



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL COEFICIENTE DE
ACTIVIDAD A DILUCIÓN INFINITA PARA UN TENSOACTIVO NO
IÓNICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Victor Manuel Bautista Toledano

MÉXICO, D.F.

2012





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.

AGRADECIMIENTOS

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

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique, por su amistad, apoyo, confianza, y paciencia brindada a lo largo del desarrollo de este proyecto, así como la oportunidad de formar parte del equipo de trabajo del Laboratorio de Superficies.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM y los profesores de la cual forman parte, que me guiaron y que con sus enseñanzas me proporcionaron las herramientas para llegar a este punto.

A mis padres, Victor M. Bautista Calvo y Sylvia A. Toledano Ramírez, que gracias a su apoyo confianza, amor y principalmente llamadas de atención, me fue posible no sólo finalizar con una etapa más en mi formación académica, sino llegar a ser la persona que soy. A mi abuelo, Armando Toledano García, por todo el apoyo que siempre me dio y la confianza que depositó en mí. A mi familia, que me apoyó en todo momento, me brindó su amor confianza y con quienes siempre pude y podré contar para superar cualquier obstáculo. Ahora cumplo para todos con la culminación de mis estudios universitarios y prometo seguir esforzándome para ser el profesionista y persona que todos esperan que sea.

A mi novia Sinaí Rojas Vázquez que fue uno más de los cimientos durante mi formación y con quien viví experiencias maravillosa durante la universidad, así como por todo el apoyo y cariño que siempre me brindó.

A mis amigos, con quienes compartí la mayor parte de mi vida como universitario, que nos apoyamos en momentos de adversidad y disfrutamos en momentos de triunfo y que juntos hemos llegado hasta donde estamos, culminando una etapa más en nuestra vida y preparándonos para iniciar otra más. A todos, les doy el más sincero agradecimiento y me comprometo a nunca defraudar la confianza que aún tienen depositada en mí.

Índice

Objetivo.....	5
Introducción.....	6
Capítulo 1	
1.1 Termodinámica de equilibrio de fases.....	8
1.2 Introducción al potencial químico.....	11
1.3 Fugacidad y actividad.....	13
1.4 Coeficiente de actividad.....	14
1.5 Ecuación de Gibbs Duhén.....	17
Capítulo 2	
2.1 Fisicoquímica de superficies.....	19
2.2 Superficie y tensión superficial.....	19
2.3 Ecuación de adsorción de Gibbs.....	21
2.4 Ecuación de estado superficial ideal.....	24
2.5 Isoterma de Langmuir.....	26
2.6 Ecuación de Gibbs-Volmer.....	28
2.7 Cálculo del Δ de energía estándar de adsorción y micelización.....	31
Capítulo 3	
3.1 Metodología experimental.....	34
3.2 Descripción del cálculo del método del anillo de Dunouy.....	37

Capítulo 4

4.1 Resultados.....	40
4.2 Análisis de resultados.....	48

Capítulo 5

5.1 Conclusiones.....	58
-----------------------	----

Bibliografía.....	60
-------------------	----

Anexo I.....	63
--------------	----

Anexo II.....	68
---------------	----

Objetivo

El objetivo de este trabajo de investigación, es determinar el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de actividad a dilución infinita del nonilfenol con doce moles de óxido de etileno en solución acuosa y construir un modelo que represente este comportamiento. Analizar los fenómenos de adsorción y micelización de este sistema, mediante el cálculo de las correspondientes energías de Gibbs, entalpías y entropías.

Introducción

Este trabajo de investigación está dirigido a la determinación de coeficientes de actividad a dilución infinita de nonilfenol con doce moles de óxido de etileno, así como evaluar el efecto de la temperatura en la magnitud del coeficiente de actividad. La determinación de los efectos entálpicos y entrópicos presentes en los procesos de micelización y de adsorción del tensoactivo en disolución acuosa. Además se espera obtener una base de datos con información termodinámica y propiedades del tensoactivo. El tensoactivo que se emplea para este estudio es de tipo no iónico etoxilado, el nonilfenol con doce moles de óxido de etileno.

El trabajo está basado en la medición de tensión superficial de soluciones de tensoactivo en medio acuoso, a diferentes concentraciones a diferentes temperaturas. El procedimiento experimental que se siguió para la determinación de la tensión superficial es el método del anillo de Dunouy, a través de estos resultados experimentales se calcularon los parámetros para la determinación de los coeficientes de actividad así como las energías de Gibbs de adsorción y micelización, para ello se hizo uso de la ecuación de adsorción de Gibbs, la Isoterma de Langmuir y la ecuación de Gibbs-Volmer, que ya han sido empleadas en trabajos previos y han demostrado ser confiables en la determinación de los parámetros requeridos.

Para concluir el trabajo se analizó el efecto hidrofóbico de las moléculas de tensoactivo en solución y como se ve afectado con las variaciones de temperatura.

CAPITULO 1

1.1 TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES

Existen en la naturaleza una infinidad de fenómenos que involucran el equilibrio de fases, muchas de las aplicaciones de la termodinámica a la ingeniería química se hacen a los sistemas en donde gases o líquidos de componentes múltiples experimentan cambios en composición como resultado de procesos de mezcla o de separación, resultado de la transferencia de especies de una fase a la otra o por alguna reacción química.

Las propiedades de los sistemas dependen de la composición, así como de la temperatura y la presión, por consiguiente, se desarrollaron relaciones de propiedades fundamentales para las soluciones homogéneas de composición variable, lo que generó la introducción de una nueva clase de propiedades termodinámicas conocidas como propiedades parciales, que permiten otorgar las características de las propiedades de las especies individuales tal como existen en solución [5,6,7].

En el problema del equilibrio de fases se toma a consideración tres procesos que rigen el equilibrio interno en un sistema, estos procesos son: la transferencia de calor entre las fases, el desplazamiento de una interfase y la transferencia de masa a través de la interfase, el primer y segundo procesos están regidos por la temperatura y presión. Para el caso del tercer proceso fue necesario el desarrollo del concepto de potencial químico y es responsabilidad de la termodinámica del equilibrio de fases y utilizar el potencial químico más apropiado[5].

Debido a que los procesos de transferencia involucran generalmente el contacto de dos fases homogéneas es necesario describir primero el comportamiento de las fases por separado. Un sistema homogéneo es aquél que presenta un valor uniforme de sus propiedades en todo el

sistema, una fase es un sistema homogéneo. Para su estudio, se han simplificado las propiedades al hacer la consideración de que no presenta intercambio de materia con los alrededores, denominándolo sistema cerrado, en estos sistemas los intercambios de energía están determinados por el trabajo ejercido de manera externa y la transferencia de energía debido a diferencias de temperaturas, de acuerdo a la primera ley de la termodinámica, estos cambios de energía se representan de la siguiente manera[6]:

$$d(U) = dQ + dW \quad (1)$$

Considerando que los procesos son reversibles y tomando en cuenta las definiciones de Q_{Rev} y W_{Rev} es posible llegar a

$$d(U) = dQ_{Rev} + dW_{Rev} \quad (2)$$

$$dQ_{Rev} = Td(S) \quad (3)$$

$$dW_{Rev} = -Pd(V) \quad (4)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (5)$$

Donde dU , dS , y dV representan cambios de energía entropía y volumen del sistema, respectivamente. Esta ecuación, por lo tanto, aplica a procesos que involucren un sistema cerrado y masa constante donde ocurre una variación en la energía interna debido a un cambio de un estado de equilibrio a otro.

Por estado de equilibrio se hace referencia a un estado que no tiene tendencia alguna a ser abandonado espontáneamente; las propiedades del sistema son independientes del tiempo. Además, la ecuación (5) es

denominada ecuación fundamental de la termodinámica y representa todas las propiedades termodinámicas primarias (U, P, T, V, S), por lo que las propiedades termodinámicas adicionales se deducen por definición, por ejemplo

$$H \equiv U + PV \quad (6)$$

Si se deriva la ecuación (6) y se sustituye la ecuación (5)

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP \quad (7)$$

De esta manera se aplica el mismo procedimiento para calcular las ecuaciones de estado restantes.

$$dA = -SdT - PdV \quad (8)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (9)$$

Que en orden representan la entalpía, la energía de Helmholtz y la energía de Gibbs para un sistema cerrado homogéneo.

1.2 Introducción al potencial químico

Si ahora se considera un sistema cerrado en equilibrio formado de dos o más fases, esto representa que cada fase es un sistema abierto, en el que se realizan los procesos de transferencia de calor, desplazamiento de una interfase y la transferencia de masa, al representar el equilibrio del sistema es necesario que se cumplan:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^n \quad (10)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^n \quad (11)$$

$$\mu_m^\alpha = \mu_m^\beta = \dots = \mu_m^n \quad (12)$$

Donde μ_m^n representa el potencial químico de los m componentes y describe el intercambio de masa entre las n fases, representados como los subíndices en todas las propiedades. Al considerar la presencia de intercambio de materia con los alrededores, Gibbs propuso un término que es fundamental para la formulación de criterios para el equilibrio de fases definido como potencial químico que se adecua al tercer proceso y que representa el cambio de energía interna en función de la cantidad de materia en el sistema:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \quad (13)$$

Donde n_i representa a los moles del componente i y n_j todos los moles del sistema menos n_i . Es un concepto abstracto cuyo valor absoluto no puede ser calculado, es por eso que se recurre a la determinación de diferencias de potencial que acompañan los cambios en el sistema, por lo tanto es necesario relacionarlo con magnitudes medibles como la temperatura, presión o composición. Ésta función permite reescribir la ecuación (5) como:

$$dU^\phi = TdS^\phi - PdV^\phi + \sum_i \mu_i dn_i^\phi \quad (14)$$

En este caso el superíndice (ϕ) representa la fase correspondiente del sistema. Así para un sistema abierto sólo falta agregar el término de potencial químico a las funciones de H, A y G para representar los cambios en estas energías considerando la transferencia de componentes de una fase (ϕ) a otra dando como resultado las expresiones

$$dH^\phi = TdS^\phi + PdV^\phi + \sum_i \mu_i dn_i^\phi \quad (15)$$

$$dA^\phi = -S^\phi dT - PdV^\phi + \sum_i \mu_i dn_i^\phi \quad (16)$$

$$dG^\phi = -S^\phi dT + V^\phi dP + \sum_i \mu_i dn_i^\phi \quad (17)$$

Retomando la visión de un sistema cerrado heterogéneo constituido por múltiples sistemas homogéneos abiertos y por medio de las ecuaciones de estado de un sistema abierto, es posible afirmar, que para determinar la propiedad extensiva del sistema es válida la ecuación:

$$M = \sum_1^\phi M^\phi \quad (18)$$

Donde M representa la propiedad y el superíndice se refiere a cada una de las fases. De esta forma, para un sistema cerrado heterogéneo, el cambio de energía interno generado por la presencia de los procesos de transferencias de masa temperatura y presión, está dado por

$$dU = \sum_1^\phi T dS^\phi - \sum_1^\phi P dV^\phi + \sum_i \mu_i dn_i^\phi \quad (19)$$

1.3 Fugacidad y Actividad

El potencial químico no es una propiedad medible, es por eso que es necesario una función que pueda relacionar una propiedad tangible con el término del potencial, de esta necesidad surge una nueva función denominada fugacidad; implementada por G. N. Lewis considerando el potencial químico de un gas ideal y generalizándolo a todos los sistemas. G. N. Lewis parte de:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad (20)$$

Integrando a temperatura constante y sustituyendo la ecuación del gas ideal se obtiene la ecuación que relaciona la variación de presión, propiedad intensiva del sistema, con la variación del potencial químico, esto queda expresado como:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (21)$$

Ya que esta ecuación sólo aplica para gases ideales puros, la ecuación generalizada que incluye el término de fugacidad se expresa como

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f}{f^0} \quad (22)$$

La fugacidad es igual a la presión en el caso de un gas ideal puro, y es igual a la presión parcial de un componente i de una mezcla de gases ideales. Debido a que los sistemas gaseosos a muy bajas presiones, ya sean mezclas de gases o componentes puros, se comportan de manera ideal, es posible definir el límite:

$$\frac{f}{y_i P} \rightarrow 1 \text{ cuando } P \rightarrow 0$$

Lewis denominó actividad (a) a la razón $\frac{f}{f^0}$, éste término proporciona una indicación de qué tan activa es una sustancia en relación con su estado estándar, ya que establece una medida de la diferencia entre el potencial químico en el estado de interés y el del estado estándar.[5]

1.4 Coeficientes de actividad

Este término es la relación entre la actividad con respecto a la concentración del componente i de una mezcla, generalmente fracción molar:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} \quad (23)$$

Esta ecuación puede reescribirse como una modificación de la ley de Raoult de la siguiente manera:

$$x_i \gamma_i = \frac{P_i}{P_i^{sat}} \quad (24)$$

En el caso de la ecuación (23) en función de la ley de Henry, el valor de P_i^{sat} se sustituye por la constante de Henry (H_i), y el estado de referencia se convierte en el líquido *hipotéticamente* puro, por lo que cuando $x_i \rightarrow 1$; $\gamma_i \neq H_i$, por este motivo se denota al coeficiente de actividad para estos caso como γ_i^* [5].

Por conveniencia se ha establecido una normalización de los coeficientes de actividad de tal manera que se cumplan los dos estados de idealidad establecidos, es decir, la ley de Raoult y la ley de Henry. Para la ley de Raoult:

$$\gamma_i \rightarrow 1; \text{ cuando } x_i \rightarrow 1$$

En este caso se denomina criterio simétrico de normalización ya que se cumple para soluto y solvente. Sin embargo, si los coeficientes se definen con respecto a una solución diluida ideal:

$$\gamma_1 \rightarrow 1; \text{ cuando } x_1 \rightarrow 1 \text{ (Disolvente)}$$

$$\gamma_2^* \rightarrow 1; \text{ cuando } x_2 \rightarrow 0 \text{ (Soluta)}$$

De esta manera, a pesar de que en la región diluida ($x_2 \ll 1$) la solución es ideal en el sentido de la ley de Henry ($\gamma_2^* = 1$), no es ideal en el sentido de la ley de Raoult ($\gamma_2 \neq 1$).

De esta manera

$$\gamma_2 = \frac{f_2}{x_2 f_{2puro}} \quad (25)$$

$$\gamma_2^* = \frac{f_2}{x_2 H_{21}} \quad (26)$$

ya que $\lim_{x \rightarrow 0} \gamma_2^* = 1$, y considerando $\frac{\gamma_2}{\gamma_2^*} = \frac{H_{21}}{f_{2puro}}$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \gamma_2 = \frac{H_{21}}{f_{2puro}} \quad (27)$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2^*} = \lim_{x \rightarrow 0} \gamma_2 \quad (28)$$

Donde (28) proporciona una relación entre el coeficiente normalizado simétricamente y el normalizado asimétricamente. [5]

1.5 Ecuación de Gibbs-Duhem

Esta ecuación es fundamental en la termodinámica de disoluciones; su importancia radica en la restricción de la variación de T , P y μ_i de una misma fase. La dependencia de variables y los grados de libertad que poseemos para la solución de una función de estado. Se hace mención debido a que se hará uso de ésta más adelante para la deducción de otra ecuación empleada para el análisis de los resultados experimentales. Considerando una fase en particular de un sistema cerrado heterogéneo cuya ecuación en función de U es (14):

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (14)$$

Integrando desde un estado inicial de masa 0 ($U=0$ J, $T=0$ K, $P=0$ bar, $n_1=\dots=n_m=0$ mol) a un estado de masa finito (U , T , P , n_1 , n_m) tenemos como resultado

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \quad (29)$$

Derivando la ecuación (29), la diferencia con la ecuación (14) resulta:

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (30)$$

Esta ecuación es fundamental ya que presenta una restricción en la variación simultánea de T , P y μ_i de una misma fase [5]. Este mismo principio se aplica en otra función de estado que será utilizada más adelante para obtener una de las ecuaciones fundamentales para el análisis de los resultados de este trabajo.

CAPITULO 2

2.1 Fisicoquímica de superficies

Una superficie es el área de contacto entre dos fases. Este término designa la frontera entre un líquido y un vapor. Al referirse a dos líquidos, dos sólidos o de un fluido y un sólido se denomina intercara o interfase. Las moléculas en las superficies se encuentran en un estado energético mayor ya que éstas no están sometidas a un campo homogéneo de fuerzas atractivas intermoleculares como las que se encuentran en la fase volumétrica, por lo tanto las superficies tienden a minimizar su área, siendo la forma esférica la que presenta una mínima, razón por la que las gotas adoptan esa forma.[6,7,13]

2.2 Superficies y tensión superficial

A pesar de que el espesor de la superficie es desconocido, incluye a las partículas del sistema que están influenciadas por las fuerzas superficiales, por lo tanto es conveniente tratarla como una fase más, teniendo esto en consideración la energía libre de un sistema que comprende dos fases y la superficie está definida como:

$$G = G^{\alpha} + G^{\beta} + G^s \quad (31)$$

Donde los términos α , β se refieren al seno de las fases y el término s a la superficie. Si un cambio reversible diferencial ocurre en el sistema, la ecuación (17) expresa la diferencia de energía para cada fase:

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP + \sum_i \mu_i d n_i^{\alpha} \quad (32)$$

$$dG^{\beta} = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP + \sum_i \mu_i d n_i^{\beta} \quad (33)$$

En el caso de la superficie, se tiene que considerar un término adicional que represente el trabajo necesario para producir un incremento diferencial del área (dA) a temperatura, presión y composición constantes, este término referido como una tensión es representado como σ y se denomina tensión superficial. De esta manera este cambio reversible se representa como σdA y debido a que el volumen de la superficie se considera despreciable, el cambio de la energía libre en la superficie se representa como:

$$dG^s = -S^s dT + \sum_i \mu_i d n_i^s + \sigma dA \quad (34)$$

El cambio de energía en el sistema se representa sustituyendo las ecuaciones (32), (33) y (34) en la ecuación (31). Considerando que éste ocurre a temperatura, presión y composición constante, se obtiene como resultado una expresión que define la tensión superficial:

$$dG = \sigma dA = dG^s \quad (35)$$

$$\sigma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,p,n} = dG^s \quad (36)$$

El valor de la tensión está representado como (mN /m), sin embargo de este análisis es claro que este valor es equivalente al cambio de energía libre superficial expresado en (ergios/cm²) por lo tanto esta expresión es empleada para representar tanto la energía libre de superficie como la tensión superficial de líquidos puros en condiciones de temperatura presión y composición constantes [6,7,13,15].

2.3 Ecuación de adsorción de Gibbs

La termodinámica trata a las superficies como una fase adicional por lo que las mismas ecuaciones aplicadas para fases volumétricas aplican a las superficies[4]. Partiendo de la energía interna de superficies:

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sigma da \quad (37)$$

Al aplicar la función de Euler para la ecuación (37), que representa el proceso de añadir cantidades diferenciales de la fase hasta obtener cantidades finitas al diferenciar la ecuación resultante se obtiene:

$$dU^s = TdS^s + S^s dT - PdV^s - V^s dP + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i + \sigma da + ad\sigma \quad (38)$$

Al igualarla con la ecuación (37) proporciona la ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie.

$$S^s dT - V^s dP + \sum_i n_i^s d\mu_i + ad\sigma = 0 \quad (39)$$

Partiendo de esta ecuación y con la consideración de Gibbs de que la superficie tiene un volumen igual a 0, manteniendo la T constante y reescribiendo en términos de la concentración superficial, $\Gamma_i = n_i^*/a$ la ecuación (39) se reduce a:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (40)$$

La ecuación (40) es la ecuación de adsorción de Gibbs [4], que describe la variación de la tensión superficial en función de la concentración superficial de los componentes del sistema veces su potencial químico. A partir de (40), reescribiendo en términos de presión superficial (π)

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (41)$$

Donde (σ^0) representa la tensión superficial del líquido puro y (σ) la tensión superficial de la solución, para un sistema binario con la segunda consideración de Gibbs que establece que la concentración de solvente en la superficie $\Gamma_1 = 0$ la ecuación (40) se reduce a

$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (42)$$

Si se asume que en la superficie el soluto obedece la ley del gas ideal, el potencial químico es

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x \quad (43)$$

$$d\mu = RT d \ln x \quad (44)$$

Sustituyendo (42) en (44) y reorganizando, obtenemos finalmente la ecuación de adsorción de Gibbs en su forma más familiar.

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (45)$$

Tomando el límite cuando $x \rightarrow x_{cmc}$ e integrando la ecuación en las vecindades de la concentración micelar crítica:

$$\pi = \pi_{max} - \Gamma_{max}RT \ln x_{cmc} + \Gamma_{max}RT \ln x \quad (46)$$

Esta ecuación indica la recta con el valor de pendiente máximo y representa la región saturada en una gráfica de π vs. $\ln x$. La pendiente representa el valor de $\Gamma_{max}RT \ln x$ y su ordenada al origen el término $\pi_{max} - \Gamma_{max}RT \ln x_{cmc}$. [8]

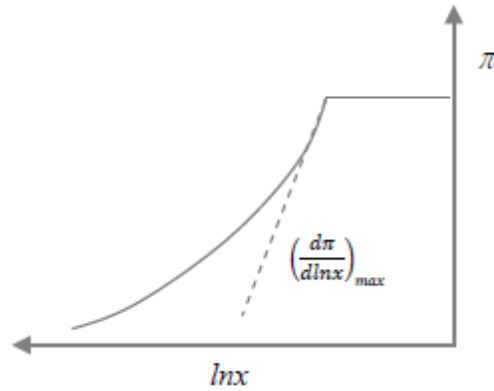
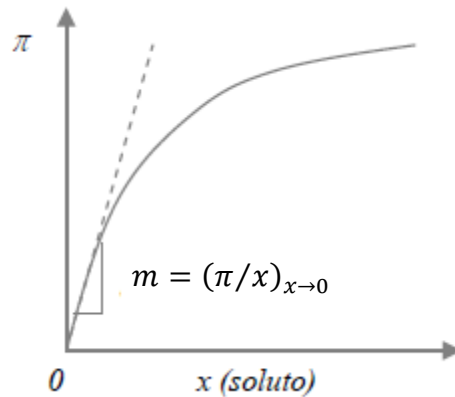


Figura 1. Gráfica de la ecuación (45) [8]

2.4 Ecuación de estado superficial ideal

Esta ecuación parte de aplicar la ecuación de Gibbs (45) para la región diluida. En una gráfica de presión superficial (π) vs concentración en términos de fracción molar (x), se observa que en la región donde $x \rightarrow 0$, la presión superficial presenta una relación lineal con la concentración.[8]

Figura 2



Figurara 2. Ilustración del comportamiento lineal de la presión superficial en la región diluida. [8]

Para esta región la presión superficial está representada mediante la ecuación

$$\pi = mx \quad (47)$$

Al sustituir la ecuación (47) en (45):

$$\Gamma = \frac{mx}{RT} \quad (48)$$

Se sabe que

$$\Gamma = \frac{1}{A} \quad (49)$$

(49) Indica el área específica que ocupa un mol de soluto en la superficie, la ecuación (48) puede reescribirse en términos de π y A y es conocida como ecuación de estado ideal bidimensional, que es análoga a la ecuación del gas ideal

$$PV = RT \quad (50)$$

$$\pi A = RT \quad (51)$$

2.5 Isotherma de Langmuir

Antes de presentar la ecuación de la isoterma de adsorción que Langmuir construyó es importante mencionar los postulados de su modelo: La superficie está constituida por una monocapa molecular. No hay interacciones moleculares laterales soluto-soluto en la superficie. Todos los sitios en la superficie tiene la misma probabilidad de ser ocupados.

Para un sistema formado por dos fases, de acuerdo al modelo de Langmuir, la rapidez de adsorción del soluto en la superficie de un fluido es proporcional a la concentración (x) en el seno de la disolución y a la fracción de sitios disponibles en la superficie ($1 - \theta$). La rapidez de desorción no depende de la concentración en la disolución, sino únicamente de la fracción de espacios ocupados por el soluto en la superficie (θ) por lo tanto las ecuaciones que representarían la rapidez de adsorción y desorción son representadas como:

$$r_{ads} = k_{ads}x(1 - \theta) \quad (52)$$

$$r_{des} = k_{des}(\theta) \quad (53)$$

Donde k_{ads} y k_{des} son las constantes de rapidez de adsorción y desorción respectivamente. Considerando que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio se asume que las rapidezces son iguales, por lo tanto:

$$k_{des}(\theta) = k_{ads}x(1 - \theta) \quad (54)$$

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (55)$$

Donde β es la relación entre k_{ads} y k_{des} . Para el objeto de estudio y sabiendo que la cantidad de espacios ocupados por soluto en la superficie puede ser representada con la relación de la concentración superficie y la concentración máxima de superficie, es posible acoplar la isoterma a la ecuación de adsorción de Gibbs (45) dividiendo ésta por Γ_s

$$\frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right) = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (56)$$

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x d \ln(1 + \beta x) \quad (56 \text{ a})$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (57)$$

2.6 Ecuación de Gibbs-Volmer para cálculo de coeficientes de actividad

Una manera de determinar el coeficiente de actividad a dilución infinita es partiendo de las ecuaciones de adsorción de Gibbs (42) y de la ecuación de estado superficial de Volmer (58) [1,2];

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (42)$$

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (58)$$

Donde de (58) A es el área por mol de superficie y A_0 es un factor de corrección a la ecuación de estado bidimensional análogo al factor b en la ecuación de estado tridimensional de Van der Waals, éste corresponde a la máxima concentración superficial en condiciones de saturación ($A_0 = \Gamma_0^{-1}$). A partir de la combinación y posterior integración de (42) y (58) surge la ecuación del potencial químico de superficie:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} \mu^S = \int_{\pi_{max}}^{\pi} \frac{d\pi RT}{\pi} + \int_{\pi_{max}}^{\pi} \frac{\pi}{\Gamma_0} \quad (59)$$

$$\mu^S = \mu^{0S} + RT \ln \pi^* + \frac{\pi - \pi_{max}}{\Gamma_0} \quad (60)$$

Donde μ^{0S} es el potencial químico de referencia, $\pi^* = \frac{\pi}{\pi_{max}}$ y π_{max} es la presión superficial máxima en condiciones de saturación. Para el seno del líquido en el intervalo de $x \leq x_{cmc}$, el potencial químico es:

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln(\gamma x) \quad (61)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones (60) y (61) con respecto a la presión superficial máxima en condiciones de dilución infinita y por simetría de coeficientes se tiene que $\gamma_i \rightarrow \gamma^\infty; x_i \rightarrow 0$, por lo tanto las ecuaciones se reescriben de la siguiente manera:

$$\lim_{\pi \rightarrow 0} \mu^s = \mu^{0s} + RT \ln \pi^* - \frac{\pi_m}{\Gamma_0} \quad (62)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \mu^b = \mu^{0b} + RT \ln(\gamma^\infty x) \quad (63)$$

Considerando que se encuentran en equilibrio la superficie y el seno del líquido así como tomando el mismo estado de referencia:

$$\ln(\gamma^\infty) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi_m}{\Gamma_0 RT} \quad (64)$$

La ecuación (64) permite el cálculo del coeficiente de actividad a dilución infinita. Los parámetros requeridos para llevar a cabo el cálculo del coeficiente de actividad a dilución infinita, no se pueden medir directamente de manera experimental, por lo que es necesario recurrir a otra ecuación para poder determinarlos. Nuevamente de los potenciales de superficie (60) y seno del líquido (61), tomando como estado de referencia la región saturada donde $0 \leq \pi^* \leq 1; x \leq x_{cmc}$ y $\gamma = \gamma^\infty$ y un estado de equilibrio entre el seno del líquido y la superficie conduce a

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = \ln \gamma^\infty + (1 - \pi^*) \frac{\pi_m}{\Gamma_0 RT} \quad (65)$$

La ecuación (65) [1,2], representa la parte previa a la saturación cuyos valores es posible obtener experimentalmente y de esa manera efectuar el cálculo para la determinación del coeficiente de actividad.

Los potenciales químicos de superficie y del seno de líquido pueden llevar a otras afirmaciones, a partir de los potenciales diferenciados de superficie y del seno del líquido:

$$d\mu^s = RT d \ln \pi^* + \frac{d\pi}{\Gamma_m} \quad (66)$$

$$d\mu^b = RT d \ln(\gamma x) \quad (67)$$

Igualando las ecuaciones (66) y (67) considerando el equilibrio entre el seno del líquido y la superficie tenemos:

$$RT d \ln \pi^* + \frac{d\pi}{\Gamma_0} = RT d \ln(\gamma x) \quad (68)$$

Integrando la ecuación (68) y llevándola a condiciones de dilución infinita donde $x \rightarrow 0$ y $\gamma = \gamma^\infty$, resulta:

$$RT \int d \ln \pi^* + \int \frac{d\pi}{\Gamma_0} = RT \int d \ln(\gamma) + RT \int d \ln(x) \quad (69)$$

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_0 RT} \quad (70)$$

Si evaluamos la ecuación (70) en los límites de la cmc

$$-\ln(x_{cmc}) = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi_m}{\Gamma_m RT} \quad \pi^* \rightarrow 1; \pi \rightarrow \pi_m \quad (71)$$

Que es equivalente a la ecuación (64), lo que deja en claro que $\gamma^\infty = x_{cmc}^{-1} \cdot [1,2]$

Otra manera de comprobar. Sabiendo que en un estado con la superficie saturada y el seno del líquido diluido, por simetría de coeficientes se ha definido que para la superficie saturada $X \rightarrow 1$; $\Lambda \rightarrow 1$ y para el seno del líquido muy diluido que $x \rightarrow x_{cmc}$; $\gamma \rightarrow \gamma^{cmc}$, por lo tanto los potenciales que en un principio están definidos como

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln(\gamma x) \quad (71)$$

$$\mu^S = \mu^{0S} + RT \ln(\Lambda X) \quad (73)$$

Tomando en cuenta el equilibrio, el mismo estado de referencia y las condiciones antes mencionadas:

$$\ln(\gamma^{cmc} x_{cmc}) = 0 \quad (74)$$

$$\ln \gamma^{cmc} = -\ln x_{cmc} \quad (75)$$

Comparando (75) con (61)

$$-\ln x_{cmc} = \ln \gamma^{cmc} = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi_m}{\Gamma_m RT} \quad (76)$$

Se demuestra que $\gamma^\infty = x_{cmc}^{-1} = \gamma^{cmc}$.

2.7 Cálculo de la energía estándar de adsorción y micelización.

En Analizando la ecuación (65) en el límite cuando $x \rightarrow 0$ $\pi^* \rightarrow 0$ y tomando en consideración que $\frac{\pi_m}{\Gamma_m RT} = z_m$ se deduce [2]

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} + \ln x_{cmc} = z_m \quad (77)$$

De igual manera a partir de [2] se define

$$-\Delta G_{ads}^0 = RT \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (78)$$

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln x_{cmc} \quad (79)$$

Multiplicando la ecuación (77) por RT se hacen evidentes las expresiones de la energía estándar de adsorción y micelización de Gibbs:

$$RT \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} + RT \ln x_{cmc} = -\Delta G_{ads}^0 + \Delta G_{mic}^0 = RTz_m \quad (80)$$

Esta expresión muestra la dependencia entre las energías estándar de adsorción y micelización, así como la confirmación del modelo de micelización al obtener un valor positivo de RTz_m .

CAPITULO 3

3.1 Método experimental

Se midió la tensión superficial del sistema nonilfenol con doce moles de óxido de etileno en solución acuosa a seis diferentes temperaturas. El método experimental fue:

1) Preparación de soluciones acuosas de nonilfenol con 12 moles de óxido de etileno en una amplitud de concentraciones que inicia en 10 μM hasta 200 μM . La preparación de las soluciones fue a partir de una muestra de tensoactivo puro, nonilfenol con 12 moles de óxido de etileno, éste fue pesado dentro de un matraz aforado de 1000 mL, P.K. con incertidumbre de 0.3 mL, en una balanza Mettler PM 4800 Delta Range con una incertidumbre de 0.001g, posteriormente se llevó el matraz al aforo y se mantuvo en agitación constante y ligero calentamiento hasta que todos los rastros de tensoactivo gelificado desaparecieron.

2) Una vez preparada la solución a una concentración 200 μM se tomaron alícuotas de 10 mL de las concentraciones requeridas utilizando una pipeta Pirex y una probeta Kimex de 10mL cada una con una incertidumbre de 0.1 mL.

3) Las muestras de 10 mL se colocaban en una celda con control de temperatura; la temperatura se controló con un baño Termo Haake DC30 con incertidumbre de 0.1 $^{\circ}\text{C}$, esta celda estaba ubicada sobre un elevador que permitiría efectuar las mediciones.

4) Se ajustó el baño a la primera temperatura de trabajo, las temperaturas seleccionadas para las mediciones fueron 20 $^{\circ}$ C, 30 $^{\circ}$ C, 40 $^{\circ}$ C, 50 $^{\circ}$ C y 60 $^{\circ}$ C

5) La solución en la celda, permanecía en reposo durante 10 minutos con el objetivo de lograr que alcanzara el equilibrio térmico con el baño,

así como la completa migración de las moléculas de tensoactivo a la superficie.

6) Concluido este periodo de reposo, se iniciaba la medición de la tensión superficial con el método del anillo de Dunouy.

Las mediciones a las diferentes temperaturas se efectuaron con un equipo construido en el Laboratorio de Superficies de la Facultad de Química [18], el cual, consiste en un elevador automático en el que se coloca la celda y una balanza Ohaus AR1530 con una incertidumbre de 0.001g, adaptada de manera que se le incorpore el anillo, este levanta una masa de agua la cual es registrada por la balanza, posteriormente se aplica un factor de corrección a esta medición para conseguir así un valor de tensión superficial. Este factor de corrección es el propuesto por William D. Harkins, Hubert F. Jordan et. al.[17] que se explicará más adelante.

Para la medición de tensión superficial a la temperatura de 20° C la medición se efectuó empleando un tensiómetro modelo Tantec-STPlus el procedimiento de preparación de solución permaneció sin modificaciones.

Las etapas de las mediciones empleando el equipo construido en el laboratorio fueron:

- 1) Colocar la celda en el elevador
- 2) Acoplar el anillo, previamente limpiado en acetona y agua, y posteriormente flameado, en la balanza
- 3) Elevar la celda hasta sumergir el anillo alrededor de 3-4 mm sobre la solución
- 4) Hacer descender la celda
- 5) Registrar el valor máximo leído en la balanza así como el residuo una vez que se ha retirado el anillo del contacto con la solución.

En el caso de las mediciones con el tensiómetro modelo Tantec-STPlus, el procedimiento fue el siguiente:

- 1) Acceder al sistema de calibración del tensiómetro
- 2) Introducir los datos solicitados (densidad del disolvente, densidad del aire, gravedad, radio del anillo y relación de r/R del anillo) y colocar una pesa de calibración, el software ejecuta la calibración automáticamente
- 3) Colocar la celda en el elevador
- 4) Acoplar el anillo, previamente limpiado en acetona y agua y posteriormente flameado, en el tensiómetro
- 5) Ajustar el tensiómetro previo a la medición
- 6) Elevar la celda hasta sumergir 3-4 mm el anillo
- 7) Indicar en el tensiómetro que va a iniciar la medición y descender la celda
- 8) Indicar en el tensiómetro que la medición ha terminado y ajustar la corrección automática en el equipo, en este caso el tensiómetro nos indica el valor de tensión superficial y no es necesario hacer ningún cálculo extra.

Para corroborar que el valor medido de tensión superficial y masa de agua fuera preciso, se efectuaron tres mediciones por cada concentración, teniendo en cuenta que por cada medición fue necesario colocar una nueva muestra de la misma concentración ya que esto asegura que las mediciones no presentarían variaciones debido a la eliminación de material por arrastre del anillo. Para cada medición se repitieron los pasos anteriores. Una vez tomadas las mediciones, se vació la muestra en un recipiente de residuos y se realizó la limpieza de la celda con acetona para eliminar el remanente de tensoactivo que pudiera afectar las mediciones posteriores.

3.2 Descripción del cálculo del método del anillo de Dunouy

En base a los análisis y demostración de William D. Harkins, Hubert F. Jordan et. al.[17], la tensión superficial está en función de la forma de la superficie al ser elevada por el anillo, así mismo, ésta es función del radio del anillo, radio del alambre y la densidad del líquido. Además el tamaño de la superficie dentro y fuera del anillo es también función del radio del mismo.

Para determinar la forma de la función que relaciona estas variables con la forma que se produce por la elevación de líquido por el anillo, William D. Harkins, Hubert F. Jordan aplicaron el principio de similitud y una adimensionalización de variables: La relación entre el cubo del radio del anillo y el volumen del líquido elevado, la relación del radio del anillo y el radio del alambre del que está formado, la relación entre el cubo de la presión hidrostática de la columna y el volumen de líquido.

Ya que la tensión superficial es función de la forma, también aplican las consideraciones anteriores y presentan una función de la forma

$$\sigma = \frac{Mg}{4\pi R} x f\left(R^3/V, R/r, h^3/V\right) \quad (81)$$

De donde el valor de $f\left(R^3/V, R/r, h^3/V\right)$ fue obtenido experimentalmente mediante la determinación de las tensiones de varios líquidos por el método de la altura capilar o peso de gota. Con base a los resultados que obtuvieron, generaron tablas que relacionan los valores de f con, la relación R/r y R^3/V . Para un determinado anillo (relación R/r)

corresponderá un valor de f que a su vez estará en función del volumen de líquido elevado. Éste último se calcula mediante

$$V = \frac{M}{\rho_L - \rho_A} \quad (82)$$

Los valores de R y r son propios del anillo y son proporcionados por el proveedor, M es la masa del líquido elevado, g el valor de la aceleración de la gravedad. De esta manera, una vez que se han obtenido los valores de las masas máximas levantadas por el anillo, se procede a efectuar el cálculo de la tensión aplicando la ecuación (81).

CAPÍTULO 4

4.1 Resultados

A continuación se presentan los resultados experimentales en un formato de gráfica que representa los ajustes de cada modelo empleado, mediante las ecuaciones de adsorción de Gibbs, la isoterma de Langmuir y la ecuación de Gibbs-Volmer, para determinar los parámetros termodinámicos de cada modelo para un análisis efectivo de los resultados experimentales, figuras (1-15)

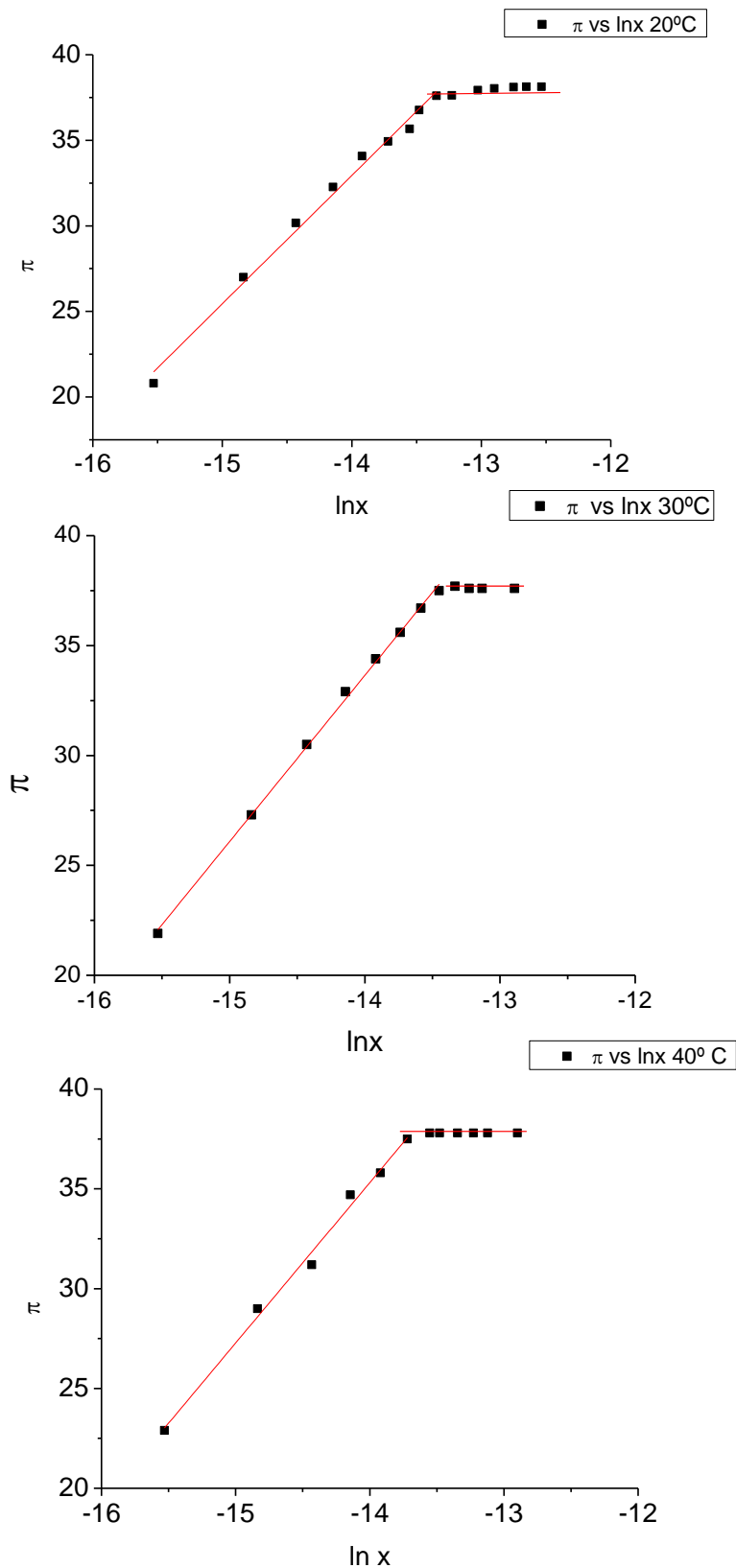
En orden de aparición, las gráficas de adsorción de Gibbs (46) (pag. 21) representan la presión superficial vs el logaritmo natural de la concentración expresado en fracción mol. Para su análisis se emplearon los puntos presentes en la región saturada, y el valor de pendiente máximo, gráficamente esta zona muestra un comportamiento lineal acotado por un abrupto cambio de pendiente en la que se asume la saturación de la superficie y por lo tanto el valor máximo de presión superficial.

Al analizar los términos de la ecuación lineal de la gráfica, podemos afirmar que la ordenada al origen (b) representa el término $\pi_{max} - \Gamma_0 RT \ln x_{cmc}$ mientras que la pendiente indica el término $\Gamma_{max} RT$ a estos términos los acompaña el valor de la concentración micelar crítica en términos de fracción molar determinada mediante esta ecuación. En segundo lugar se muestran las gráficas que representan la isoterma de Langmuir (57) (pag. 25), éstas se construyen tomando en cuenta los puntos que pertenecen a la región diluida y que fueron acotados mediante el empleo de la gráfica anterior, en estas gráficas se representa la concentración en términos de la fracción mol vs la presión superficial, por lo mencionado anteriormente, no se observa la zona de saturación de la superficie.

Los parámetros que se obtienen de la ecuación son el coeficiente de reparto (β) y el factor ($\Gamma_0 RT$), de igual forma que en el caso anterior, se anexa el valor de la concentración micelar crítica. Las gráficas correspondientes a la ecuación de Gibbs-Volmer,(65) (pag. 27), utiliza todos los datos experimentales que corresponden a los valores de la unidad menos el valor de la presión reducida vs el logaritmo natural de la relación entre presión reducida y concentración en términos de fracción mol para la construcción de la gráfica; la ecuación sólo se aplica para la región que corresponde a $0 \leq x \leq x_{cmc}$, ésta es gráficamente visible y por lo tanto es sencillo seleccionar los datos que se deben incluir para la regresión.

Nuevamente se obtiene una regresión lineal cuyos términos nos indican parámetros termodinámicos de interés, la pendiente de la gráfica representa el parámetro $(\frac{\pi_{max}}{\Gamma_0 RT})$ y la ordenada al origen representa el valor de $\ln \gamma^\infty$, como ya se demostró en la sección 2.6, el inverso del coeficiente de actividad a dilución infinita es equivalente a la concentración micelar crítica por lo tanto este términos nos representa dos parámetros importantes.

Figuras 1-5. Relación de la presión superficial π ($mN \cdot m^{-1}$) en función de $\ln x$ en la región de saturación a cada temperatura de evaluación del sistema nonilfenol con doce moles de óxido de etileno en solución acuosa.



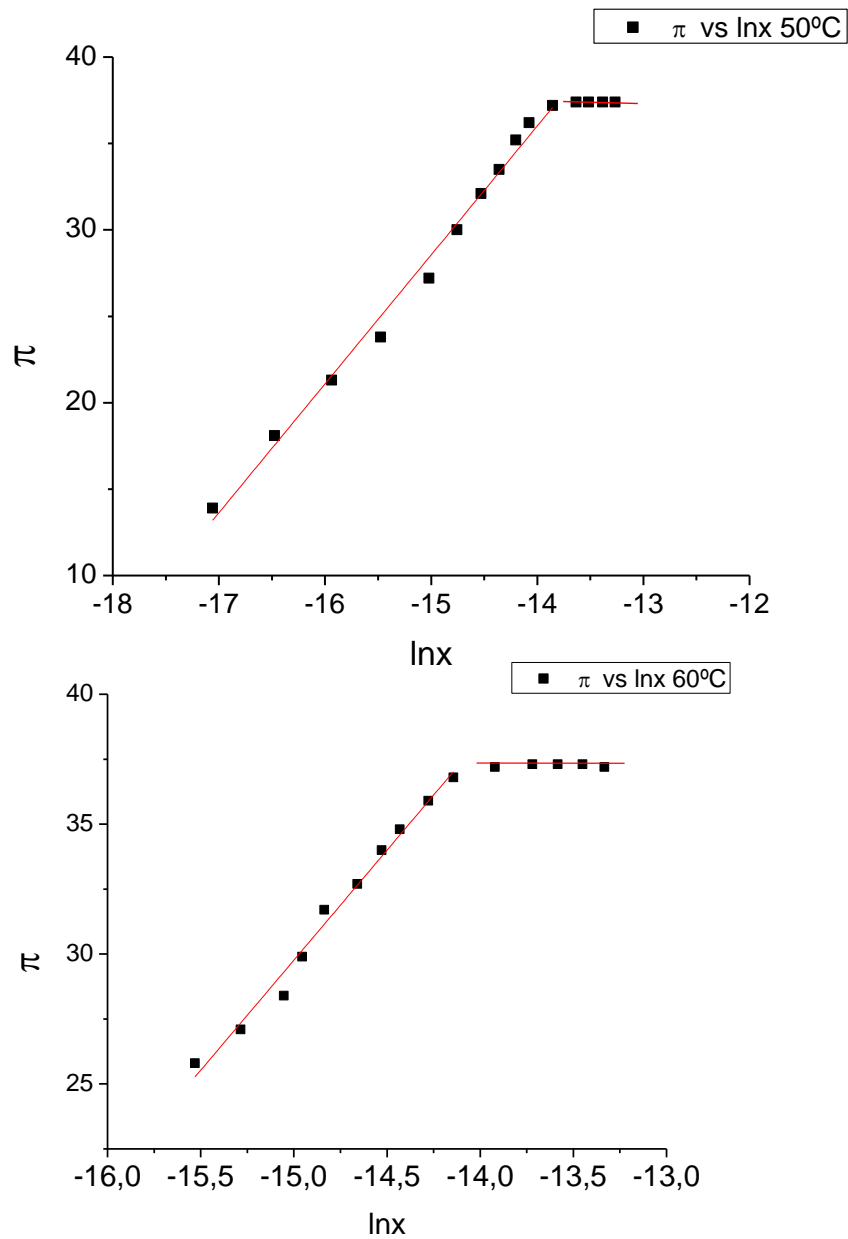
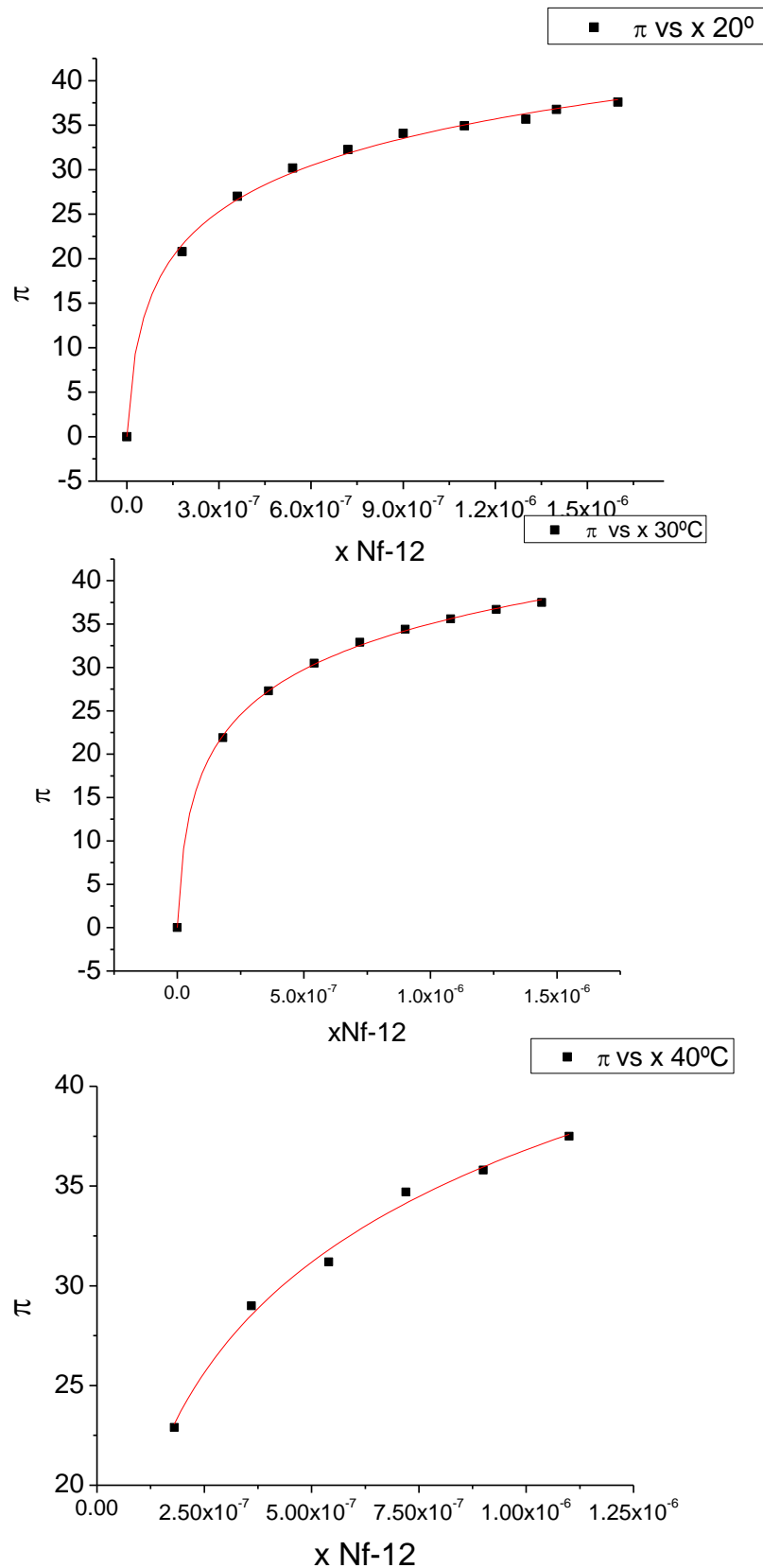


Tabla 1 Parámetros ecuación de adsorción de Gibbs a diferentes T para el sistema nonilfenol con doce moles de óxido de etileno en solución acuosa

T °C	$\pi_{max} - \Gamma_{max}RT \ln x_{cmc}$	Error	$\Gamma_{max}RT$	Error	x_{cmc}
20	137.96	3.42	7.5	0.24	1.65E-06
30	139.50	1.62	7.56	0.11	1.40E-06
40	147.79	4.65	8.03	0.32	1.14E-06
50	140.40	3.40	7.46	0.23	1.00E-06
60	156.88	5.10	8.47	0.35	7.39E-07

Figura 6-10. Relación de la presión superficial π ($mN \cdot m^{-1}$) en función de x en la región de saturación a cada temperatura de evaluación del sistema nonilfenol con doce moles de óxido de etileno en solución acuosa.



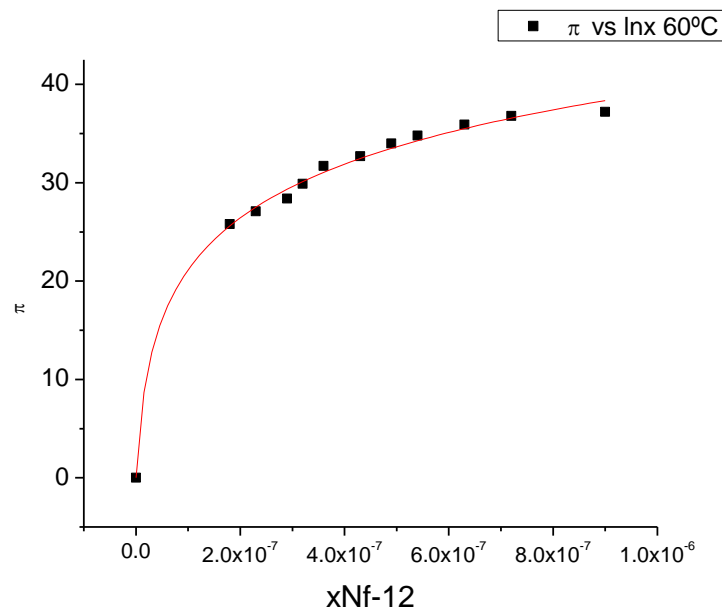
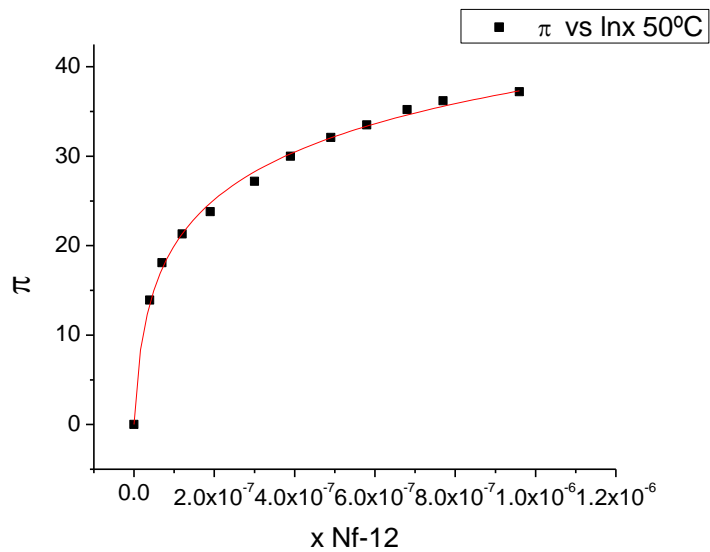
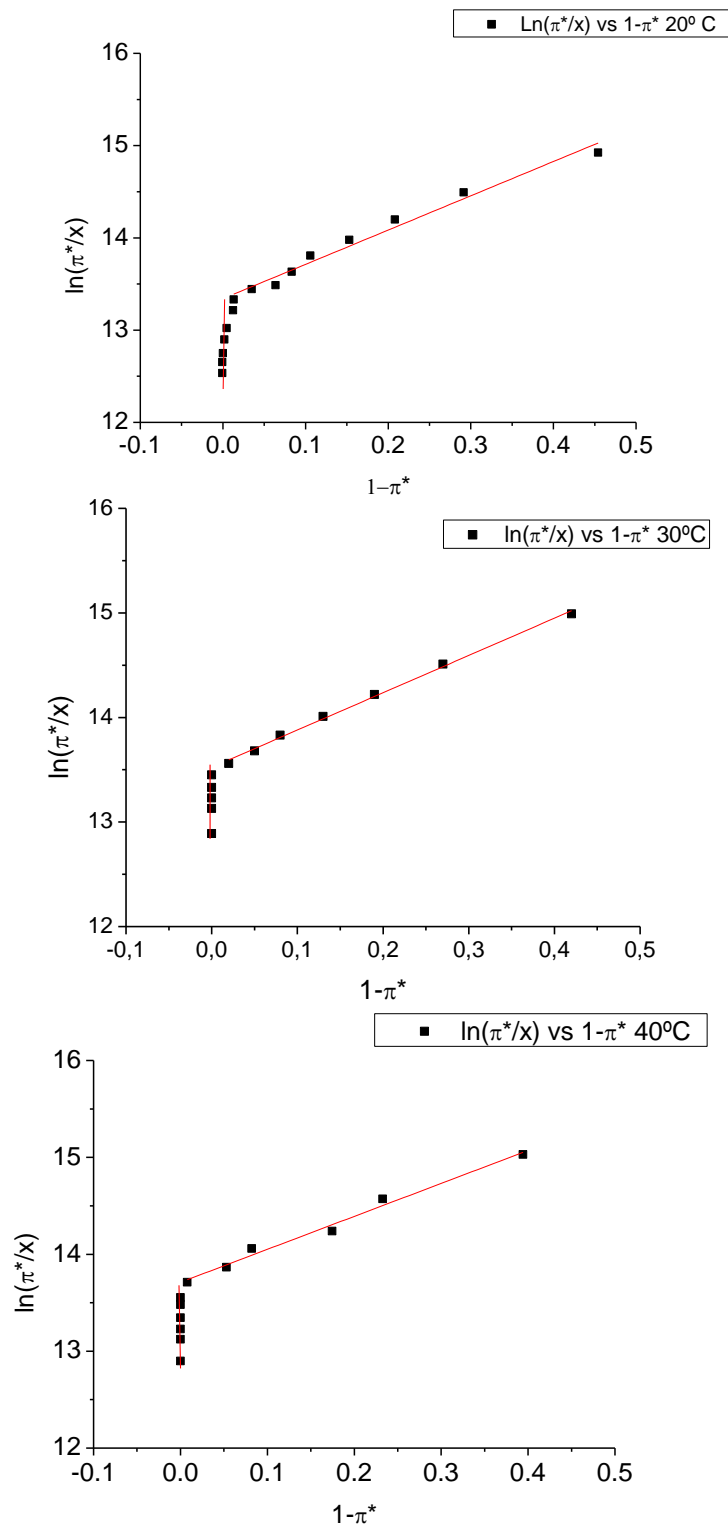


Tabla 2 Parámetros de la isoterma de Langmuir a diferentes temperaturas para el sistema nonilfenol con doce moles de óxido de etileno en solución acuosa.

T ° C	$\Gamma_{max}RT$	Error	β	Error	x_{cmc}	Π_{max}
20	7.65	0.28	8.75E+07	1.37E+07	1.64E-06	38.1
30	7.73	0.14	9.20E+07	7.10E+06	1.40E-06	37.6
40	8.27	0.38	8.50E+07	1.57E+07	1.13E-06	37.8
50	7.92	0.23	1.15E+08	1.30E+07	9.66E-07	37.4
60	8.10	0.43	1.26E+08	2.78E+07	7.84E-07	37.3

Figura 11-15. Comportamiento del logaritmo natural de la relación de la presión superficial reducida y la concentración en fracción mol $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)$ en función de la unidad menos la presión reducida $1 - \pi^*$ en la región de saturación a cada temperatura de evaluación del sistema nonilfenol con doce moles de óxido de etileno en solución acuosa.



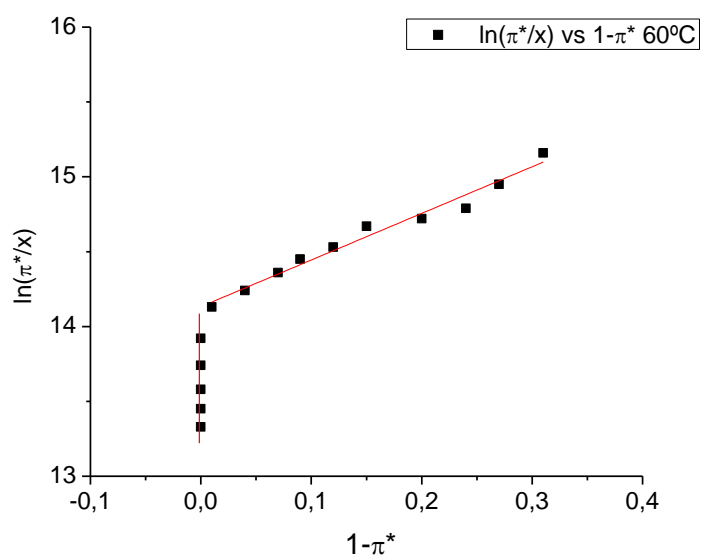
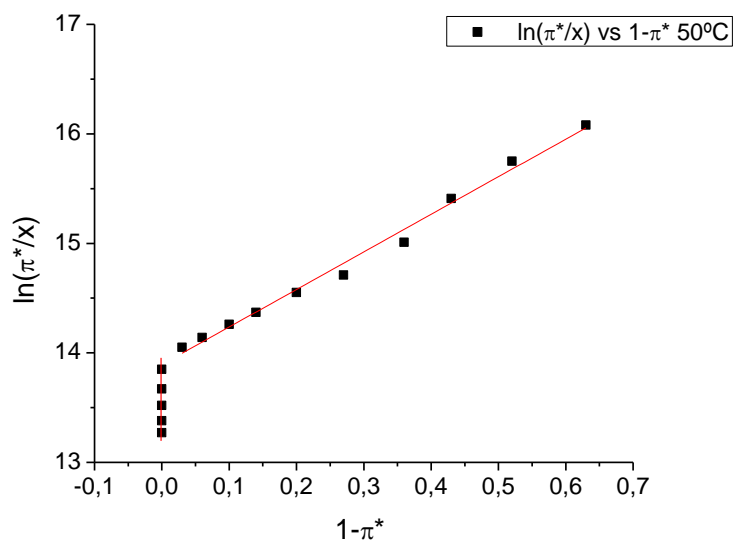


Tabla 3 Parámetros de la ecuación de Gibbs-Volmer a diferentes temperaturas para el sistema nonilfenol con doce moles de óxido de etileno en solución acuosa.

T °C	z_m	Error	$\ln \gamma^\infty$	Error	x_{cmc}
20	3.72	0.20	13.34	0.04	1.61E-06
30	3.60	0.09	13.52	0.02	1.34E-06
40	3.40	0.20	13.71	0.04	1.11E-06
50	3.43	0.04	13.89	0.11	9.26E-07
60	3.12	0.17	14.13	0.03	7.30E-07

4.2 Análisis de Resultados

Para observar de manera explícita las gráficas que muestran el modelo de Gibbs-Volmer, la región lineal del modelo a cada temperatura se presenta en la figura 19.

Figura 19.

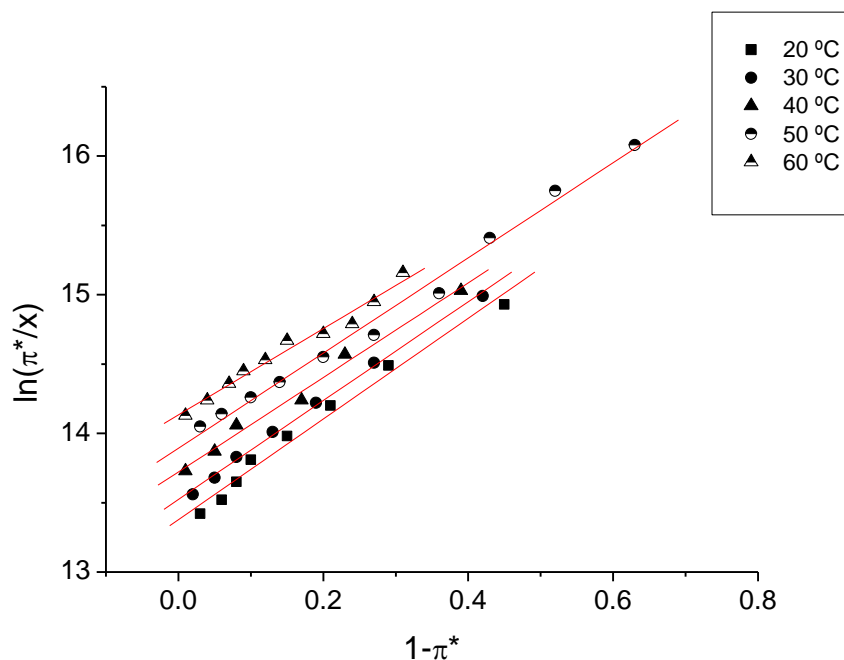


Figura 19. Integración de cada relación del logaritmo natural de la relación de la presión superficial reducida y la concentración en fracción mol $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)$ en función de la unidad menos la presión reducida ($1-\pi^*$) en la región de saturación a cada temperatura de evaluación

Se observa que con el aumento de la temperatura las regiones lineales se desplazan en la gráfica, originando que la ordenada al origen de cada gráfica vaya aumentando su magnitud, lo que equivale al aumento del coeficiente de actividad a dilución infinita en función de la temperatura.

A partir de los datos experimentales se calcularon los valores de coeficientes de actividad utilizando el modelo de Gibbs-Volmer, éstos se presentan en la tabla 4

Tabla 4 Coeficiente de actividad en función de la temperatura

	20° C	30° C	40° C	50° C	60° C
$\ln(\gamma)$	13.34	13.52	13.71	13.89	14.13
γ	622000	746000	900000	1079000	1370000

Se observa que los coeficientes de actividad presentan una influencia directa de la temperatura, a medida que se aumenta la temperatura la magnitud del coeficiente de actividad a dilución infinita también va en aumento. La figura 20 muestra esta tendencia.

Figura 20

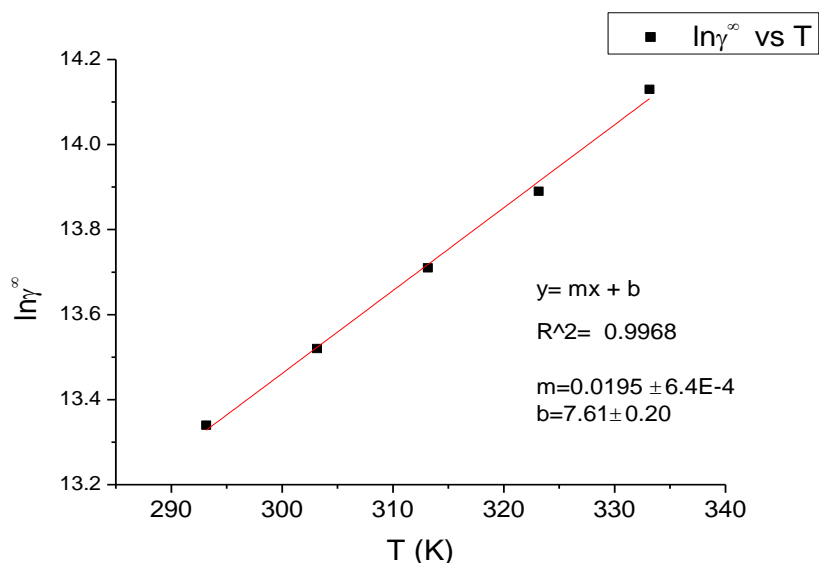


Figura 20. Coeficientes de actividad a dilución infinita en función de la temperatura.

El comportamiento creciente lineal en el intervalo de temperaturas seleccionado, se describe por medio de la ecuación (83), la pendiente de la ecuación (m) representan el aumento del efecto hidrofílico por grado, debido a que las tendencias de los coeficientes son muy variadas y de

acuerdo a la literatura [10,11,12] las tendencias pueden ser lineales o presentar puntos de inflexión. Al parámetro (b) no se le asigna una interpretación más allá de complemento de la ecuación para el cálculo del coeficiente en el intervalo de 20° a 60° C.

$$\ln\gamma^{\infty} = 0.0195T + 7.61 \quad (83)$$

A partir de la ecuación (83) es posible determinar un parámetro que puede ser definido como la representación física del coeficiente de actividad, el efecto hidrofóbico de la molécula en la solución, que indica la tendencia de la molécula a migrar a la superficie, la formación de micelas e incluso la segregación en otra fase. En la referencia [2] se describe la deducción de la ecuación (84) que permite encontrar la relación entre el efecto hidrofóbico y el coeficiente de actividad

$$\ln x_{cmc} = n\chi_{hfo} + \chi_{ar} - m\chi_{hfi} \quad (84)$$

Esta ecuación representa el efecto hidrofóbico de cada CH₂ el cual tiene una magnitud equivalente al ln3, esto quiere decir que para los tensoactivos, en referencia al efecto hidrofóbico, la denominada Regla de Traubé también se cumple, adicional a esta contribución se encuentra la contribución del grupo fenol que ya ha sido determinada experimentalmente y corresponde a un valor de 4.16 y la contribución hidrofílica en función del número de óxido de etileno que se ha encontrado de alrededor de -0.05 por cada mol de óxido de etileno. La tabla 5 muestra la comparación de los valores del coeficiente de actividad determinado mediante la ecuación de Gibbs-Volmer y por contribución de grupos:

Tabla 5. Comparación de y con los modelos de contribución de grupos y ecuación de Gibbs-Volmer

T (° C)	Ecuación G-V	Cont. de Grupos
20	13.34	-
25	-	13.44
30	13.52	-

La tabla 5 muestra el valor del coeficiente de actividad calculado por contribución de grupos a una temperatura de 25° C, en comparación se presentan los valores calculados por la ecuación de Gibbs-Volmer a 20° y 30° C ya que no se hizo un cálculo a 25° C; se observa que el valor predicho por contribución de grupos está en el rango en el que se esperaría que la ecuación de Gibbs-Volmer calculara.

A partir de esto y en relación con la temperatura, se encontró que la Regla de Traubé también está presente sólo que en este caso aparece cada 56° C. De esta forma, a partir de la ecuación (84), tomando en cuenta que el valor de las contribuciones hidrofílicas es considerablemente menor, a medida que aumenta la temperatura, el efecto hidrofóbico va en aumento ya que los valores de $-\ln x_{cmc}$ van en aumento.

Otro resultado es la determinación de la concentración micelar crítica, la concentración de superficie y otros parámetros de interés mediante los tres modelos propuestos.

Se observa que los valores presentan una desviación poco significativa entre cada modelo, esto es un indicador de que efectivamente los modelos son capaces de describir el comportamiento del tensoactivo en solución. A manera de muestra se hace la comparación de los valores de concentración micelar crítica a las diferentes temperaturas obtenidos

mediante la ecuación de adsorción de Gibbs, la isoterma de Langmuir y la ecuación de Gibbs-Volmer.

	20	30	40	50	60
Gibbs	1.65E-06	1.40E-06	1.14E-06	1.00E-06	7.39E-07
Volmer	1.61E-06	1.34E-06	1.11E-06	9.26E-07	7.30E-07
Langmuir	1.64E-06	1.40E-06	1.13E-06	9.66E-07	7.84E-07

Figura 21

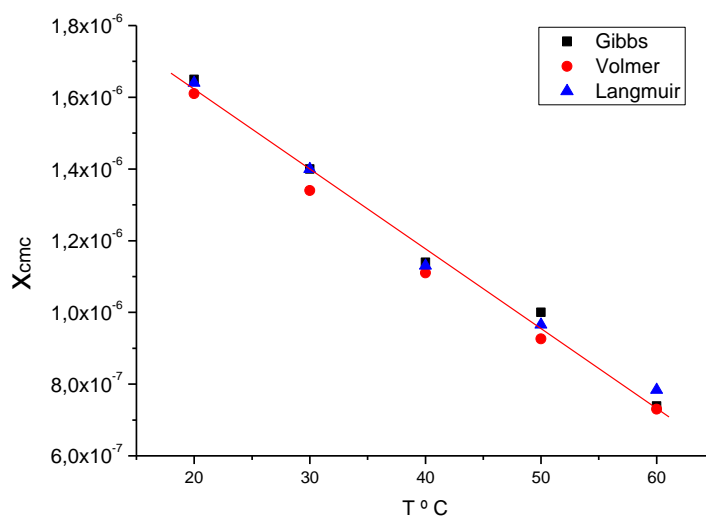


Figura 21. Comparación de valores de x_{cmc} a diferentes temperaturas calculadas por los diferentes modelos.

Tanto la tabla 6 como la figura 21 muestran que la desviación entre los valores calculados de la concentración micelar crítica está en un rango aceptable, demostrando la exactitud y precisión de los modelos empleados.

Así mismo, esta gráfica nos demuestra que a medida que la temperatura aumenta la concentración micelar crítica va en decremento lo que

demuestra el aumento del efecto hidrofóbico ya que se requiere menos moléculas de tensoactivo en la solución para saturar la superficie.

Con el objetivo de apreciar los efectos de la deshidratación, y de organización de las moléculas en solución, se calcularon los valores de energías de Gibbs de adsorción y micelización así como las entalpías y entropías. El cálculo se realizó a partir de la ecuación 71

$$\Delta H = -T^2 \left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right) \quad (85)$$

Se graficaron los valores de $\Delta G/T$ vs T y se tomó la derivada de la función para obtener el valor de ΔH , el valor de ΔS se calculó a partir de la ecuación (85)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (86)$$

Los resultados se presentan en la tabla 7 y 8 y en las figuras 22-27.

Tabla 7 Energías de adsorción ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) en función de la temperatura

T (K)	ΔG_{ads}	ΔH_{ads}	$T\Delta S_{\text{ads}}$
293.15	-41573	4168	45741
303.15	-43157	4457	47614
313.15	-44550	4756	49306
323.15	-46538	5065	51603
333.15	-47779	5383	53162

Figura 22-24. Energía de Gibbs, entalpía y entropía de adsorción ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) en función de la temperatura (K).

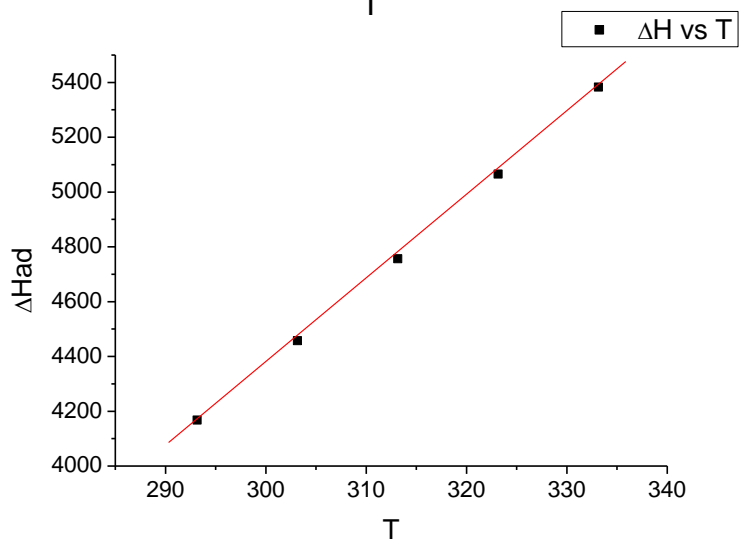
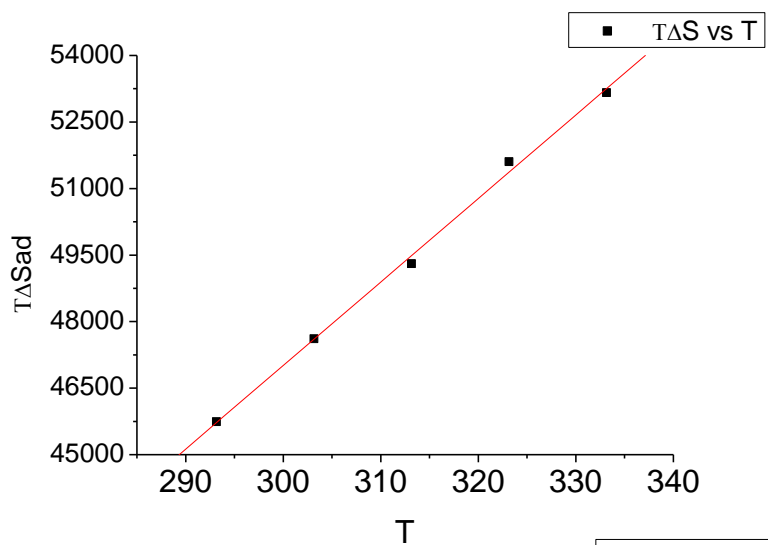
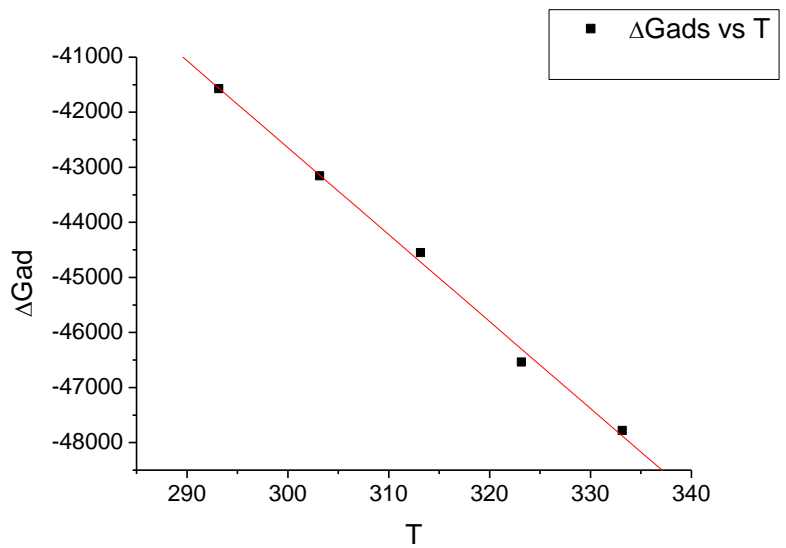
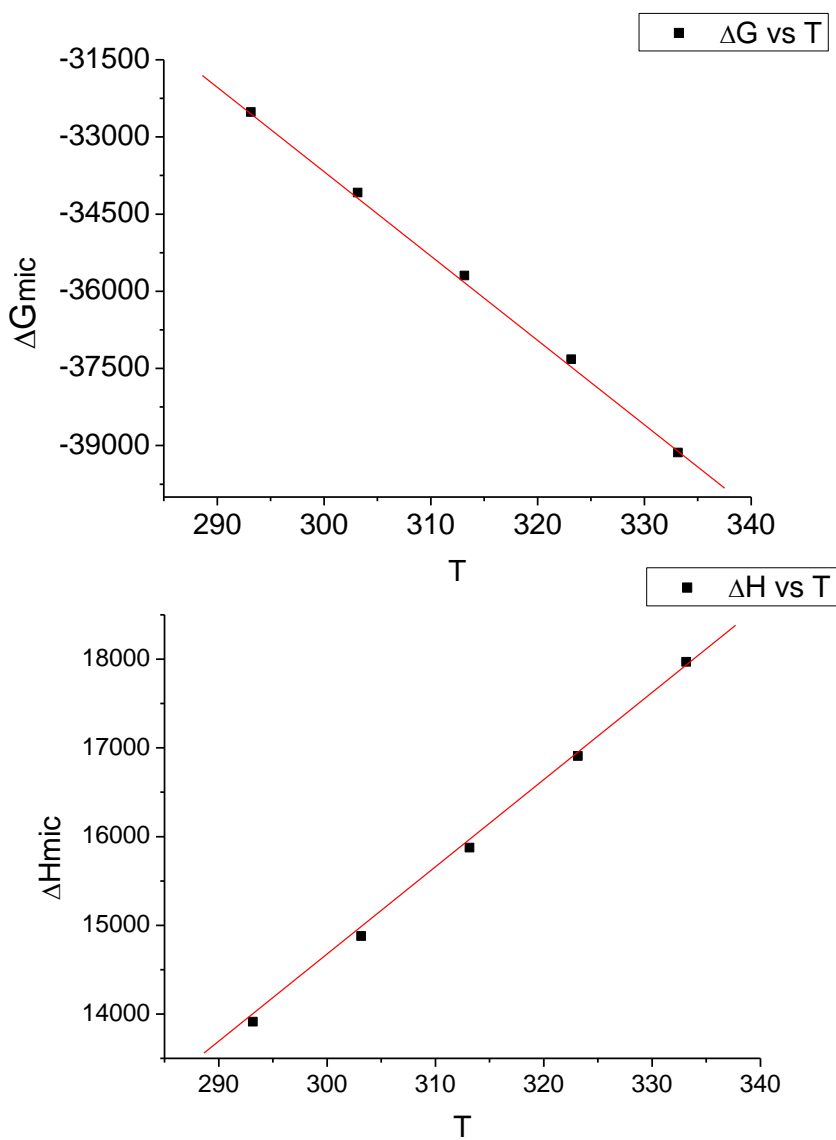
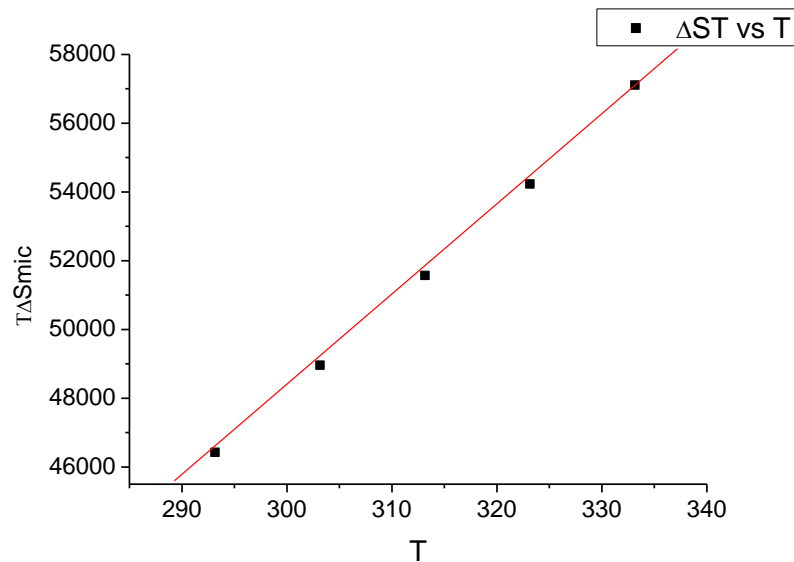


Tabla 8 Energías de micelización ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) en función de la temperatura

T (K)	ΔG_{mic}	ΔH_{mic}	$T\Delta S_{\text{mic}}$
293.15	-32515	13913	46429
303.15	-34083	14879	48962
313.15	-35694	15876	51571
323.15	-37323	16907	54230
333.15	-39137	17969	57107

Figura 25-27. Energía de Gibbs, entalpía y entropía de micelización ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) en función de la temperatura (K).





De las figuras 22-27 se observa que a medida que se incrementa la temperatura, las energías de Gibbs disminuyen, lo que implica que los procesos están favorecidos energéticamente. Sin embargo en el caso de las entalpías y el producto de la temperatura por la entropías, a medida que se incrementa la temperatura los valores de las energías van en aumento, esto implica que se requiere energía para poder llevar a cabo los procesos.

Para el caso del fenómeno de adsorción, la entalpía positiva nos indica que al existir una deshidratación de las moléculas de tensoactivo que no está favorecida energéticamente, implica que se requiere suministrar energía para lograrlo, en respuesta a este fenómeno se observa un aumento de la entropía final del sistema, lo que indica que éste pierde organización.

Esto se explica citando lo que Burakowski y Glinski [16] proponen, las moléculas de agua se acomodan alrededor de la parte hidrofóbica del tensoactivo de manera organizada formando una "jaula" de hidratación, mientras que en la porción hidrofílica la organización es aleatoria y se le conoce como nube de hidratación. El fenómeno se puede explicar, considerando que el valor de la entropía está integrado por la contribución entrópica del tensoactivo, el cual al adsorberse en la

superficie contribuye de manera negativa a la entropía del sistema, y la contribución entrópica de las moléculas de agua que, al ocurrir el fenómeno de adsorción, se destruyen las estructuras de hidratación propiciando la liberación de moléculas de agua que contribuyen con un valor positivo de la entropía del sistema [14,16], así, debido al aumento de la entalpía, que contribuye directamente con la deshidratación de la molécula, se explica el aumento de ésta. Por lo que podemos asegurar, a medida que aumentamos la temperatura del sistema, el proceso es energéticamente favorecido por la entropía ya que su valor va aumentando y domina en relación con el aumento del valor de la entalpía.

Para el caso de la micelización, las energías presentan el mismo patrón, a medida que aumenta la temperatura la entalpía se incrementa, lo que implica la deshidratación de la molécula de tensoactivo, pero esta vez en relación a la formación de micelas y no para adsorción en la superficie, de igual manera la entropía de micelización aumenta debido al aumento de moléculas de agua que pasan a un estado de desorden, esta contribución es mucho mayor a la contribución generada por la formación de las micelas.

De esta manera podemos afirmar que al igual que en la adsorción, la entropía es la energía dominante ya que contrarresta en gran medida el aumento de la entalpía del sistema. Retomando lo argumentado en la deducción de las ecuaciones de energías estándar de adsorción y micelización, se muestra que efectivamente el proceso de micelización se lleva a cabo y que éste ocurre después de la saturación de la superficie e inmediatamente después de la transferencia al seno del líquido por parte del tensoactivo.

Conclusiones

Con base a los resultados obtenidos es posible afirmar que los coeficientes de actividad determinados para soluciones de tensoactivos del tipo nonilfenol etoxilados, son afectados de manera directa por las variaciones de temperatura. Estas variaciones, en el intervalo de 20° a 60° C, se reflejan como un aumento en la magnitud de los coeficientes de actividad con el aumento de la temperatura. Se demostró que la temperatura influye en el efecto hidrofóbico del tensoactivo aumentando su magnitud con el aumento de la temperatura.

El modelo de Gibbs-Volmer formulado en el laboratorio de superficies [2,3] presenta suficiente confiabilidad para determinar tanto el coeficiente de actividad como la concentración micelar crítica, esto quedó demostrado al ser comparado con modelos existentes que permitían la determinación de parámetros en común [1,4], además se demostró su doble utilidad ya que se empleó como base para poder determinar las energías de Gibbs estándar de adsorción y micelización del tensoactivo en solución.

Se encontró que para los dos procesos, la entalpía y la entropía van en aumento proporcional con el aumento de la temperatura, esto indica que la entropía domina los fenómenos de adsorción y micelización ya que las energías libres son menores a medida que aumenta la temperatura, con lo que es posible soportar la afirmación de que el tensoactivo aumenta el efecto hidrofóbico ya que al perder moléculas de agua quedan expuestas regiones no polares lo que fuerza al tensoactivo a migrar a la superficie o en el caso de la saturación, a la formación de micelas.

Finalmente, estos resultados apoyan la idea de una entropía conformada por dos partes, una debido a las moléculas de agua que se liberan de la

“jaula” de hidratación del tensoactivo y otra debido al tensoactivo, es una posible explicación para el aumento de la entropía generado por el aumento de la entalpía y de esta manera poder llevar a cabo los procesos de micelización y adsorción.

Como logro adicional, se agregó una nueva entrada en la base de datos termodinámicos del Laboratorio de Superficies de la Facultad de Química de la UNAM, para el sistema nonilfenol con doce moles de óxido de etileno en solución acuosa, que incluye, tensión superficial, concentración micelar crítica, presión máxima de superficie, concentración de superficie y coeficiente de actividad a cinco diferentes temperaturas, para el sistema de un tensoactivo no iónico etoxilado, nonilfenol con doce moles de óxido de etileno en solución acuosa.

Bibliografía

1-J. Gracia Fadrique, Brocos Pilar, Piñeiro Angel y Amigo Alfredo. Activity Coefficients At Infinite Dilution From Surface Tension Data. Langmuir 2002, 18, 3604-3608.

2- Viades Trejo Josefina, Gracia Fadrique Jesús, A new surface equation of state hydrophobic-hydrophilic contributions to the activity coefficient. Fluid Phase Equilibria 2008, 264, 12-17.

3-Gracia-Fadrique, J. Langmuir-BET Surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces. Langmuir 1999, 15, 3279-3282.

4-Torres Novelo M. y Gracia Fadrique, J. Concentración Micelar Crítica mediante la Ecuación de Adsorción de Gibbs. Educación Química

5-John M. Prausnitz et. al. *Termodinámica molecular del los equilibrios de fases*, 3ra ed. Prentice Hall Madrid 2000

6-Adamson, A. *Physical Chemistry of Surfaces*, 3ra ed., John Wiley & Sons, EUA, 1976.

7-Jaycock, M.J. *Chemistry of Interfaces*, 1ra ed., John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 1981.

8-Carolina Bermúdez Salguero, Coeficientes de actividad a partir de tensión superficial del acetato de metilo, etilo, propilo y butilo en agua a 298.15 K Tesis de maestría 2010. Facultad de Química, UNAM

9-Maron, S., Prutton. *Principles of Physical Chemistry*, 4ta ed., The Macmillan Company, EUA, 1965.

10-Štěpán Hovorka, et al. Determination of temperature dependence of limiting activity coefficients for a group of moderately hydrophobic organic solutes in water. *Fluid Phase Equilibria* 201 (2002) 135–164

11-Satoru Kato, et. al. Prediction of activity coefficients using UNIQUAC interaction parameters correlated with constant-temperature VLE data for alkane/alkane binaries. *Fluid Phase Equilibria* 219, Issue 1, 2004, 41–47

12-Pavel Vrbka, et. al. Measurement of infinite dilution activity coefficients of 1-alkanols (C1–C5) in water as a function of temperature (273–373 K) *Fluid Phase Equilibria* 237, 2005, 123–129

13-N. K. Adam *The physics and chemistry of surfaces*. Dover, 2^a edición New York, 1968

14-Jose Luis López Cervantes. Tensión superficial, densidad y velocidad del sonido de un biotensoactivo en disolución acuosa. Tesis de Maestría 2011.

15-McQuarrie, D.A., Simon, J.D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books, EUA, 1997

16 A Burakowsky y J, Glinski Hydratation numbers of nonelectrolytes, application of the acoustic method of pasynaky. *Chemical Physics* 332, 336-340 (2007)

17- William D. Harkins, Hubert F. Jordan et al. A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. The Kent Chemical Laboratory of the university of Chicago. May 1930

18-Pardo Cervantes Alejandra Viades-Trejo Josefina y Gracia Fadrique Jesús. Activity Coefficients at Infinite Dilution and Critical Micelle Concentrations of Poly(oxy-1,2-ethanedyl), r-Tridecyl- ω -hydroxy Ethers (C13Ei=6,10,18) in Aqueous Media by the Volmer Surface Equation of State and Group Contributions. Journal of Chemical. Engineering . Data 2011, 56, 2812–2817

ANEXO I

Resultados experimentales

Tabla 1 En esta tabla se presentan las mediciones de tensión así como un valor medio de tensión superficial obtenidos de la medición directa con el tensiómetro a cada concentración de nonilfenol con 12 moles de óxido de etileno. La medición se realizó a 20° C, la concentración está expresada en fracción mol y la tensión superficial en ($mN \cdot m^{-1}$) .Desviación estándar en cada caso es de ± 0.3 ($mN \cdot m^{-1}$)

20° C				
x nf	σ_1	σ_2	σ_3	σ media
0.0E+00	71.9	71.9	71.9	71.9 \pm .3
1.8E-07 \pm 3.25E-08	51.5	51	50.8	51.1 \pm .3
3.6E-07 \pm 3.7E-08	44.9	45.3	44.5	44.9 \pm .3
5.4E-07 \pm 4.15E-08	41.8	41.7	41.7	41.7 \pm .3
7.2E-07 \pm 4.45E-08	39.7	39.5	39.7	39.6 \pm .3
9.0E-07 \pm 4.75E-08	38	37.8	37.7	37.8 \pm .3
1.1E-06 \pm 5.36E-08	37.1	37.3	36.5	37.0 \pm .3
1.3E-06 \pm 5.81E-08	35.6	36.4	36.7	36.2 \pm .3
1.4E-06 \pm 6.26E-08	35.2	35.5	34.7	35.1 \pm .3
1.6E-06 \pm 7.76E-08	34.2	34.2	34.5	34.3 \pm .3
1.8E-06 \pm 9.26E-08	34.5	33.9	34.4	34.3 \pm .3
2.2E-06 \pm 1.08E-07	33.9	33.9	34.1	34.0 \pm .3
2.5E-06 \pm 1.23E-07	34	33.6	34	33.9 \pm .3
2.9E-06 \pm 1.38E-07	33.8	33.9	33.7	33.8 \pm .3
3.2E-06 \pm 1.53E-07	33.8	33.7	33.8	33.8 \pm .3
3.6E-06 \pm 1.68E-07	33.8	33.7	33.8	33.8 \pm .3

Tabla 2. En esta tabla se presentan las mediciones de masa en gramos elevada por el anillo así como un valore medio a cada concentración de nonilfenol con 12 moles de óxido de etileno, requerido para el cálculo de tensión superficial mediante un factor de corrección. La medición se realizó a 30° C, la concentración está expresada en fracción mol y la masa en gramos .Desviación estándar en cada caso es de $\pm 0.003g$.

30° C				
x nf	m1	m2	m3	m media
0.0E+00	0.905	0.906	0.908	.906 \pm .003
1.8E-07 \pm 3.25E-08	0.635	0.634	0.634	.634 \pm .003
3.6E-07 \pm 3.7E-08	0.568	0.566	0.567	.567 \pm .003
5.4E-07 \pm 4.15E-08	0.526	0.526	0.525	.526 \pm .003
7.2E-07 \pm 4.45E-08	0.497	0.496	0.497	.497 \pm .003
9.0E-07 \pm 4.75E-08	0.478	0.479	0.478	.478 \pm .003
1.1E-06 \pm 5.36E-08	0.462	0.463	0.463	.463 \pm .003
1.3E-06 \pm 5.81E-08	0.449	0.451	0.451	.450 \pm .003
1.4E-06 \pm 6.26E-08	0.439	0.439	0.44	.439 \pm .003
1.6E-06 \pm 7.76E-08	0.438	0.439	0.438	.438 \pm .003
1.8E-06 \pm 9.26E-08	0.438	0.438	0.437	.438 \pm .003
2.2E-06 \pm 1.08E-07	0.438	0.437	0.438	.438 \pm .003
2.5E-06 \pm 1.23E-07	0.437	0.438	0.438	.438 \pm .003

Tabla 3. En esta tabla se presentan las mediciones de masa en gramos elevada por el anillo así como un valore medio a cada concentración de nonilfenol con 12 mol de óxido de etileno, requerido para el cálculo de tensión superficial mediante un factor de corrección. La medición se realizó a 40° C, la concentración está expresada en fracción mol y la masa en gramos .Desviación estándar en cada caso es de $\pm 0.003g$.

40 ° C				
x nf	m1	m2	m3	m media
0.0E+00	0.897	0.897	0.899	0.898 \pm .003
1.8E-07 \pm 3.25E-08	0.637	0.622	0.609	0.623 \pm .003
3.6E-07 \pm 3.7E-08	0.550	0.549	0.545	0.548 \pm .003
5.4E-07 \pm 4.15E-08	0.507	0.502	0.504	0.505 \pm .003
7.2E-07 \pm 4.45E-08	0.488	0.478	0.482	0.483 \pm .003
9.0E-07 \pm 4.75E-08	0.428	0.454	0.451	0.445 \pm .003
1.1E-06 \pm 5.36E-08	0.432	0.428	0.433	0.432 \pm .003
1.3E-06 \pm 5.81E-08	0.433	0.432	0.433	0.433 \pm .003
1.4E-06 \pm 6.26E-08	0.426	0.430	0.428	0.428 \pm .003
1.6E-06 \pm 7.76E-08	0.429	0.438	0.426	0.431 \pm .003

Tabla 4. En esta tabla se presentan las mediciones de masa en gramos elevada por el anillo así como un valore medio a cada concentración de nonilfenol con 12 mol de óxido de etileno, requerido para el cálculo de tensión superficial mediante un factor de corrección. La medición se realizó a 50° C, la concentración está expresada en fracción mol y la masa en gramos .Desviación estándar en cada caso es de $\pm 0.003g$.

50 ° C				
x nf	m1	m2	m3	m media
0.0E+00	0.875	0.877	0.88	0.877 \pm .003
3.9E-08 \pm 4.81E-09	0.709	0.710	0.711	0.709 \pm .003
1.2E-07 \pm 2.41E-08	0.636	0.635	0.637	0.636 \pm .003
1.9E-07 \pm 3.33E-08	0.599	0.6	0.601	0.600 \pm .003
3.9E-07 \pm 4.81E-08	0.521	0.519	0.52	0.520 \pm .003
5.8E-07 \pm 6.57E-08	0.47	0.465	0.46	0.465 \pm .003
7.7E-07 \pm 8.12E-08	0.433	0.433	0.434	0.433 \pm .003
9.6E-07 \pm 9.76E-08	0.418	0.418	0.416	0.417 \pm .003
1.2E-06 \pm 1.15E-07	0.415	0.414	0.413	0.414 \pm .003
1.3E-06 \pm 1.28E-07	0.413	0.411	0.412	0.412 \pm .003
1.5E-06 \pm 1.42E-07	0.412	0.413	0.412	0.412 \pm .003
1.7E-06 \pm 1.59E-07	0.412	0.414	0.411	0.412 \pm .003

Tabla 5. En esta tabla se presentan las mediciones de masa en gramos elevada por el anillo así como un valore medio a cada concentración de nonilfenol con 12 mol de óxido de etileno, requerido para el cálculo de tensión superficial mediante un factor de corrección. La medición se realizó a 60° C, la concentración está expresada en fracción mol y la masa en gramos .Desviación estándar en cada caso es de $\pm 0.003g$.

60 °C				
x nf	m1	m2	m3	m media
0.0E+00	0.867	0.868	0.868	0.868 \pm .003
1.8E-07 \pm 3.25E-08	0.547	0.548	0.546	0.547 \pm .003
3.6E-07 \pm 3.7E-08	0.529	0.53	0.531	0.530 \pm .003
5.4E-07 \pm 4.15E-08	0.514	0.515	0.514	0.514 \pm .003
7.2E-07 \pm 4.45E-08	0.496	0.495	0.496	0.496 \pm .003
9.0E-07 \pm 4.75E-08	0.474	0.473	0.473	0.473 \pm .003
1.1E-06 \pm 5.36E-08	0.459	0.461	0.46	0.460 \pm .003
1.3E-06 \pm 5.81E-08	0.445	0.444	0.444	0.444 \pm .003
1.4E-06 \pm 6.26E-08	0.433	0.435	0.434	0.434 \pm .003
1.6E-06 \pm 7.76E-08	0.421	0.421	0.422	0.421 \pm .003
1.8E-06 \pm 9.26E-08	0.41	0.409	0.409	0.409 \pm .003
2.2E-06 \pm 1.08E-07	0.403	0.404	0.405	0.404 \pm .003
2.5E-06 \pm 1.23E-07	0.403	0.405	0.403	0.404 \pm .003
2.9E-06 \pm 1.38E-07	0.404	0.403	0.404	0.404 \pm .003
3.2E-06 \pm 1.53E-07	0.404	0.403	0.403	0.403 \pm .003
3.6E-06 \pm 1.68E-07	0.405	0.404	0.403	0.404 \pm .003

ANEXO II

Tratamiento de datos experimentales

Tabla 6. En esta tabla se presentan los datos de tensión superficial, a las diferentes concentraciones de nonilfenol con 12 mol de óxido de etileno. Se muestran también los valores calculados de presión superficial (π), presión reducida (π^*) y los parámetros $(1 - \pi^*)$ y $\ln(\pi^*/x)$ Todos los datos a la temperatura de 20° C

20° C					
x nf	σ (dina/cm)	π (dina/ cm)	π^*	$1-\pi^*$	$\ln(\pi^*/x)$
0.0E+00	71.90	0.00	0.00	1.00	-
1.8E-07±3.25E-08	51.10	20.80	0.55	0.45	14.93
3.6E-07±3.7E-08	44.90	27.00	0.71	0.29	14.49
5.4E-07±4.15E-08	41.73	30.17	0.79	0.21	14.20
7.2E-07±4.45E-08	39.63	32.27	0.85	0.15	13.98
9.0E-07±4.75E-08	37.83	34.07	0.90	0.10	13.81
1.1E-06±5.36E-08	36.97	34.93	0.92	0.08	13.65
1.3E-06±5.81E-08	36.23	35.67	0.94	0.06	13.52
1.4E-06±6.26E-08	35.13	36.77	0.97	0.03	13.42
1.6E-06±7.76E-08	34.30	37.60	0.99	0.01	13.32
1.8E-06±9.26E-08	34.27	37.63	0.99	0.01	13.22
2.2E-06±1.08E-07	33.97	37.93	1.00	0.00	13.04
2.5E-06±1.23E-07	33.87	38.03	1.00	0.00	12.89
2.9E-06±1.38E-07	33.80	38.10	1.00	0.00	12.76
3.2E-06±1.53E-07	33.77	38.13	1.00	0.00	12.64
3.6E-06±1.68E-07	33.77	38.13	1.00	0.00	12.54

Tabla 7. En esta tabla se presentan los datos de tensión superficial, a las diferentes concentraciones de nonilfenol con 12 mol de óxido de etileno. Se muestran también los valores calculados de presión superficial (π), presión reducida (π^*) y los parámetros $(1 - \pi^*)$ y $\ln(\pi^*/x)$ Todos los datos a la temperatura de 30° C

30 ° C					
x nf	σ (dina/cm)	π (dina/ cm)	π^*	$1 - \pi^*$	$\ln(\pi^*/x)$
0.0E+00	70.0	0.0	0.00	1.00	-
1.8E-07±3.25E-08	48.1	21.9	0.58	0.42	14.99
3.6E-07±3.7E-08	42.7	27.3	0.73	0.27	14.51
5.4E-07±4.15E-08	39.4	30.5	0.81	0.19	14.22
7.2E-07±4.45E-08	37.1	32.9	0.87	0.13	14.01
9.0E-07±4.75E-08	35.5	34.4	0.92	0.08	13.83
1.1E-06±5.36E-08	34.3	35.6	0.95	0.05	13.68
1.3E-06±5.81E-08	33.3	36.7	0.98	0.02	13.56
1.4E-06±6.26E-08	32.4	37.5	1.00	0.00	13.45
1.6E-06±7.76E-08	32.3	37.7	1.00	0.00	13.33
1.8E-06±9.26E-08	32.4	37.6	1.00	0.00	13.23
2.2E-06±1.08E-07	32.4	37.6	1.00	0.00	13.13
2.5E-06±1.23E-07	32.3	37.6	1.00	0.00	12.89

Tabla 8. En esta tabla se presentan los datos de tensión superficial, a las diferentes concentraciones de nonilfenol con 12 mol de óxido de etileno. Se muestran también los valores calculados de presión superficial (π), presión reducida (π^*) y los parámetros $(1-\pi^*)$ y $\ln(\pi^*/x)$ Todos los datos a la temperatura de 40° C

40° C					
x nf	σ (dina/cm)	π (dina/ cm)	π^*	$1-\pi^*$	$\ln(\pi^*/x)$
0.0E+00	69.2	0.0	0.00	1.00	-
1.8E-07±3.25E-08	46.3	23.0	0.61	0.39	15.03
3.6E-07±3.7E-08	40.2	29.0	0.77	0.23	14.57
5.4E-07±4.15E-08	38.0	31.3	0.83	0.17	14.24
7.2E-07±4.45E-08	34.5	34.7	0.92	0.08	14.06
9.0E-07±4.75E-08	33.4	35.9	0.95	0.05	13.87
1.1E-06±5.36E-08	31.7	37.5	0.99	0.01	13.73
1.3E-06±5.81E-08	31.4	37.8	1.00	0.00	13.58
1.4E-06±6.26E-08	31.4	37.8	1.00	0.00	13.45
1.6E-06±7.76E-08	31.4	37.8	1.00	0.00	13.33
1.8E-06±9.26E-08	31.4	37.8	1.00	0.00	13.23
2.2E-06±1.08E-07	31.4	37.8	1.00	0.00	13.13
2.5E-06±1.23E-07	31.4	37.9	1.00	0.00	12.89

Tabla 9. En esta tabla se presentan los datos de tensión superficial, a las diferentes concentraciones de nonilfenol con 12 mol de óxido de etileno. Se muestran también los valores calculados de presión superficial (π), presión reducida (π^*) y los parámetros $(1 - \pi^*)$ y $\ln(\pi^*/x)$ Todos los datos a la temperatura de 50° C

50 °C					
x nf	σ (dina/cm)	π (dina/ cm)	π^*	$1 - \pi^*$	$\ln(\pi^*/x)$
0.0E+00	67.6	0.0	0.00	1.00	-
3.9E-08±4.81E-09	54.1	13.5	0.36	0.64	16.06
1.2E-07±2.41E-08	48.3	19.4	0.52	0.48	15.32
1.9E-07±3.33E-08	45.4	22.3	0.59	0.41	14.94
3.9E-07±4.81E-08	38.9	28.7	0.77	0.23	14.51
5.8E-07±6.57E-08	34.5	33.1	0.89	0.11	14.24
7.7E-07±8.12E-08	32.0	35.7	0.95	0.05	14.03
9.6E-07±9.76E-08	30.7	37.0	0.99	0.01	13.84
1.2E-06±1.15E-07	30.4	37.2	1.00	0.00	13.67
1.3E-06±1.28E-07	30.3	37.4	1.00	0.00	13.52
1.5E-06±1.42E-07	30.3	37.4	1.00	0.00	13.38
1.7E-06±1.59E-07	30.3	37.4	1.00	0.00	13.26

Tabla 10. En esta tabla se presentan los datos de tensión superficial, a las diferentes concentraciones de nonilfenol con 12 mol de óxido de etileno. Se muestran también los valores calculados de presión superficial (π), presión reducida (π^*) y los parámetros $(1 - \pi^*)$ y $\ln(\pi^*/x)$. Todos los datos a la temperatura de 60° C

60 °C					
x nf	σ (dina/cm)	π (dina/ cm)	π^*	$1 - \pi^*$	$\ln(\pi^*/x)$
0.0E+00	66.9	0.0	0.00	1.00	-
1.8E-07±3.25E-08	41.1	25.8	0.69	0.31	15.16
3.6E-07±3.7E-08	39.7	27.1	0.73	0.27	14.95
5.4E-07±4.15E-08	38.5	28.4	0.76	0.24	14.79
7.2E-07±4.45E-08	37.0	29.9	0.80	0.20	14.72
9.0E-07±4.75E-08	35.2	31.7	0.85	0.15	14.67
1.1E-06±5.36E-08	34.1	32.7	0.88	0.12	14.53
1.3E-06±5.81E-08	32.9	34.0	0.91	0.09	14.45
1.4E-06±6.26E-08	32.0	34.8	0.93	0.07	14.36
1.6E-06±7.76E-08	31.0	35.9	0.96	0.04	14.24
1.8E-06±9.26E-08	30.0	36.8	0.99	0.01	14.13
2.2E-06±1.08E-07	29.6	37.2	1.00	0.00	13.92
2.5E-06±1.23E-07	29.6	37.3	1.00	0.00	13.74
2.9E-06±1.38E-07	29.6	37.3	1.00	0.00	13.58
3.2E-06±1.53E-07	29.6	37.3	1.00	0.00	13.45
3.6E-06±1.68E-07	29.6	37.2	1.00	0.00	13.33

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

VOCAL: EUGENIO LEÓN FAUTSCH TAPIA

SECRETARIO: SILVIA DEL SOCORRO PÉREZ CASAS

1er. SUPLENTE: JOSÉ JORGE NÚÑEZ ALBA

2º SUPLENTE: MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ LA TESIS: LABORATORIO DE SUPERFICIES. DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA. FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TUTOR DE TESIS:

DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

SUSTENTANTE:

VICTOR M. BAUTISTA TOLEDANO