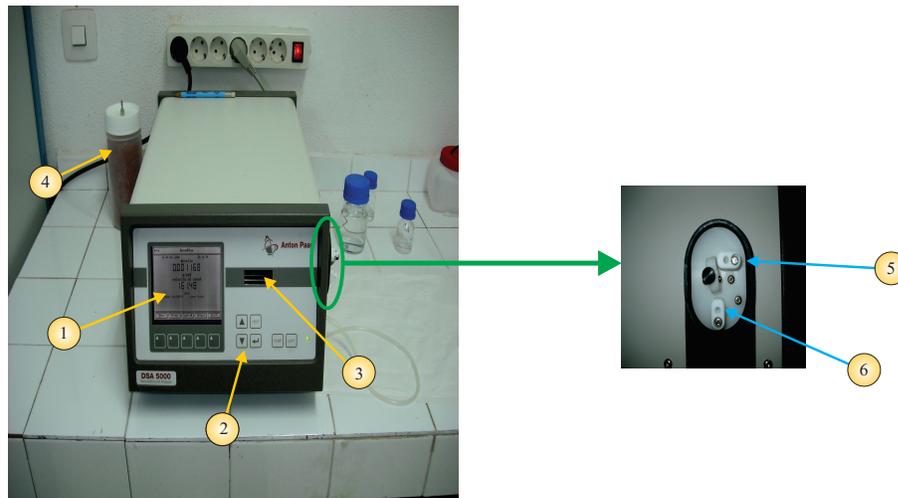


Figura 7.2: El Densímetro Anton Paar *DSA 5000*. 1: Pantalla de programación, 2: teclas de operación, 3: tubo en forma de U, 4: desecador de aire de lavado, 5: entrada de la muestra y 6: salida de la muestra.

RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL

En este capítulo se emplean las ecuaciones de estado superficial de Gibbs a saturación *EES Gibbs*, de Langmuir, *EES Langmuir*, y la de Volmer, *EES Volmer*, desarrolladas en el capítulo 3, con las cuales se determinan las propiedades del tensoactivo en disolución acuosa en función de la temperatura. El efecto del aumento de la temperatura sobre la deshidratación de la molécula del tensoactivo es analizado por medio de la energía de Gibbs, entalpía y entropía tanto para el proceso de micelización como el de adsorción. Los parámetros de la *EES Gibbs* (ecuación 3.82) se obtienen de la representación π^* vs $\ln x$ de los datos experimentales de presión superficial en función de la concentración, ajustando una línea recta en la zona de saturación. La presión máxima de saturación, π_m , se obtiene del promedio de las presiones superficiales en la zona de presión constante. En la *EES Gibbs* la pendiente de la línea recta es $B = \pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{cmc}$, de donde se calcula la concentración micelar crítica mientras que la ordenada al origen, $\Gamma_m RT$, contiene la concentración máxima de superficie. A cada temperatura se obtiene de esta ecuación de estado: la concentración micelar crítica, $\ln x_{cmc}$, la concentración máxima del soluto en la superficie, Γ_m y el área máxima que ocupa la molécula de tensoactivo en la superficie, A_m . Los resultados del ajuste de la ecuación de estado superficial de Gibbs a saturación se muestran en las Figuras (8.1), (8.2) y (8.3) y las Tablas (8.1), (8.2) y (8.3) resumen los resultados para el caso del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno, *ARE 20*, el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno, *ARE 35* y el aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno, *ARE 36* en disolución acuosa, respectivamente. En la primera columna de estas Tablas se muestra el valor de la temperatura en la que se realizó el experimento; en la segunda columna está la pre-

sión de saturación, π_m ; la tercera columna corresponde al valor de la pendiente, B ; la cuarta columna corresponde al valor de la ordenada al origen, $\Gamma_m RT$; la quinta y sexta columna muestran el intervalo en presión superficial donde se realizó el ajuste del modelo; la última columna muestra el coeficiente de correlación del ajuste lineal.

Tabla 8.1: Parámetros de la ecuación de estado superficial de Gibbs a saturación aplicada al aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 20, 25, 30, 40$ y 50 °C.

Temperatura [°C]	π_m [mN/m]	EES Gibbs		π [mN/m]		R^2
		B	$\Gamma_m RT$	máxima	mínima	
20*	29.4 ± 0.1	79 ± 1	4.0 ± 0.1	14.9	28.8	0.98548
25	30.93 ± 0.43	74 ± 1	3.96 ± 0.10	15.43	31.13	0.99652
30	30.16 ± 0.24	74 ± 1	3.93 ± 0.06	15.95	28.14	0.99878
40	30.76 ± 0.46	79 ± 3	4.25 ± 0.20	12.59	27.84	0.98849
50	33.11 ± 0.02	124 ± 11	7.8 ± 0.9	23.8	33.12	0.97293

* Medición hecha con el método de anillo, la descripción del método se muestra en el anexo A

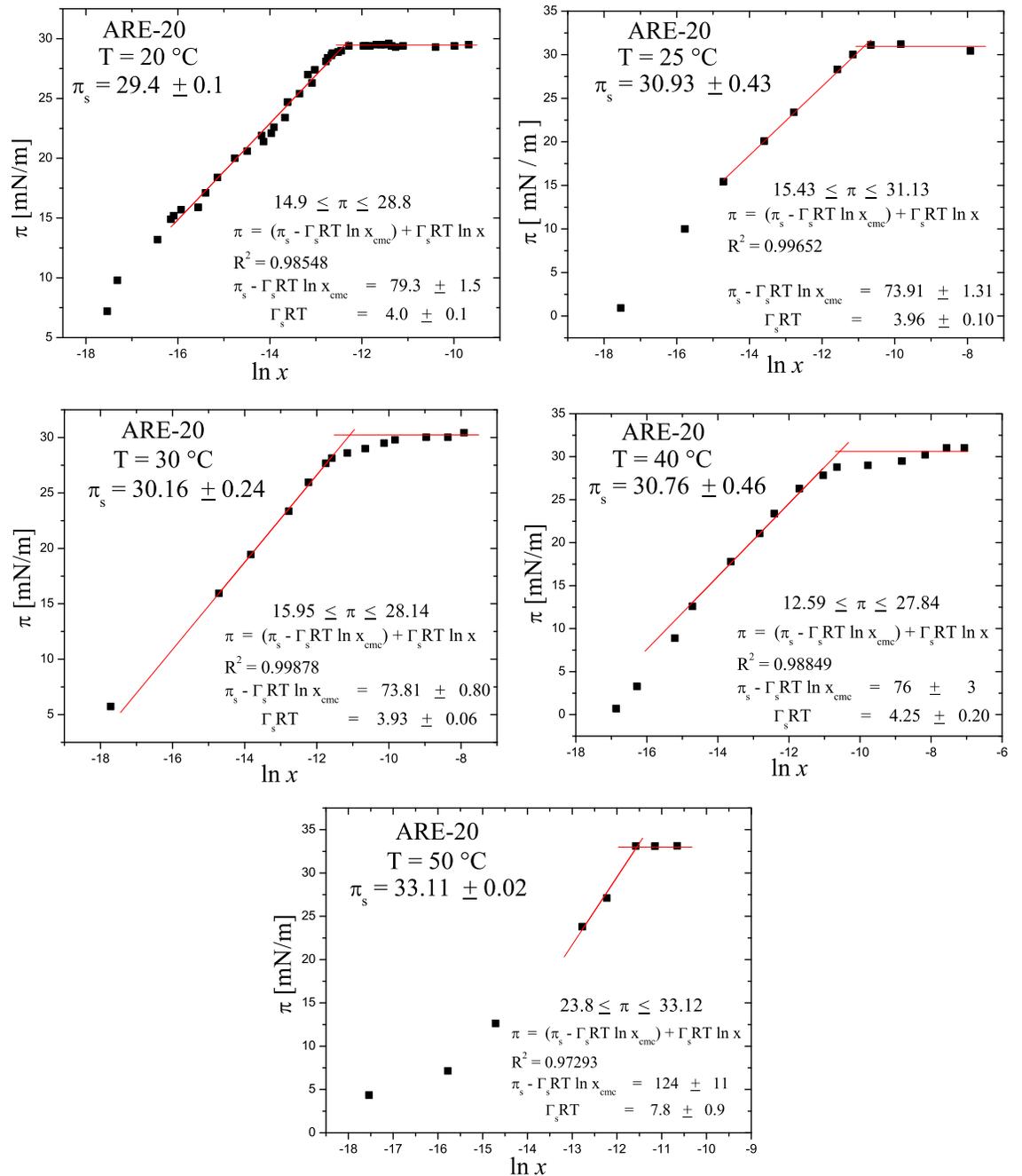


Figura 8.1: Representación de $\pi - \ln x$ para el aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a 20, 25, 30, 40 y 50 °C.

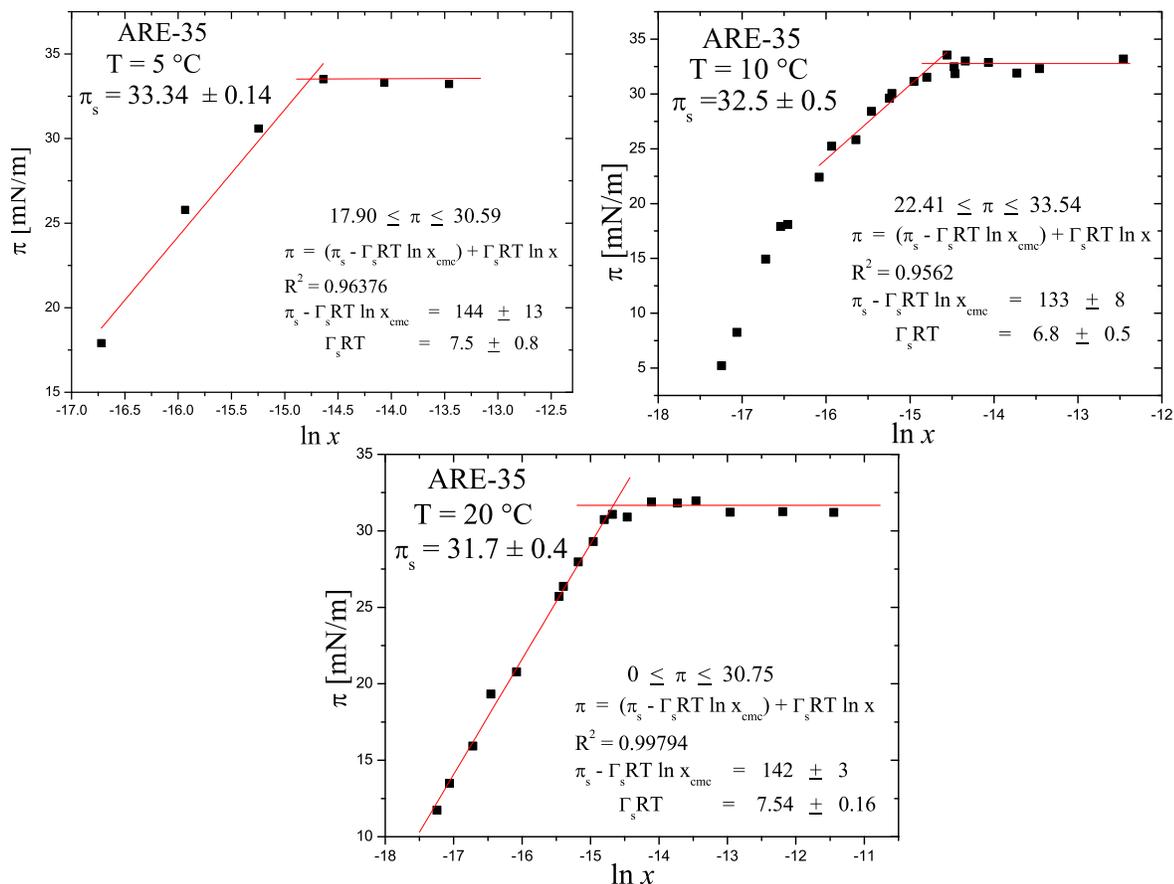


Figura 8.2: Representación de $\pi - \ln x$ para el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a 5, 10 y 20 °C.

Tabla 8.2: Parámetros de la ecuación de estado superficial de Gibbs a saturación aplicada al aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 5, 10$ y 20 °C.

Temperatura [°C]	π_m [mN/m]	EES Gibbs		π [mN/m]		R^2
		B	$\Gamma_m RT$	máxima	mínima	
5	33.34 ± 0.14	144 ± 13	7.5 ± 0.8	17.90	30.59	0.96376
10	32.52 ± 0.53	133 ± 8	6.8 ± 0.5	22.41	33.54	0.95620
20	31.66 ± 0.40	142 ± 3	7.5 ± 0.2	0.00	30.75	0.99794

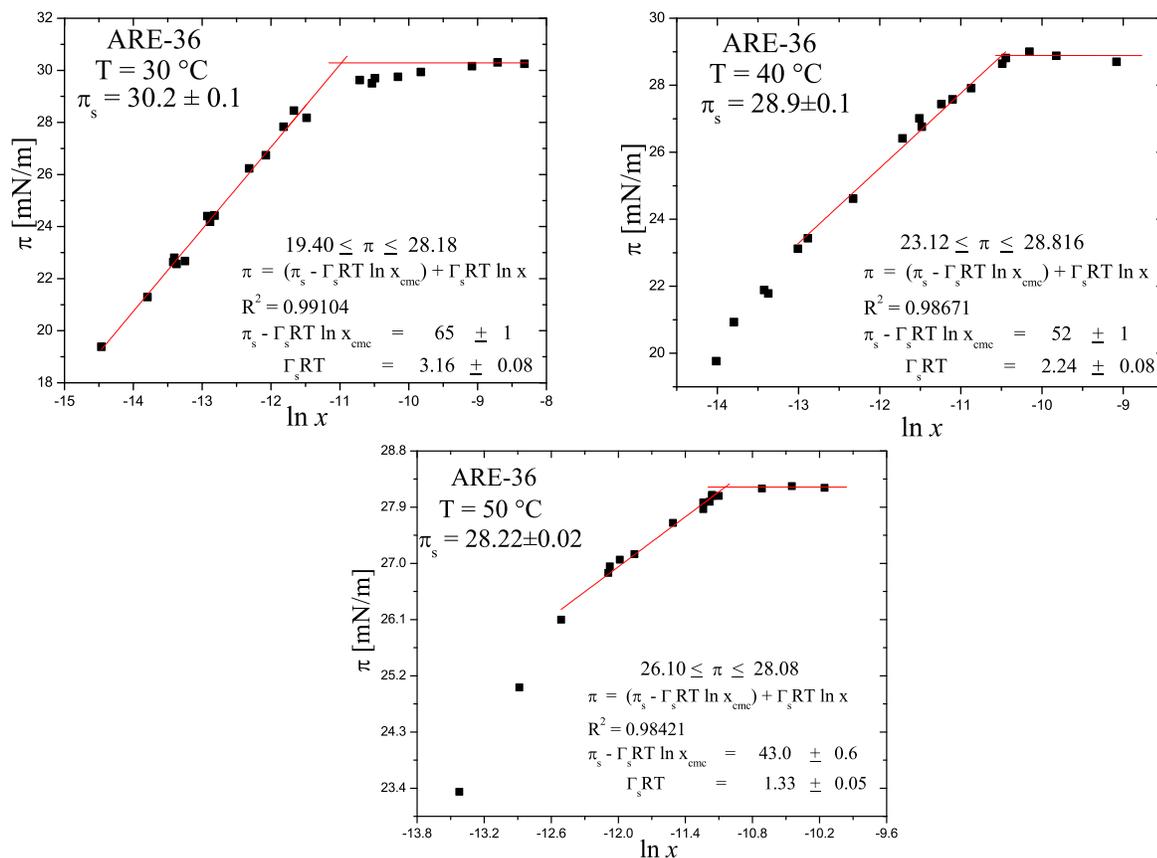


Figura 8.3: Representación de $\pi - \ln x$ para el aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a 30, 40 y 50 °C.

Tabla 8.3: Parámetros de la ecuación de estado superficial de Gibbs a saturación aplicada al aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 30, 40$ y 50 °C.

Temperatura [°C]	π_m [mN/m]	EES Gibbs		π [mN/m]		R^2
		B	$\Gamma_m RT$	máxima	mínima	
30	30.24 ± 0.07	65 ± 1	3.16 ± 0.08	19.40	28.18	0.99104
40	28.90 ± 0.14	52 ± 1	2.24 ± 0.08	23.15	28.82	0.98671
50	28.22 ± 0.02	43.0 ± 0.6	1.33 ± 0.05	26.10	28.08	0.98421

Para el cálculo de los parámetros de la ecuación de estado superficial de Langmuir, *EES Langmuir* (ecuación 3.79) se emplea la representación $\pi_{vs}x$ de los datos experimentales de presión superficial en función de la concentración. Mediante un ajuste no lineal de la ecuación de estado superficial de Langmuir a los datos experimentales se obtiene el coeficiente de reparto β y la concentración máxima de superficie Γ_m . Los resultados del ajuste de la *EES Langmuir* se muestran en las Figuras (8.4), (8.5) y (8.6), las Tablas (8.4), (8.5) y (8.6) muestran los resultados del ajuste no lineal a los datos experimentales del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno, aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno y aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa, respectivamente. En la primera columna de las Tablas se especifica la temperatura del experimento; la segunda columna contiene el valor del coeficiente de reparto; la tercera columna contiene el valor de la concentración máxima de superficie veces RT ; la cuarta y quinta columna contiene el intervalo en presión superficial donde se realizó el ajuste no lineal; en la sexta columna está el valor del coeficiente de correlación; la séptima columna contiene el valor χ^2 , parámetro que se minimiza durante el procedimiento del ajuste no lineal.

Tabla 8.4: Parámetros de la ecuación de estado superficial de Langmuir aplicada al aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 20, 25, 30, 40$ y 50 °C.

Temperatura [°C]	β $\times 10^{-8}$	$\Gamma_m RT$ [mN/m]	π [mN/m]		R^2	χ^2
			mínima	máxima		
20	2.92 ± 0.35	4.16 ± 0.09	0.0	28.8	0.99293	0.37
25	0.48 ± 0.17	4.70 ± 0.34	0.00	30.03	0.98734	1.69
30	1.58 ± 0.11	3.86 ± 0.05	0.00	28.15	0.99967	0.04
40	0.18 ± 0.06	5.21 ± 0.42	0.00	27.84	0.98002	2.24
50	0.18 ± 0.057	6.10 ± 0.40	0.00	33.10	0.99138	0.37

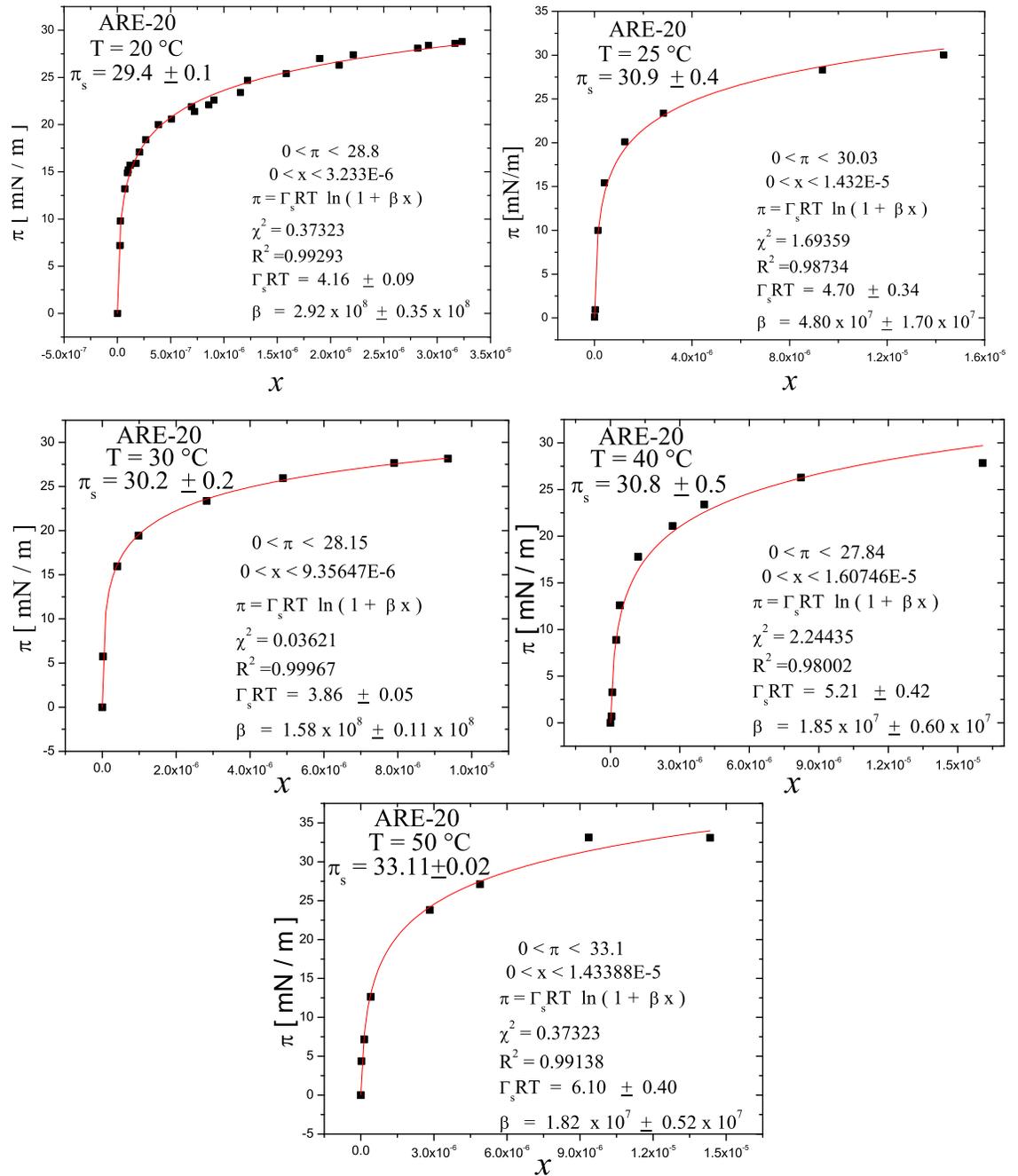


Figura 8.4: Representación de $\pi^* - x$ para el aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a 20, 25, 30, 40 y 50 °C.

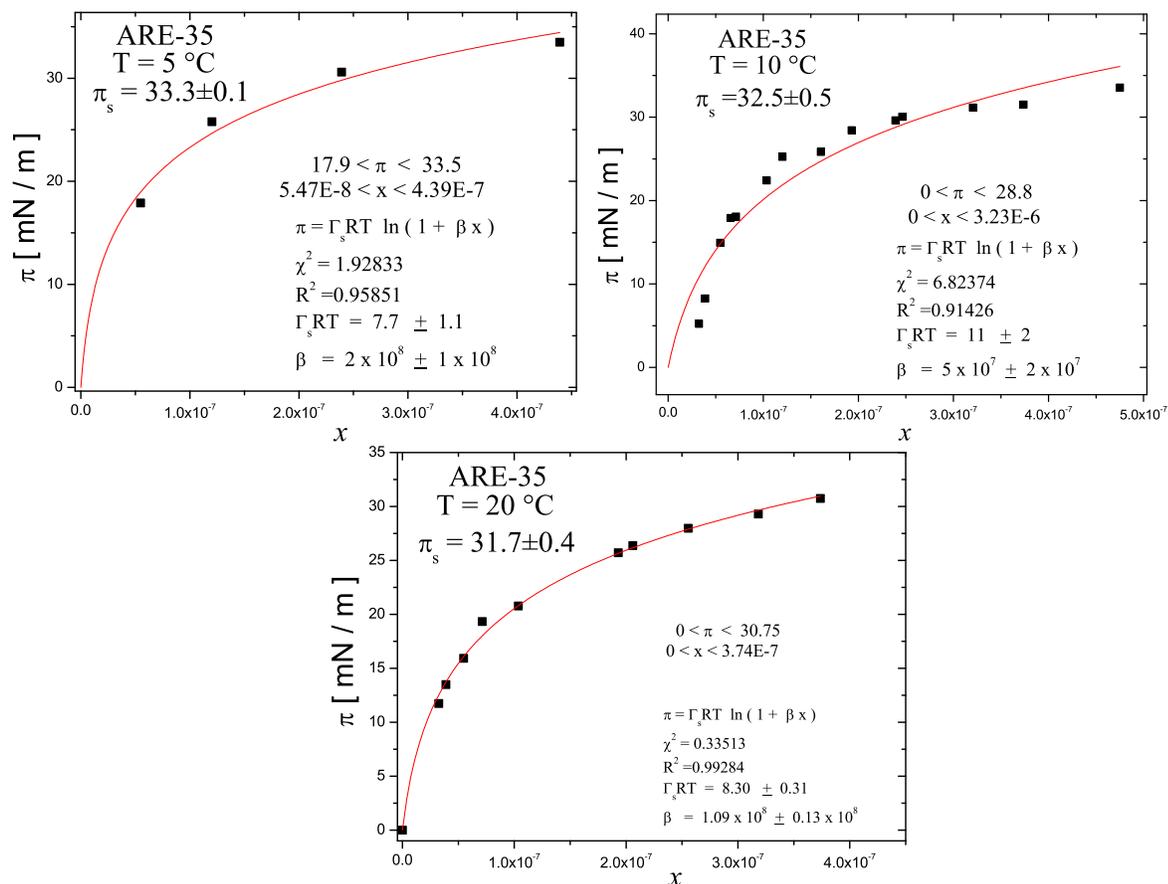


Figura 8.5: Representación de $\pi^* - x$ para el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a 5, 10 y 20 °C.

Tabla 8.5: Parámetros de la ecuación de estado superficial de Langmuir aplicada al aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a 5, 10 y 20 °C.

Temperatura [°C]	β $\times 10^{-8}$	$\Gamma_m RT$ [mN/m]	π [mN/m]		R^2	χ^2
			mínima	máxima		
5	2 ± 1	7.7 ± 1.1	17.9	33.5	0.95851	1.93
10	0.5 ± 0.2	11 ± 2	0	28.8	0.91426	6.82
20	1.09 ± 0.13	8.30 ± 0.31	0	30.75	0.99284	0.34

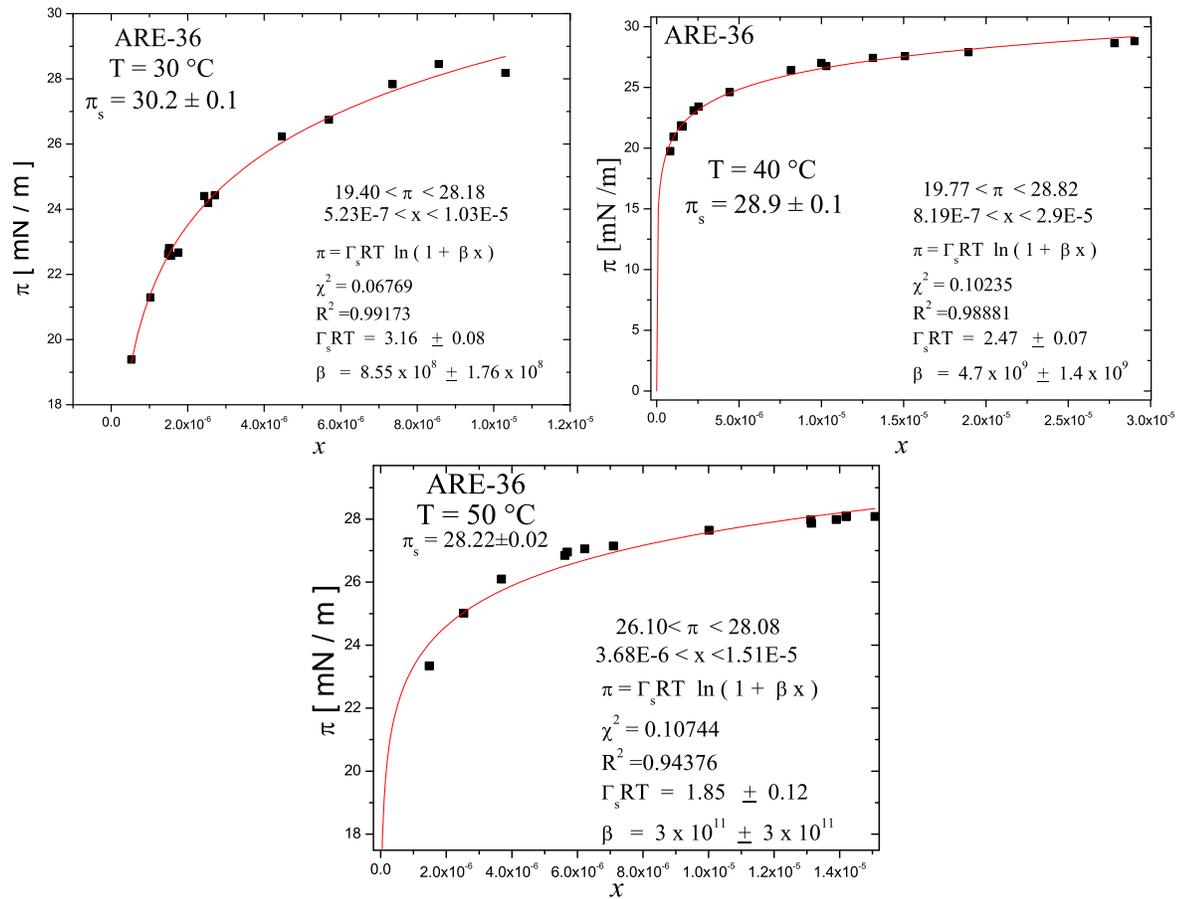


Figura 8.6: Representación de $\pi^* - x$ para el aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a 30, 40 y 50 °C.

Tabla 8.6: Parámetros de la ecuación de estado superficial de Langmuir aplicada al aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 30, 40$ y 50 °C.

Temperatura [°C]	β $\times 10^{-8}$	$\Gamma_m RT$ [mN/m]	π [mN/m]		R^2	χ^2
			mínima	máxima		
30	8.55 ± 1.76	3.16 ± 0.08	19.40	28.18	0.99293	0.37
40	47 ± 14	2.47 ± 0.07	19.77	28.82	0.98734	1.69
50	3000 ± 3000	1.85 ± 0.12	26.10	28.08	0.99967	0.04

Los parámetros de la ecuación de estado superficial de Volmer, *EES Volmer* (ecuación 3.51) se obtienen de un ajuste lineal de la representación $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)$ vs $(1 - \pi^*)$ de los datos experimentales de presión superficial en función de la concentración. La pendiente del ajuste lineal corresponde al recíproco de \mathfrak{z}_o , el cual contiene el valor de la co-área, A_o . De acuerdo a la ecuación (3.47) el valor de A_o está dado por:

$$A_o = \frac{\mathfrak{z}_o \pi_m}{RT} \quad (8.1)$$

La ordenada al origen del ajuste lineal es el valor del logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita, $\ln \gamma^\infty$. De acuerdo a la ecuación (3.52) el coeficiente de actividad corresponde al inverso de la concentración micelar crítica. Las Figuras (8.7), (8.8) y (8.9) muestran el resultado del ajuste lineal, en las Tablas (8.7), (8.8) y (8.9) se resumen los parámetros del ajuste de la ecuación de estado superficial de Volmer a los datos experimentales del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno, aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno y aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa, respectivamente. La primera columna de las Tablas corresponde al valor de la temperatura del experimento; la segunda columna corresponde al valor del recíproco del parámetro \mathfrak{z}_o ; la tercera columna corresponde al valor del logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita, $\ln \gamma^\infty$; la cuarta y quinta columna corresponde al intervalo en presión superficial donde se realizó el ajuste lineal; la última columna corresponde al valor del coeficiente de correlación.

Tabla 8.7: Parámetros de la ecuación de estado superficial de Volmer aplicada al aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 20, 25, 30, 40$ y 50 °c.

Temperatura [°C]	$\frac{1}{\mathfrak{z}_o}$	$\ln \gamma^\infty$	π [mN/m]		R^2
			mínima	máximo	
20	5.83 ± 0.16	12.44 ± 0.05	13.2	28.8	0.98458
25	6.15 ± 0.03	10.97 ± 0.03	15.43	30.03	0.99900
30	6.03 ± 0.08	11.20 ± 0.03	0.00	27.67	0.99910
40	6.25 ± 0.57	10.51 ± 0.15	17.80	27.84	0.96773
50	3.72 ± 0.13	11.40 ± 0.07	7.16	27.11	0.99629

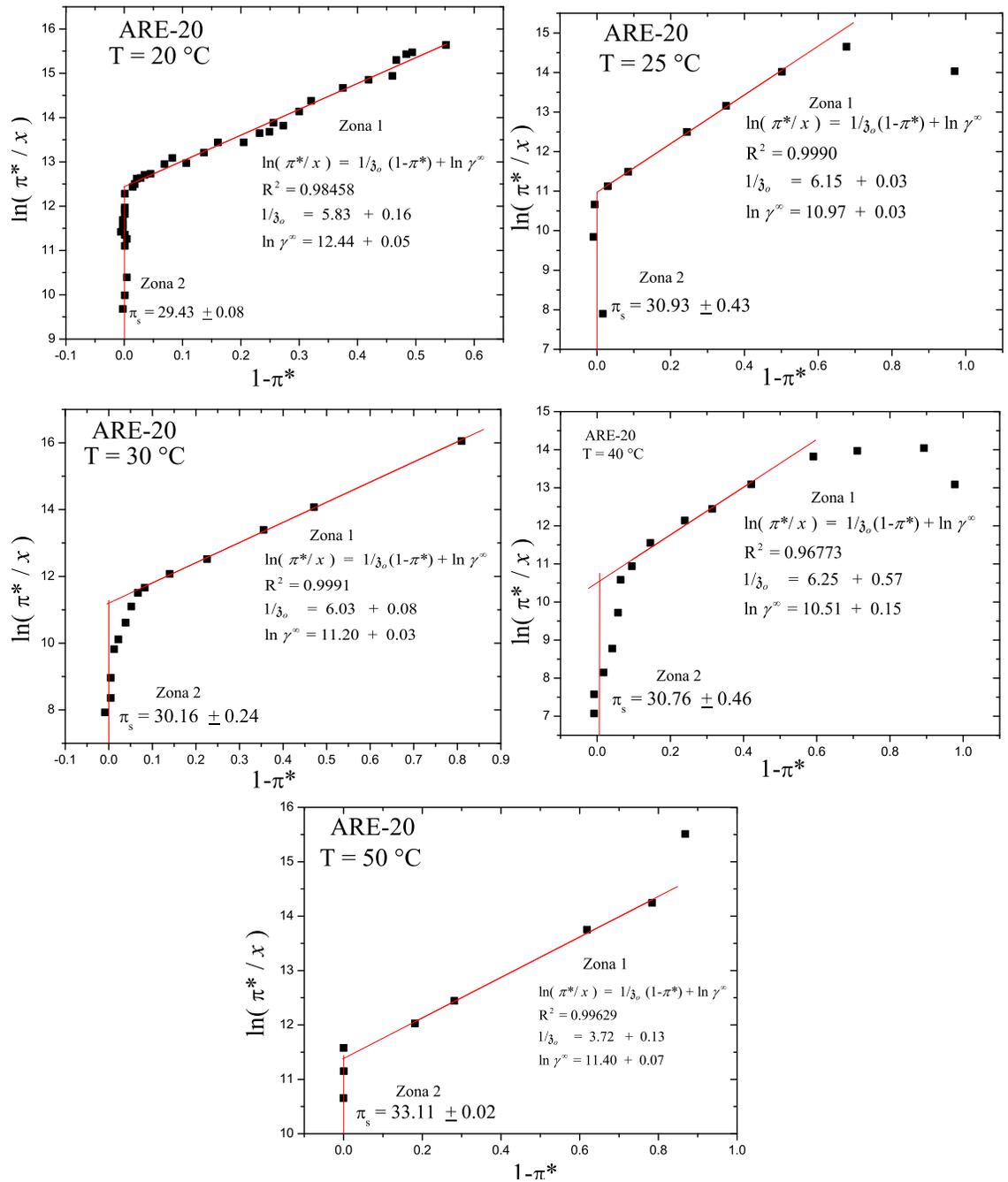


Figura 8.7: Representación de $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) - (1-\pi^*)$ para el aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a 20, 25, 30, 40 y 50 °C.

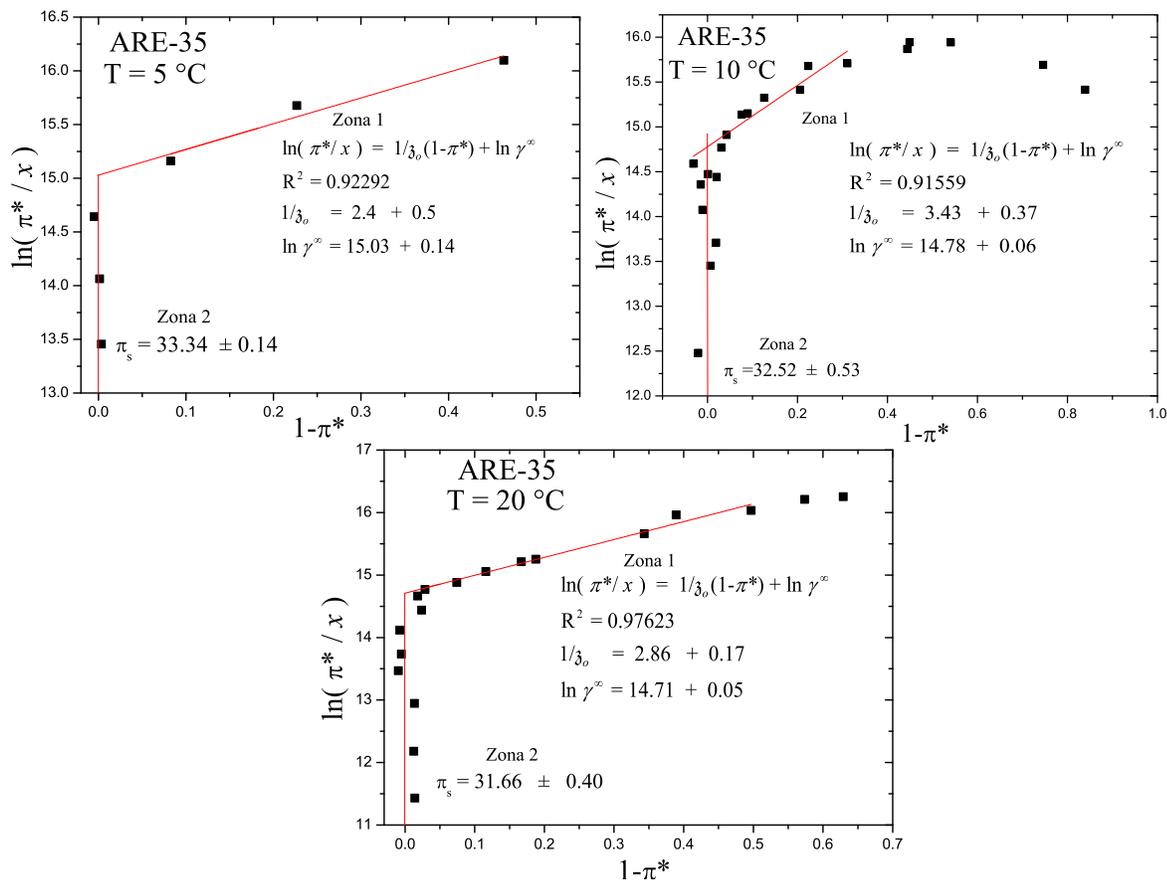


Figura 8.8: Representación de $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) - (1 - \pi^*)$ para el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a 5, 10 y 20 °C.

Tabla 8.8: Parámetros de la ecuación de estado superficial de Volmer aplicada al aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 5, 10$ y 20 °C.

Temperatura [°C]	$\frac{1}{\beta_o}$	$\ln \gamma^\infty$	π [mN/m]		R^2
			mínima	máximo	
5	2.4 ± 0.5	15.03 ± 0.14	17.90	30.60	0.92292
10	3.4 ± 0.4	14.78 ± 0.06	22.41	33.54	0.91559
20	2.9 ± 0.2	14.71 ± 0.05	15.93	30.75	0.97623

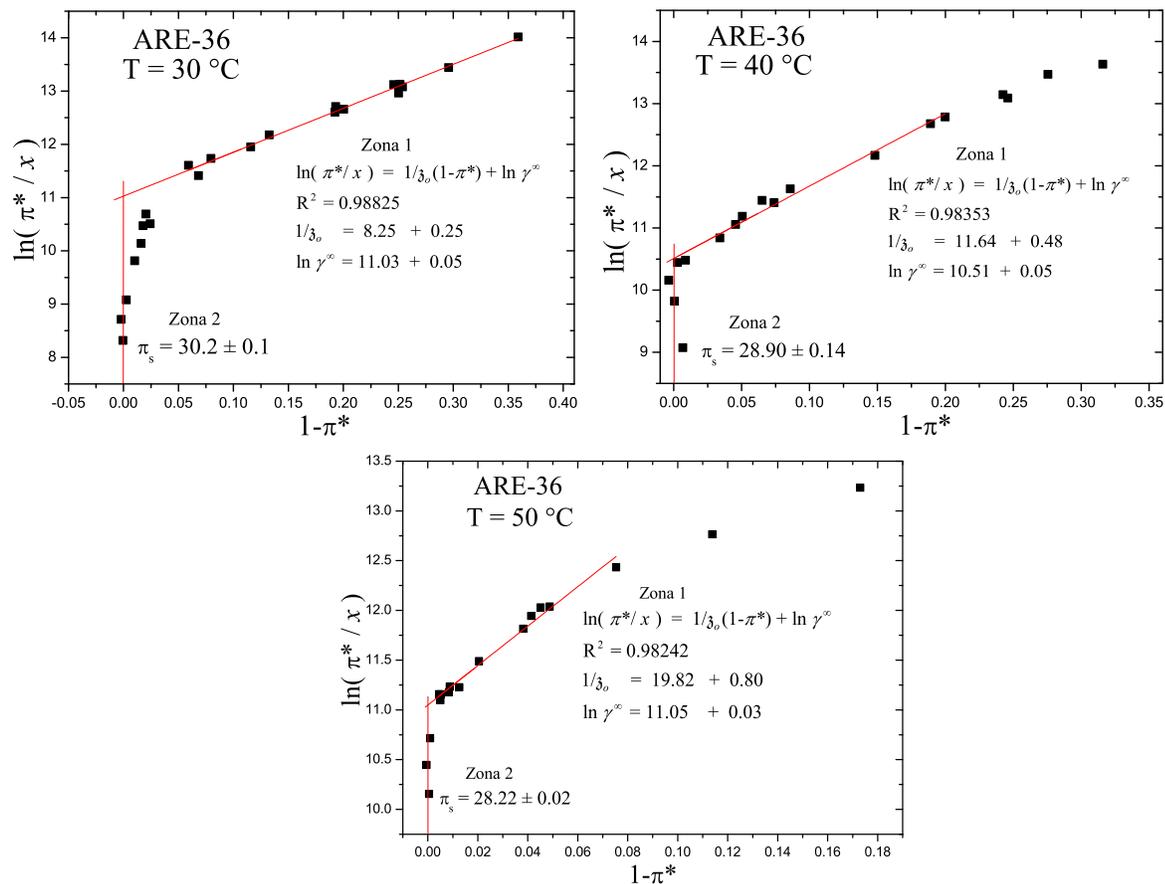


Figura 8.9: Representación de $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) - (1 - \pi^*)$ para el aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a 30, 40 y 50 °C.

Tabla 8.9: Parámetros de la ecuación de estado superficial de Volmer aplicada al aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 30, 40$ y 50°C .

Temperatura [°C]	$\frac{1}{\delta_o}$	$\ln \gamma^\infty$	π [mN/m]		R^2
			mínima	máximo	
30	8.25 ± 0.25	11.03 ± 0.05	19.38	28.18	0.98825
40	11.64 ± 0.48	10.51 ± 0.05	23.12	28.82	0.98353
50	19.82 ± 0.80	11.05 ± 0.03	26.10	28.08	0.98242

La Tabla (8.10) muestra la concentración micelar crítica determinada mediante la *EES Gibbs* y la *EES Vomer*. La Tabla (8.11) muestra el resultado del área molecular de saturación empleando las *EES Volmer*, la *EES Gibbs* y la *EES Langmuir*, para el aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $20^{\circ}C$, $25^{\circ}C$, $30^{\circ}C$, $40^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$. La Figura (8.10) muestra el logaritmo natural de la concentración micelar crítica, $\ln x_{cmc}$, la co-área, A_o y la presión máxima de saturación π_m del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa en función de la temperatura.

Tabla 8.10: Concentración micelar crítica del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno a $T = 20, 25, 30, 40$ y $50^{\circ}C$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	$-\ln x_{cmc}$	
	Gibbs	Volmer
20*	12.47 ± 0.71	12.44 ± 0.05
25	10.84 ± 0.71	10.95 ± 0.03
30	11.11 ± 0.43	11.20 ± 0.03
40	11 ± 1	10.51 ± 0.15
50	12 ± 3	11.40 ± 0.07

* Medición hecha con el método de anillo.

Tabla 8.11: Área superficial de saturación y de máximo empaquetamiento del Aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 20, 25, 30, 40$ y $50^{\circ}C$.

Temperatura [$^{\circ}C$]	A_m			A_o
	Langmuir	Gibbs	Volmer	Volmer
20	97 ± 2	101 ± 3	69 ± 1	55 ± 1
25	88 ± 2	104 ± 3	66.0 ± 0.4	52.7 ± 0.6
30	108 ± 7	106 ± 2	68.4 ± 0.3	54.5 ± 0.4
40	83 ± 7	102 ± 5	74 ± 2	60 ± 2
50	73 ± 5	57 ± 7	118 ± 12	105 ± 12

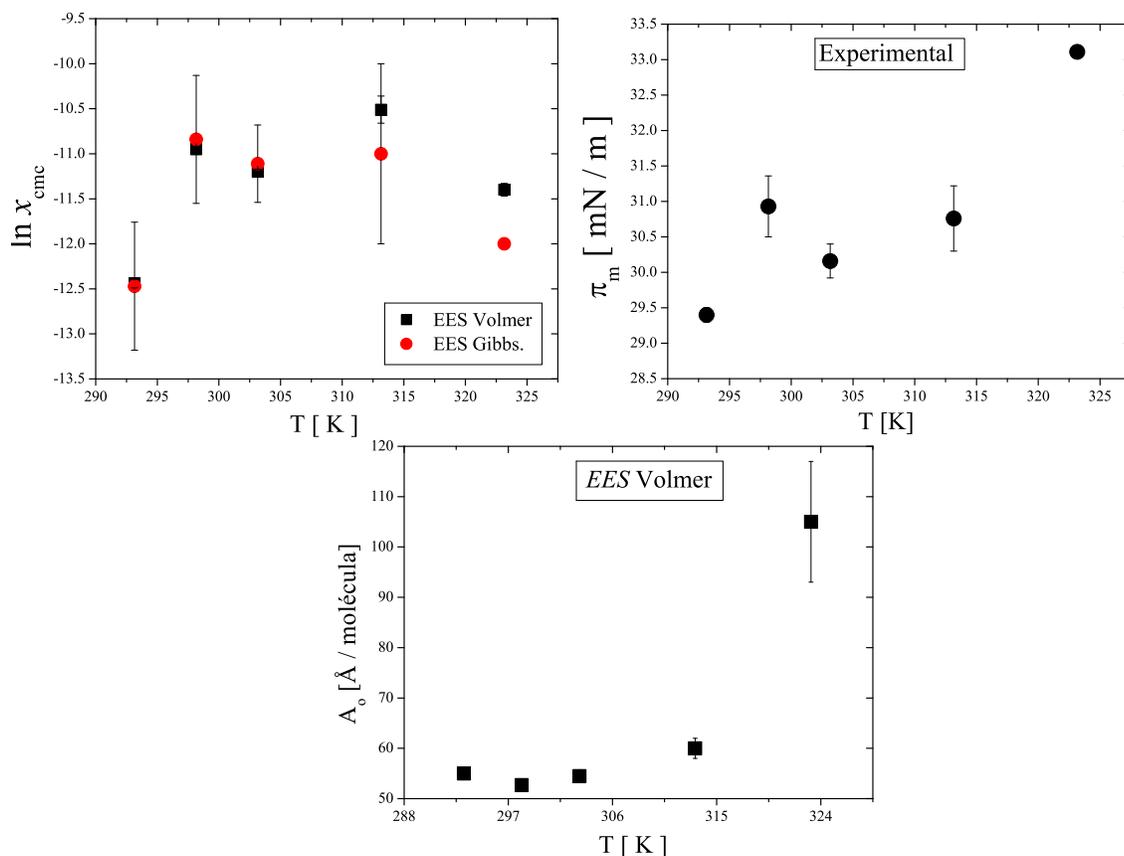


Figura 8.10: Comportamiento de $\ln x_{cmc}$, π_m y A_o con la temperatura para el aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno.

La Tabla (8.12) muestra la concentración micelar crítica determinada mediante la *EES Gibbs* y la *EES Vomer*. La Tabla (8.13) muestra el resultado del área molecular de saturación empleando las *EES Volmer*, la *EES Gibbs* y la *EES Langmuir*, para el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $5^\circ C$, $10^\circ C$ y $20^\circ C$. La Figura (8.11) muestra el logaritmo natural de la concentración micelar crítica, $\ln x_{cmc}$, la co-área, A_o y la presión máxima de saturación π_m del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa en función de la temperatura.

Tabla 8.12: Concentración micelar crítica del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno a $T = 5, 10$ y 20 °C.

Temperatura [°C]	$-\ln x_{cmc}$	
	Gibbs	Volmer
5	15 ± 3	15.0 ± 0.1
10	15 ± 2	14.8 ± 0.1
20	15 ± 1	14.71 ± 0.05

Tabla 8.13: Área superficial del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 5, 10$ y 20 °C.

Temperatura [°C]	A_m			A_o
	Langmuir	Gibbs	Volmer	Volmer
5	50 ± 7	51 ± 6	98 ± 9	86 ± 9
10	36 ± 7	57 ± 4	94 ± 4	82 ± 5
20	49 ± 7	54 ± 1	109 ± 1	96 ± 1

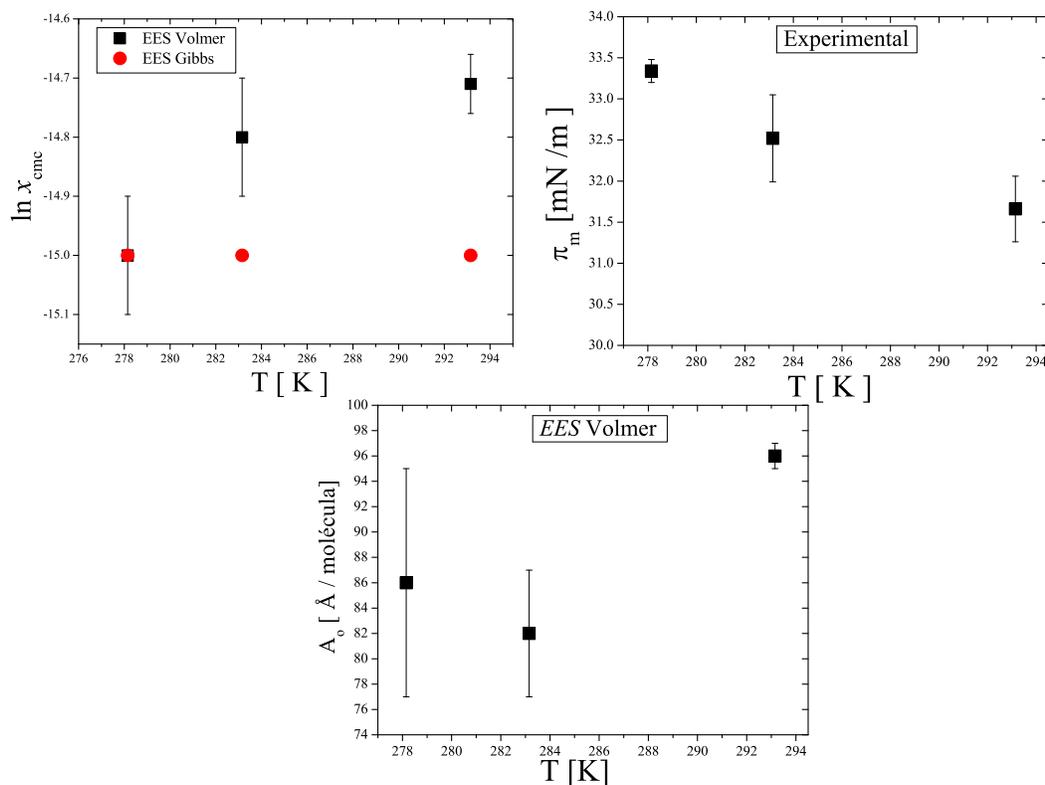


Figura 8.11: Comportamiento de $\ln x_{cmc}$, π_m y A_o con la temperatura para el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno.

La Tabla (8.14) muestra la concentración micelar crítica determinada mediante la *EES Gibbs* y la *EES Vomer*. La Tabla (8.15) muestra el resultado del área molecular de saturación empleando las *EES Volmer*, la *EES Gibbs* y la *EES Langmuir*, para el aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a 30°C , 40°C y 50°C . La Figura (8.12) muestra el logaritmo natural de la concentración micelar crítica, $\ln x_{cmc}$, la co-área, A_o y la presión máxima de saturación π_m del aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa en función de la temperatura.

Tabla 8.14: Concentración micelar crítica del aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno a $T = 30, 40$ y 50 °C.

Temperatura [°C]	$-\ln x_{cmc}$	
	Gibbs	Volmer
30	11.00 ± 0.62	11.03 ± 0.05
40	10.31 ± 0.88	10.51 ± 0.05
50	12.46 ± 0.71	11.05 ± 0.03

Tabla 8.15: Área superficial del aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $T = 30, 40$ y 50 °C.

Temperatura [°C]	A_m			A_o
	Langmuir	Gibbs	Volmer	Volmer
30	132 ± 3	132 ± 3	58 ± 1	44 ± 1
40	175 ± 5	193 ± 7	48 ± 1	34 ± 1
50	97 ± 2	101 ± 3	69 ± 1	55 ± 1

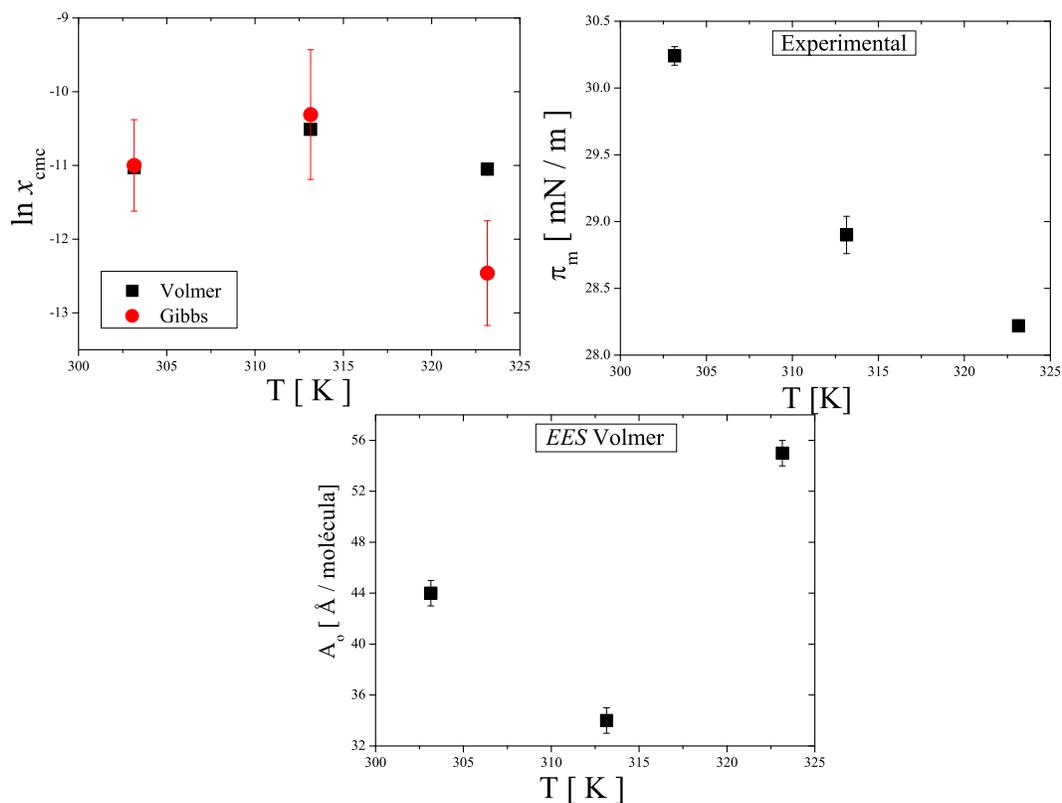


Figura 8.12: Comportamiento de $\ln x_{cmc}$, π_m y A_o con la temperatura para el aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno.

Las Figuras (8.1), (8.2) y (8.3) muestran los datos experimentales en la representación π vs $\ln x$ de para caso del *ARE 20*, *ARE 35* y *ARE 36*. Para todas las temperaturas se observa un incremento en la presión superficial conforme aumenta la concentración de la disolución hasta la concentración micelar crítica, donde la superficie se ha saturado y la presión superficial se mantiene prácticamente constante debido a la formación de micelas.

En las Figuras (8.4), (8.5) y (8.6) se observa un comportamiento monótono creciente de la presión superficial con el aumento de la concentración de la disolución hasta la concentración micelar crítica, después de esta concentración la presión superficial es prácticamente constante. El orden de magnitud de β es de 10^8 , característico de los tensoactivos. El orden de magnitud del parámetro $\Gamma_m RT$ de la *EES Langmuir* coincide con el calculado por la *EES Gibbs*.

Las Figuras (8.7), (8.8) y (8.9) muestran la representación $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)$ vs $(1 - \pi^*)$ empleada en el cálculo de los parámetros de la *EES Volmer*. Para todas las temperaturas se observa que la función $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)$ decrece conforme la variable $1 - \pi^*$ disminuye, al aproximarse a cero la función $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)$ cae drásticamente, este cambio de régimen indica la formación de micelas [40]. En las Tablas (8.11), (8.13) y (8.15) se observa que el valor del área molecular máxima, A_m , determinada con el modelo la *EES Gibbs* y *EES Langmuir* no coinciden con el valor obtenido de la *EES Volmer*, esto se debe a que en modelo de Volmer se considera a la co-área, A_o , en la sección (3.1.2) se mostró que este parámetro está asociado a efectos entrópicos, que pueden ser debidos a la configuración de la molécula en la superficie y a la hidratación.

Las Figuras (8.10), (8.11) y (8.12) muestran el comportamiento de la concentración micelar crítica, presión superficial máxima de saturación y el comportamiento de parámetro A_o en función de la temperatura. La concentración micelar crítica para los tres tensoactivos etoxilado aumenta a bajas temperaturas (menores a $40^\circ C$) mientras que a temperatura mayores a $40^\circ C$ decrece. La concentración micelar crítica calculada con la *EES Gibbs* coincide con el cálculo hecho con la ecuación de *EES Volmer*. La presión máxima de saturación para el *ARE 20* aumenta de $29.4 [mN/m]$ a $33.1 [mN/m]$ con el incremento de temperatura, mientras que para el *ARE 35* y *ARE 36* la presión máxima de saturación disminuye de $33.3 [mN/m]$ a $31.7 [mN/m]$ y $30.2 [mN/m]$ a $28.2 [mN/m]$ respectivamente con el aumento de la temperatura. Para el caso del *ARE 35* el parámetro A_o de la *EES de Volmer* se mantiene prácticamente constante en el intervalo de temperatura de $5^\circ C$ a $20^\circ C$. Para el caso de *ARE 20* se observa un decremento en el valor de A_o con el aumento de la temperatura hasta $25^\circ C$ luego de esta temperatura se observa un incremento en el área A_o . En el *ARE 36* el decremento del A_o se observa hasta $40^\circ C$ luego de esta temperatura el área aumenta. La energía estándar de adsorción ΔG_{ad}^o se calculó con la ecuación (3.54):

$$\Delta G_{ad}^o = RT \ln x_{cmc} - \pi_m A_o$$

La entalpía de adsorción se determinó con la relación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta H = -T^2 \frac{d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{dT} \quad (8.2)$$

Por lo tanto la entalpía de adsorción está dada por:

$$\Delta H_{ad}^o = -T^2 \left[R \frac{d \ln x_{cmc}}{dT} - \frac{d\left(\frac{\pi_m A_o}{T}\right)}{dT} \right] \quad (8.3)$$

Desarrollando las derivadas de la ecuación (8.3) se obtiene:

$$\Delta H_{ad}^o = -RT^2 \frac{d \ln x_{cmc}}{dT} + T\pi_m \frac{dA_o}{dT} + TA_o \frac{d\pi_m}{dT} - \pi_m A_o \quad (8.4)$$

La entropía de adsorción obtenida de la relación termodinámica $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es:

$$\Delta S = \frac{1}{T} (\Delta H - \Delta G) \quad (8.5)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.54) y (8.4) en la ecuación (8.5) se obtiene:

$$\Delta S_{ad}^o = -RT \frac{d \ln x_{cmc}}{dT} + \pi_m \frac{dA_o}{dT} + A_o \frac{d\pi_m}{dT} - R \ln x_{cmc} \quad (8.6)$$

La energía de micelización es dada por la ecuación (4.7):

$$\Delta G_{mic}^o = RT \ln x_{cmc}$$

Empleando las ecuaciones (8.2) y (8.5) se obtiene la entalpía y entropía de micelización:

$$\Delta H_{mic}^o = -RT^2 \frac{d \ln x_{cmc}}{dT} \quad (8.7)$$

$$\Delta S_{mic}^o = -RT \frac{d \ln x_{cmc}}{dT} - R \ln x_{cmc} \quad (8.8)$$

Para el cálculo de las energía de adsorción y micelización se emplea la derivada numérica de $\ln x_{cmc}$, π_m y A_o en función de la temperatura del siguiente modo:

$$\frac{dy_i}{dT_i} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{y_{i+1} - y_i}{T_{i+1} - T_i} - \frac{y_i - y_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} \right)$$

Donde y_i representa el valor de $\ln x_{cmc}$, π_m y A_o a la temperatura T_i . La Figura (8.13) muestra la energía ΔG_{ad}^o , ΔH_{ad}^o y $T\Delta S_{ad}^o$ en función de la temperatura para las disoluciones acuosas del *ARE 20*, *ARE 35* y *ARE 36*. Se observa que la energía ΔG_{ad}^o prácticamente se mantiene constante para los tres tensoactivos. La entalpía de adsorción ΔH_{ad}^o aumenta con la temperatura tomando valores positivos cuando la temperatura es superior a $25^\circ C$. La energía asociada a la entropía de adsorción $T\Delta S_{ad}^o$ aumenta con la temperatura prácticamente de forma paralela a la entalpía de adsorción.

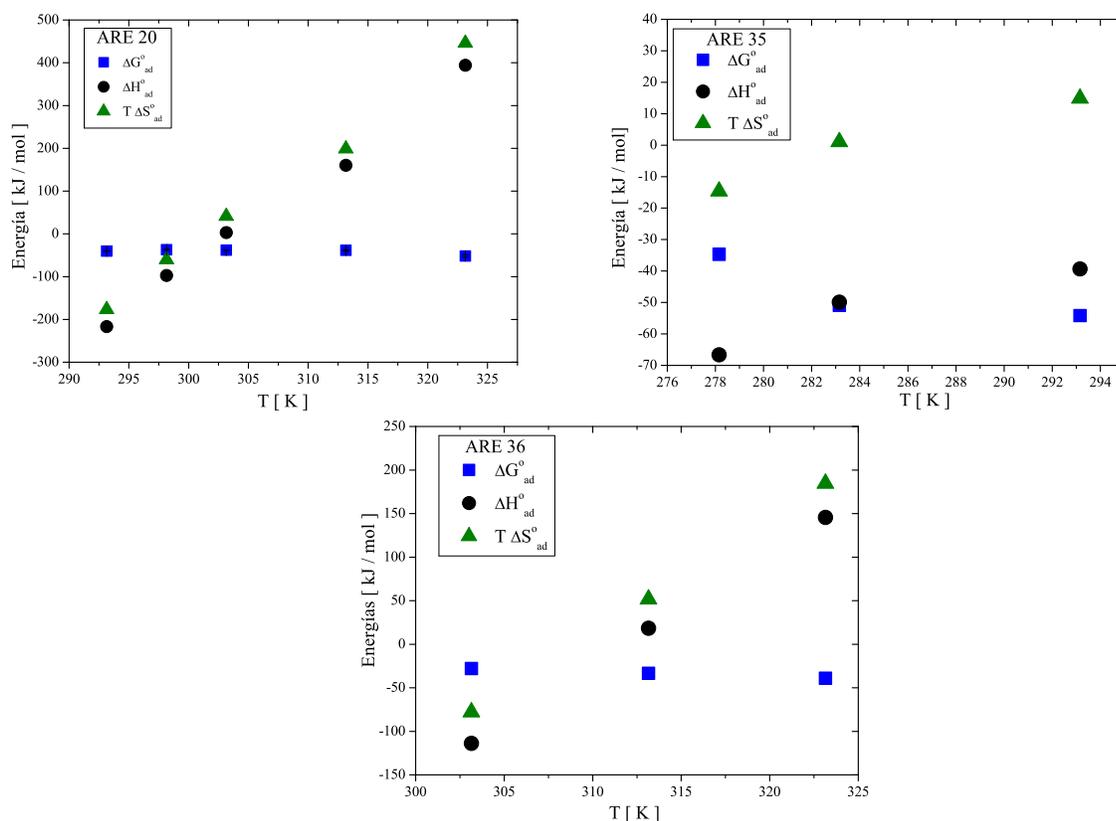


Figura 8.13: Energía asociada al proceso de adsorción ΔG_{ad}^o , ΔH_{ad}^o y $T\Delta S_{ad}^o$ en función de la temperatura para las disoluciones acuosas del *ARE 20*, *ARE 35* y *ARE 36*.

La Figura (8.14) muestra la energía asociada al proceso de micelización: ΔG_{mic}^o , ΔH_{mic}^o y $T\Delta S_{mic}^o$ en función de la temperatura para las disoluciones acuosas del *ARE 20*, *ARE 35* y *ARE 36*. De forma similar al proceso de adsorción, en la micelización la energía ΔG_{mic}^o prácticamente se mantiene constante con el incremento de la temperatura. La entalpía y la entropía de micelización aumentan con la temperatura.

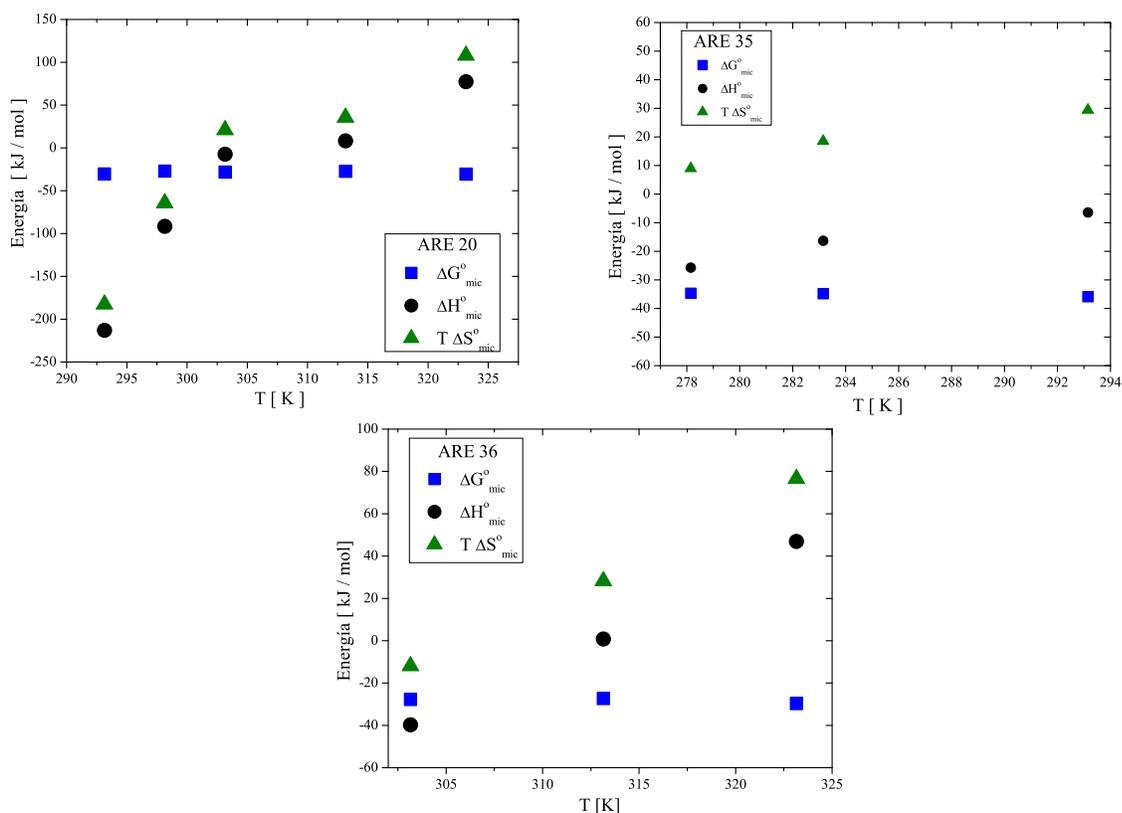


Figura 8.14: Energía asociada al proceso de Micelización ΔG_{ad}^o , ΔH_{ad}^o y $T\Delta S_{ad}^o$ en función de la temperatura para las disoluciones acuosas del *ARE 20*, *ARE 35* y *ARE 36*.

8.1. Análisis de Resultados

La energía de Gibbs de adsorción y micelización para un tensoactivo etoxilado en disolución acuosa está formada por dos contribuciones: entálpica, relacionada con el rompimiento de puentes de hidrógeno entre las moléculas del agua y las moléculas del tensoactivo; la contribución entrópica, relacionada con la organización o desorganización de las moléculas en cada proceso. Tanto la entalpía como la entropía en

los procesos de adsorción y micelización dependen del cambio en la estructura de las moléculas de agua que forma la capa de hidratación sobre el tensoactivo. La configuración de la capa de hidratación depende del carácter hidrofílico o hidrofóbico del tensoactivo, de acuerdo con Burakowski y Glinski [4] las moléculas de agua forman estructuras ordenadas de hidratación alrededor de la porción hidrofóbica que se conocen como *jaula* de hidratación mientras que en la porción hidrofílica la organización es aleatoria, a este tipo de hidratación se le conoce como *nube* de hidratación. La Figura (8.15) esquematiza la hidratación del aceite de ricino etoxilado, las moléculas de agua se ordenan alrededor del triglicérido del ácido ricinoleico, la porción hidrofóbica, mientras que la parte etoxilada de la molécula, la porción hidrofílica, está rodeada por moléculas de agua en forma aleatoria.

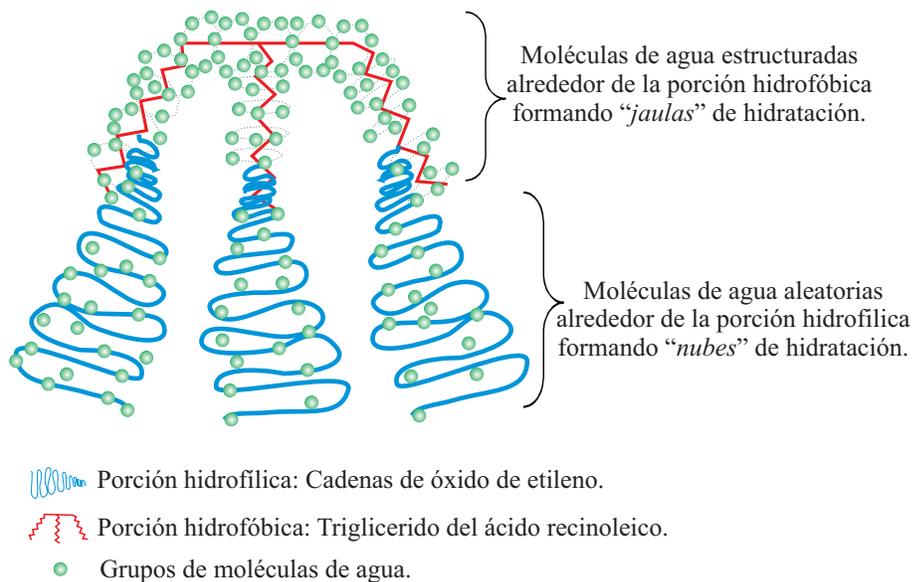


Figura 8.15: Hidratación del aceite de ricino etoxilado, las moléculas de agua tienen una estructura ordenada alrededor del triglicérido del ácido ricinoleico, la porción hidrofóbica, mientras que la parte etoxilada de la molécula, la porción hidrofílica, está rodeada por moléculas de agua en forma aleatoria.

En la adsorción de los tres tensoactivos etoxilados se observa que la entalpía aumenta con la temperatura. Cuando la temperatura es menor a 30°C la entalpía de adsorción es negativa ($\Delta H_{ad}^{\circ} < 0$), esto indica que la energía final del sistema es menor a la inicial en el proceso de deshidratación de la molécula del tensoactivo en la disolución,

por lo tanto el rompimiento de los puentes de hidrogeno entre las moléculas de agua y el tensoactivo es energéticamente favorable, es un proceso exotérmico. Mientras que a temperaturas mayores a $30^{\circ}C$ la entalpía de adsorción es positiva ($\Delta H_{ad}^{\circ} > 0$) indicando que la deshidratación es energéticamente desfavorable. El incremento de la entalpía de adsorción con la temperatura implica que la deshidratación del aceite de ricino etoxilado aumenta con la temperatura. A temperaturas bajas ($T < 30^{\circ}C$) la entropía de adsorción final es menor que la inicial ($\Delta S_{ad}^{\circ} < 0$) resultado de un proceso de organización, mientras que temperatura superiores a $30^{\circ}C$ la entropía es positiva lo que implica disminución en la organización del sistema. El cambio de signo de la entalpía y entropía de adsorción se explica por la competencia de dos fenómenos:

1. Cuando la molécula de tensoactivo en disolución se adsorbe en la superficie cambia a una condición de mayor orden. De esta forma la entropía del tensoactivo disminuye, $(\Delta S_{ad}^{\circ})_{tensoactivo} < 0$.
2. Cuando el tensoactivo se adsorbe disminuye la cantidad de moléculas que forman la capa de hidratación, durante este proceso se destruye la estructura de hidratación aumentando la entropía de las moléculas de agua que rodean al tensoactivo, $(\Delta S_{ad}^{\circ})_{agua} > 0$.

De esta forma la entropía de adsorción es la suma de la cambio de entropía del agua más el cambio de entropía del tensoactivo:

$$\Delta S_{ad}^{\circ} = (\Delta S_{ad}^{\circ})_{tensoactivo} + (\Delta S_{ad}^{\circ})_{agua} \quad (8.9)$$

Cuando la temperatura es menor de $30^{\circ}C$ la contribución del tensoactivo domina, que es un valor negativo, la entropía del proceso de adsorción es menor a cero, $\Delta S_{ad}^{\circ} < 0$. El aumento de la temperatura produce un aumento en la deshidratación, es decir, un mayor número de moléculas abandonan la condición ordenada en la capa de hidratación por lo que contribución del agua a la entropía de adsorción domina y por lo tanto la entropía del proceso de adsorción es positiva ($\Delta S_{ad}^{\circ} > 0$). La Figura

(8.16) esquematiza el aumento en la entropía de adsorción con la temperatura, el incremento de la deshidratación se compensa con la disminución del contacto ente las moléculas de tensoactivo y el agua, en la interfase resulta en un aumento de la superficie hidrocarbonada del tensoactivo fuera de la interfase *líquido/vapor* donde el ambiente es más hidrofóbico.

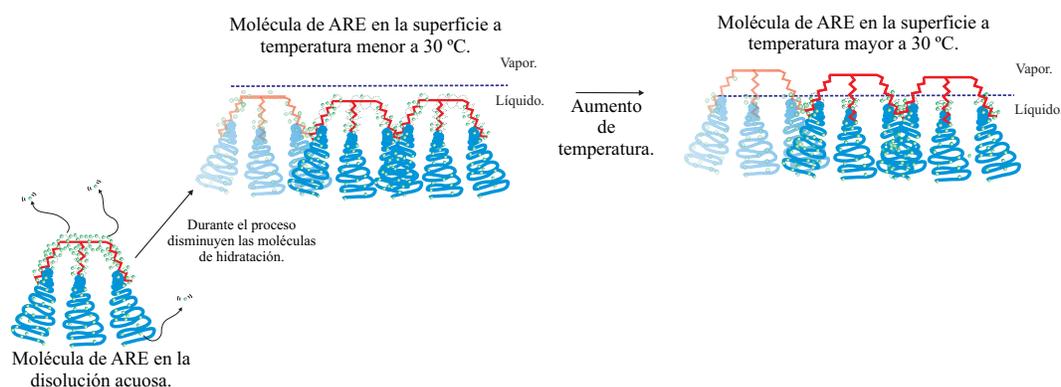


Figura 8.16: El incremento de la deshidratación se compensa con la disminución del contacto ente las moléculas de tensoactivo y el agua, en la interfase resulta en un aumento de la superficie hidrocarbonada del tensoactivo fuera de la interfase *líquido/vapor* donde el ambiente es más hidrofóbico.

La energía de Gibbs de adsorción del aceite de ricino etoxilado se mantiene prácticamente constante debido a que las contribuciones entálpicas y entrópicas se compensan:

$$\Delta G_{ad}^o = \Delta H_{ad}^o - T\Delta S_{ad}^o \quad (8.10)$$

El proceso de adsorción del aceite de ricino etoxilado es controlado tanto por la entalpía como por la entropía. Para el caso del proceso de micelización a temperaturas inferiores a 30°C es exotérmico ($\Delta H_{mic}^o < 0$) lo que indica que deshidratación de las moléculas para pasar de la disolución a la micela es energéticamente favorable. El aumento de la entalpía de micelización con la temperatura indica un incremento en el número de puentes de hidrogeno. La entropía de micelización aumenta con la temperatura debido a al pérdida de organización de la molécula de agua que forman la estructuras de hidratación se destruyen. La entropía de micelización del ARE 20 a temperaturas menores a (25°C) es negativa indicando que la contribución domi-

nante a esta temperatura es el acomodo del tensoactivo en la micela. La energía de Gibbs de micelización prácticamente constante con la temperatura, por lo que la micelización es controlado tanto por la entropía como por la entalpía.

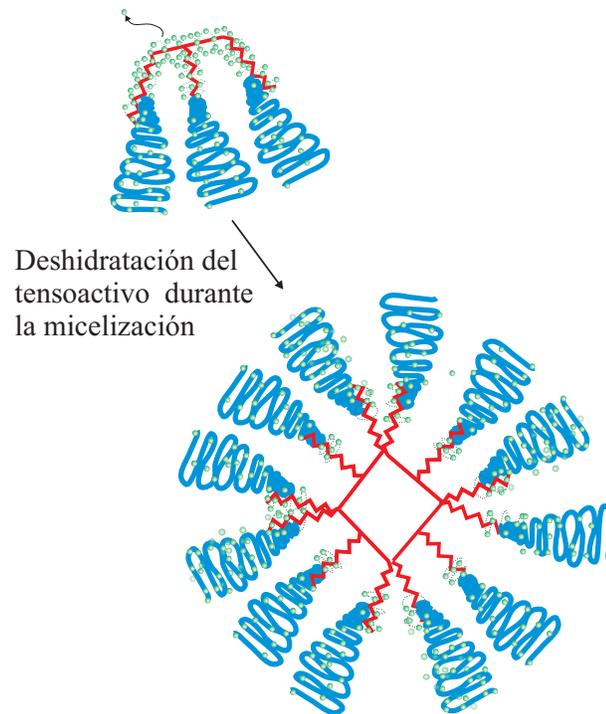


Figura 8.17: La entropía de micelización aumenta con la temperatura debido a la pérdida de organización de las moléculas de agua que forman la estructura de hidratación.

RESULTADOS DE VELOCIDAD DEL SONIDO Y DENSIDAD

Las mediciones de densidad y velocidad del sonido de disoluciones acuosas de aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno *ARE 35*, alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno $C_{12}E_4$ y alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno $C_{12}E_9$ en función de la concentración y la temperatura se realizaron con un Densímetro Anton Paar DSA 5000. En los tres tensoactivos etoxilados, las concentraciones seleccionadas fueron superiores a la concentración micelar crítica. Los resultados de las mediciones se presentan en el anexo D. El intervalo de temperaturas seleccionado responde a que el límite de medición en temperatura del instrumento 5000 es de $70^{\circ}C$.

La Figura (9.1) presenta la densidad del *ARE 35* en disolución acuosa en el intervalo de concentración de 1.24 %*p/p* a 31.99 %*p/p* y en temperatura de $5^{\circ}C$ a $68^{\circ}C$. La Figura (9.2) muestra la densidad del $C_{12}E_4$ en el intervalo de concentración de 0.009 %*p/p* a 31.99 %*p/p* y en temperatura de $5^{\circ}C$ a $50^{\circ}C$. La gráfica (9.3) presenta la densidad del $C_{12}E_9$ en el intervalo de concentración de 0.97 %*p/p* a 32.30 %*p/p* y en temperatura de $5^{\circ}C$ a $68^{\circ}C$. En los tres casos se observa un decremento en la densidad con la temperatura tanto para el tensoactivo puro como para las mezclas acuosas. Esto se debe a que el incremento de la temperatura produce un aumento en la energía cinética de las moléculas provocando que la masa ocupe un mayor volumen y por tanto una menor densidad.

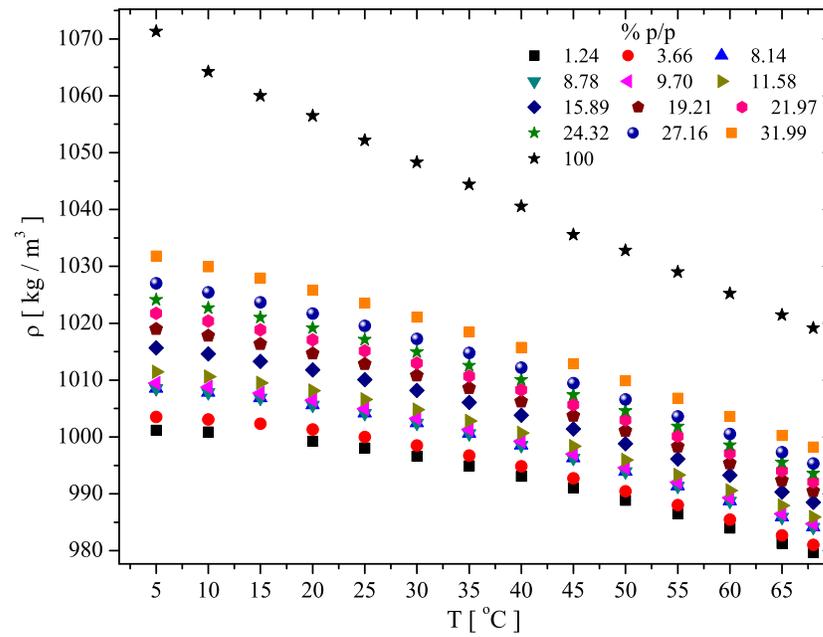


Figura 9.1: Densidad de disoluciones acuosas del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en un intervalo: de concentraciones de 1.24 %p/p a 31.99 %p/p y en temperatura de 5 $^{\circ}\text{C}$ a 68 $^{\circ}\text{C}$.

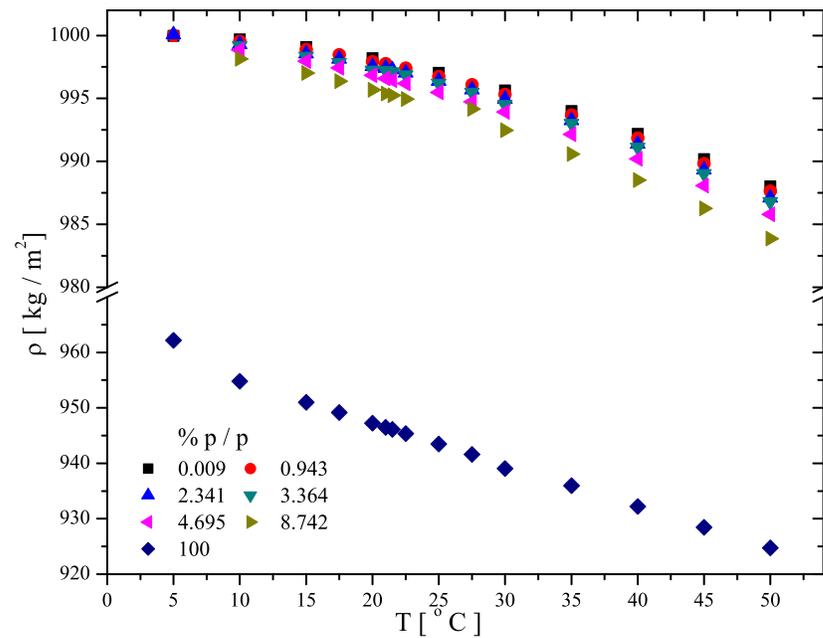


Figura 9.2: Densidad de disoluciones acuosas del alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno en un intervalo: de concentraciones de 0.009 %p/p a 8.742 %p/p y en temperatura de 5 $^{\circ}$ a 50 $^{\circ}\text{C}$.

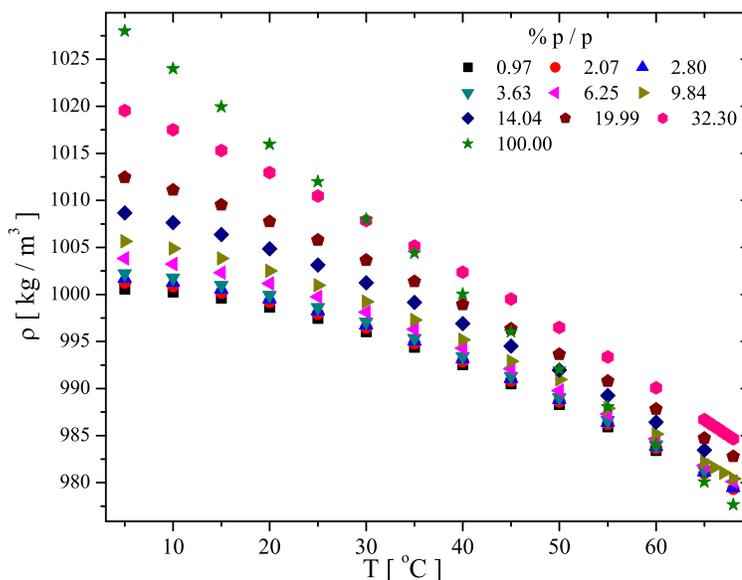


Figura 9.3: Densidad de disoluciones acuosas del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno en un intervalo: de concentraciones de 0.97 %p/p a 32.30 %p/p y en temperatura de 5 °C a 68 °C.

La Figura (9.4) muestra los resultados de las mediciones de velocidad de sonido en disoluciones acuosas del *ARE 35* en función de la temperatura para las diferentes concentraciones, se observa una temperatura característica $T^* = 59.7^\circ\text{C}$ donde la velocidad del sonido en la disolución coincide con la velocidad del sonido del disolvente, este punto de cruce se observa en la Figura (9.4). Este comportamiento se observa mejor en la gráfica de la diferencia de velocidad del sonido en la disolución menos la velocidad del sonido en el disolvente ($C_s - C_{s\text{ agua}}$) en función de la temperatura (Figura 9.5); la temperatura T^* corresponde al valor de $(C_s - C_{s\text{ agua}}) = 0$. Las figuras (9.6) y (9.8) muestra la velocidad del sonido de disoluciones acuosas de $C_{12}E_4$ y $C_{12}E_9$ en función de la temperatura y composición, se observa una temperatura característica a $T^* = 21.3^\circ\text{C}$ para el $C_{12}E_4$ y de $T^* = 42.2^\circ\text{C}$ para el $C_{12}E_9$, en las figuras (9.7) y (9.9) se presentan la diferencia de la velocidad del sonido en la disolución menos la velocidad del sonido del disolvente para el $C_{12}E_4$ y $C_{12}E_9$ respectivamente. En los tres casos se observa que cuando la temperatura es menor a T^* la velocidad del sonido en la mezcla es mayor a la velocidad del sonido en el

disolvente mientras que a temperaturas mayores a T^* la velocidad de la mezcla es menor a la velocidad del agua.

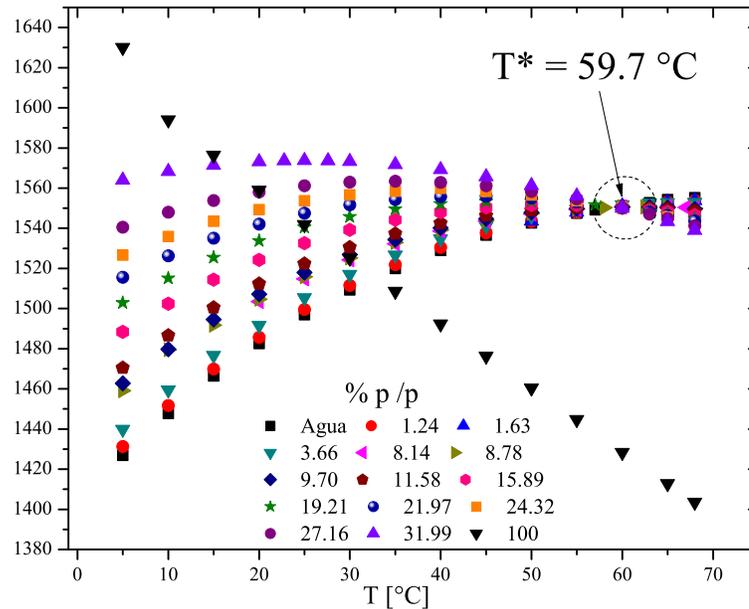


Figura 9.4: Velocidad del sonido en disoluciones acuosas del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en un intervalo: de concentraciones de 1.24% p/p a 31.99% p/p y en temperatura de 5 $^\circ\text{C}$ a 68 $^\circ\text{C}$. Se observa una temperatura $T^* = 59.69 \text{ }^\circ\text{C}$ donde todas las concentraciones coinciden con el valor de la velocidad del sonido en agua.

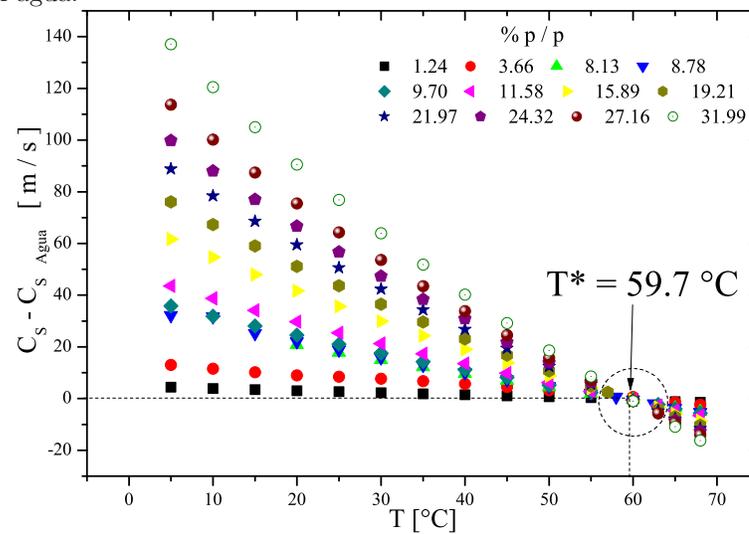


Figura 9.5: Diferencia de la velocidad del sonido en la disolución del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno, menos la velocidad del sonido en agua, ($C_s - C_{s_{\text{agua}}}$), en función de la temperatura. En $T^* = 59.69 \text{ }^\circ\text{C}$ la velocidad del sonido en la disolución coincide con la velocidad del sonido en el agua, es decir ($C_s - C_{s_{\text{agua}}} = 0$), para todas las concentraciones.

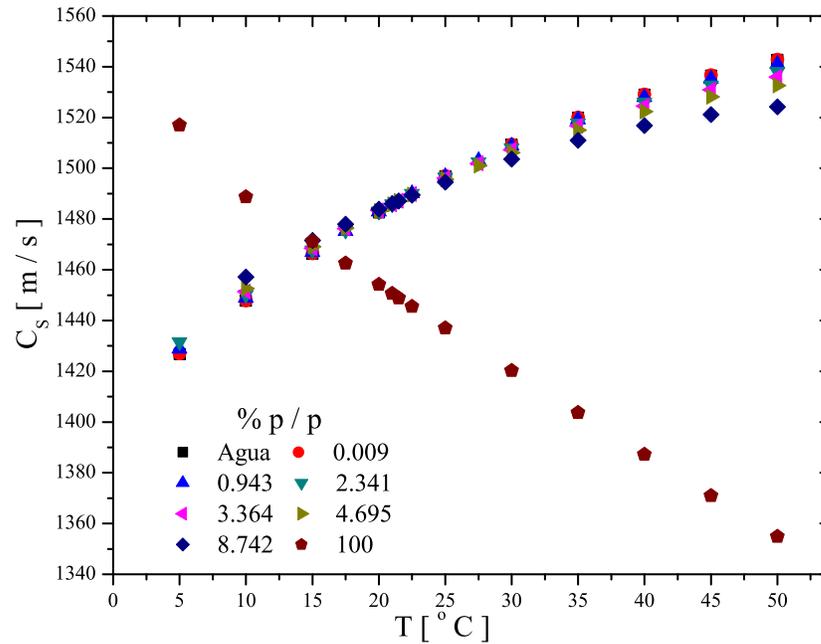


Figura 9.6: Velocidad del sonido en disoluciones acuosas del alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno en un intervalo: de concentraciones de 0.009 % p/p a 8.742 % p/p y en temperatura de 5 °C a 50 °C. Se observa una temperatura $T^* = 21.3$ °C donde todas las concentraciones coinciden con el valor de la velocidad del sonido en agua.

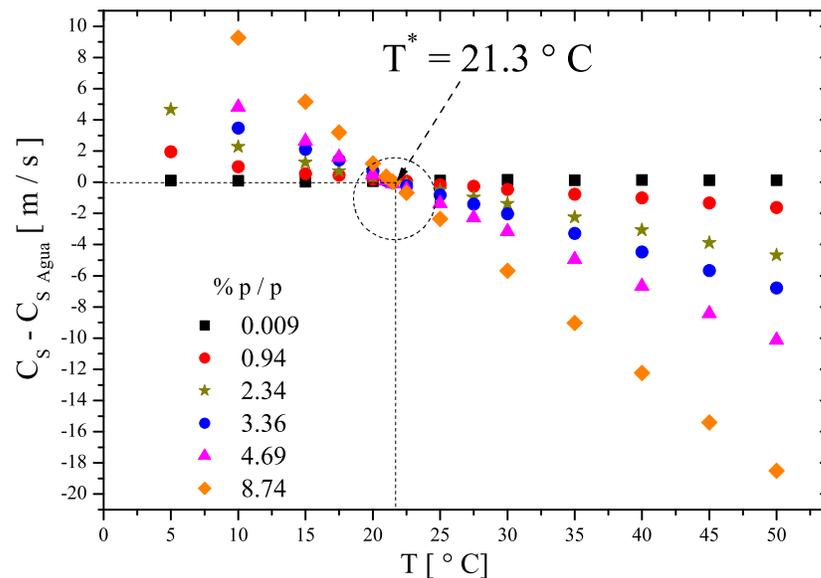


Figura 9.7: Diferencia de velocidad del sonido en la disolución acuosa del alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno, menos la velocidad del sonido en agua, ($C_s - C_{s_{\text{agua}}}$), en función de la temperatura. En la $T^* = 21.30$ °C la velocidad del sonido en la disolución coincide con la velocidad del sonido en el agua, es decir ($C_s - C_{s_{\text{agua}}} = 0$), para todas las concentraciones.

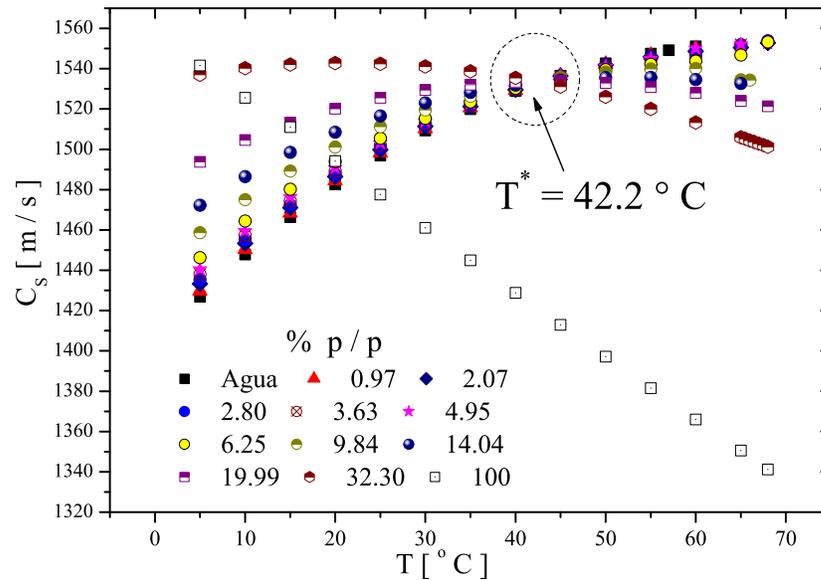


Figura 9.8: Velocidad del sonido en disoluciones acuosas del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno en un intervalo: de concentraciones de 0.97% p/p a 32.30% p/p y en temperatura de 5 $^{\circ}\text{C}$ a 68 $^{\circ}\text{C}$. Se observa una temperatura $T^* = 42.2^{\circ}\text{C}$ donde todas las concentraciones coinciden con el valor de la velocidad del sonido en agua.

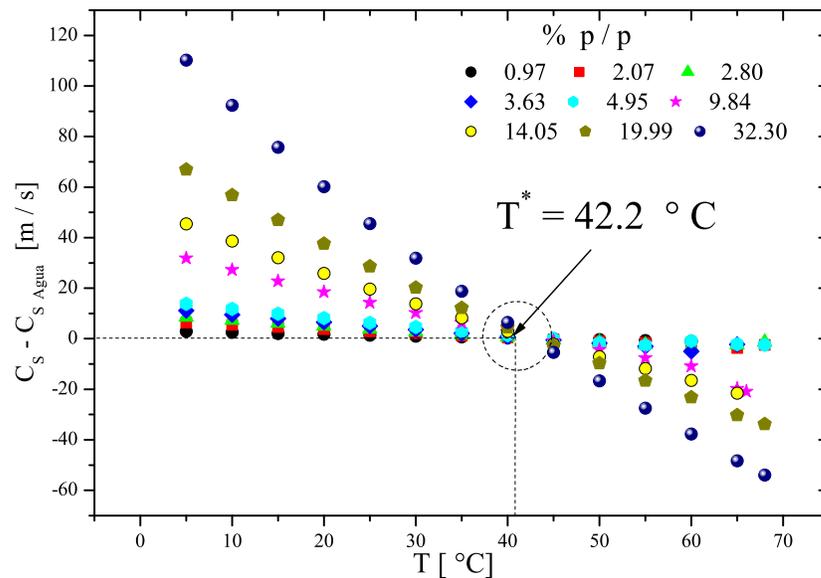


Figura 9.9: Diferencia de velocidad del sonido en la disolución acuosa del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno, menos la velocidad del sonido en agua ($C_s - C_{s_{\text{agua}}}$) en función de la temperatura. En la $T^* = 42.24^{\circ}\text{C}$ la velocidad del sonido en la disolución coincide con la velocidad del sonido en el agua, es decir ($C_s - C_{s_{\text{agua}}} = 0$), para todas las concentraciones.

Los resultados obtenidos por medio de mediciones de velocidad de sonido se han apoyado en imágenes obtenidas por medio de microscopía de transmisión de electrones (*TEM* por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*). En el anexo B se describe el procedimiento para la obtención de las imágenes por *TEM*. La Figura (9.10) muestra la imagen resultado de la microscopía de transmisión de electrones de una disolución acuosa del *ARE 35* a una concentración de diez veces la concentración micelar crítica, $10x_{cmc}$ y a $25^{\circ}C$, en esta figura se observan partículas en forma de circunferencias con diámetros entre $34 [nm]$ y $90 [nm]$.

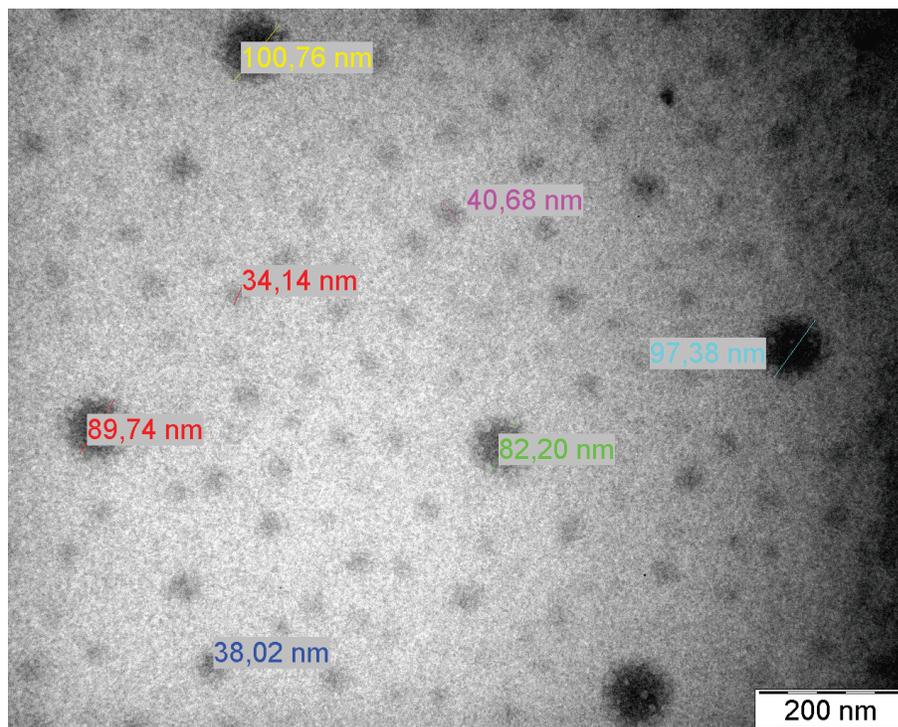


Figura 9.10: Imagen obtenida por microscopía de transmisión de electrones de una disolución acuosa del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno a una concentración de 10 veces la concentración micelar crítica a $25^{\circ}C$.

La Figura (9.11) muestra la imagen obtenida por *TEM* de la misma disolución pero a una temperatura de $80^{\circ}C$. En la figura se observan partículas de mayor tamaño que a la temperatura de $25^{\circ}C$, además las formas de las partículas a $80^{\circ}C$ sugieren que están formadas por arreglos de circunferencia de menor tamaño.

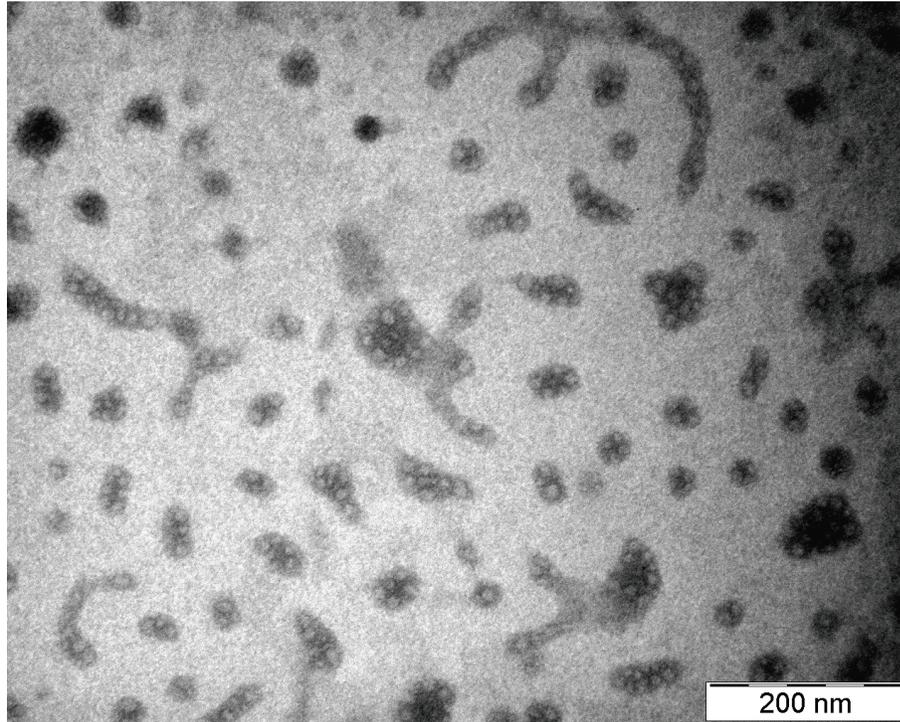


Figura 9.11: Imagen obtenida por microscopia de transmisión de electrones de una disolución acuosa del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno a una concentración de 10 veces la concentración micelar crítica a 80°C .

Las concentraciones bajo estudio son mayores a la concentración micelar crítica, por lo que el sistema se encuentra formado primordialmente por agregados micelares y son estas estructuras las responsables del comportamiento de la velocidad del sonido en la disolución y de los resultados obtenidos por TEM. En la siguiente sección se emplea la ecuación de van der Waals con algunas consideraciones para obtener un modelo cualitativo, con el cual explicar el comportamiento de la velocidad del sonido en la disolución en función de la temperatura y composición.

9.1. Ecuación de estado de van der Waals a segundo orden para la descripción de la velocidad del sonido.

La ecuación de van der Waals es una ecuación empírica que contiene dos parámetros asociados a la interacciones, a y al volumen ocupado por las moléculas o co-volumen de van der Waals, b .

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (9.1)$$

Con la ecuación (9.1) y la ecuación (5.18) se derivará una expresión de la velocidad del sonido de la siguiente forma:

$$-v^2 \left(\frac{dP}{dv} \right)_T = RT \left(\frac{v}{v-b} \right)^2 + \frac{2a}{v} \quad (9.2)$$

Para un análisis cualitativo de los resultados experimentales, la ecuación (9.2) se expandió en series de potencia y se aproximó a segundo orden:

$$\frac{v}{v-b} \approx 1 + \frac{b}{v} + O\left(\frac{b}{v}\right)^2 \quad (9.3)$$

Sustituyendo (9.3) en la ecuación (9.2) y el resultado en la ecuación (5.18) se tiene que la velocidad del sonido con la ecuación de estado de van der Waals expandida a segundo orden es:

$$\frac{C_s^2}{10^3} = \frac{RT}{M} + \frac{2}{M} (RTb - a) \frac{1}{v} \quad (9.4)$$

Como el volumen molar está relacionado con la densidad de la forma $v = \frac{M}{10^3 \rho}$, donde ρ es la densidad en $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$. La ecuación (9.4) se reescribe en términos de la densidad como:

$$\frac{C_s^2}{10^3} = \frac{RT}{M} + \frac{2 \times 10^3}{M^2} (RTb - a) \rho \quad (9.5)$$

Los parámetros de la ecuación (9.5) contienen la masa molecular de la micela, sin embargo el valor calculado de la masa molecular es mucho menor incluso a la masa molecular del tensoactivo, a pesar de eso se ha logrado una descripción cualitativa del fenómeno observado en la velocidad del sonido como se muestra a continuación. Las Figuras (9.12), (9.13) y (9.14) se muestra isothermas de $\frac{C_s^2}{10^3}$, en función de la densidad de la disolución, ρ . Las isothermas muestran un comportamiento aproximadamente lineal para los tres tensoactivos etoxilados; la pendiente de la recta decrece

con el aumento de la temperatura hasta un valor de cero y posteriormente cambia de signo.

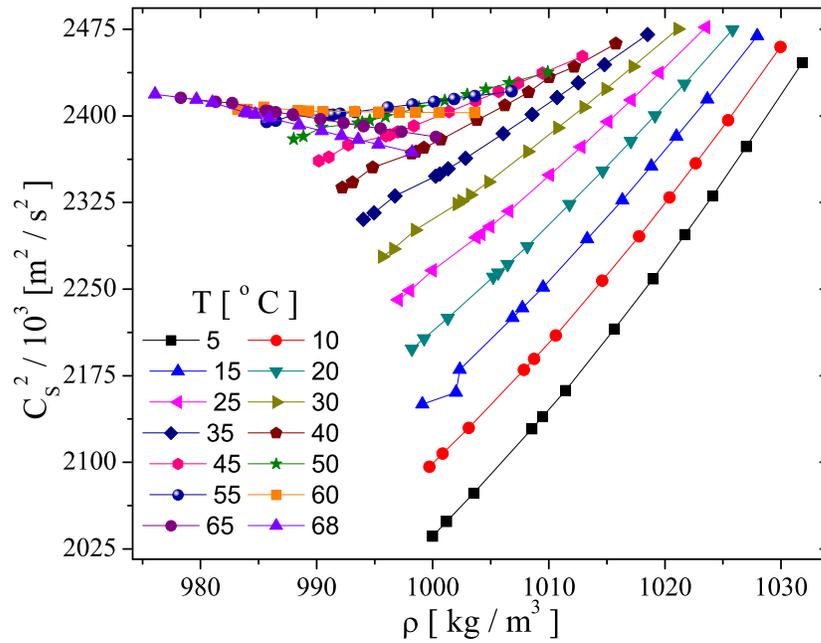


Figura 9.12: Isoterma $\frac{C_s^2}{10^3}$ vs ρ para el aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa.

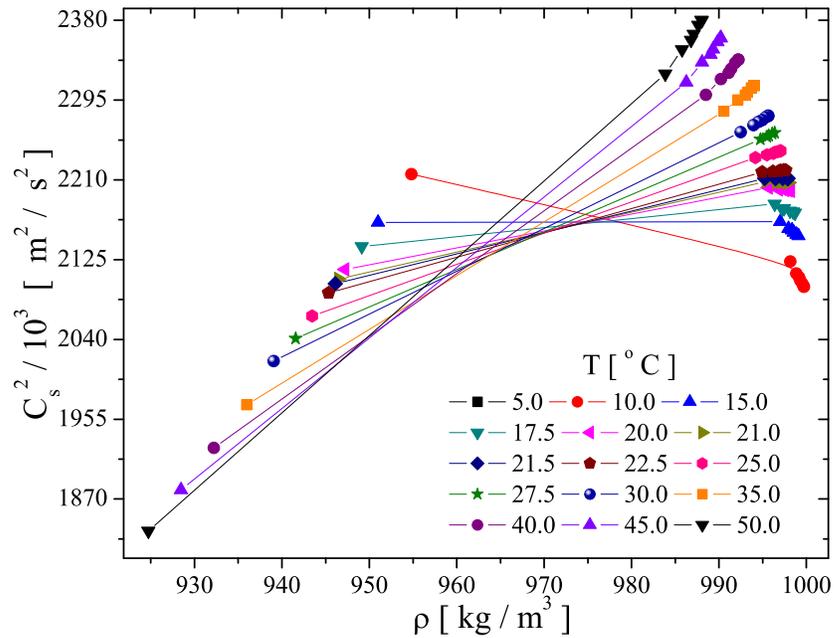


Figura 9.13: Isotherma $\frac{C_s^2}{10^3}$ vs ρ para el alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno.

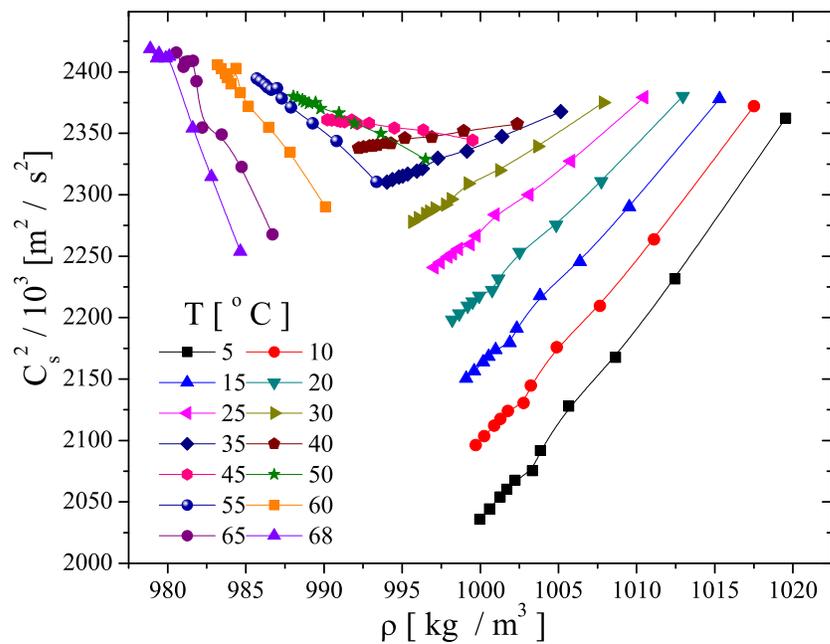


Figura 9.14: Isotherma $\frac{C_s^2}{10^3}$ vs ρ para el alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno.

La expansión de la ecuación de estado de van der Waals a segundo orden (ecuación

9.5) describe una línea recta de $\frac{C_s^2}{10^3}$ en función de la densidad ρ . La pendiente de la recta está determinada por la competencia entre el término de co-volumen, b y el término interactivo, a , como se muestra en la ecuación (9.5). La Figura (9.15) muestra la pendiente de las isothermas $\left(\frac{C_s^2}{10^3} \text{ vs } \rho\right)$ para los tres tensoactivos etoxilados. Para el *ARE 35* y *C₁₂E₉* se observa que la pendiente es cero a la temperatura $T^* = 59.69^\circ\text{C}$ y $T^* = 42.24^\circ\text{C}$ respectivamente, debido a la escasez de datos experimentales en el caso del *C₁₂E₄* se observa un cambio drástico de régimen a $T^* = 21.30$ y una transición clara de valores positivos de pendiente a negativos. En los tres casos observa un cambio de signo en la pendiente a la temperatura T^* .

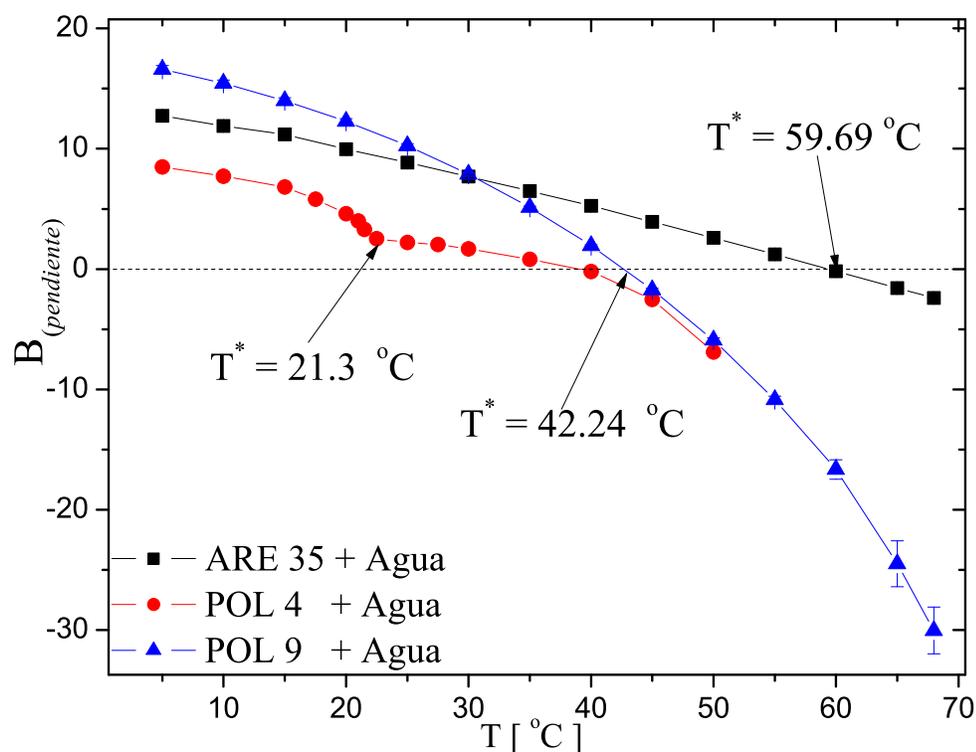


Figura 9.15: El valor de la pendiente, $B = \frac{2 \times 10^3}{M^2} (RTb - a)$, de las isothermas $\left(\frac{C_s^2}{10^3} \text{ vs } \rho\right)$ disminuye con el aumento de la temperatura debido al incremento de las interacciones intermicelares en las disoluciones acuosas del *ARE 35*, *C₁₂E₄* y *C₁₂E₉*.

9.2. Análisis de resultados

Cuando la pendiente de las isothermas $\left(\frac{C_s^2}{10^3} \text{ vs } \rho\right)$ tiene un valor de cero, se cumple que la contribución a la pendiente debida al tamaño de las micelas b es igual a la contribución debida a la interacciones intermicelares a por lo que se cumple que $RTb = a$, mientras que a temperaturas menores de T^* el parámetro de volumen es mayor que el termino asociado a la interacciones micelares, es decir que $(RTb - a) > 0$ y por lo tanto la pendiente es positiva. El parámetro b está asociado al volumen ocupado por las micelas, el aumento de la temperatura produce un incremento de este parámetro ya que el número de agregación también aumenta. Si las micelas aumentan de tamaño se reduce el camino libre medio favoreciendo la propagación de onda sonora a través de la disolución conforme aumenta la densidad. Si la temperatura es mayor a T^* la contribución por las interacciones intermicelares son mayores, es decir que $(RTb - a) < 0$ y por lo tanto la pendiente es negativa. El aumento en la interacciones intermicelares fue reportado por Zulauf *et al.* [43] argumentando que a baja temperaturas cuando dos micelas chocan se adhieren por un corto periodo de tiempo y debido a la alta hidratación de los grupos etoxilados no es posible suficiente interacción entre las micelas para permanecer adheridas. A temperaturas mayores a T^* la deshidratación puede inducir la formación de puentes de hidrógeno entre las micelas compartiendo de esta forma moléculas de agua. Al compartir moléculas de agua por puentes de hidrógeno, las micelas forman *racimos* de micelas. La movilidad de la micelas disminuye debido a la formación de puentes de hidrógeno entre ellas por lo que la propagación del sonido disminuye con el aumento de la densidad.

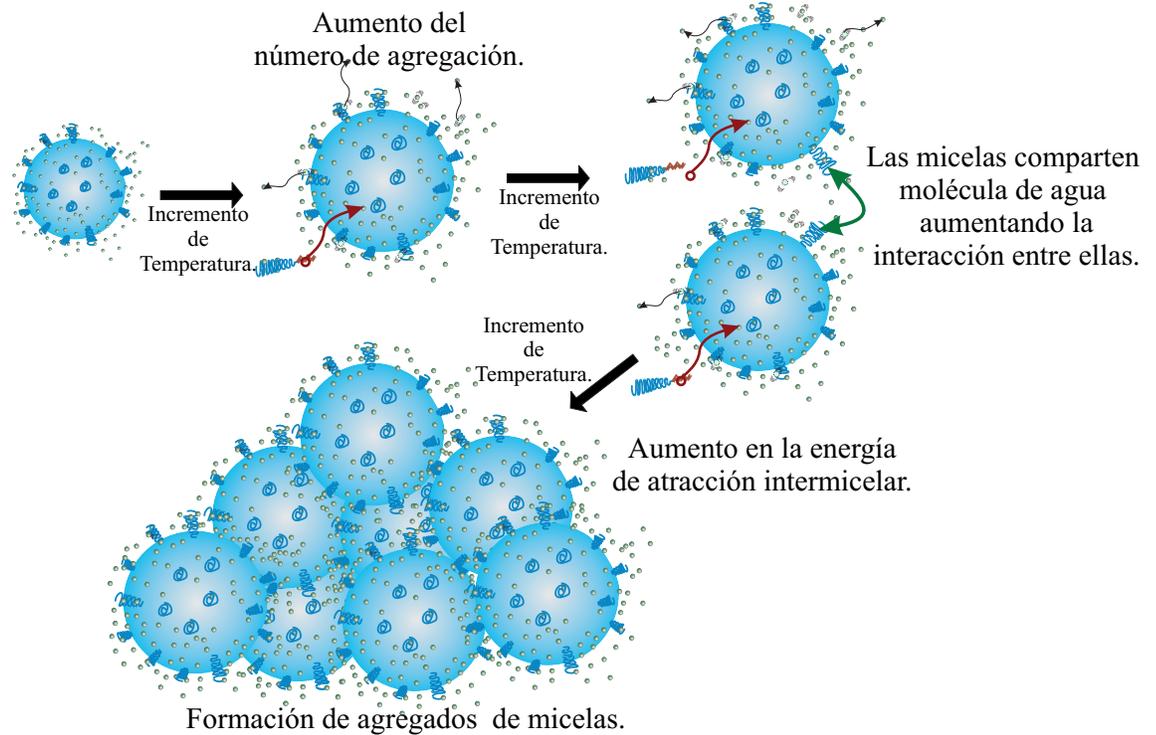


Figura 9.16: El incremento de temperatura provoca un aumento en el tamaño de la micela definido por el parámetro b de la ecuación de van der Waals, cuando la temperatura es mayor a T^* las interacciones intermicelares, asociadas al parámetro a , se produce la formación de *racimos* de micelas que comparten puentes de hidrógeno.

En la Figura (9.16) se esquematizan las dos etapas que ocurren con el aumento de la temperatura: en la primera etapa el proceso está determinado por el crecimiento de la micela definido por b , en la segunda etapa a temperaturas superiores a T^* el proceso está determinado por las interacciones entre las micelas dado por a que resulta en la formación de agregados de micelas. Al comparar las imágenes obtenidas por *TEM* para las micelas del *ARE 35* a dos temperaturas diferentes se observa que a temperatura de 25°C se encuentran partículas en la disolución de varios tamaños que oscilan entre 40 [nm] y 100 [nm] que pueden ser las micelas. Al aumentar la temperatura a 80°C se observan partículas con tamaños mayores a 200 [nm] , estas partículas no tienen una estructura definida y pudieran estar formadas por partículas de mayor tamaño que corresponden a los *racimos* de micelas.

CONCLUSIONES

El comportamiento de la tensión superficial con respecto a la concentración, del aceite de ricino etoxilado con 20, 35 y 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa, a diferentes temperaturas, muestra que las energías de adsorción y micelización, se mantienen constantes; resultado de la competencia y compensación entre las entalpías y las entropías correspondientes. La entropía tiene dos contribuciones: una asociada al cambio de la estructura en la capa de hidratación durante el proceso de adsorción y micelización y una segunda contribución asociada a la organización de la molécula del tensoactivo en la superficie o en la micela, mientras que la entalpía está relacionada con la variación del número de puentes de hidrógeno entre el agua y el tensoactivo con la temperatura.

El comportamiento de la velocidad del sonido en disoluciones acuosas del aceite de ricino etoxilado y los del alcoholes láuricos con cuatro y nueve moles de óxido de etileno, en función de la temperatura y composición, es resultado de la organización y asociación de los anfifilos en disolución. Se observa que a una temperatura particular, la velocidad del sonido de la disolución y del disolvente coinciden; si la temperatura es menor a esta temperatura, la velocidad del sonido en la disolución es mayor a la velocidad del sonido en el disolvente; cuando la temperatura es mayor se observa el efecto contrario. La ecuación de van der Waals muestra que el cambio en el comportamiento de la velocidad del sonido en la disolución, obedece a la competencia entre el tamaño de la micela en la disolución y el cambio de la interacción intermicelar con la temperatura. El incremento de temperatura provoca que la micela aumente de tamaño reduciendo el camino libre medio y favoreciendo la propagación del sonido; cuando la temperatura es mayor a la temperatura particu-

lar, la interacción intermicelar aumenta disminuyendo la movilidad de las micelas y la propagación del sonido. Así entonces, la segregación de la disolución micelar de los tensoactivos etoxilados con el incremento de la temperatura se lleva a cabo en dos etapas: el aumento del tamaño de la micela y el posterior aumento de la interacción intermicelar que forma estructuras de mayor tamaño hasta la formación de microgotas en la disolución.

Los resultados de tensión superficial y velocidad del sonido, muestran que la interacción del tensoactivo etoxilado con el agua es determinante en el proceso de agregación y adsorción; interacción responsable del comportamiento del tensoactivo en disolución acuosa en función de la temperatura.

Referencias Bibliográficas

- [1] N. K. ADAM. “The Physics and chemistry of Surfaces”. Dover, New York, 2a edición (1968).
- [2] A. W. ADAMSON Y A. P. GAST. “Physical Chemistry of Surfaces”. Wiley - Interscience Publication, 6a edición (1997).
- [3] H. J. ALBERT Y R. H. WOOD. High precision flow densimeter for fluids at temperatures to 700 k and pressures to 40 mpa. *Review of Scientific Instruments* **55**(4), 589–593 (1984).
- [4] A. BURAKOWSKI Y J. GLINSKI. Hydration numbers of nonelectrolytes. application of the acoustic method of pasynski. *Chemical Physics* **332**, 336–340 (2007).
- [5] L.J. CHEN, S. Y. LIN, C. C. HUANG Y E. M. CHEN. Temperature dependence of critical micelle concentration of polyoxyethylenated non-ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **135**, 175–181 (1998).
- [6] A. R. CHUMACERO. “Termodinámica fenomenológica en sistemas cerrados y abiertos.” Trillas, México (1976).
- [7] M. CORTI, C. MINERO Y V. DEGIORGIO. Cloud point transition in noionic micellar solutions. *The Journal of Physical Chemistry* **88**, 309–317 (1984).
- [8] S.S. DHONDGE, C.P. PANDHURNEKAR Y D.V. PARWATE. Thermodynamic and optical studies of some ethylene glycol ethers in aqueous solutions at $t = 298.15k$. *Journal of Chemical Thermodynamics* **41**, 577–587 (2009).
- [9] G. T. DIMITROVA, T. F. TADROS, P. F. LUCKHAM Y M. R. KIPPS. Determination of interparticle structure factors in ionic micellar solutions by small angle neutron scattering. *Langmuir* **12**, 315–318 (1996).

- [10] G. V. ESTRELLA-ALVAREZ Y J. M. NAVAZA. Surface tension of alcohol + water from 20 to 50 °c. *Journal Chemical Engineering Data* **40**, 611–614 (1995).
- [11] E. FERNÁNDEZ, J. BENITO, C. PAZOS, J. COCA, I. RUIZ Y G. RÍOS. Re-generation of an oil-in-water emulsion after use in an industrial copper rolling process. *Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects* **263**, 363–369 (2005).
- [12] R. P. FEYNMAN. “The Feynman lectures on physics”. Adison-Wesley, New York (1987).
- [13] H. FUJIMATSU, S. OGASAWARA Y S. KUROIWA. Lower critical solution temperature (lcst) and theta temperature of aqueous solutions of nonionic surface active agents of various polyoxyethylene chain lengths. *Colloid and Polymer Science* **266**, 594–600 (1988).
- [14] J. GRACIA-FADRIQUE, P. BROCOS, A. PIÑEIRO Y A. AMIGO. Activity coefficients at infinite dilution from surface tension data. *Langmuir* **18**, 3604–3608 (2002).
- [15] M. GREENSPAN Y C.E. TSCHIEGG. Tables of the speed of sound in water. *The Journal of the Acoustical Society of America* **31**(1), 75–76 (1959).
- [16] E. A. GUGGENHEIM. An elementary deduction of gibbs’ adsorption theorem. *Journal of Chemical Physics* **4**, 689–695 (1936).
- [17] E. A. GUGGENHEIM. “Thermodynamics. An advanced treatment for chemists and physicists”. North-Holland, New York (1967).
- [18] E.A. GUGGENHEIM. Variations on van der waals’ equation of state for high densities. *Molecular Physics* **9**(2), 199–200 (1965).
- [19] W. D. HARKINS Y H.F. JORDAN. A method for determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. *Journal of the American Chemical Society* **52**(5), 1751–1772 (1930).

- [20] W.D. HARKINS Y F.E. BROWN. The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: The surface tension of water and benzene by the capillary height method. *Journal of the American Chemical Society* **41**, 499 (1919).
- [21] A. J. HEBRA. “The physics of metrology”. Springer Wien, New York (2010).
- [22] T. L. HILL. Statistical mechanics of adsorption: Thermodynamics and heat of adsorption. *The Journal of Chemical Physics* **17**(6), 520–535 (1949).
- [23] B. J. CARROLL P. J. DOYLE J. C. EARNSHAW, E. G. JOHNSON. The drop volume method for interfacial tension determination: An error analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* **177**, 150 155 (1996).
- [24] R. G. LAUGHLIN. “The aqueous phase Behavior or surfactants.” Academic Press London . (1994).
- [25] G.Ñ. LEWIS Y M. RANDAL. “Thermodynamics”. McGraw-Hill, New York, 2a edición (1961).
- [26] J. L. LÓPEZ-CERVANTES, J. GRACIA-FADRIQUE, G. CASTRO, P. BROCCOS, E. CALVO, Á. PIÑEIRO Y A. AMIGO. Tensión superficial dinámica de un biotensoactivo en solución acuosa. En “Primer Congreso de Termodinámica.”, página 3, Mérida, Yucatán (2009).
- [27] D. A. MCQUARRIE Y J. D. SIMON. “Physical Chemistry. A molecular Approach.” University Science Books, Estados Unidos (1997).
- [28] Y. MOROI. “Micelles. Theoretical and Applied Aspects.” Plenum Press (1992).
- [29] A. M. NOVELO-TORRES Y J. GRACIA-FADRIQUE. Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de gibbs. *Educación Química* **1**(16), 63 – 67 (2005).

- [30] E. OLVERA-MAGAÑA. “Identificación de Fuerzas Intermoleculares en la Interfase Mediante Ecuaciones de Langmuir”. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM (2008).
- [31] J.M. PRAUSNITZ, R.Ñ. LICHTENTHALER Y E.G. AZEVEDO. “Termodinámica molecular de los equilibrios de fases”. Prentice Hall, España, 3a edición (2000).
- [32] H. REISS, H. L. FRISCH Y J. L. LEBOWITZ. Statistical mechanics of rigid spheres. *Journal of Chemical Physics* **31**(2), 369–380 (1959).
- [33] M. ROSEN, A. W. COHEN, M. DAHANAYAKE Y X. Y. HUA. Relationship of structure to properties in surfactants. v-10. *The Journal of Physical Chemistry* **86**(4), 541–545 (1982).
- [34] M. J. ROSSEN. “Surfactant and interfacial phenomena”. John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 3a edición (2004).
- [35] A. I. RUSANOV Y V. A. PROKHOROV. “Interfacial Tensiometry”. Elsevier, Amsterdam (1996).
- [36] N. SCHÖNFELDT. “Surface active ethylene oxide adducts”. Pergamon Press, Londres (1969).
- [37] A.Ñ. SEMENOV, J.F. JOANNY Y A.R. KHOKHLOV. Associating polymers: Equilibrium and linear viscoelasticity macromolecules. *Macromolecules*. **28**, 1066–1075 (1995).
- [38] Z. SIXUN, H. JINYU, L. YONGCAN Y G. QIPENG. A dsc study of miscibility and phase separation in crystalline polymer blends of phenolphthalein poly(ether ether sulfone) and poly(ethylene oxide). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. **35**, 1383–1392 (1997).
- [39] E. THIELE. Equation of state for hard spheres. *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **39**(2), 474–479 (1963).

- [40] J. VIADES-TREJO, A. AMIGO-POMBO Y J. GRACIA-FADRIQUE. Activity coefficients at infinite dilution for surfactants. *Fluid Phase Equilibria* **250**, 158–164 (2006).
- [41] J. VIADES-TREJO Y J. GRACIA-FADRIQUE. Curvatura y termodinámica. *Educación Química* **18**, 122–126 (2007).
- [42] D.B. WILLIAMS Y C.B. CARTER. “Transmission Electron Microscopy. A textbook for materials science”. Springer Science, New York, 2a edición (2009).
- [43] M. ZULAUF Y J. P. ROSENBUSCH. Micelle clusters of octylhydroxyoligo(oxyethylenes). *The Journal of Physical Chemistry*. **87**, 5 (1983).

MÉTODO DEL ANILLO PARA DETERMINAR LA TENSIÓN SUPERFICIAL

La base del método es un anillo susceptible a ser mojado por el líquido al que se le determina la tensión superficial, estos anillos están fabricados de una aleación de iridio-platino. El anillo es colocado de forma horizontal sobre la superficie del líquido, como se muestra en la Figura (A.1.a) y se emplea un dispositivo para determinar la fuerza necesaria para separar el anillo del líquido que corresponde al peso del líquido levantado.

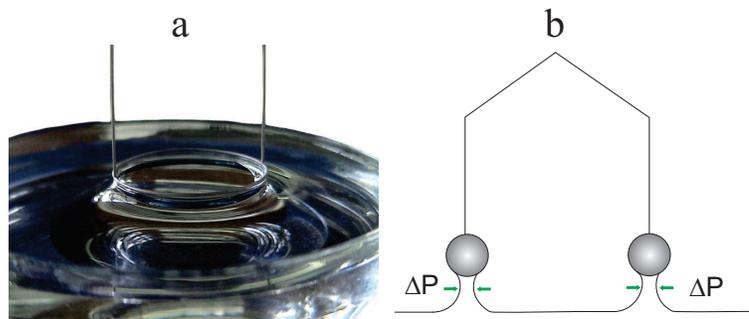


Figura A.1: El anillo es colocado de forma horizontal a la superficie del líquido al que se le determina la tensión superficial (a). Al levantar el anillo se forma curvatura (b), generando una fuerza de presión adicional que no es cuantificada en la ecuación (A.1).

La relación entre el peso del líquido levantado y la tensión superficial está definida por la ecuación (A.1):

$$W = Mg = 4\pi R\sigma \tag{A.1}$$

Donde W es el peso del líquido levantado, M corresponde a la masa del líquido levantado, g es la aceleración de la gravedad y R es el radio del anillo. Sin embargo

los estudios realizados por Harkins y Jordan [19] muestran que la tensión superficial determinada por la ecuación (A.1) para varios líquidos presentan un 30 % de error, atribuido principalmente a la forma que toma la superficie del líquido levantado, la curvatura debida a la forma genera fuerzas de presión adicionales que no son consideradas en la ecuación (A.1) como se muestra en la Figura (A.1.b).

Para corregir la ecuación (A.1) Harkins y Jordan proponen un factor de corrección F que depende del cociente del radio del anillo, R , entre el radio del alambre que forma el anillo, r , además el factor depende de la relación del cubo del radio del anillo R^3 entre el volumen del líquido levantado V , es decir $F\left(\frac{R}{r}, \frac{R^3}{V}\right)$. La ecuación para determinar la tensión superficial considerando el factor de corrección es:

$$\sigma = \frac{Mg}{4\pi R} F \quad (\text{A.2})$$

Los valores del factor F se encuentran reportados para varios valores de $\frac{R}{r}$ por Harkins y Jordan en la referencia [19]. La Figura (A.2) muestra los valores de F en función de $\frac{R^3}{V}$ para un valor de $\frac{R}{r}$ de 0.53.

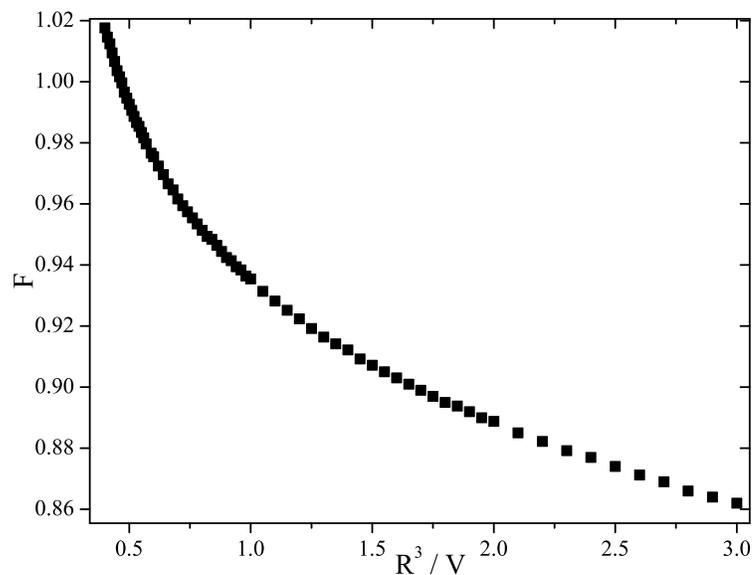


Figura A.2: Factor de corrección F del método del anillo en función de $\frac{R^3}{V}$ para un relación de radios, $\frac{R}{r}$ de 0.53. Datos tomados de [19].

Para las determinaciones de tensión superficial del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etilo a $20^{\circ}C$ se empleó un tensiómetro ST-Plus Tantec mostrado en la Figura (A.3), el equipo tiene una resolución en masa de $0.001 [g]$, el anillo empleado tiene una circunferencia de $5.992 [cm]$ y una relación de radios, $\frac{R}{r}$, de 53.6.

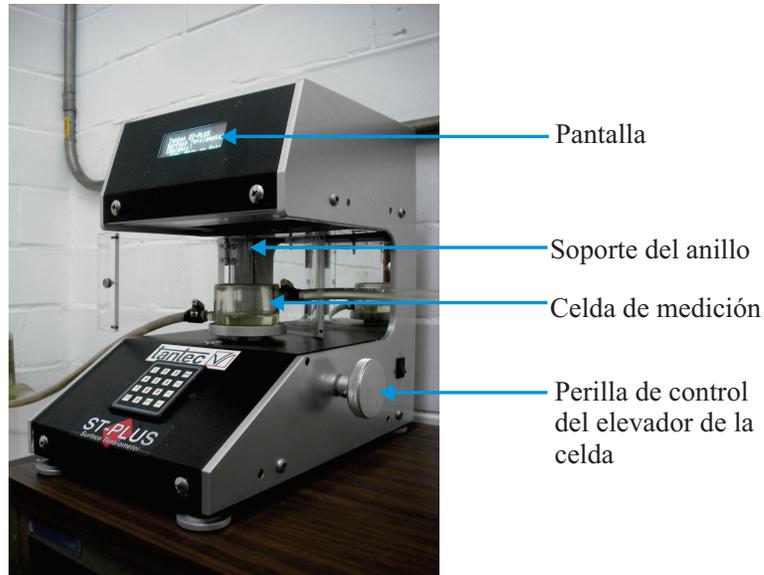


Figura A.3: Equipo de medición del método del anillo. El equipo es un tensiómetro ST-Plus Tantec con una resolución en masa de $0.001 [g]$

MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE ELECTRONES

La técnica de microscopia de transmisión de electrones (TEM por sus siglas en inglés Transmission electron microscopy) emplea un haz de electrones dirigido por un campo electromagnético que pasa a través de la muestra. Esta técnica fue desarrollada por Knoll y Ruska en 1931 [42]. El haz de electrones es generado mediante un tubo catódico con filamento de tungsteno, el sistema se encuentra sometido a alto vacío (10^{-7} a 10^{-9} [Pa]) para disminuir los choques entre los electrones y las moléculas de aire. El haz de electrones es dirigido a la muestra mediante la combinación de campos electromagnético y electrostático, los electrones que atraviesan la muestra son detectados mediante una pantalla fluorescente que forma la imagen de la muestra. El equipo empleado se muestra en la Figura (B.1)

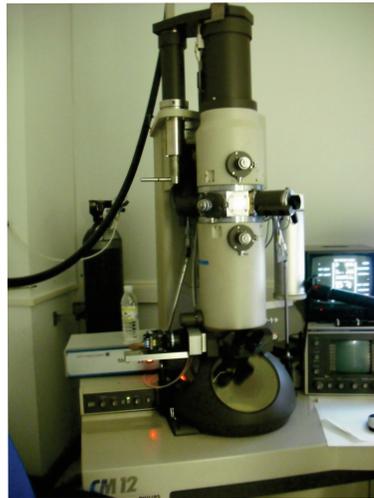


Figura B.1: Equipo de microscopia de transmisión de electrones (TEM).

Preparación de la muestra

Como soporte de la muestra se emplea una malla de oro de diámetro de 3 [mm] y espesor de $\approx 100\mu\text{m}$ como se muestra en la Figura (B.2). Se preparó una disolución acuosa de *ARE 35* a una concentración $0.0605\%p/p \approx 10x_{cmc}$ luego se impregnó la malla de oro con la disolución a temperatura ambiente 25°C y se adicionó una gota de ácido fosfotúngstico como medio de contraste sobre la placa. La misma disolución se calentó a $\approx 80^\circ\text{C}$, temperatura a la cual la disolución es completamente opalescente. Se impregnó otra placa de oro con la disolución a esa temperatura y se adicionó el medio de contraste. Las dos muestras se observaron por microscopía de transmisión electrónica los resultados se analizan en el capítulo 9.

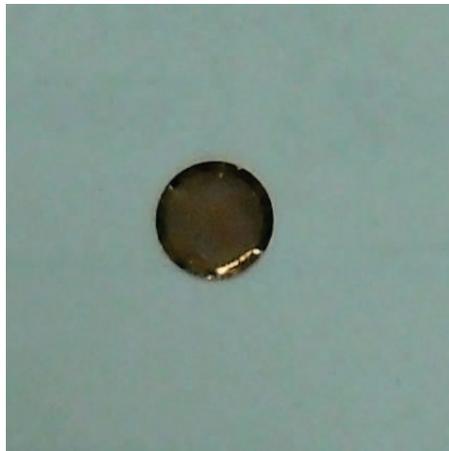


Figura B.2: El soporte de la muestra consiste de una malla de oro de diámetro de 3 [mm] y espesor de $\approx 100\mu\text{m}$

TABLAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL

Tabla C.1: Tensión Superficial del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $20^{\circ}C$ empleando el método de placa.

Fracción mol	Tensión superficial	Fracción mol	Tensión superficial
x	$[mN/m]$	x	$[mN/m]$
0	72.6 ± 0.2	2.21E-06	45.2 ± 0.5
2.42E-08	65.4 ± 0.1	2.82E-06	44.5 ± 0.2
3.02E-08	62.8 ± 0.3	2.92E-06	44.2 ± 0.2
7.25E-08	59.4 ± 0.3	3.23E-06	43.8 ± 0.1
9.67E-08	57.7 ± 0.3	3.66E-06	43.7 ± 0.1
1.03E-07	57.4 ± 0.2	3.92E-06	43.6 ± 0.1
1.21E-07	56.9 ± 0.3	4.63E-06	43.2 ± 0.1
1.75E-07	56.7 ± 0.3	6.34E-06	43.2 ± 0.5
2.05E-07	55.5 ± 0.1	6.62E-06	43.2 ± 0.1
2.66E-07	54.2 ± 0.1	7.33E-06	43.2 ± 0.1
3.87E-07	52.6 ± 0.1	8.43E-06	43.1 ± 0.1
5.08E-07	52.0 ± 0.1	9.33E-06	43.1 ± 0.2
6.95E-07	50.7 ± 0.3	9.97E-06	43.1 ± 0.1
7.25E-07	51.2 ± 0.8	1.10E-05	43.0 ± 0.3
8.58E-07	50.5 ± 0.6	1.17E-05	43.2 ± 0.3
9.07E-07	50.0 ± 0.6	1.28E-05	43.3 ± 0.1
1.15E-06	49.2 ± 0.4	1.50E-05	43.2 ± 0.1
1.22E-06	47.9 ± 0.4	3.05E-05	43.3 ± 0.2
1.58E-06	47.2 ± 0.2	4.59E-05	43.2 ± 0.1
1.90E-06	45.6 ± 0.3	6.26E-05	43.1 ± 0.1
2.08E-06	46.3 ± 0.9		

Tabla C.2: Tensión Superficial del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $25^{\circ}C$ empleando el método de volumen de gota.

Fracción mol	Tensión superficial
x	$[mN/m]$
0	72.01 ± 0.01
2.41E-08	71.17 ± 0.12
1.40E-07	62.10 ± 0.15
4.07E-07	56.67 ± 0.15
2.83E-06	48.71 ± 0.10
1.25E-06	52.00 ± 0.03
9.35E-06	43.78 ± 0.08
1.43E-05	42.07 ± 0.01
2.35E-05	40.97 ± 0.08
5.37E-05	40.87 ± 0.10
3.64E-04	41.67 ± 0.02

Tabla C.3: Tensión Superficial del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa aa $30^{\circ}C$ empleando el método de volumen de gota.

Fracción mol	Tensión superficial
x	$[mN/m]$
0	71.32 ± 0.01
2.023E-08	65.58 ± 0.09
4.075E-07	55.37 ± 0.12
9.841E-07	51.88 ± 0.01
2.829E-06	47.96 ± 0.10
4.890E-06	45.37 ± 0.14
7.903E-06	43.65 ± 0.13
9.356E-06	43.18 ± 0.01
1.434E-05	42.72 ± 0.10
2.355E-05	42.32 ± 0.50
3.970E-05	41.82 ± 0.80
5.373E-05	41.52 ± 0.12
3.643E-04	40.89 ± 0.06

Tabla C.4: Tensión Superficial del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $40^{\circ}C$ empleando el método de volumen de gota.

Fracción mol	Tensión superficial
x	$[mN/m]$
0.000E+00	69.79 ± 0.01
4.724E-08	69.09 ± 0.03
8.513E-08	66.50 ± 0.03
2.475E-07	60.90 ± 0.05
4.060E-07	57.20 ± 0.05
1.194E-06	51.99 ± 0.05
2.690E-06	48.70 ± 0.07
4.051E-06	46.40 ± 0.06
8.231E-06	43.50 ± 0.05
1.607E-05	41.95 ± 0.03
2.368E-05	41.00 ± 0.04
5.662E-05	40.79 ± 0.03
1.479E-04	40.30 ± 0.01
2.842E-04	39.56 ± 0.03

Tabla C.5: Tensión Superficial del aceite de ricino con 20 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $50^{\circ}C$ empleando el método de volumen de gota.

Fracción mol	Tensión superficial
x	$[mN/m]$
0.000E+00	68.50 ± 0.03
2.415E-08	64.14 ± 0.02
1.404E-07	61.34 ± 0.01
4.075E-07	55.86 ± 0.06
2.829E-06	44.70 ± 0.10
4.890E-06	41.39 ± 0.05
9.356E-06	35.38 ± 0.08
1.434E-05	35.40 ± 0.09
2.355E-05	35.37 ± 0.15
3.670E-04	38.15 ± 0.29

Tabla C.6: Tensión Superficial del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $5^{\circ}C$ empleando el método de volumen de gota.

Fracción mol	Tensión superficial
x	$[mN/m]$
5.472E-08	56.96 ± 0.01
1.202E-07	49.07 ± 0.01
2.390E-07	44.27 ± 0.01
4.392E-07	41.36 ± 0.01
7.784E-07	41.56 ± 0.01
1.428E-06	41.63 ± 0.01

Tabla C.7: Tensión Superficial del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $10^{\circ}C$ empleando el método de volumen de gota.

Fracción mol	Tensión superficial
x	$[mN/m]$
0	74.10 ± 0.01
3.888E-08	65.85 ± 0.01
5.472E-08	59.17 ± 0.01
6.552E-08	56.20 ± 0.01
7.128E-08	56.02 ± 0.01
1.037E-07	51.70 ± 0.01
1.202E-07	48.87 ± 0.01
1.606E-07	48.28 ± 0.01
1.930E-07	45.69 ± 0.01
2.390E-07	44.50 ± 0.01
2.462E-07	44.07 ± 0.01
3.204E-07	42.96 ± 0.01
3.737E-07	42.59 ± 0.01
4.752E-07	40.57 ± 0.01
5.170E-07	41.63 ± 0.01
5.228E-07	42.25 ± 0.01
5.904E-07	41.10 ± 0.01
7.784E-07	41.23 ± 0.01
1.091E-06	42.21 ± 0.01
1.428E-06	41.80 ± 0.01
3.882E-06	40.92 ± 0.01

Tabla C.8: Tensión Superficial del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $20^{\circ}C$ empleando el método de volumen de gota.

Fracción mol	Tensión superficial
x	$[mN/m]$
0	71.85 ± 0.01
3.240E-08	60.11 ± 0.01
3.888E-08	58.36 ± 0.01
5.472E-08	55.92 ± 0.01
7.128E-08	52.52 ± 0.01
1.037E-07	51.07 ± 0.01
1.930E-07	46.14 ± 0.01
2.059E-07	45.48 ± 0.01
2.555E-07	43.87 ± 0.01
3.183E-07	42.55 ± 0.01
3.737E-07	41.61 ± 0.01
4.205E-07	41.27 ± 0.01
5.228E-07	40.95 ± 0.01
7.445E-07	39.82 ± 0.01
1.088E-06	40.03 ± 0.01
1.428E-06	39.89 ± 0.01
2.350E-06	40.62 ± 0.01
5.069E-06	40.60 ± 0.01
1.070E-05	40.64 ± 0.01

Tabla C.9: Tensión Superficial del aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $30^{\circ}C$ empleando el método de volumen de gota.

Fracción mol	Tensión superficial
x	$[mN/m]$
0	71.04 ± 0.01
5.228E-07	51.65 ± 0.02
1.021E-06	49.74 ± 0.04
1.485E-06	48.40 ± 0.05
1.509E-06	48.23 ± 0.03
1.557E-06	48.47 ± 0.04
1.757E-06	48.36 ± 0.05
2.436E-06	46.63 ± 0.01
2.533E-06	46.85 ± 0.04
2.707E-06	46.61 ± 0.20
4.463E-06	44.80 ± 0.02
5.693E-06	44.29 ± 0.03
7.358E-06	43.20 ± 0.04
8.562E-06	42.58 ± 0.06
1.030E-05	42.86 ± 0.02
2.226E-05	41.41 ± 0.02
2.662E-05	41.53 ± 0.08
2.780E-05	41.33 ± 0.08
3.883E-05	41.28 ± 0.03
5.412E-05	41.10 ± 0.02
1.136E-04	40.87 ± 0.05
1.649E-04	40.73 ± 0.04
2.439E-04	40.78 ± 0.01

Tabla C.10: Tensión Superficial del aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $40^{\circ}C$ empleando el método de volumen de gota.

Fracción mol	Tensión superficial
x	$[mN/m]$
0	68.42 ± 0.01
8.188E-07	48.65 ± 0.02
1.020E-06	47.48 ± 0.04
1.480E-06	46.53 ± 0.05
1.556E-06	46.63 ± 0.04
2.241E-06	45.30 ± 0.02
2.533E-06	44.98 ± 0.03
4.430E-06	43.80 ± 0.04
8.141E-06	42.00 ± 0.06
1.001E-05	41.40 ± 0.02
1.030E-05	41.66 ± 0.02
1.313E-05	40.98 ± 0.08
1.508E-05	40.84 ± 0.08
1.894E-05	40.50 ± 0.03
2.780E-05	39.77 ± 0.02
2.902E-05	39.60 ± 0.05
3.883E-05	39.41 ± 0.01
5.411E-05	39.54 ± 0.05
1.136E-04	39.72 ± 0.02

Tabla C.11: Tensión Superficial del aceite de ricino con 36 moles de óxido de etileno en disolución acuosa a $50^{\circ}C$ empleando el método de volumen de gota.

Fracción mol	Tensión superficial
x	$[mN/m]$
0	67.80 ± 0.01
1.480E-06	44.46 ± 0.07
2.533E-06	42.78 ± 0.02
3.682E-06	41.70 ± 0.08
5.617E-06	40.95 ± 0.03
5.693E-06	40.85 ± 0.04
6.224E-06	40.74 ± 0.01
7.097E-06	40.65 ± 0.06
1.001E-05	40.15 ± 0.03
1.312E-05	39.82 ± 0.02
1.313E-05	39.93 ± 0.05
1.389E-05	39.81 ± 0.05
1.419E-05	39.72 ± 0.14
1.419E-05	39.70 ± 0.02
1.508E-05	39.72 ± 0.02
2.902E-05	39.56 ± 0.03
3.883E-05	39.59 ± 0.02
2.218E-05	39.60 ± 0.03

TABLAS DE RESULTADOS DE VELOCIDAD DE SONIDO Y DENSIDAD

Tabla D.1: Velocidad del sonido y densidad del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa en el intervalo de temperatura de $5^{\circ}C$ a $15^{\circ}C$.

x	$T = 5^{\circ}C$		$T = 10^{\circ}C$		$T = 15^{\circ}C$	
	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
0	1000.0	1426.9	999.7	1447.8	999.1	1466.4
9.075E-05	1001.2	1431.3	1000.9	1451.8	1002.0	1469.8
2.737E-04	1003.5	1439.9	1003.1	1459.4	1002.3	1476.6
6.932E-04	1008.5	1459.1	1007.9	1476.5	1006.9	1491.7
7.735E-04	1009.5	1462.7	1008.7	1479.7	1007.7	1494.5
9.432E-04	1011.4	1470.4	1010.6	1486.6	1009.5	1500.5
1.359E-03	1015.7	1488.5	1014.6	1502.5	1013.3	1514.4
1.711E-03	1019.0	1502.9	1017.8	1515.2	1016.3	1525.4
2.025E-03	1021.7	1515.7	1020.4	1526.3	1018.8	1535.0
2.311E-03	1024.1	1526.7	1022.7	1535.9	1021.0	1543.4
2.680E-03	1027.0	1540.6	1025.4	1548.0	1023.7	1553.8
3.379E-03	1031.8	1564.0	1030.0	1568.4	1028.0	1571.4
1	1071.3	1630.0	1064.2	1594.0	1060.0	1576.3

Tabla D.2: Velocidad del sonido y densidad del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa en el intervalo de temperatura de $20^{\circ}C$ a $30^{\circ}C$.

x	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
	$T = 20^{\circ}C$		$T = 25^{\circ}C$		$T = 30^{\circ}C$	
0	998.2	1482.6	997.0	1496.9	995.6	1509.3
9.075E-05	999.3	1485.7	998.0	1499.6	996.6	1511.6
2.737E-04	1001.3	1491.6	1000.0	1505.4	998.5	1517.0
6.377E-04	1005.2	1503.5	1003.8	1514.8	1002.1	1524.3
6.932E-04	1005.6	1504.7	1004.2	1515.8	1002.5	1525.2
7.735E-04	1006.5	1507.2	1005.0	1517.9	1003.2	1526.9
9.432E-04	1008.2	1512.4	1006.6	1522.3	1004.8	1530.6
1.359E-03	1011.8	1524.3	1010.1	1532.6	1008.2	1539.2
1.711E-03	1014.6	1533.8	1012.8	1540.6	1010.8	1545.8
2.025E-03	1017.1	1542.1	1015.1	1547.6	1013.0	1551.6
2.311E-03	1019.1	1549.3	1017.1	1553.7	1014.9	1556.7
2.680E-03	1021.7	1558.2	1019.5	1561.2	1017.2	1562.9
3.379E-03	1025.8	1573.2	1023.5	1573.8	1021.1	1573.3
1	1056.5	1559.0	1052.2	1541.9	1048.3	1525.1

Tabla D.3: Velocidad del sonido y densidad del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa en el intervalo de temperatura de $35^{\circ}C$ a $45^{\circ}C$.

x	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
	$T = 35^{\circ}C$		$T = 40^{\circ}C$		$T = 45^{\circ}C$	
0	994.0	1520.0	992.2	1529.0	990.2	1536.6
9.075E-05	995.0	1521.8	993.1	1530.5	991.1	1537.6
2.737E-04	996.8	1526.7	994.8	1534.7	992.7	1541.1
6.377E-04	1000.2	1532.3	998.2	1538.6	996.0	1543.6
6.932E-04	1000.6	1532.9	998.6	1539.1	996.3	1543.9
7.735E-04	1001.3	1534.3	999.2	1540.2	997.0	1544.7
9.432E-04	1002.8	1537.3	1000.7	1542.6	998.4	1546.4
1.359E-03	1006.1	1544.3	1003.8	1548.0	1001.4	1550.4
1.711E-03	1008.6	1549.6	1006.2	1552.1	1003.7	1553.4
2.025E-03	1010.7	1554.3	1008.3	1555.8	1005.7	1556.0
2.311E-03	1012.5	1558.4	1010.0	1559.9	1007.4	1558.3
2.680E-03	1014.8	1563.5	1012.2	1562.8	1009.5	1561.1
3.379E-03	1018.5	1571.8	1015.8	1569.3	1012.9	1565.7
1	1044.4	1508.6	1040.5	1492.3	1035.6	1476.3

Tabla D.4: Velocidad del sonido y densidad del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa en el intervalo de temperatura de $50^{\circ}C$ a $60^{\circ}C$.

x	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
	$T = 50^{\circ}C$		$T = 55^{\circ}C$		$T = 60^{\circ}C$	
0	988.0	1542.7	985.7	1547.5	983.2	1551.1
9.075E-05	988.9	1543.4	986.5	1547.9	984.0	1551.1
2.737E-04	990.5	1545.9	988.0	1549.5	985.5	1551.7
6.377E-04	993.6	1547.2	991.1	1549.4	988.4	1550.7
6.932E-04	993.9	1547.4	991.4	1549.6	988.7	1550.6
7.735E-04	994.6	1547.9	992.0	1549.8	989.3	1550.6
9.432E-04	995.9	1549.0	993.3	1550.3	990.6	1550.5
1.359E-03	998.8	1551.5	996.1	1551.5	993.3	1550.4
1.711E-03	1001.1	1553.4	998.3	1552.4	995.4	1550.3
2.025E-03	1003.0	1555.1	1000.1	1553.1	997.1	1550.2
2.311E-03	1004.6	1556.6	1001.8	1553.9	998.5	1550.2
2.680E-03	1006.6	1558.4	1003.6	1554.7	1000.5	1550.2
3.379E-03	1009.9	1561.3	1006.8	1556.0	1003.6	1550.1
1	1032.8	1460.4	1029.0	1444.7	1025.2	1428.4

Tabla D.5: Velocidad del sonido y densidad del aceite de ricino con 35 moles de óxido de etileno en disolución acuosa en el intervalo de temperatura de $65^{\circ}C$ a $68^{\circ}C$.

x	$T = 65^{\circ}C$		$T = 68^{\circ}C$	
	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
0	978.3	1554.3	976.1	1555.2
9.075E-05	981.3	1553.1	979.7	1553.8
2.737E-04	982.7	1552.8	981.0	1552.9
6.377E-04	985.6	1550.6	983.8	1550.2
6.932E-04	985.9	1550.5	984.1	1549.9
7.735E-04	986.5	1550.2	984.7	1549.6
9.432E-04	987.9	1549.6	985.9	1548.6
1.359E-03	990.3	1548.3	988.5	1546.6
1.711E-03	992.3	1547.2	990.5	1545.0
2.025E-03	994.0	1546.3	992.1	1543.6
2.311E-03	995.5	1545.7	993.6	1542.6
2.680E-03	997.3	1544.8	995.3	1541.2
3.379E-03	1000.3	1543.3	998.2	1539.0
1	1021.4	1412.8	1019.1	1403.5

Tabla D.6: Velocidad del sonido y densidad del alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno en el intervalo de temperatura de $5^{\circ}C$ a $15^{\circ}C$.

x	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
	$T = 5^{\circ}C$		$T = 10^{\circ}C$		$T = 15^{\circ}C$	
0	1000.0	1426.9	999.7	1447.8	999.1	1466.4
4.634E-06	1000.0	1427.0	999.7	1447.9	999.1	1466.4
4.733E-04	1000.0	1428.8	999.5	1448.8	998.9	1467.0
1.190E-03	1000.1	1431.5	999.3	1450.1	998.6	1467.7
1.730E-03	-	-	999.2	1451.3	998.3	1468.5
2.450E-03	-	-	998.9	1452.7	998.0	1469.0
4.740E-03	-	-	998.1	1457.1	997.0	1471.6
1	962.2	1517.0	954.8	1488.7	951.0	1471.3

Tabla D.7: Velocidad del sonido y densidad del alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno en el intervalo de temperatura de $17.5^{\circ}C$ a $21^{\circ}C$.

x	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
	$T = 17.5^{\circ}C$		$T = 20^{\circ}C$		$T = 21^{\circ}C$	
0	998.7	1474.8	998.2	1482.6	998.0	1485.6
4.634E-06	-	-	998.2	1482.7	-	-
4.733E-04	998.5	1475.2	997.9	1482.9	997.8	1485.8
1.190E-03	998.1	1475.5	997.5	1483.0	997.4	1485.9
1.730E-03	997.2	1476.2	997.2	1483.4	997.1	1485.8
2.450E-03	997.4	1476.4	996.8	1483.1	996.6	1485.7
4.740E-03	996.4	1478.0	995.7	1483.8	995.4	1486.0
1	949.1	1462.6	947.2	1454.2	946.5	1450.7

Tabla D.8: Velocidad del sonido y densidad del alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno en el intervalo de temperatura de $21.5^{\circ}C$ a $25^{\circ}C$.

x	$T = 21.5^{\circ}C$		$T = 22^{\circ}C$		$T = 25^{\circ}C$	
	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
0	997.9	1487.1	997.6	1490.0	997.0	1496.9
4.634E-06	-	-	-	-	997.0	1497.0
4.733E-04	-	-	997.4	1490.1	996.8	1496.8
1.190E-03	997.3	1487.2	997.0	1490.0	996.4	1496.4
1.730E-03	997.8	1487.1	996.9	1489.8	996.2	1496.1
2.450E-03	996.5	1487.0	996.2	1489.6	995.5	1495.6
4.740E-03	995.2	1487.2	995.0	1489.4	994.2	1494.6
1	946.1	1448.9	945.4	1445.5	943.5	1437.0

Tabla D.9: Velocidad del sonido y densidad del alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno en el intervalo de temperatura de $27.5^{\circ}C$ a $35^{\circ}C$.

x	$T = 27.5^{\circ}C$		$T = 30^{\circ}C$		$T = 35^{\circ}C$	
	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
0	996.4	1503.3	995.6	1509.3	994.0	1520.0
4.634E-06	-	-	995.6	1509.5	994.0	1520.1
4.733E-04	996.1	1503.1	995.3	1508.8	993.7	1519.2
1.190E-03	995.7	1502.4	994.9	1507.9	993.3	1517.7
1.730E-03	995.5	1501.9	994.5	1507.3	993.0	1516.7
2.450E-03	994.7	1501.1	993.9	1506.1	992.2	1515.0
4.740E-03	0.0	0.0	992.5	1503.6	990.6	1511.0
1	941.6	1428.6	939.1	1420.2	936.0	1403.7

Tabla D.10: Velocidad del sonido y densidad del alcohol láurico con 4 moles de óxido de etileno en el intervalo de temperatura de $40^{\circ}C$ a $50^{\circ}C$.

x	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
	$T = 40^{\circ}C$		$T = 45^{\circ}C$		$T = 50^{\circ}C$	
0	992.2	1529.0	990.2	1536.6	988.0	1542.7
4.634E-06	992.2	1529.2	990.2	1536.7	988.0	1542.8
4.733E-04	991.8	1528.0	989.8	1535.2	987.6	1541.1
1.190E-03	991.4	1525.9	989.3	1532.7	987.1	1538.0
1.730E-03	991.1	1524.5	989.0	1530.9	986.8	1535.9
2.450E-03	990.2	1522.3	988.1	1528.1	985.8	1532.6
4.740E-03	988.5	1516.8	986.3	1521.2	983.9	1524.2
1	932.2	1387.3	928.5	1371.0	924.7	1354.9

Tabla D.11: Velocidad del sonido y densidad del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno en el intervalo de temperatura de $5^{\circ}C$ a $15^{\circ}C$.

x	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
	$T = 5^{\circ}C$		$T = 10^{\circ}C$		$T = 15^{\circ}C$	
0	1000.0	1426.9	999.7	1447.8	999.1	1466.4
3.018E-04	1000.6	1429.8	1000.3	1450.3	999.6	1468.5
6.539E-04	1001.3	1433.2	1000.9	1453.3	1000.2	1471.0
8.923E-04	1001.7	1435.4	1001.3	1455.2	1000.5	1472.5
1.164E-03	1002.2	1438.0	1001.8	1457.4	1001.0	1474.4
1.609E-03	1003.3	1440.7	1002.8	1459.7	1001.9	1476.3
2.059E-03	1003.8	1446.3	1003.2	1464.5	1002.3	1480.3
3.365E-03	1005.7	1458.7	1004.9	1475.1	1003.8	1489.2
5.032E-03	1008.7	1472.3	1007.6	1486.5	1006.4	1498.5
7.675E-03	1012.5	1493.8	1011.1	1504.6	1009.5	1513.3
1.455E-02	1019.5	1537.0	1017.5	1540.2	1015.3	1542.1
1.E+00	1028.0	1541.6	1024.0	1525.6	1020.0	1511.1

Tabla D.12: Velocidad del sonido y densidad del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno en el intervalo de temperatura de $20^{\circ}C$ a $30^{\circ}C$.

x	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
	$T = 20^{\circ}C$		$T = 25^{\circ}C$		$T = 30^{\circ}C$	
0	998.2	1482.6	997.1	1496.9	995.7	1509.3
3.018E-04	998.7	1484.4	997.5	1498.3	996.0	1510.3
6.539E-04	999.2	1486.5	998.0	1499.8	996.5	1511.4
8.923E-04	999.5	1487.6	998.2	1500.7	996.7	1512.1
1.164E-03	999.9	1489.2	998.6	1502.0	997.1	1512.9
1.609E-03	1000.8	1490.8	999.4	1503.2	997.8	1513.9
2.059E-03	1001.2	1493.9	999.7	1505.5	998.1	1515.4
3.365E-03	1002.5	1501.1	1001.0	1511.2	999.2	1519.6
5.032E-03	1004.9	1508.5	1003.1	1516.6	1001.2	1523.1
7.675E-03	1007.8	1520.2	1005.8	1525.6	1003.7	1529.5
1.455E-02	1013.0	1542.8	1010.5	1542.5	1007.8	1541.1
1.E+00	1016.0	1494.2	1012.0	1477.5	1008.0	1461.1

Tabla D.13: Velocidad del sonido y densidad del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno en el intervalo de temperatura de $35^{\circ}C$ a $45^{\circ}C$.

x	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
	$T = 35^{\circ}C$		$T = 40^{\circ}C$		$T = 45^{\circ}C$	
0	994.0	1520.0	992.2	1529.0	990.2	1536.6
3.018E-04	994.4	1520.7	992.5	1529.3	990.5	1536.5
6.539E-04	994.8	1521.3	992.9	1529.6	990.8	1536.4
8.923E-04	995.0	1521.6	993.1	1529.6	991.1	1536.2
1.164E-03	995.4	1522.1	993.4	1529.8	991.3	1536.0
1.609E-03	995.9	1522.9	994.0	1530.4	991.8	1536.5
2.059E-03	996.3	1523.6	994.3	1530.3	992.1	1535.6
3.365E-03	997.3	1526.3	995.2	1531.7	992.9	1535.7
5.032E-03	999.1	1528.2	996.9	1531.9	994.5	1534.4
7.675E-03	1001.4	1532.1	998.9	1533.6	996.4	1533.9
1.455E-02	1005.1	1538.8	1002.4	1535.4	999.5	1531.2
1.E+00	1004.4	1444.9	1000.0	1428.8	996.0	1412.9

Tabla D.14: Velocidad del sonido y densidad del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno en el intervalo de temperatura de $50^{\circ}C$ a $60^{\circ}C$.

x	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
	$T = 50^{\circ}C$		$T = 55^{\circ}C$		$T = 60^{\circ}C$	
0	988.0	1542.7	985.7	1547.5	983.2	1551.1
3.018E-04	988.3	1542.3	985.9	1546.8	983.4	1550.1
6.539E-04	988.6	1541.8	986.2	1545.9	983.7	1548.8
8.923E-04	988.8	1541.3	986.4	1545.2	983.8	1547.8
1.164E-03	989.0	1540.9	986.6	1544.5	984.0	1546.0
1.609E-03	989.5	1541.1	987.0	1544.9	984.4	1550.2
2.059E-03	989.8	1539.5	987.3	1542.2	984.6	1543.7
3.365E-03	991.0	1538.4	987.9	1539.9	985.2	1540.2
5.032E-03	992.0	1535.6	989.3	1535.7	986.4	1534.6
7.675E-03	993.6	1533.0	990.8	1530.9	987.8	1527.9
1.455E-02	996.5	1526.0	993.4	1520.1	990.1	1513.3
1.E+00	992.1	1397.2	988.1	1381.5	984.1	1366.0

Tabla D.15: Velocidad del sonido y densidad del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno en el intervalo de temperatura de $50^{\circ}C$ a $60^{\circ}C$.

x	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
	$T = 50^{\circ}C$		$T = 55^{\circ}C$		$T = 60^{\circ}C$	
0	988.0	1542.7	985.7	1547.5	983.2	1551.1
3.018E-04	988.3	1542.3	985.9	1546.8	983.4	1550.1
6.539E-04	988.6	1541.8	986.2	1545.9	983.7	1548.8
8.923E-04	988.8	1541.3	986.4	1545.2	983.8	1547.8
1.164E-03	989.0	1540.9	986.6	1544.5	984.0	1546.0
1.609E-03	989.5	1541.1	987.0	1544.9	984.4	1550.2
2.059E-03	989.8	1539.5	987.3	1542.2	984.6	1543.7
3.365E-03	991.0	1538.4	987.9	1539.9	985.2	1540.2
5.032E-03	992.0	1535.6	989.3	1535.7	986.4	1534.6
7.675E-03	993.6	1533.0	990.8	1530.9	987.8	1527.9
1.455E-02	996.5	1526.0	993.4	1520.1	990.1	1513.3
1.E+00	992.1	1397.2	988.1	1381.5	984.1	1366.0

Tabla D.16: Velocidad del sonido y densidad del alcohol láurico con 9 moles de óxido de etileno en el intervalo de temperatura de $65^{\circ}C$ a $68^{\circ}C$.

x	$T = 65^{\circ}C$		$T = 68^{\circ}C$	
	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$	$\rho [kg/m^3]$	$C_s [m/s]$
0	980.6	1554.3	978.9	1555.2
3.018E-04	-	-	-	-
6.539E-04	981.0	1550.6	979.3	1552.8
8.923E-04	981.1	1551.8	979.4	1553.9
1.164E-03	981.3	1552.0	-	-
1.609E-03	981.6	1552.1	979.9	1552.8
2.059E-03	981.8	1546.8	980.1	1553.2
3.365E-03	982.2	1534.5	981.6	1534.4
5.032E-03	983.5	1532.7	-	-
7.675E-03	984.7	1524.0	982.8	1521.4
1.455E-02	986.7	1505.9	984.6	1501.3
1.E+00	980.1	1350.6	977.6	1341.2