



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – MATERIALES

CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO HmimCl

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
MARIO ALBERTO MARTÍNEZ VITELA

TUTOR PRINCIPAL:
JESÚS GRACIA FADRIQUE, FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F., OCTUBRE 2013



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: Dr. Rodolfo Mora Vallejo

Secretario: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

Vocal: Dra. Josefina Viades Trejo

1^{er.} Suplente: Dra. María del Pilar Carreón Castro

2^{do.} Suplente: Dr. Jesús Gracia Fadrique

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Superficies, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM

TUTOR DE TESIS:

JESÚS GRACIA FADRIQUE

FIRMA

Agradecimientos

Al pueblo de México, a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero que permitió la realización de esta investigación, a través del programa de Becas para Estudios de Posgrado, en el que participé con el número de registro 373580.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por haber apoyado este trabajo dentro del Proyecto “Agregación molecular de anfifilos en solución acuosa” Clave IT118711.

A los miembros del jurado por revisar y ayudarme a mejorar este trabajo.

A mi asesor Dr. Jesús Gracia Fadrique por confiar en mis capacidades y permitirme trabajar en el Laboratorio de Superficies.

A Aurea Mondragón Pérez por la paciencia y disposición en la corrección de estilo de este escrito.

A mis compañeros del Laboratorio de Superficies por la agradable convivencia y trabajo diario.

Dedicatoria

A Aurea, a mis padres, a mi hermano, a mi familia y a mis amigos,
por su cariño, enseñanzas y apoyo constante,
con lo que está sustentada mi alegría.

Índice general

Introducción		1
Objetivos e hipótesis		2
Capítulo 1	Termodinámica de superficies	
1.1	Potenciales termodinámicos fundamentales	4
1.2	Tensión superficial	5
1.3	Ecuación de Gibbs-Duhem	7
1.4	Ecuación de adsorción de Gibbs	8
1.5	Ecuación de estado de la superficie de Volmer-Gibbs	12
1.6	Isoterma de Langmuir	17
Capítulo 2	Tensión superficial dinámica	
2.1	Cinética de adsorción	23
2.2	Mecanismos dinámicos de adsorción	24
2.2.1	Modelo difusional	25
2.2.2	Modelo cinético	25
2.2.3	Modelo mixto cinético-difusional	26
2.3	Modelo difusional de Ward y Tordai	26
2.4	Soluciones asintóticas a la ecuación de Ward y Tordai	30
2.4.1	Aproximación a tiempos cortos	30
2.4.2	Aproximación a tiempos largos	31
2.5	Tensión superficial dinámica en tensoactivos no iónicos	33
2.6	Tensión superficial dinámica en tensoactivos iónicos	34
2.7	Tensión superficial dinámica en disoluciones micelares	36

Capítulo 3 Líquidos iónicos

3.1	Estructura general	39
3.2	Derivados del 1-alkil-3-metil-imidazolio	42
3.2.1	Estructura	43
3.2.2	Solubilidad en agua	43
3.2.3	Actividad superficial	43
3.2.4	Propiedades de transporte en disolución	45
3.2.5	Cloruro de 1-hexil-3-metil imidazolio	46

Capítulo 4 Metodología

4.1	Preparación de disoluciones acuosas del HmimCl	48
4.2	Determinación de índice de refracción	48
4.3	Determinación de densidad	50
4.4	Determinación de tensión superficial	53
4.4.1	Método de gota pendiente	53
4.4.2	Determinación de tensión superficial dinámica	57

Capítulo 5 Resultados y discusión

5.1	Índice de refracción	61
5.2	Densidad	63
5.3	Volumen molar	64
5.4	Tensión superficial dinámica	66
5.5	Tensión superficial en el equilibrio	
5.5.1	Ecuación de adsorción de Gibbs	69
5.5.2	Ecuación de estado de Volmer-Gibbs	70
5.5.3	Ecuación de estado de Langmuir	71
5.6	Análisis de la actividad superficial	72
5.7	Cinética de adsorción	79
5.7.1	Evaluación completa de la ecuación de Ward y Tordai	79
5.7.2	Mecanismo controlante	94
5.7.3	Solución a tiempos largos de la ecuación de Ward y Tordai	96

Capítulo 6	Conclusiones	99
Capítulo 7	Referencias	101
Apéndice A	Lista de símbolos	112
Apéndice B	Obtención de la ecuación de Ward y Tordai	115

Índice de figuras

1.1	Ecuación de adsorción de Gibbs	11
1.2	Ecuación de estado de la superficie de Langmuir	19
	Sistemas acuosos de dietanolamina (1) y monoetanolamina (2)	
2.1	Decaimiento de tensión superficial en función del tiempo	23
2.2	Concentración superficial de equilibrio en la dinámica de adsorción	24
2.3	Condiciones iniciales y de frontera en el proceso de adsorción, descrito por Ward y Tordai	28
2.4	Cálculo del término contradifusivo mediante el ajuste de una función continua	29
2.5	Adsorción de moléculas de tensoactivo en disoluciones micelares	36
3.1	Comparación de iones	40
3.2	Reacción de obtención del HmimCl	46
3.3a	Estructura del HmimCl	47
3.3b	Estructura simplificada del HmimCl	47
4.1	a) Refractómetro Abbe b) Ocular y escala en el refractómetro c) Prismas de iluminación y refracción	50
4.2	Densímetro Anton Paar DMA 4500 M	51
4.3	Densímetro de tubo oscilante	52
4.4	Perfil de gota en sistema coordenado	54
4.5	Esquema del tensiómetro de gota pendiente	57
4.6	Tensiómetro de gota pendiente	58
4.7	Accesorios del tensiómetro	58
4.8	Interfaz gráfica del software del tensiómetro	60
5.1	Índice de refracción en función de la fracción mol de HmimCl	62
5.2	Densidad en función de la fracción mol de HmimCl	63
5.3	Volumen molar en función de la fracción mol de HmimCl	65
5.4	Tensión superficial dinámica para $9.45 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$	67
5.5	Presión superficial dinámica en función del tiempo reducido	67
5.6	Presión superficial dinámica en función de $t^{-1/2}$	68
5.7	Presión superficial de equilibrio en función de $\ln x$	70
5.8	Ecuación de estado de superficie de Volmer-Gibbs	71
5.9	Ecuación de estado de Langmuir	72

5.10	Esquema de una micela de HmimCl	78
5.11	Presión superficial de equilibrio en función de la concentración	81
5.12	Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$	83
5.13	Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^\infty = 6.8 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$	85
5.14	Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^\infty = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$	85
5.15	Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^\infty = 3.7 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$	86
5.16	Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^\infty = 4.4 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$	86
5.17	Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^\infty = 8.8 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$	87
5.18	Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^\infty = 9.5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$	87
5.19	Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^\infty = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$	88
5.20	Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^\infty = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$	88
5.21	Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^\infty = 5.5 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$	89
5.22	Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^\infty = 7.7 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$	89
5.23	Coeficiente de difusión en función del tiempo para las concentraciones C^∞ de 0.68, 1.35, 3.75, 4.38, 8.75 y $9.45 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$	91
5.24	Coeficiente de difusión en función del tiempo para las concentraciones C^∞ de 13.7, 27.3, 54.7 y $77.3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$	92
5.25	Coeficiente de difusión en función de la concentración	97

Índice de tablas

3.1	Clasificación y estructura de los líquidos iónicos. Cationes	41
3.2	Clasificación y estructura de los líquidos iónicos. Aniones	42
5.1	Índice de refracción en función de la fracción mol de HmimCl	62
5.2	Densidades del agua y del HmimCl a 293.15, 288.15 y 283.15 K	63
5.3	Volúmenes molares del agua y del HmimCl 293.15, 288.15 y 283.15 K	65
5.4	Ajuste lineal de la presión superficial dinámica en función de $t^{-1/2}$	68
5.5	Parámetros fisicoquímicos en la superficie del HmimCl. T= 293.15 K	74
5.6	Parámetros fisicoquímicos en la familia del cloruro de 1-alkil-3-metilimidazolio (C_n mimCl)	77
5.7	Coeficientes de difusión obtenidos con la aproximación de tiempos largos ($t \rightarrow \infty$) y con el término de contradifusión cuando $t \rightarrow t_{eq}$	97

Introducción

Los líquidos iónicos son sales orgánicas de estructuras diversas, baja volatilidad, baja toxicidad, solubles en agua o en disolventes orgánicos y con estabilidad térmica. El conocimiento sobre esta clase de materiales es un área creciente, en constante cambio y con aplicaciones potenciales en aumento, por ejemplo, existen líquidos iónicos que pueden ser utilizados como tensoactivos y formar micelas en el seno de la disolución. Ante la perspectiva del carácter anfifilo de los líquidos iónicos, este trabajo tiene por objetivos describir la tensión superficial dinámica de un líquido iónico en disolución acuosa, cuando se transporta desde el seno de la disolución hacia la superficie recién formada, y caracterizar las propiedades superficiales en el equilibrio.

Las bases teóricas de esta investigación definen los conceptos de la termodinámica de superficies para tratar los datos experimentales dinámicos y en el equilibrio, la adsorción de soluto en la superficie de una disolución, los mecanismos de adsorción propuestos y las ecuaciones para analizar el comportamiento de las moléculas de soluto en la interfase aire-agua; se incluyen las características fisicoquímicas de los líquidos iónicos, con énfasis en la actividad superficial de las moléculas del líquido iónico y la formación de micelas en disolución acuosa.

La metodología seguida para confrontar las hipótesis consiste en la medición de densidad, índice de refracción, cálculo del volumen molar y la determinación de la tensión superficial dinámica por el método de burbuja ascendente. El análisis de los parámetros fisicoquímicos dinámicos y estáticos para el sistema líquido iónico-agua concluye este trabajo. Los símbolos utilizados así como los fundamentos para obtener la ecuación de Ward y Tordai se encuentran en los apéndices.

Objetivo

- Determinar el mecanismo de adsorción superficial del líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metil imidazolio.

Hipótesis

- El líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metil imidazolio en disolución acuosa presenta actividad superficial equivalente a los anfifílos de alta masa molar.
- El mecanismo controlante de la dinámica de adsorción en la superficie del líquido iónico es la difusión.

1

Termodinámica de superficies

Una superficie o interfase es la región que separa dos fases volumétricas.^a La premisa fundamental de la termodinámica de superficies es considerar a la superficie como una fase adicional a la que se asignan todas las variables termodinámicas. Así, las variables extensivas se expresan como una suma de las aportaciones de cada fase, incluyendo la superficie, como en el caso de la energía interna $U = U^\alpha + U^\beta + U^*$, donde U^* es la aportación debida a la presencia de la interfase.^b El número de moles del componente i en el sistema se expresa también como la suma de tres términos: $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^*$.

La presencia de una interfase influye en todos los parámetros termodinámicos de un sistema, para considerar la termodinámica de un sistema con una interfase se divide en tres partes: las dos fases volumétricas con volúmenes V^α y V^β y la interfase con volumen V^* . Así, el volumen total del sistema es $V = V^\alpha + V^\beta + V^*$, donde V^* se considera igual a cero, lo cual constituye la primera convención de Gibbs.^c Otro enfoque con respecto al volumen de la superficie es el que propone Guggenheim [33], en el que la interfase tiene un volumen definido. Con la primera convención de Gibbs, la presión total contiene a la presión de las fases volumétricas: $P = P^\alpha + P^\beta$, mientras que la superficie, al ser infinitamente delgada, no puede realizar trabajo volumétrico.

^a El término *superficie* se emplea preferentemente si las fases en contacto son líquido y vapor, el término *interfase* si las dos fases son líquidas o en el contacto sólido-líquido.

^b De aquí en adelante, las propiedades de superficie se denotarán con un asterisco.

^c Josiah Willard Gibbs (1839-1903), físico, nacido en New Haven, Connecticut, EUA.

1.1 Potenciales termodinámicos fundamentales

Es posible aplicar trabajo a un sistema multicomponente con dos fases y dividido por una superficie, como resultado las funciones de estado cambiarán. Las expresiones para los potenciales termodinámicos fundamentales son:

$$dU = TdS - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.1)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.2)$$

$$dG = -SdT - VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.3)$$

$$dH = TdS + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.4)$$

La variación en la energía interna dU contiene al término TdS , que representa el cambio en la energía interna causado por la variación de entropía S , es decir, un flujo de energía térmica. Contiene también al trabajo volumétrico PdV y al trabajo de superficie σda . El cambio en la energía debido a modificaciones en la composición lo considera el término $\mu_i dn_i$, donde μ_i es el potencial químico del componente i .

Con la presencia de una superficie plana entre las fases volumétricas, la condición de equilibrio demanda que la temperatura, la presión y los potenciales químicos sean idénticos en todo el sistema. La energía libre de Helmholtz F se puede emplear para demostrar que en el equilibrio el potencial químico es el mismo en todas las fases [7]. Con base en ello, la ecuación (1.2) se expresa como:

$$dF = (P^\beta - P^\alpha) dV^\beta + \sigma da + \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^*) dn_i^\alpha + \sum_i (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i^\beta \quad (1.5)$$

En el equilibrio, a volumen, temperatura y composición constantes, la energía libre es mínima, por lo que las derivadas con respecto a las variables independientes deben ser cero.

$$\begin{aligned}\frac{dF}{dn_i^\alpha} &= \mu_i^\alpha - \mu_i^* = 0 \\ \frac{dF}{dn_i^\beta} &= \mu_i^\beta - \mu_i^* = 0\end{aligned}\tag{1.6}$$

Por lo que, necesariamente:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^* = \mu_i\tag{1.7}$$

Lo anterior demuestra que en el equilibrio los potenciales químicos de cada fase son iguales.

1.2 Tensión superficial

La energía interna en la superficie entre las fases de un sistema cerrado es función de la entropía, el área y la cantidad de sustancia en la superficie. La variación de la energía interna de superficie es:

$$\begin{aligned}dU^* &= \left(\frac{\partial U^*}{\partial S^*}\right)_{V,a,n} dS^* - \left(\frac{\partial U^*}{\partial V^*}\right)_{S,a,n} dV^* + \dots \\ &\dots + \left(\frac{\partial U^*}{\partial a}\right)_{S,V,n} da + \sum_i \left(\frac{\partial U^*}{\partial n_i^*}\right)_{V,S,a,n} dn_i^*\end{aligned}\tag{1.8}$$

La ecuación (1.8) se simplifica en:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^*\tag{1.9}$$

Con este enfoque, se deduce que la temperatura es un potencial que patrocina el intercambio de energía térmica entre fases, que la presión es un potencial mecánico y que el potencial químico origina el intercambio de material, mientras que la derivada parcial de la energía interna con respecto al área es un potencial de superficie denominado *tensión superficial* (σ):

$$\sigma \equiv \left(\frac{\partial U^*}{\partial a} \right)_{S^*, V^*, n_i^*} \quad (1.10)$$

La tensión superficial es uno de las propiedades fisicoquímicas centrales en la termodinámica de interfases, la cual se define como la energía necesaria para extender una superficie en una unidad de área. Por lo tanto, la tensión superficial tiene unidades de energía por unidad de área, J/m^2 . Es común utilizar también la equivalencia mN/m . El trabajo de superficie es entonces $dW = \sigma da$.

La tensión superficial se refiere al contacto de un líquido con un vapor; en el caso de dos fases líquidas en contacto se utiliza el término *tensión interfacial*. Ambas muestran la tendencia de los líquidos a minimizar la superficie de contacto al área más pequeña posible, fenómeno que se atribuye a las fuerzas de cohesión entre las moléculas en la superficie del líquido. Las moléculas en el seno del líquido están igualmente atraídas entre sí, mientras que las que ocupan la superficie se encuentran en un campo de fuerza asimétrico cuya resultante las atrae hacia el seno del líquido [1, 7, 37, 67].

Existen en general tres tipos de comportamiento al medir la tensión superficial en función de la concentración en una disolución. En el primero la tensión superficial disminuye discretamente, esto es típico de los *líquidos ordinarios* o liofóbicos, sustancias que tienden a segregarse en disolución. El pentanol, el benceno, el hexano y las sustancias orgánicas en general son ejemplos de sustancias liofóbicas cuando el disolvente es agua. En el segundo caso la tensión superficial aumenta con la concentración, este comportamiento es común para electrolitos en

disolución, causado por la repulsión entre los iones de la superficie y a su interacción con el aire. En el último caso, la tensión superficial disminuye de manera pronunciada al aumentar la concentración, hasta llegar a una zona donde permanece constante y se establece la *concentración micelar crítica*, *cmc*; en este punto las moléculas de tensoactivo comienzan a formar agregados llamados *micelas*, las cuales no tienen actividad superficial y permiten que el soluto continúe en una sola fase en la disolución. Este tipo de solutos se llaman *tensoactivos* o agentes activos en la superficie. El término *anfifilo* también se utiliza para describir este tipo de moléculas. Una molécula anfifílica tiene dos porciones definidas, una que es soluble en el disolvente o *liofílica*, mientras que la otra es soluble en el soluto o *liofóbica*. En el caso de disoluciones acuosas, se utilizan los términos *hidrofílico* e *hidrofóbico*, respectivamente.

1.3 Ecuación de Gibbs-Duhem

Cada potencial termodinámico puede ser expresado como la suma de las energías de cada fase, incluyendo la aportación energética de la superficie. De este modo la ecuación (1.1) para la energía interna de la superficie es:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (1.11)$$

Cuando se integra a la energía interna desde cero hasta un estado final finito, con la temperatura, la presión y la tensión superficial constantes, se obtiene la energía interna referida a la superficie para una sustancia *i*:

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma a + \sum_i \mu_i n_i^* \quad (1.12)$$

La diferencial de (1.12) es:

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sigma da + ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad (1.13)$$

Las ecuaciones (1.11) y (1.13) conducen a:

$$0 = S^*dT - V^*dP + ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad (1.14)$$

que es la ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie y establece la dependencia entre las variables intensivas T , P , σ y μ_i .

1.4 Ecuación de adsorción de Gibbs

En un sistema de dos fases, a temperatura constante y bajo la primera convención de Gibbs, $V^* = 0$, la ecuación (1.14) toma la forma:

$$ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (1.15)$$

La *concentración de superficie* (Γ) se define como:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (1.16)$$

Con la concentración de superficie en (1.15) se obtiene la ecuación de adsorción de Gibbs:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.17)$$

Dicha ecuación relaciona la tensión superficial con la concentración de superficie y es válida sólo en superficies donde la deformación es reversible, como es el caso de las superficies líquidas. En sólidos, los cambios en la superficie están acoplados con procesos elásticos.

Si se aplica la ecuación (1.17) para describir a un sistema binario, formado por un disolvente (1) y un soluto (2) se obtiene:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.18)$$

Bajo la segunda convención de Gibbs, $\Gamma_1 = 0$, y al omitir los subíndices, se obtiene:

$$d\sigma = -\Gamma d\mu \quad (1.19)$$

La ecuación (1.19) lleva a la definición del término *presión superficial* (π), que es la diferencia entre la tensión superficial del disolvente puro σ^0 y la tensión superficial de la disolución σ :

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (1.20)$$

La ecuación (1.19) enunciada en términos de la presión superficial es:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (1.21)$$

El potencial químico ideal en el seno del líquido μ^b de acuerdo con la convención simétrica^d y en el régimen diluido tiene la forma:

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln x + RT \ln \gamma^\infty \quad (1.22)$$

^d Convención simétrica:

$\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 1$

$\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty$ cuando $x_i \rightarrow 0$

1. TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

donde γ^∞ es el coeficiente de actividad a dilución infinita. La diferencial de la ecuación (1.22) es:

$$d\mu^b = RTd \ln x \quad (1.23)$$

Al combinarse con la ecuación (1.21):

$$d\pi = \Gamma RTd \ln x \quad (1.24)$$

Se despeja Γ :

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (1.25)$$

En función de la derivada de π con respecto a x la expresión (1.25) se torna en:

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (1.26)$$

La ecuación (1.26) predice una disminución en la tensión superficial al aumentar la concentración en la disolución cuando la superficie se enriquece con soluto, $\Gamma > 0$, Cuando un soluto evade a la superficie, $\Gamma < 0$, la tensión superficial aumenta al añadir dicha sustancia. Esta ecuación se utiliza para determinar Γ al medir σ a distintas concentraciones [4].

Cuando la derivada $d\pi/d \ln x$ es máxima en la ecuación (1.25), en el intervalo en que la concentración va de la región diluida a la región de saturación en la superficie, la presión superficial π también es máxima y se alcanza la concentración de saturación en la superficie Γ_s :

$$\left. \frac{d\pi}{d \ln x} \right|_{\max} = \Gamma_s RT \quad (1.27)$$

Esta expresión es válida para el intervalo donde la pendiente $d\pi/d \ln x$ es máxima y para materiales que presentan concentración micelar crítica al llegar a la región de saturación. La ecuación pierde validez para líquidos que no presentan concentración micelar crítica y por tanto no hay un cambio de régimen (figura 1.1).

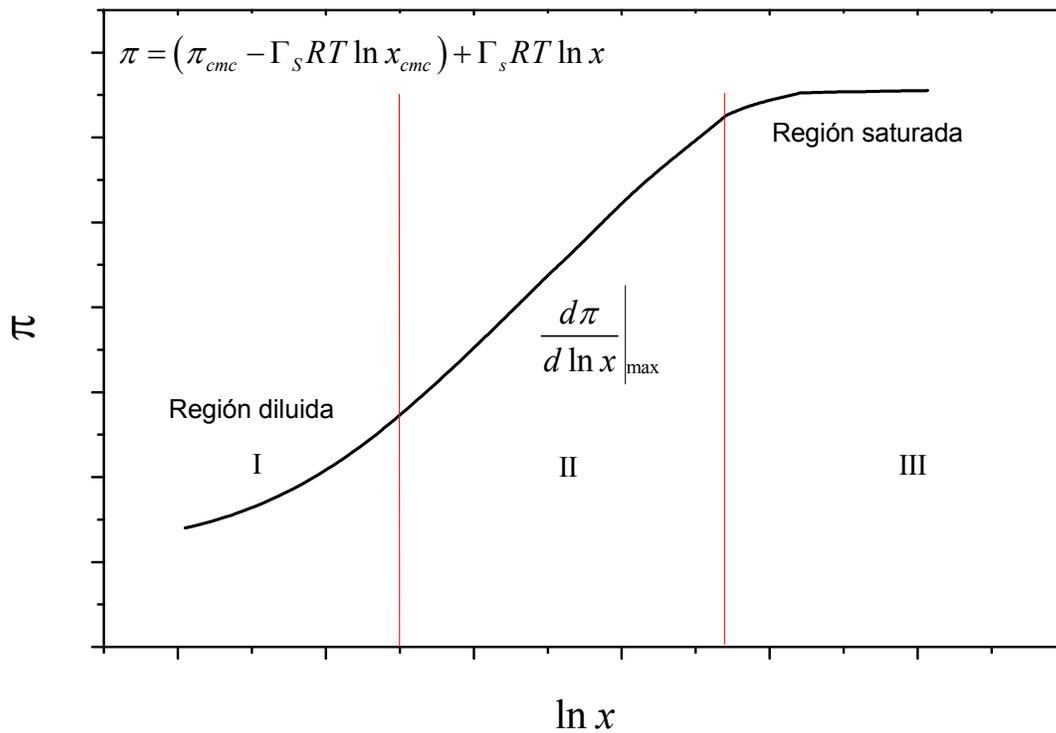


Figura 1.1 Ecuación de adsorción de Gibbs

En el régimen saturado, con los límites $\pi \rightarrow \pi_{cmc}$ y $x \rightarrow x_{cmc}$, donde x_{cmc} es la concentración micelar crítica del material, la integral de la ecuación (1.27) es:

$$\pi_{cmc} - \pi = \Gamma_s RT (\ln x_{cmc} - \ln x) \quad (1.28)$$

$$\pi = (\pi_{cmc} - \Gamma_s RT \ln x_{cmc}) + \Gamma_s RT \ln x \quad (1.29)$$

La presión de superficie de tensoactivos es máxima cuando se alcanza la concentración micelar crítica, $\pi_{max} = \pi_{cmc}$. La ecuación (1.29) se utiliza para determinar los parámetros x_{cmc} y $\Gamma_s RT$ a partir de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta, respectivamente [69].

1.5 Ecuación de estado de la superficie Volmer-Gibbs

La ecuación de Volmer es análoga a la ecuación de Van der Waals en dos dimensiones, sin consideración de efectos atractivos:

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (1.30)$$

A es el *área molecular* y A_0 es el *factor de corrección para la superficie*. La concentración molar en la superficie $\Gamma = 1/A$ a partir de la isoterma de Gibbs se puede expresar como:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (1.31)$$

La ecuación (1.31) se escribe en términos de Γ :

$$\pi \left(\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{\Gamma_0} \right) = RT \quad (1.32)$$

Con la combinación de las ecuaciones (1.31) y (1.32) se deduce el potencial químico de superficie de Volmer μ^S :

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT} + \Gamma_0 \quad (1.33)$$

$$d\mu^S = RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_0} \quad (1.34)$$

$$d\mu^S = RT d \ln \pi + \frac{d\pi}{\Gamma_0} \quad (1.35)$$

La integral definida de la ecuación (1.35) es:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu^S = RT \int_{\pi_{cmc}}^{\pi} d \ln \pi + \int_{\pi_{cmc}}^{\pi} \frac{d\pi}{\Gamma_0} \quad (1.36)$$

$$\mu^S = \mu^{0S} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_{cmc}} + \frac{\pi - \pi_{cmc}}{\Gamma_0} \quad (1.37)$$

Para simplificar la ecuación (1.37), se define el concepto de *presión reducida de superficie* π^* :

$$\pi^* = \frac{\pi}{\pi_{max}} \quad (1.38)$$

En tensoactivos $\pi_{max} = \pi_{cmc}$, con lo cual al sustituir π^* en (1.39) se obtiene el potencial químico en la superficie:

$$\mu^S = \mu^{0S} + RT \ln \pi^* + \frac{\pi - \pi_{cmc}}{\Gamma_0} \quad (1.39)$$

Para obtener una expresión que describa el comportamiento de una disolución no ideal se incorpora el concepto del coeficiente de actividad γ . El potencial químico en el seno del líquido para una mezcla binaria no ideal es:

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln(\gamma x) \quad (1.40)$$

El equilibrio entre el seno del líquido y la superficie se establece al igualar el potencial químico en cada fase. El potencial químico del seno del líquido y el de la superficie consideran al líquido puro como estado estándar, es decir, $x = 1$. El resultado de combinar las ecuaciones (1.39) y (1.40) es:

$$RT \ln \pi^* + \frac{\pi_{cmc} - \pi}{\Gamma_0} = RT \ln(\gamma x) \quad (1.41)$$

Cuando la ecuación (1.41) se reordena se obtiene:

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = \frac{\pi_{cmc} A_0}{RT} (1 - \pi^*) + \ln \gamma \quad (1.42)$$

Se define z_0 como un factor energético que relaciona la presión máxima con la concentración máxima en la superficie y que toma un valor único en cada sistema.

$$z_0 = \frac{\pi_{cmc} A_0}{RT} \quad (1.43)$$

La ecuación (1.42) se simplifica a:

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z_0 (1 - \pi^*) + \ln \gamma \quad (1.44)$$

Se utiliza el coeficiente de actividad a dilución infinita en la ecuación (1.44) si el seno del líquido está infinitamente diluido y la superficie está en un régimen de concentración que alcanza la saturación:

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z_0(1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty \quad (1.45)$$

En la región de saturación en la superficie $x \rightarrow x_{cmc}$ y $\pi^* \rightarrow 1$, con ello la ecuación (1.45) resulta en la relación de la concentración micelar crítica con el coeficiente de actividad a dilución infinita:

$$-\ln x_{cmc} = \ln \gamma^\infty \quad (1.46)$$

De esta manera la ecuación (1.45) se puede escribir en función de la concentración micelar crítica del tensoactivo [99]:

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z_0(1 - \pi^*) - \ln x_{cmc} \quad (1.47)$$

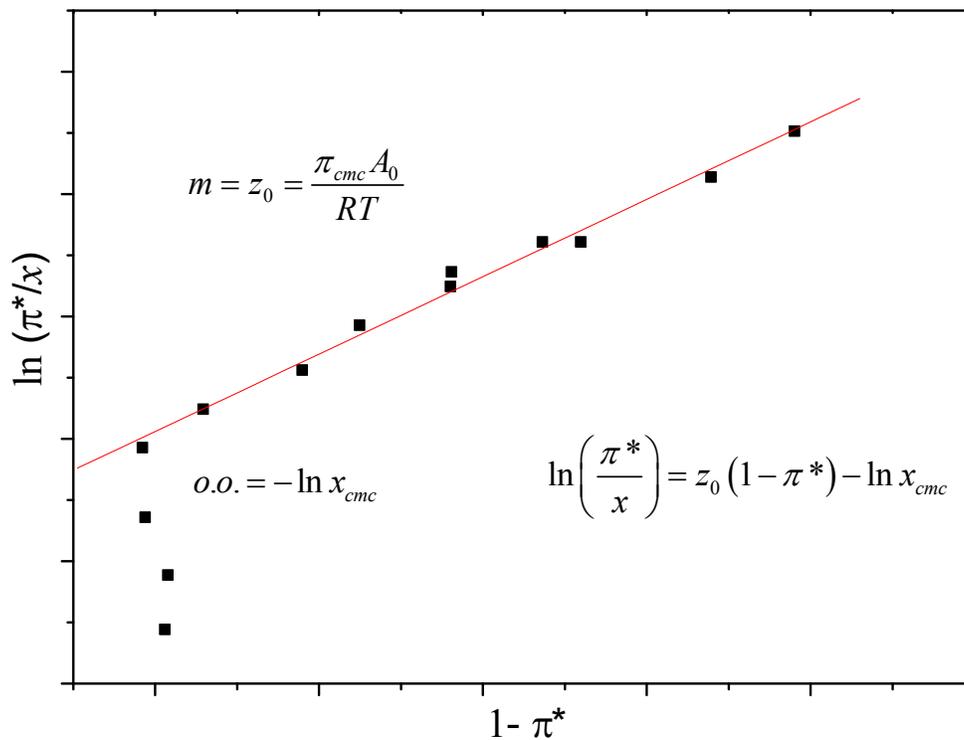


Figura 1.2 Ecuación de estado de la superficie de Volmer-Gibbs.
Sistema acuoso de gelatina de bovino [58].

Las condiciones de frontera para la expresión (1.47) son la región diluida, cuando $x \rightarrow 0$, y la región cercana a la saturación, cuando $x \rightarrow x_{cmc}$, con lo que se obtiene:

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} = z_0 + \ln \gamma^\infty \quad (1.48)$$

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow x_{cmc}} = \ln \gamma^\infty \quad (1.49)$$

Con la ecuación de Volmer-Gibbs se determina el factor z_0 , el coeficiente de actividad a dilución infinita y la concentración micelar crítica. Al despejar z_0 de la ecuación (1.48):

$$z_0 = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \ln \gamma^\infty \quad (1.50)$$

La ecuación (1.46) se sustituye en (1.50):

$$z_0 = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} + \ln x_{cmc} \quad (1.51)$$

Al multiplicar por RT , se obtiene:

$$z_0 RT = RT \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} + RT \ln x_{cmc} \quad (1.52)$$

La suma de los términos del lado derecho de la ecuación (1.52) es igual a la constante positiva $z_0 RT$. Este resultado establece que la adsorción de las moléculas de tensoactivo en la superficie ocurre antes que la formación de

micelas, debido a que el término $RT \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0}$ cuantifica el traslado a la superficie y la disminución de la tensión superficial, en tanto que $RT \ln x_{cmc}$ define la tendencia del material a formar micelas en disolución [97, 99].

1.6 Isoterma de Langmuir

Las isotermas de adsorción son funciones matemáticas utilizadas para representar el proceso de adsorción en una superficie, ya sea de un líquido sobre un sólido, un gas sobre un sólido, vapor sobre un líquido o un líquido sobre otro líquido. La isoterma de adsorción de Langmuir es un modelo cinético que describe la ocupación de material en la superficie en función de la concentración en el seno de la disolución. El modelo propone tres restricciones:

- i) La superficie es ocupada por las moléculas formando una monocapa.
- ii) Las moléculas tienen la misma probabilidad de ocupación en la superficie.
- iii) Las moléculas en la superficie no interactúan entre sí.

El modelo considera el equilibrio entre la velocidad de adsorción y la velocidad de desorción en la interfase. La velocidad de adsorción V_{ads} es proporcional a la concentración x en el seno del líquido y al número de espacios disponibles en la superficie, la velocidad de desorción V_{des} es proporcional al número de espacios ocupados en la superficie:

$$V_{ads} = k_{ads} (1 - \theta) x \quad (1.53)$$

$$V_{des} = k_{des} \theta \quad (1.54)$$

en donde θ representa la fracción de espacios ocupados en la superficie, $1 - \theta$ son los espacios libres y k_{ads} y k_{des} son las constantes de proporcionalidad para la adsorción y para la desorción respectivamente. El resultado de igualar ambas velocidades y expresarlas en función de θ es la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (1.55)$$

Las constantes de adsorción y desorción están relacionadas en la variable $\beta = k_{ads} / k_{des}$, por lo que β cuantifica el efecto liofóbico del soluto, dado que la tendencia del soluto a establecerse en la superficie provoca que la velocidad de adsorción sea mayor que la de desorción y en consecuencia β sea mayor a 1. Los solutos con tendencia a permanecer en el seno del líquido tienen una mayor velocidad de desorción, con β menor a 1.

La combinación de la isoterma de Langmuir con la ecuación de adsorción de Gibbs (1.26) resulta en una función que relaciona la presión de superficie con la concentración y los parámetros de Langmuir, esto es, una ecuación de estado de la superficie que establece la dependencia de las variables de la interfase con las del seno del líquido:

$$\frac{\beta x}{1 + \beta x} = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right) \quad (1.56)$$

La integral definida de (1.56) es:

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x \frac{\beta}{1 + \beta x} dx \quad (1.57)$$

Con esto se obtiene la ecuación de estado de Langmuir en función de la presión superficial y de la fracción mol:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (1.58)$$

La representación de π en función de x permite un ajuste no lineal los parámetros β y $\Gamma_s RT$, los cuales son propios de cada combinación soluto-disolvente. La figura 1.2 ejemplifica dos sistemas acuosos representados por la ecuación de Langmuir.

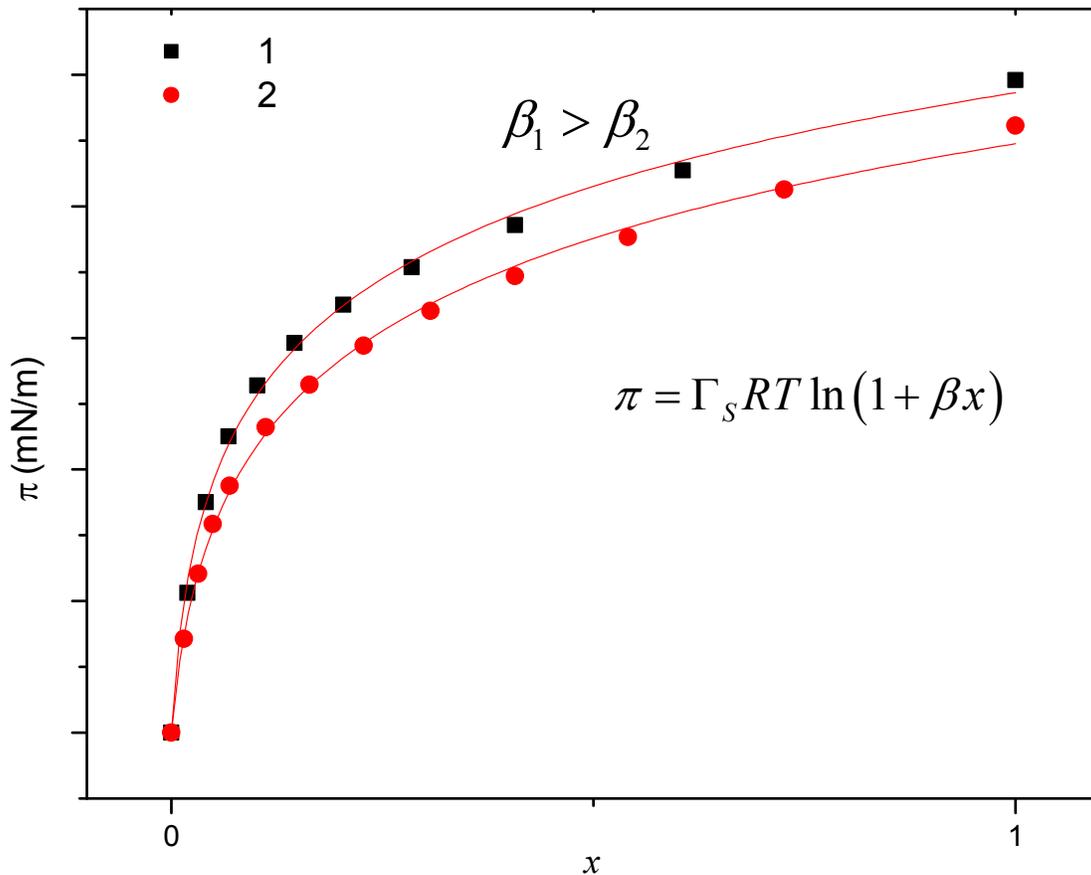


Figura 1.2 Ecuación de estado de la superficie de Langmuir.
Sistemas acuosos de dietanolamina (1) y monoetanolamina (2) [95, 96]

Cuando x tiende a cero la ecuación (1.58) se escribe:

$$\pi = \Gamma_s RT \beta x \quad (1.59)$$

$$\ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \ln \Gamma_s RT + \ln \beta \quad (1.60)$$

Al multiplicar (1.60) por RT :

$$RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = RT (\ln \Gamma_s RT + \ln \beta) \quad (1.61)$$

$$-\Delta G^o_{ads} = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = RT (\ln \Gamma_s RT + \ln \beta) \quad (1.62)$$

La energía estándar de adsorción del tensoactivo $-\Delta G^o_{ads}$ se calcula a partir de los parámetros de la ecuación de estado de Langmuir. La energía de adsorción representa la energía necesaria para que el tensoactivo se traslade desde el seno de la disolución hacia la interfase y se adsorba; constituye un indicador del efecto hidrofóbico y de la actividad superficial de un material en disolución. El término $-\Delta G^o_{ads}$ es negativo debido a que la adsorción es un proceso espontáneo. En condiciones de saturación la ecuación de estado de Langmuir se expresa:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(\beta x - \theta) \quad \pi \rightarrow \pi_{cmc}, \quad x \rightarrow x_{cmc}, \quad \theta \rightarrow 1 \quad (1.63)$$

$$\pi_{cmc} = \Gamma_s RT (\ln \beta + \ln x_{cmc}) \quad (1.64)$$

La ecuación (1.64) contiene la aportación energética de la micelización en el término $\ln x_{cmc}$, el efecto hidrofóbico y el equilibrio disolución-superficie los incluye $\ln \beta$. La concentración de superficie en condiciones de saturación corresponde al recíproco del área mínima o de saturación A_S , por lo que la ecuación (1.64) resulta en:

$$\pi_{cmc} = \Gamma_s (RT \ln \beta + RT \ln x_{cmc}) \quad (1.65)$$

$$\pi_{cmc} A_S = RT \ln \beta + RT \ln x_{cmc} \quad (1.66)$$

$$\frac{\pi_{cmc} A_S}{RT} = \ln \beta + \ln x_{cmc} \quad (1.67)$$

$$z_{cmc} = \ln \beta + \ln x_{cmc} \quad (1.68)$$

donde z_{cmc} es el *factor de compresibilidad en la superficie* y cuantifica las interacciones moleculares en la interfase. En sistemas no ideales tiene valores distintos a la unidad.

2

Tensión superficial dinámica

Una superficie recién formada en una disolución con tensoactivo presenta la tensión superficial del disolvente σ^0 , para establecer la tensión superficial de equilibrio σ_{eq} se requiere de un intervalo de tiempo, como se muestra en la figura 2.1. La tensión superficial que presenta la disolución en función del tiempo se denomina *tensión superficial dinámica* $\sigma(t)$; es una variable que se considera en procesos industriales donde la tensión superficial debe alcanzar el valor de equilibrio en un tiempo específico, como en la aplicación de gotas de fertilizante sobre plantas, la aspersion de gotas de tinta en sistemas de impresión, la formación de espumas y en la aplicación de películas o recubrimientos, en donde los gradientes de tensión superficial pueden generar defectos en el producto final [15, 17, 44, 84].

El intervalo de tiempo en el que se alcanza la tensión superficial de equilibrio depende del tipo de tensoactivo y de la concentración, puede variar de milisegundos a horas, incluso días. A finales del siglo XIX, Dupré, Gibbs y Rayleigh constataron la dependencia de la tensión superficial con el tiempo y al inicio del siglo XX Milner propuso que la alteración de la tensión superficial es resultado de la difusión del soluto desde el seno del líquido hacia la superficie [17]. En la actualidad existen modelos que describen los procesos que gobiernan la rapidez de transporte de las moléculas de tensoactivo desde el seno del líquido hasta el estado adsorbido en la interfase aire-agua [21, 35, 52, 54, 66].

La tensión superficial dinámica se determina por los métodos de presión máxima de burbuja, gota pendiente o volumen de gota, entre otros. El cambio de la concentración en la superficie $\Gamma(t)$ se infiere a partir de la tensión superficial por medio de una ecuación de estado de la superficie, también existe la posibilidad de la medición directa mediante de reflexión de neutrones [63].

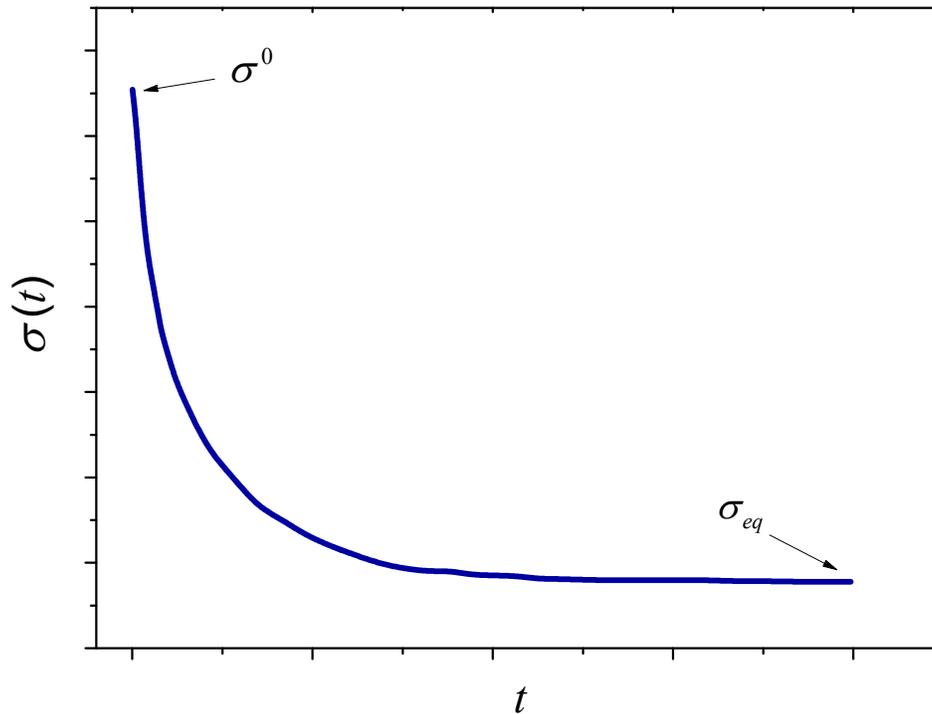


Figura 2.1 Decaimiento de tensión superficial en función del tiempo

2.1 Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción de tensoactivos en la interfase es esencial para entender procesos como la solubilización, el encapsulado, la emulsificación, la estabilidad de espumas, la detergencia y la flotación, así como en fenómenos como la turbulencia interfacial, el efecto Marangoni, la estabilidad de películas delgadas, la reología de superficie y la extensión de gotas sobre superficies.

En el proceso dinámico de adsorción de tensoactivos se establece un flux de masa hacia la interfase. En condiciones de equilibrio la superficie tiene una

2. TENSIÓN SUPERFICIAL DINÁMICA

concentración Γ_{eq} . Si la concentración de superficie es menor a la de equilibrio, $\Gamma < \Gamma_{eq}$, el flux de masa hacia la superficie predomina (adsorción); si $\Gamma > \Gamma_{eq}$, la cantidad de tensoactivo adsorbido en la superficie es mayor que el valor de equilibrio e impera el flux de masa desde la interfase (desorción) [17]. La manera usual de representar este equilibrio se muestra en la figura 2.2.

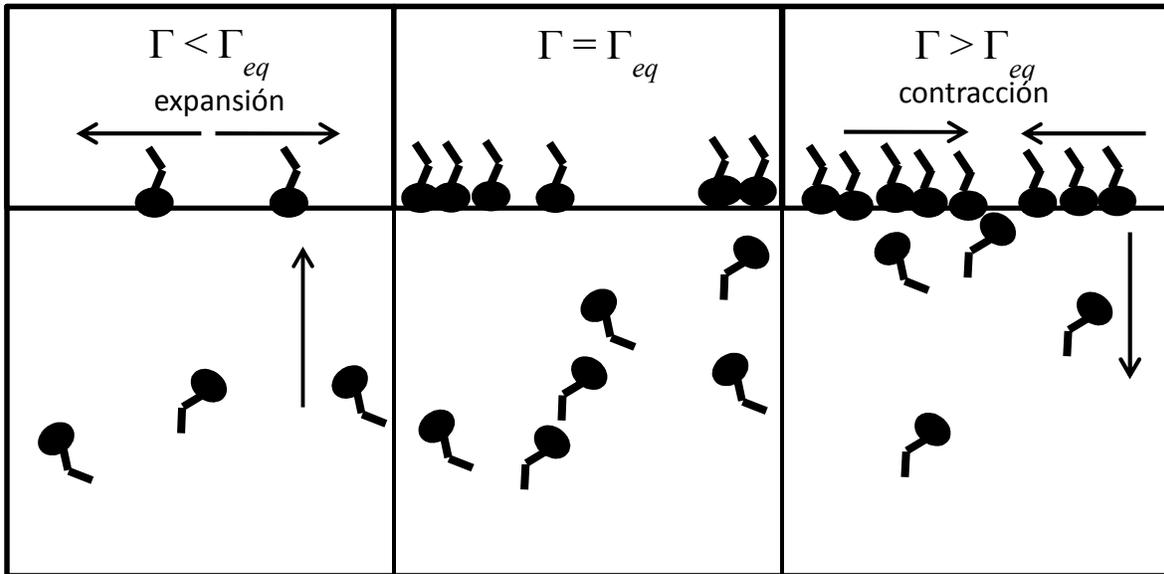


Figura 2.2 Concentración superficial de equilibrio en la dinámica de adsorción, adaptado de Eastoe, J. [17]

2.2 Mecanismos dinámicos de adsorción

En una superficie recién creada se establece un gradiente de concentración entre el seno del líquido y la interfase. La tensión superficial de la disolución disminuye a consecuencia del arribo de moléculas de tensoactivo a la superficie, provenientes del seno del líquido. Existen tres modelos teóricos que describen el mecanismo de adsorción de tensoactivos en disolución: el *modelo difusional*, el *modelo cinético* y el *modelo mixto cinético-difusional*, los cuales proponen distintos pasos controlantes durante la adsorción.

2.2.1 Modelo difusional

El proceso inicia con el transporte de tensoactivo desde el seno del líquido hacia la superficie, continúa con la adsorción de las moléculas en ella y se verifica un decremento en la tensión superficial de la disolución. La difusión del soluto hacia la superficie es el paso más lento en el proceso, por lo que el modelo considera que la difusión es el mecanismo que controla la adsorción. El modelo difusional supone que las moléculas adsorbidas no reingresan al seno del líquido y es válido para describir la adsorción en tiempos cortos, donde cada molécula llega a un sitio vacío y se adsorbe, lo que ocurre casi exclusivamente en las etapas iniciales [21, 23, 66, 107].

2.2.2 Modelo cinético

Este modelo plantea que en la superficie existe un impedimento energético que retrasa la transferencia de moléculas de la disolución al estado adsorbido. La difusión del tensoactivo es el paso más rápido y la transferencia de moléculas desde la capa adyacente hacia la superficie está determinada por interacciones electrostáticas o impedimentos estéricos, en consecuencia, las moléculas no se adsorben de inmediato en la superficie. La existencia de una barrera de energía potencial o la necesidad de adoptar una orientación específica provoca que el establecimiento de la película adsorbida se retrase y tome más tiempo que en un proceso exclusivamente difusivo.

Cuando la presión y la ocupación en la superficie aumentan se reduce la probabilidad de que la molécula alcance la superficie con la energía suficiente para adsorberse, ya que sólo las moléculas cuya energía sea mayor a la de activación pueden hacerlo. Una molécula se adsorbe sólo si adopta una configuración en particular, por ejemplo, los tensoactivos con cadenas largas de alquilo, polímeros y proteínas no ingresan a la superficie si están enredadas y, en lugar de reorientarse, vuelven a difundirse en el seno del líquido [73].

2.2.3 Modelo mixto cinético-difusional

En el modelo de adsorción mixta el proceso consta de dos etapas: una controlada por difusión, debida a la baja ocupación en la superficie (tiempos cortos), y otra por una barrera de energía (tiempos largos), como se ha demostrado en estudios sobre la adsorción de proteínas que explican además la manifestación de la barrera energética como consecuencia del desdoblamiento de la cadena de la proteína [72, 78, 90, 100].

2.3 Modelo difusional de Ward y Tordai

Ward y Tordai [103] construyeron un modelo difusional donde se considera tanto la difusión de las moléculas desde el líquido hacia la superficie como la difusión hacia el seno del líquido cuando la interfase se ha poblado. El modelo difusional plantea la existencia de una región frontera inferior a la superficie denominada *sustrato*, concepto que se utiliza para establecer las condiciones del fenómeno de adsorción.

El proceso de adsorción inicia al formarse la superficie, después las moléculas de soluto se difunden desde el seno del líquido hacia el sustrato y el equilibrio se establece instantáneamente entre la superficie y el sustrato. Cada molécula que llega a la superficie ocupa un lugar y se adsorbe, al transcurrir el tiempo la superficie se satura y disminuyen los lugares vacíos, de manera que las moléculas se acumularán en el sustrato.

Cuando la concentración en el sustrato es sensiblemente distinta de cero se considera la existencia de una *contradifusión* desde el sustrato hacia el seno del líquido. La concentración del sustrato aumentará hasta llegar al equilibrio con el seno del líquido, el cual se considera una reserva infinita de moléculas de soluto. Si la concentración en el sustrato es conocida en cada instante, la difusión de las

moléculas puede describirse con ecuaciones usuales de difusión, pero las concentraciones del sustrato no pueden obtenerse. Las medidas experimentales son los valores de la tensión superficial en varios tiempos y deben hacerse suposiciones que relacionen la tensión con la concentración del sustrato.

Si se conoce la concentración del sustrato, la difusión de las moléculas en él hacia el seno del líquido se describe de acuerdo con la ecuación de difusión de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2.1)$$

Al considerar la condición de conservación de masa en la superficie:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_0 \quad (2.2)$$

Cuyas condiciones de frontera e inicial son las siguientes:

$$c \rightarrow C^\infty \quad z \rightarrow \infty$$

$$\text{en } t = 0 \quad c = C^\infty \quad \Gamma = 0$$

En el tiempo cero, la concentración de tensoactivo en la superficie y la concentración en el sustrato son iguales a cero, mientras que en el seno del líquido la concentración es la experimental C^∞ . Cuando el tiempo aumenta, la concentración en la superficie y en el sustrato se incrementa y se establece una contradifusión; cuando el tiempo tiende a infinito la concentración en la superficie tiende al valor de equilibrio, mientras que en el sustrato tiende a la concentración en el seno del líquido. Las condiciones iniciales y de frontera para el proceso de adsorción en la superficie son descritas en la figura 2.3.

2. TENSIÓN SUPERFICIAL DINÁMICA

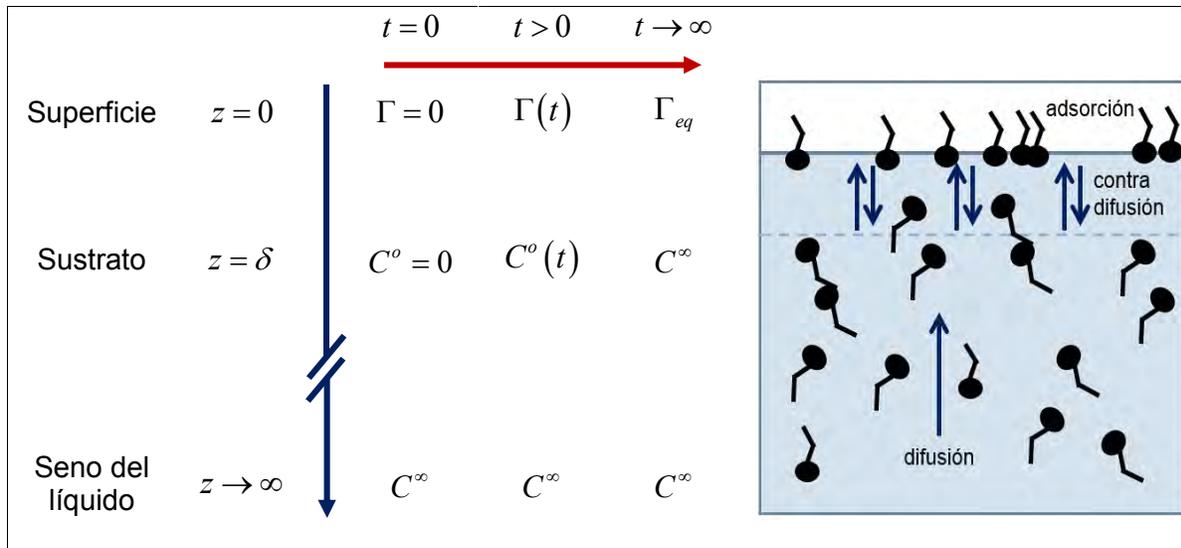


Figura 2.3 Condiciones iniciales y de frontera en el proceso de adsorción, descrito por Ward y Tordai

Al resolver las expresiones (2.1) y (2.2) con las condiciones límite se obtiene la ecuación de Ward-Tordai, que describe el cambio de la concentración en la superficie con respecto al tiempo:^a

$$\Gamma(t) = 2 \left(\frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} \left[C^\infty t^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} C^o d(t-\lambda)^{1/2} \right] \quad (2.3)$$

donde C^∞ es la concentración de tensoactivo en el seno de la disolución ($z \rightarrow \infty$), D es el coeficiente de difusión de la molécula, C^o es la concentración en el sustrato, $\Pi = 3.1416$ y λ , la variable de integración, es todo tiempo menor o igual a t .

La integral $\int_0^{t^{1/2}} C^o d(t-\lambda)^{1/2}$ representa la contradifusión de las moléculas adsorbidas; la cual aumenta al transcurrir el tiempo debido al mayor número de moléculas en la superficie, que al no encontrar un lugar disponible en la interfase para adsorberse abandonan el sustrato y regresan al seno del líquido.

^a Ward y Tordai integraron la ecuación (2.1) utilizando funciones de Green, lo cual puede efectuarse también por transformadas de Laplace; método que se expone en el Apéndice B.

La ecuación (2.3) puede resolverse por tres vías: bajo condiciones asintóticas, al emplear un método numérico para conocer la aportación de la contradifusión o al ajustar un modelo empírico y calcular el valor de la integral. Esta última opción consiste en utilizar la curva de equilibrio en la superficie y calcular la concentración del sustrato en cada tiempo, considerando el equilibrio local entre el sustrato y la interfase. A continuación se grafica C^o en función de la variable $(t - \lambda)^{1/2}$, donde λ son todos los valores anteriores al tiempo t . Un ejemplo de los perfiles obtenidos, uno para cada tiempo fijo, se muestra en la figura 2.4. El área bajo la curva representa la magnitud de la contradifusión en intervalos de tiempo fijos y se observa que al transcurrir el tiempo la contradifusión aumenta, una consecuencia del aumento de moléculas en el sustrato.

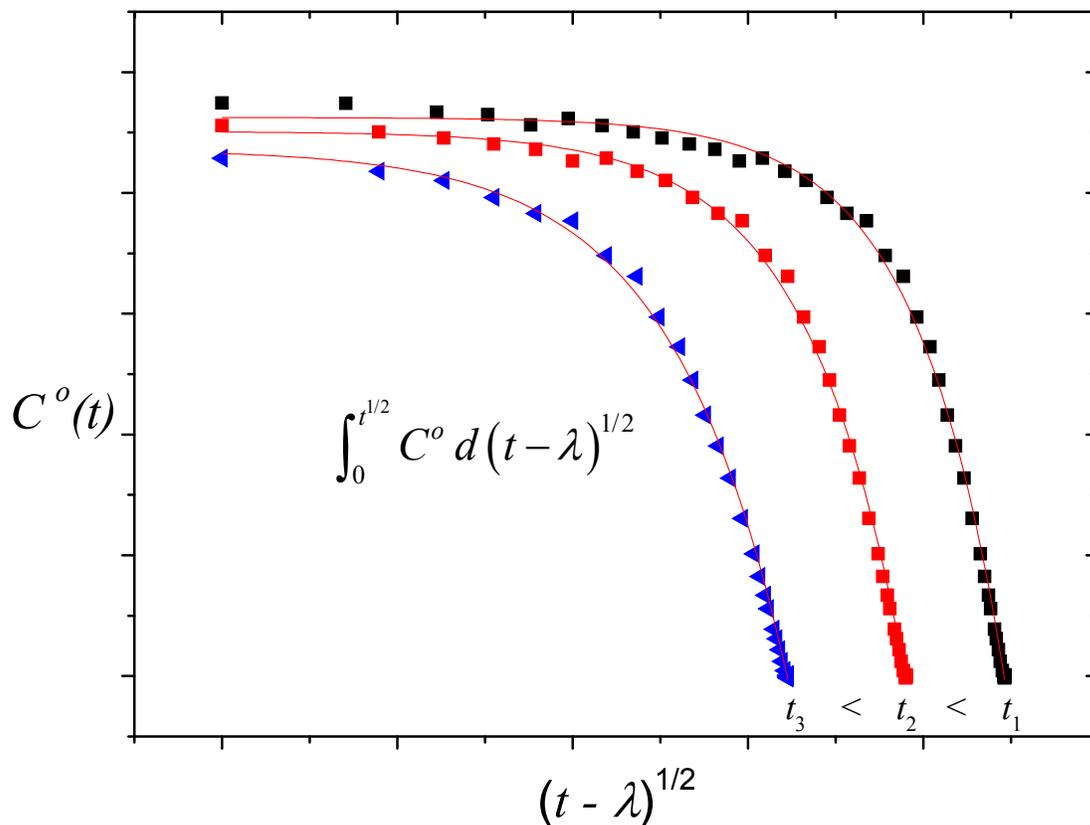


Figura 2.4 Cálculo del término contradifusivo mediante el ajuste de una función continua, ecuación (5.10)

2.4 Soluciones asintóticas a la ecuación de Ward y Tordai

Las soluciones asintóticas describen las regiones en donde el tiempo tiende a cero y cuando tiende a infinito. Hansen [35] y Sutherland [87] desarrollaron soluciones para la ecuación (2.1), mientras que Fainerman, Makievski y Miller [20] proporcionaron soluciones asintóticas que resultaron más ágiles en el tratamiento de los datos experimentales y que probaron en estudios de disoluciones acuosas de alquilsulfatos de sodio. Las soluciones asintóticas resuelven la ecuación de Ward y Tordai en la región de tiempos cortos y en la región de tiempos largos.

2.4.1 Aproximación a tiempos cortos ($t \rightarrow 0$)

Al inicio del proceso de adsorción la superficie se encuentra prácticamente exenta de moléculas de soluto y la probabilidad de las moléculas en el sustrato encuentren un lugar vacío en la interfase es alta, se desprecia el término de contradifusión y la ecuación (2.3) toma la forma:

$$\Gamma(t) = 2C^\infty \left(\frac{Dt}{\Pi} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

Al inicio de la adsorción cuando $\sigma \rightarrow \sigma^o$, se puede aplicar la ecuación bidimensional del gas ideal:

$$\pi A = RT \quad (2.5)$$

En función de la concentración de superficie:

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT} \quad (2.6)$$

Sustituyendo (2.6) en la ecuación (2.4)

$$\pi = 2RTC^\infty \left(\frac{Dt}{\Pi} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

Esta ecuación permite comparar los datos experimentales de π en función de $t^{-1/2}$. Si al graficarlos se ajustan a una línea recta el mecanismo de adsorción es difusional. El coeficiente de difusión se estima a partir del valor de la pendiente de dicha recta [8, 44].

2.4.2 Aproximación a tiempos largos ($t \rightarrow \infty$)

En la región a tiempos largos la concentración en el sustrato C^o tiende a C^∞ , el término diferencial $(t - \lambda)^{1/2}$ tiende a $t^{1/2}$, con lo que la ecuación (2.3) se expresa:

$$\Gamma(t) = 2 \left(\frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} C^\infty t^{1/2} - 2 \left(\frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} C^o \int_0^{t^{1/2}} dt^{1/2} \quad (2.8)$$

La integral de la ecuación (2.8) se simplifica:

$$\Gamma(t) = 2 \left(\frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} C^\infty t^{1/2} - 2 \left(\frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} C^o t^{1/2} \quad (2.9)$$

Cuando se agrupan los términos:

$$\Gamma(t) = \left(\frac{4Dt}{\Pi} \right)^{1/2} (C^\infty - C^o) \quad (2.10)$$

2. TENSIÓN SUPERFICIAL DINÁMICA

La diferencia entre la concentración del sustrato y la del seno del líquido está relacionada con la diferencia de la tensión superficial de equilibrio y la instantánea. Para expresar el cambio de la concentración del sustrato en función de los valores de tensión superficial se aproxima la diferencia entre la concentración al linealizarla con respecto a σ .

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta C = C^\infty - C^o = \frac{dC}{d\sigma} (\sigma_{eq} - \sigma) \quad (2.11)$$

Al sustituir la expresión (2.11) en la ecuación (2.10):

$$C^\infty - C^o = \frac{dC}{d\sigma} (\sigma_{eq} - \sigma) = \Gamma \left(\frac{4Dt}{\Pi} \right)^{-1/2} \quad (2.12)$$

$$\sigma(t) = \sigma_{eq} - \Gamma \frac{d\sigma}{dC} \left(\frac{\Pi}{4D} \right)^{1/2} t^{-1/2} \quad (2.13)$$

Mediante la ecuación de adsorción de Gibbs y la ecuación (2.10) se obtiene la aproximación a tiempos largos:

$$\frac{d\sigma}{dC^\infty} = - \frac{\Gamma RT}{C^\infty} \quad (2.14)$$

$$\sigma(t) = \sigma_{eq} + \frac{RT \Gamma_{eq}^2}{2C^\infty} \left(\frac{\Pi}{D} \right)^{1/2} t^{-1/2} \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) en función de la presión superficial es:

$$\pi(t) = \pi_{eq} - \frac{RT\Gamma_{eq}^2}{2C^\infty} \left(\frac{\Pi}{D}\right)^{1/2} t^{-1/2} \quad (2.16)$$

La ecuación (2.16) expresa la relación de la presión superficial con respecto al tiempo, a diferencia de la ecuación (2.8) que relaciona la concentración de superficie con el tiempo. La ecuación (2.16) representa una línea recta cuya ordenada al origen corresponde a π_{eq} , el coeficiente de difusión se calcula a partir del valor de la pendiente en cada concentración del seno del líquido [44, 93].

2.5 Tensión superficial dinámica en tensoactivos no iónicos

La cinética de adsorción de tensoactivos no iónicos en agua ha sido ampliamente estudiada y pueden señalarse varias generalizaciones [8, 16, 24, 53, 72]. Estudios de disoluciones de decanol en agua han concluido que las fuerzas cohesivas entre las moléculas adsorbidas en la superficie representan un factor determinante en la cinética de adsorción [52]. Cuando la superficie se satura, los alcoholes se ven afectados por fuerzas atractivas de van der Waals, que pueden representar una contribución a una barrera energética también observada en alcoholes de tipo etoxilado C₁₀E₈ [17].

Si el coeficiente de difusión disminuye con el aumento de la concentración significa que la adsorción en la interfase aire-agua no es únicamente controlada por difusión. Los decaimientos observados en la tensión superficial dinámica, cuando el coeficiente de difusión cambia con la concentración, sugieren que a bajas concentraciones del seno del líquido el mecanismo controlante es la difusión, donde la fracción de espacios superficiales ocupados en el equilibrio es baja. Cuando la concentración en el seno del líquido se incrementa, el mecanismo es

mixto cinético-difusional y la fracción de espacios ocupados en el equilibrio aumenta.

A partir de los perfiles de tensión superficial dinámica se concluye que el proceso de adsorción-desorción varía significativamente con la fracción de espacios ocupados y no sólo con la concentración del seno del líquido, con lo cual se advierte que la barrera de adsorción aumenta al poblarse la superficie. Por ejemplo, estudios sobre la adsorción de alcoholes etoxilados $C_{10}E_4$ y $C_{10}E_5$ en disolución acuosa mostraron que las etapas iniciales de adsorción pueden describirse por difusión y al final del proceso de adsorción la variación en la tensión superficial es descrita con un mecanismo mixto [16].

Para un tensoactivo no iónico de glucamida la etapa inicial de adsorción es controlada por difusión y en etapas finales la tensión superficial decae como función de la temperatura, siguiendo un comportamiento tipo Arrhenius y un mecanismo controlado por activación-difusión. El incremento en la temperatura provoca una caída más rápida de tensión superficial dinámica, con lo que se obtienen valores de equilibrio menores y un aumento en el coeficiente de difusión. [16,17].

2.6 Tensión superficial dinámica en tensoactivos iónicos

La cinética de adsorción de tensoactivos aniónicos en disolución acuosa ha mostrado etapas iniciales controladas por difusión. Los tensoactivos de cadena hidrocarbonada corta sugieren la presencia de una barrera energética. En la adsorción de tensoactivos iónicos debe considerarse la presencia de fuertes interacciones electrostáticas, derivadas de la existencia de una doble capa eléctrica difusa que influye en la termodinámica y en la cinética de adsorción. El proceso de adsorción está acompañado de un incremento progresivo de la densidad de carga superficial y del potencial eléctrico. La superficie cargada

repele a las moléculas del tensoactivo, lo que provoca una desaceleración en la adsorción. El potencial de superficie actúa como una barrera de adsorción para las moléculas que migran del seno del líquido hacia la superficie [78].

El proceso de electrodifusión está descrito por un sistema de ecuaciones diferenciales parciales, el cual puede simplificarse al considerar un tiempo característico de difusión mucho mayor que el tiempo de formación de la doble capa eléctrica. Como resultado, se considera que la electrodifusión es controlada por un mecanismo mixto con barrera energética. Otro efecto importante es la adsorción de contraiones o la unión con los grupos polares del tensoactivo, que podría neutralizar a casi toda la superficie [100].

Las disoluciones de tensoactivo iónico sin la presencia de electrolito añadido presentan un proceso de adsorción mucho más largo que las disoluciones con electrolito. La adición de electrolito disminuye las interacciones electrostáticas y produce un comportamiento similar al de los tensoactivos no iónicos. Se infiere que las fuertes interacciones electrostáticas afectan en gran medida la cinética de adsorción [12]. Los modelos teóricos que toman en cuenta la ionización se dividen en dos categorías [19]:

1. Teorías con un modelo molecular específico para la superficie y para la distribución de cargas en la doble capa difusa. En este conjunto se considera que en la ecuación de estado de la superficie de un tensoactivo no iónico debe corregirse la presión de superficie con un término que represente el trabajo eléctrico para formar la doble capa eléctrica y que tome en cuenta la repulsión entre iones.
2. Modelos fenomenológicos que no dependen del tamaño molecular ni de la distribución de cargas, consideran a la interfase como una región de transición siempre neutra eléctricamente.

2.7 Tensión superficial dinámica en disoluciones micelares

La tensión superficial de disoluciones micelares de tensoactivos no está afectada por la presencia de las micelas, sino que se mantiene constante. Al interior de la micela ocurre un proceso dinámico que consiste en el transporte de moléculas entre ella y el seno del líquido; el periodo que una molécula reside en la micela antes de volver al seno del líquido se conoce como tiempo de residencia, cuya duración incide en la cantidad de moléculas disponibles para la adsorción: si el tiempo de vida de la micela es largo, habrá menos moléculas que puedan adsorberse, así las micelas presentes en el sustrato actúan como reservas de moléculas disponibles para adsorberse en la superficie. El proceso en la región cercana a la interfase se describe en la figura 2.5.

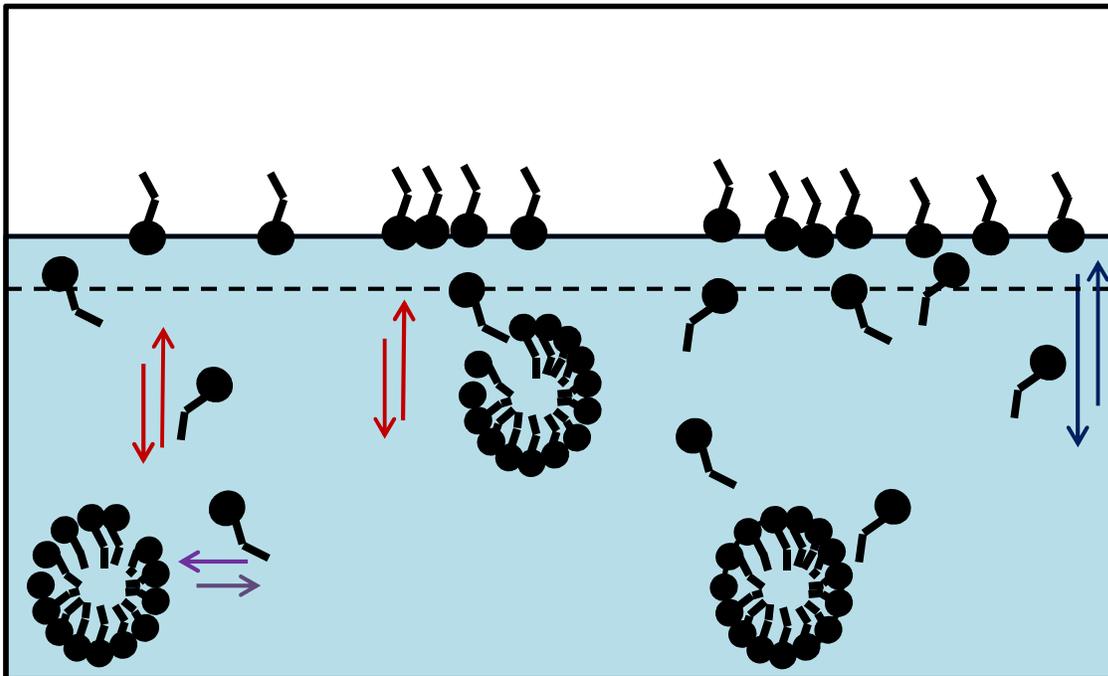


Figura 2.5 Adsorción de moléculas de tensoactivo en disoluciones micelares

Lucassen [54] desarrolló un modelo de adsorción de tensoactivos en disoluciones micelares en el que simplifica el problema al considerar a las micelas monodispersas y a la micelización como un proceso de un solo paso, representado como una reacción reversible de orden n ; emplea además el concepto de equilibrio local entre las micelas y las moléculas de tensoactivo. De acuerdo con Joos *et al.* [50] la adsorción en algunas disoluciones micelares es controlada por difusión con un coeficiente de difusión aparente.

3

Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LI) son sales orgánicas conformadas por iones asimétricos y tienen en común un punto de fusión inferior a los 100° C. Las investigaciones sobre estos compuestos han aumentado debido a que tienen estructuras diversas y les es posible desempeñar funciones específicas, por ello pueden ser utilizados como tensoactivos, fluidos térmicos, lubricantes, agentes de separación, desemulsificantes, disolventes en reacciones orgánicas, entre otras aplicaciones.

Las investigaciones de Lowell King, John Wilkes y Richard Carlin sobre sales fundidas a alta temperatura a partir de 1963 llevaron al reemplazo de los electrolitos fundidos en baterías [104]. Las sales de LiCl-NaCl, cuyo punto de fusión es de 355 °C fueron reemplazadas con sales fundidas de cloroaluminato como el NaCl-AlCl₃ con punto de fusión de 107 °C, muy cerca de cumplir con las condiciones definitorias de los líquidos iónicos. Las mezclas de AlCl₃ con haluros de 1-etil piridinio y la sal 1-butil piridinio-AlCl₃, así como 1-etil-3-metil imidazolio y AlCl₃ resultaron en sales con puntos de fusión menores a la temperatura ambiente, comenzando con ello la era moderna de los líquidos iónicos. El número de publicaciones sobre los LI pasó de 90 en 1987 a cerca de 3000 en 2008.

La primera aplicación industrial fue el proceso BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids) patentado por BASF en 2003, que consiste en sustituir a la trietanolamina por 1-metil imidazolio como secuestrante de ácidos formados en reacciones de obtención de alcoxifenilfosfinas. En la reacción se genera el líquido iónico cloruro de 1-metil imidazolio, de sencilla remoción de la mezcla; con ello se evita la formación de sales sólidas que aumentan la viscosidad y dificultan la transferencia de energía térmica. Se aplica en procesos de obtención de recubrimientos, fibra de vidrio y tintas de impresión. [48, 104]

Los líquidos iónicos tienen presiones de vapor bajas, por lo que son posibles sustitutos a los disolventes orgánicos convencionales cuya movilidad en el medio ambiente una vez que se desechan es elevada. Asimismo, los líquidos iónicos pueden sustituir a los tensoactivos tradicionales ya que si poseen una estructura con carácter anfifílico se permitiría una disminución en la tensión superficial del agua en bajas concentraciones sin comprometer la solubilidad. Los LI son también una alternativa para reemplazar a las sustancias convencionales utilizadas en procesos de recuperación de petróleo; las aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria petrolera incluyen la estabilización del contenido de resinas en petróleo crudo, la deshidratación y desalado de emulsiones en agua en petróleo, así como la inhibición de precipitación de asfaltenos [41, 65].

3.1 Estructura

En general, los líquidos iónicos están compuestos por cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos; gracias al número de combinaciones en su estructura todos presentan conductividad iónica. Los cationes son asimétricos y de tamaño mayor que en sales cristalinas, entre los más empleados están los anillos de carbono y nitrógeno en distintas posiciones, como el imidazolio, el piridinio, el fosfonio y el pirrolidinio. En cuanto a los aniones, pueden ser haluros, grupos alquilsulfato, tosilato o hexafluorofosfato, entre otros; también se les puede clasificar como aniones hidrofóbicos, con baja capacidad de hidratación, y aniones hidrofílicos.

La figura 3.1 muestra las características generales de los iones en los LI. Kirchner propone la clasificación de los cationes en cinco grupos y los aniones en seis tipos [47]:

- | Cationes | Aniones |
|---|--|
| 1) Con heterociclos de cinco miembros | 1) Basados en AlCl_3 y en sales orgánicas |
| 2) Con heterociclos basados en benceno de seis miembros | 2) Basados en PF_6^- , BF_4^- y SbF_6^- |
| 3) Basados en sulfonio, fosfonio y amonio | 3) Perfluoramidas y acetamidas |
| 4) Basados en imidazolio con grupos funcionales | 4) Alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquilfosfatos, alquilfosfinatos y alquilfosfonatos |
| 5) Quirales | 5) Mesiltosilatos ($\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$), trifluoroacetatos (CF_3CO_2^-), acetatos (CH_3CO_2^-) y diacianamida |
| | 6) Boratos y carboranos |

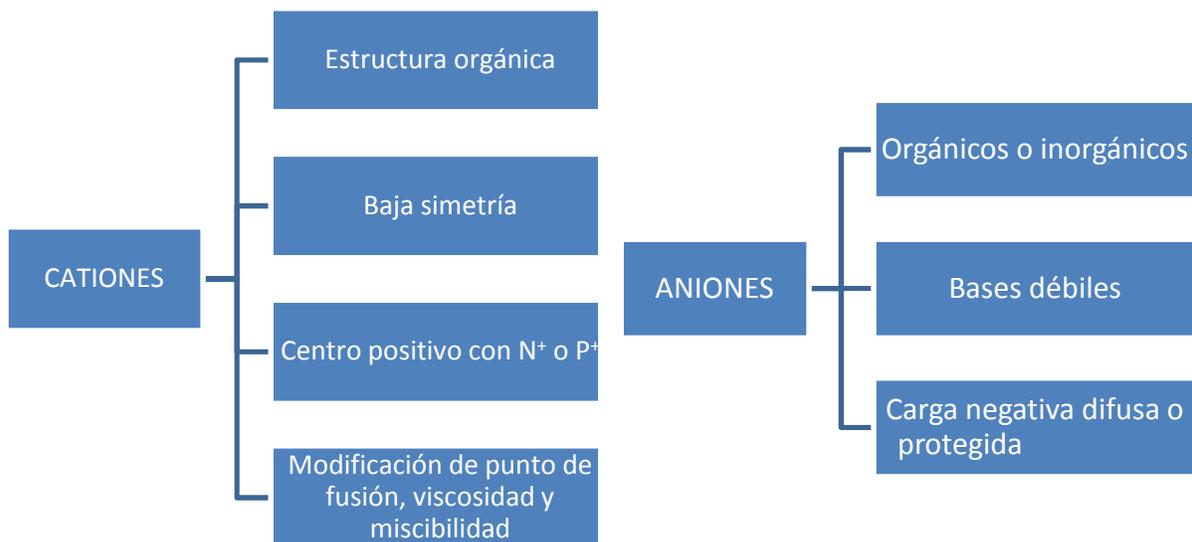
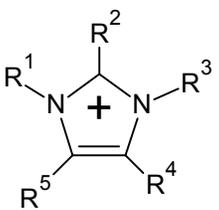
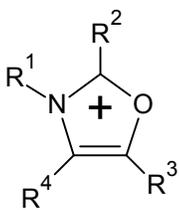
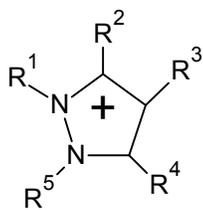
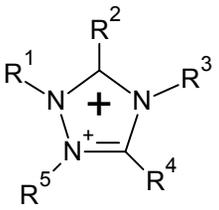
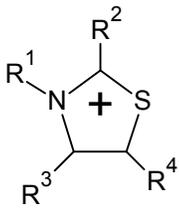
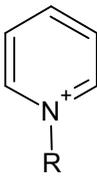
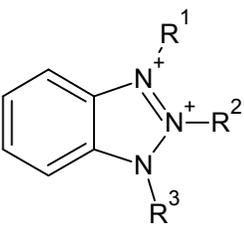
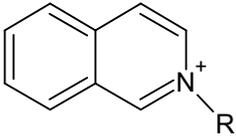
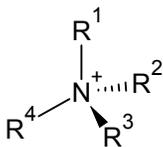
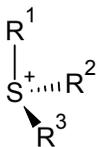
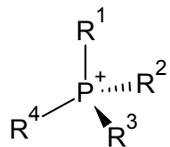
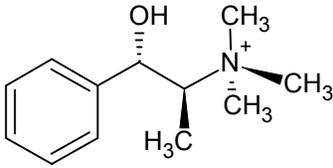


Figura 3.1. Comparación de iones.

Cuando el tamaño del catión o del anión aumenta, su influencia sobre el punto de fusión del líquido iónico se reduce. La simetría de la molécula disminuye el punto de fusión debido a un mejor empaquetamiento de tipo cristalino. Los cationes y aniones más comunes presentes en los líquidos iónicos se detallan en las tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1 Clasificación y estructura de los líquidos iónicos. Cationes

CATIONES		
Anillos de cinco miembros		
Imidazolio 	Oxazololio 	Pirazololio 
Triazololio 	Tiazololio () 	
Anillos de seis miembros		
Piridinio 	Benzotriazololio 	Isoquinolinio 
Basados en amonio, sulfonio y fosfonio		
Amonio (NH3) 	Sulfonio (S) 	Fosfonio (P) 
Quirales		
(1S, 2R) – + – N, N – dimetilefedrinio 		

3. LÍQUIDOS IÓNICOS

Tabla 3.2 Clasificación y estructura de los líquidos iónicos. Aniones

ANIIONES		
Orgánicos		
Alquilsulfatos 	Tosilato 	Metanosulfonato
Inorgánicos		
Hexafluorofosfato 	Tetrafluoroborato 	Haluros Ha ⁻
Bis(trifluorometilsulfonyl) imida 		

3. 2. Líquidos iónicos derivados del 1-alkil-3-metil imidazolio

El líquido iónico empleado en esta investigación pertenece a la familia de los haluros del 1-alkil-3-metil imidazolio, por ello se revisarán algunos aspectos generales de este conjunto de sales. Los líquidos iónicos derivados del 1-alkil-3-metil imidazolio ($[C_n\text{mim}]^+$) presentan bajos puntos de fusión, resultado de la asimetría del catión orgánico de imidazolio que reduce las energías de enlace. Este grupo de líquidos iónicos es considerado amigable al medio ambiente por ser compuestos no inflamables, además, han sido objeto de estudios que evalúan la interacción medioambiental, toxicidad y ecotoxicidad, ciclo de vida, pureza, estabilidad, biodegradabilidad y regeneración [88]. Tienen baja presión de vapor y se desempeñan como disolventes.

3.2.1 Estructura

En los líquidos iónicos conformados por cationes de imidazolio con cadenas de alquilo y aniones de haluro la estructura resultante presenta dos características importantes, la posición del haluro alrededor del anillo de imidazolio y la rotación de la cadena de alquilo. En ambos casos pueden presentarse varios arreglos estables donde se tienen mínimos de energía. El haluro alrededor del imidazolio podría presentar siete posiciones, cinco entre cada miembro del anillo y dos normales al plano del anillo. Las posiciones dependen de la rotación de la cadena de alquilo [92, 104]. En líquidos iónicos derivados del imidazolio el punto de fusión se reduce al aumentar la cadena de alquilo del catión, debido tanto al decremento de la polaridad como a un mayor empaquetamiento.

3.2.2 Solubilidad en agua

Las propiedades de los líquidos iónicos en disolución acuosa tienen como factor determinante la coordinación de los iones con el disolvente. Los LI con aniones básicos como el Cl^- o el NO_3^- son fuertemente coordinantes, mientras que los aniones ácidos como Al_2Cl_7^- son no coordinantes y los aniones BF_4^- y PF_6^- son coordinantes débiles. Cuando la habilidad de coordinación del anión disminuye, la hidrofobicidad del líquido iónico aumenta. El carácter hidrofóbico también puede ser controlado por el tipo de catión; por ejemplo, en el catión de imidazolio con una cadena de alquilo la miscibilidad en agua disminuye cuando la longitud de la cadena aumenta.

3.2.3 Actividad superficial

La tensión superficial de los líquidos iónicos puros basados en el imidazolio con aniones de Cl^- y Br^- disminuye linealmente con la temperatura. En los LI que tienen el mismo anión la tensión superficial a temperatura constante disminuye con el aumento de la longitud de la cadena de alquilo en el catión de imidazolio. En el

3. LÍQUIDOS IÓNICOS

caso de un LI con el mismo catión, la tensión superficial se incrementa de acuerdo al tamaño del anión. Los valores de tensión superficial son moderados, menores a los del agua y comparables con los de disolventes orgánicos [26].

Los derivados del 1-alkil-3-metil imidazolio forman micelas en disoluciones acuosas [6, 55, 61]. Este grupo de líquidos iónicos presenta actividad superficial debido a la estructura y carga; el anión o catión puede consistir en un grupo hidrofílico cargado y una o más porciones hidrofóbicas, de ahí la posibilidad de que presenten comportamientos como la formación de micelas y la disminución de la tensión superficial en disoluciones. Se han reportado valores de concentración micelar crítica para varios integrantes de esta familia, los cuales poseen distinto número de carbonos en la cadena hidrocarbonada [6, 43, 85, 102].

La naturaleza anfílica de algunos cationes como el $[C_n\text{mim}]^+$ lleva a suponer que en disolución acuosa se presentan fenómenos interfaciales y de agregación que pueden llevar a la formación de micelas con estructuras específicas. Asimismo, la estructura y dinámica de la formación de agregados micelares se puede afectar gracias a la posibilidad del ajuste fino en la hidrofobicidad de los LI al cambiar la longitud de la cadena de alquilo, al tipo de grupo principal y a la naturaleza o tamaño del contraión. Esto causaría modificaciones en la concentración micelar crítica y en el número de agregación, ya que la primera depende de los iones y del tamaño de la molécula. Una región hidrofóbica mayor resultará en una concentración micelar crítica menor; por el contrario, una región hidrofílica menor resultará en una mayor concentración micelar crítica. Los métodos para determinar la *cmc* que se han utilizado en disoluciones acuosas de líquidos iónicos incluyen tensiometría, conductimetría, dispersión de neutrones de bajo ángulo, turbidimetría y potenciometría.

El tamaño de la cabeza en un tensoactivo puede establecer la estabilidad de la micela. En el caso de los líquidos iónicos basados en el imidazolio, la carga positiva del anillo está deslocalizada, mientras que en los tensoactivos de tipo

catiónico, la carga positiva es puntual. Las repulsiones electrostáticas llevan a valores de concentración micelar crítica más altos para los LI que para los tensoactivos catiónicos [59]. Este aspecto en particular permite pensar en los líquidos iónicos dispersos en disoluciones acuosas como una nueva clase de tensoactivos.

El carácter anfifílico de estos compuestos derivados del alquil-3-metil imidazolio provoca un comportamiento de agregación similar a lo mostrado por tensoactivos catiónicos. Se ha mostrado que las cadenas largas forman micelas y cristales líquidos liotrópicos. Los LI con cadenas más largas forman arreglos o mesofases, del tipo de cristales líquidos liotrópicos y termotrópicos [6].

3.2.4 Propiedades de transporte en disolución

En el diseño de nuevos líquidos iónicos es importante estimar las propiedades del transporte de iones, cuyo movimiento puede ser simulado por cálculos de dinámica molecular. Si bien la difusión de los iones a temperatura ambiente es lenta, se han reportado simulaciones lo suficientemente largas como para observar el comportamiento difusivo de los iones a dicha temperatura [91].

Los líquidos iónicos son más viscosos que los disolventes orgánicos y presentan un comportamiento de fluido newtoniano. El intervalo de viscosidad de los LI típicamente comprende desde 10 centiPoise (cP) a 600 o 700 cP. La viscosidad aumenta con el incremento del tamaño del catión y con la longitud de la cadena de alquilo en los derivados del 1-alquil-3-metil imidazolio. Los aniones pobremente coordinados como el PF_6^- o el BF_4^- provocan que un líquido iónico tenga menor viscosidad que un anión fuertemente coordinado, como el NO_3^- .

Las cadenas más largas de alquilo provocan un incremento en la viscosidad debido a los aniones casi esféricos y simétricos, donde se observa una fuerte dependencia con la temperatura. La viscosidad disminuye con el aumento del

3. LÍQUIDOS IÓNICOS

volumen de los iones y de la hidrofobicidad, por ejemplo en el caso del BF_4^- y del PF_6^- , o con el aumento de la flexibilidad conformacional con perfluoroalquilación, ya que se debilitan las interacciones entre iones. Los LI del imidazolio pueden ser aplicados como lubricantes debido a que es posible diseñarlos con las características siguientes: volatilidad baja, estabilidad térmica alta para soportar condiciones de alta fricción, puntos de fusión bajos, alta polaridad que permita formar una película de adsorción efectiva y no inflamables [109].

3.2.5 Cloruro de 1-hexil-3-metil imidazolio

El cloruro de 1-hexil-3-metil imidazolio (HmimCl) se obtiene de la reacción del clorohexano y del 1-metil imidazolio mediante el método de cuaternización e intercambio de anión. El procedimiento experimental consiste en añadir ambos reactivos y acetonitrilo (MeCN) como disolvente en un matraz con reflujo a 343.15 K durante 48 horas con agitación constante. El producto es inmiscible en los reactivos, así que se observa una segunda fase. Para purificar al cloruro obtenido el producto se lava con acetato de etilo. Luego de decantar al cloruro, la sal se calienta en vacío a temperaturas menores de 353.15 K para el exceso de disolvente y residuos de los reactivos [28, 47, 104].

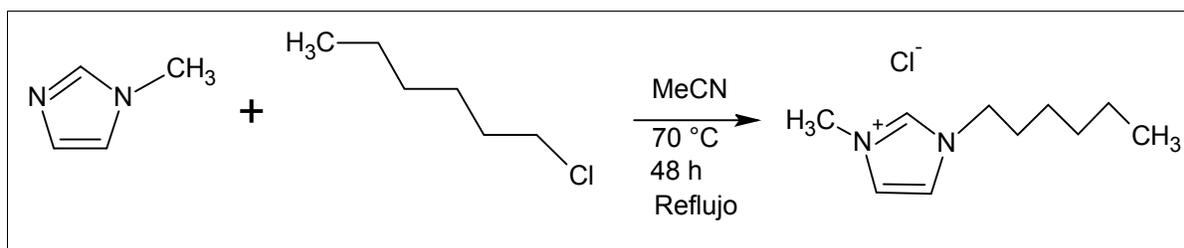


Figura 3.2 Reacción de obtención del HmimCl

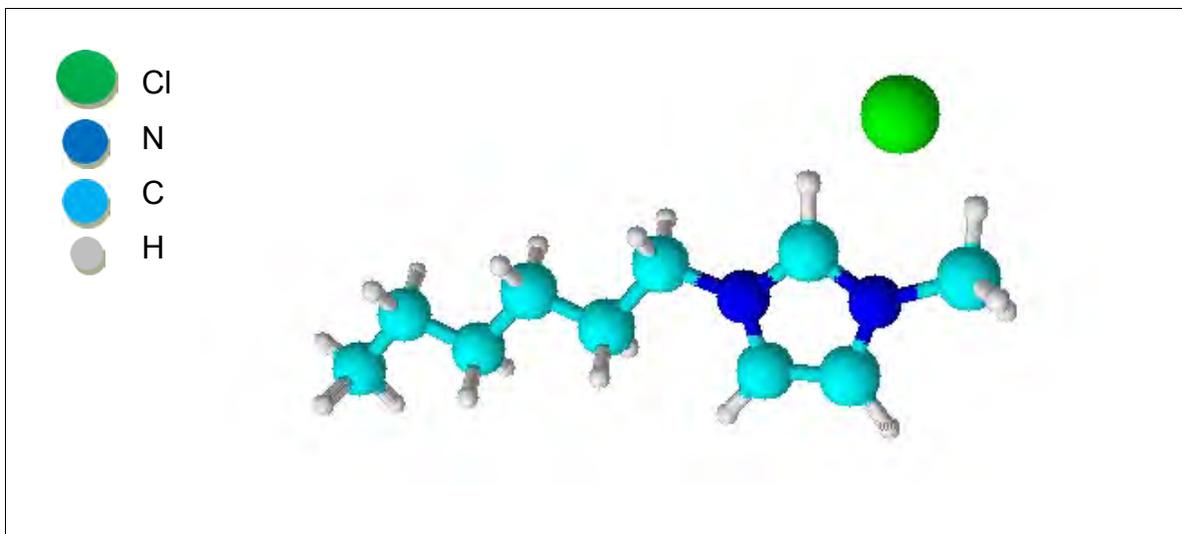


Figura 3.3 a Estructura del HmimCl

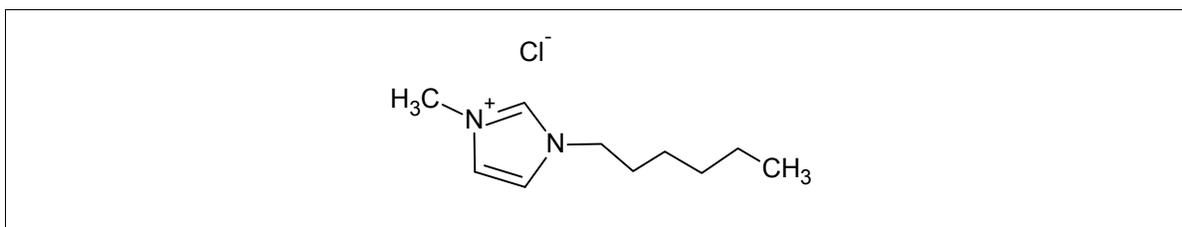


Figura 3.3 b Estructura simplificada del HmimCl

El HmimCl es miscible en todas proporciones en agua, es altamente higroscópico, como la mayoría de los haluros de 1-alkil-3-metil imidazolio, y presenta un carácter anfifilo, es decir, tiene una parte hidrofóbica, una cadena de seis carbonos unida al anillo del imidazolio; y una porción hidrofílica constituida por el anillo de imidazolio y el ion cloruro. El HmimCl a 298.15 K la densidad reportada es de 1.03 g/cm³ y viscosidad de 716 cP. El índice de refracción a 298.15 K es de 1.505. La temperatura de fusión es de 198.15 K [42, 106].

4

Metodología

Para aceptar o rechazar las hipótesis planteadas y alcanzar el objetivo propuesto, la metodología consistió en determinar la tensión superficial dinámica de una serie de disoluciones acuosas de HmimCl variando la concentración del soluto. Además, se obtuvieron la densidad y el índice de refracción. Los principios de operación de los equipos y el procedimiento experimental en cada técnica son revisados.

4.1 Preparación de disoluciones acuosas del HmimCl

El soluto empleado es el líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metil imidazolio (HmimCl) $C_{10}H_{19}ClN_2$, provisto por Sigma-Aldrich con pureza de 97%, no se utilizó ningún otro tratamiento. Como disolvente se utilizó agua destilada con una tensión superficial de 72.96 mN/m y densidad de 0.99816 g/cm^3 a 293.15 K. El contenedor del líquido iónico fue introducido en una atmósfera inerte de nitrógeno, montada en una bolsa de polietileno de alta densidad adaptada para minimizar el contacto del material con la humedad del ambiente; dentro de ella y con una jeringa se tomó la cantidad necesaria de HmimCl para agregarla al agua, previamente colocada en un matraz aforado de 10 mL. A partir de las disoluciones madre se obtuvieron las distintas diluciones empleadas para determinar el índice de refracción, la densidad y la tensión superficial.

4.2 Determinación de índice de refracción

El índice de refracción de las disoluciones se determinó para emplearlo como criterio de solubilidad. Las determinaciones fueron efectuadas en un refractómetro Abbe manual, de resolución 1×10^{-4} , con una cifra estimada y control de

temperatura Cole-Parmer Polystat con precisión de 0.2 °C fija en 293.15 K. El refractómetro Abbe se basa en el estudio del ángulo límite en el que se produce la reflexión total del rayo de luz que atraviesa el prisma de iluminación y el prisma de refracción del refractómetro. Dado que los materiales presentan distinto índice de refracción dependiendo de la longitud de onda de la radiación utilizada, el índice de refracción se suele reportar para la luz de la línea D del sodio y se denota por η_D .^a

Para que el equipo mida el índice de refracción, se coloca una capa fina de líquido de cada disolución con distinta concentración sobre el prisma de refracción y se cubre con el prisma de iluminación, el cual tiene una superficie rugosa, por lo que provee de un número infinito de rayos que pasan a través de la muestra en todas direcciones. La radiación que toca sólo tangencialmente la superficie del prisma de refracción entra formando un ángulo límite o crítico ϕ_c con la línea perpendicular a la superficie. El valor de ϕ_c es función de la longitud de onda utilizada y de los índices de refracción tanto de la muestra como del prisma de refracción. Los rayos que ingresan al prisma generan la zona iluminada del ocular, los rayos con un ángulo superior al crítico no ingresan y esto crea la zona oscura.

Para brindar nitidez a la línea de separación luz-sombra, el equipo cuenta con prismas compensadores o de Amici, los cuales tienen distintos tipos de vidrio y están diseñados para producir la dispersión de todas las longitudes de onda, excepto la que corresponde a la radiación amarilla de la línea D del sodio; con ello se consigue medir el índice de refracción como si la luz de iluminación fuese monocromática y de la longitud de la línea D [71]. Los valores de la escala principal en el ocular se hicieron por triplicado y corresponden a los índices de refracción reportados en los resultados.

^a La línea D de Fraunhofer para el sodio está formada por dos longitudes de onda, la primera de 589 nm y la segunda de 589.6 nm. Son llamadas *doblete del sodio*.

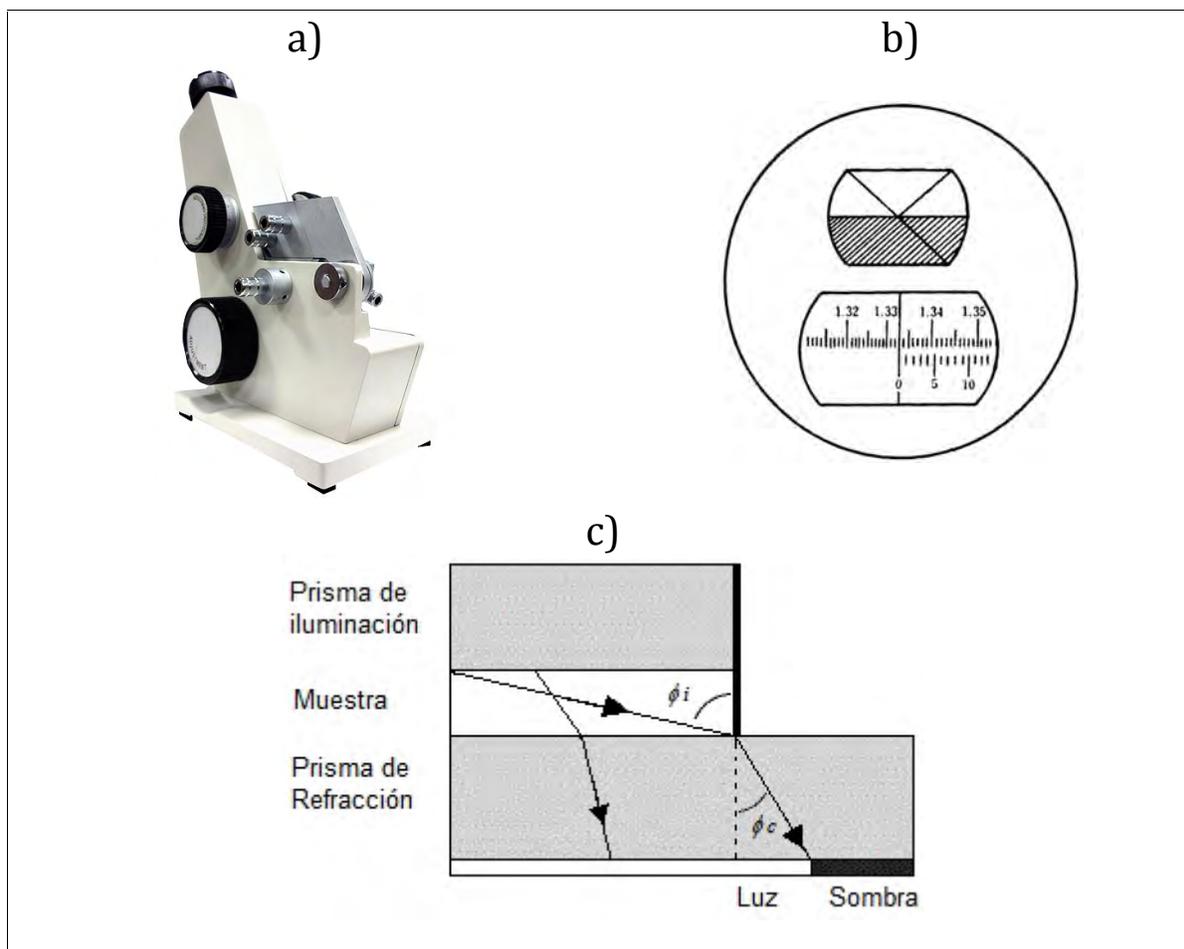


Figura 4.1 a) Refractómetro Abbe, b) Ocular y escala en el refractómetro, c) Prismas de iluminación y refracción [38, 39, 40].

4.3 Determinación de densidad

La densidad de las disoluciones es requerida en el programa integrado en el tensiómetro y fue determinada en un densímetro Anton Paar DMA 4500 M, con una resolución de 1×10^{-5} g/cm³ y control de temperatura de precisión de 0.03° C. Se determinó la densidad a las temperaturas 283.15, 288.15 y 293.15 K. El equipo se ilustra en la figura 4.2.



Figura 4.2 Densímetro AntonPaar DMA 4500 M

El densímetro tiene una celda de medición que contiene un tubo en U de vidrio de borosilicato dentro de una chaqueta con control de temperatura. El tubo oscila en su frecuencia fundamental, que es función de la masa del sistema. Si se considera al volumen entre los nodos de oscilación como constante, la frecuencia de oscilación es entonces una función de la densidad de la muestra. La ecuación que define al sistema es:

$$\varphi = 2\Pi \left(\frac{\rho V + m}{c} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

donde φ es el periodo de oscilación, Π es 3.1416, ρ es la densidad de la muestra, V es el volumen de la celda, m es la masa de la celda y c es la constante del resorte. La ecuación (4.1) se eleva al cuadrado y se sustituye $K = 4\Pi^2 V/c$ y $L = 4\Pi^2 m/c$:

$$\rho = \frac{\varphi^2 - L}{K} \quad (4.2)$$

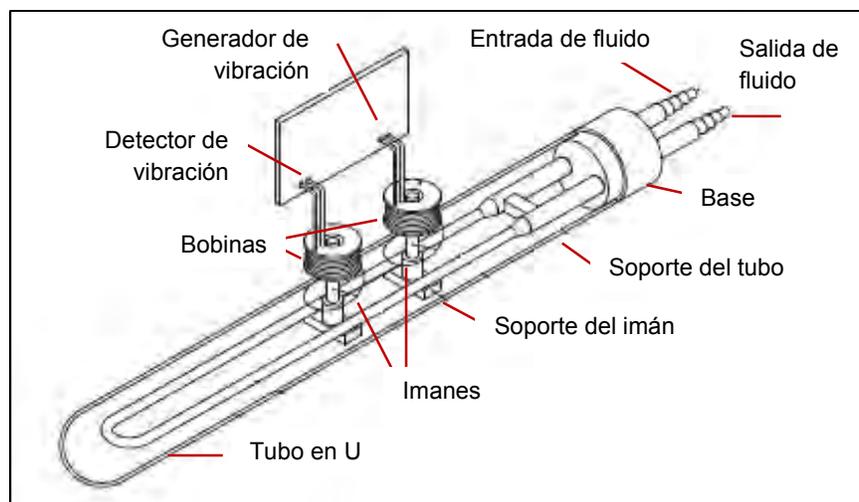


Figura 4.3 Densímetro de tubo oscilante. Adaptado de Hebra, p. 236 [36]

El tubo en U tiene una base en los extremos y en la primera bobina el instrumento recibe corriente alterna proveniente de una fuente de poder, con lo que se crea un pistón magnético, el cual provoca oscilaciones en el tubo y se genera una corriente inducida, con ello se determina el periodo de las oscilaciones transmitidas. Cuando el tubo oscila, la muestra tiene un efecto de amortiguamiento, el cual es función de la viscosidad [36].

El calibrado del instrumento debe llevarse a cabo con dos sustancias de densidad conocida, en este caso se realizó con aire filtrado por el equipo y con agua destilada. En cada medición se requieren 2 mL de muestra, lo que garantiza que no haya problemas de llenado. Después de cada determinación se limpia la celda con agua, etanol, acetona y aire.

Una vez obtenidas las mediciones de densidad se calcula el volumen molar con la ecuación siguiente:

$$V_m = \frac{M_2 x_2 + M_1 x_1}{\rho} \quad (4.3)$$

donde M_i representa las masas molares de los componentes, x_i son las fracciones mol y ρ es la densidad de la disolución.

4. 4 Determinación de tensión superficial

4. 4. 1 Método de gota pendiente

Para determinar la tensión superficial de una disolución a través del método de gota pendiente se requiere determinar el perfil de una gota sin contacto directo con la superficie, con una imagen digitalizada tomada con una cámara de video. El equilibrio entre la fuerza de gravedad y la fuerza de superficie determinan el perfil de la gota o de una burbuja, ambos descritos por la ecuación generalizada de Laplace para una superficie curva:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4.4)$$

donde ΔP es la diferencia de presión sobre la superficie, σ es la tensión superficial y R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura. El perfil de la gota está definido en un sistema coordenado x, z . Considerando la caída de presión debido a la curvatura en una esfera y con el efecto del campo externo gravitacional, la ecuación (4.4) se escribe

$$\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2\sigma}{R_0} - \Delta\rho g z \quad (4.5)$$

$\Delta\rho$ es la diferencia de densidades de los dos fluidos en contacto, en este caso aire y disolución; g es la constante gravitacional y R_0 es el radio de curvatura en el ápice de la gota.

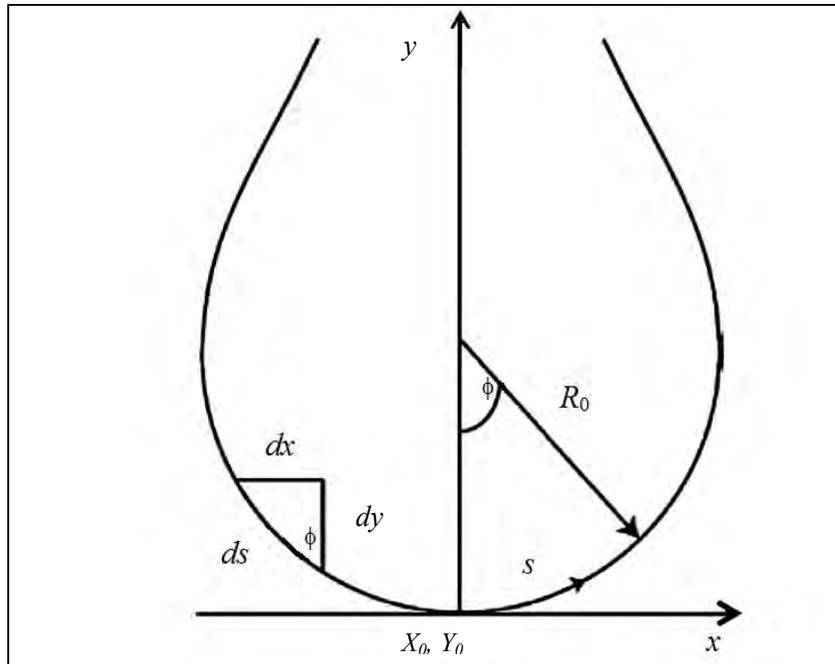


Figura 4.4 Perfil de gota en sistema coordenado, adaptado de N. Álvarez *et al.* [2]

Para definir la curvatura se toma en cuenta la sección de arco y un conjunto de circunferencias tangentes a un punto con centro en el origen y radio R definidas por la ecuación:

$$x^2 + y^2 = R^2 \quad (4.6)$$

La primera derivada implícita con respecto a x de la ecuación (4.6) es:

$$2x + 2yy' = 0 \quad (4.7)$$

$$x = -yy' \quad (4.8)$$

Se sustituye (4.8) en (4.6):

$$y^2(1 + y'^2) = R^2 \quad (4.9)$$

El primer radio de curvatura se obtiene al sustituir (4.8) en (4.9):

$$\frac{1}{R_1} = \frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} \quad (4.10)$$

El radio máximo de curvatura se obtiene con la segunda derivada implícita:

$$1 + yy' + y'^2 = 0 \quad (4.11)$$

Al despejar y sustituir y en (4.11) se obtiene la expresión para el segundo radio de curvatura:

$$\frac{1}{R_2} = \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} \quad (4.12)$$

La ecuación que define la curvatura de una superficie se crea con las ecuaciones (4.10) y (4.12):

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} + \frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} \right) \quad (4.13)$$

La ecuación (4.13) con los efectos de un campo externo se escribe:

$$\left(\frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} + \frac{y'}{X(1+y'^2)^{1/2}} \right) = 2 + \beta Y \quad (4.14)$$

donde $Y = y / R_0$, $X = x / R_0$ y $\beta = \frac{\Delta \rho g R_0^2}{\sigma}$

4. METODOLOGÍA

La curvatura puede definirse también en función de la relación entre el ángulo y el arco de una circunferencia. La curvatura meridional se define como:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\phi}{ds} \quad (4.15)$$

donde ϕ es el ángulo de la tangente al perfil y s es la longitud de arco. La curvatura acimutal está descrita por la ecuación:

$$\frac{1}{R_2} = \frac{\text{sen } \phi}{x} \quad (4.16)$$

Al dividir entre σ / R_0 a la ecuación (4.13) y definiendo variables adimensionales, se obtiene:

$$\frac{d\phi}{dS} = 2 - \beta Y - \frac{\text{sen } \phi}{X} \quad (4.17)$$

donde $Y = y / R_0$, $X = x / R_0$, $S = s / R_0$ y $\beta = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\sigma}$ [98].

Además, cualquier curva está determinada por las relaciones geométricas:

$$\frac{dX}{dS} = \cos \phi \quad (4.18)$$

$$\frac{dY}{dS} = \text{sen } \phi \quad (4.19)$$

Las ecuaciones (4.17), (4.18) y (4.19) conforman al sistema de ecuaciones diferenciales que debe resolverse numéricamente para determinar la tensión superficial del líquido. Las condiciones iniciales para este sistema son:

$$X(0) = 0; \quad Y(0) = 0; \quad \phi(0) = 0$$

Para obtener la tensión superficial se utilizan las imágenes de la gota, las expresiones (4.17), (4.18) y (4.19) y se varían los parámetros βR_0^2 y R_0 con el método de análisis del perfil de una gota simétrica a un eje (ADSA, Axisymmetric Drop Shape Analysis). La resolución numérica se basa generalmente en el método de Runge-Kutta de cuarto orden. La función error requerida para el proceso iterativo está definida por la desviación de la curva teórica con respecto al perfil experimental. Un proceso de optimización minimiza a la función objetivo, la mejor aproximación corresponde al valor real de la tensión superficial [2, 22, 44, 60, 82, 86, 108].

4.4.2 Determinación de tensión superficial dinámica

Con base en la teoría descrita en la sección anterior, se detallarán a continuación las especificaciones y el uso del equipo. La determinación de tensión superficial se efectuó en un tensiómetro KSV CAM 200 de gota pendiente, con resolución de 1×10^{-3} mN/m, el cual graba la imagen de una gota de disolución repetidas veces durante un intervalo de tiempo, por ejemplo, una medición cada 30 segundos durante 90 minutos. El equipo cuenta con una cámara de video, una fuente de luz estroboscópica monocromática en la longitud del rojo y un baño térmico recirculante con precisión de 0.1 °C. La temperatura de trabajo fue de 293.15 K. Por problemas de evaporación y de cambio en el volumen de la gota se adaptó la jeringa con la aguja de extremo invertido para trabajar con la imagen de burbuja ascendente.

4. METODOLOGÍA

La fuente de luz ilumina una celda en la que se coloca una jeringa en cuya aguja se encuentra la muestra de líquido. La gota se forma con el émbolo de la jeringa dentro de la celda. Es posible determinar también el perfil de una burbuja de aire con una aguja que tenga el extremo invertido, en este caso la aguja se introduce en la celda con la disolución y la burbuja se forma con el émbolo de la jeringa. La señal de video se transmite a una computadora que analiza la imagen y efectúa los cálculos. Se requiere llevar a cabo una calibración previa de la imagen con una esfera de dimensiones conocidas. El esquema general de un tensiómetro basado en el método de gota pendiente se muestra en la figura 4.5. El equipo y los accesorios se muestran en las figuras 4.6 y 4.7, respectivamente.

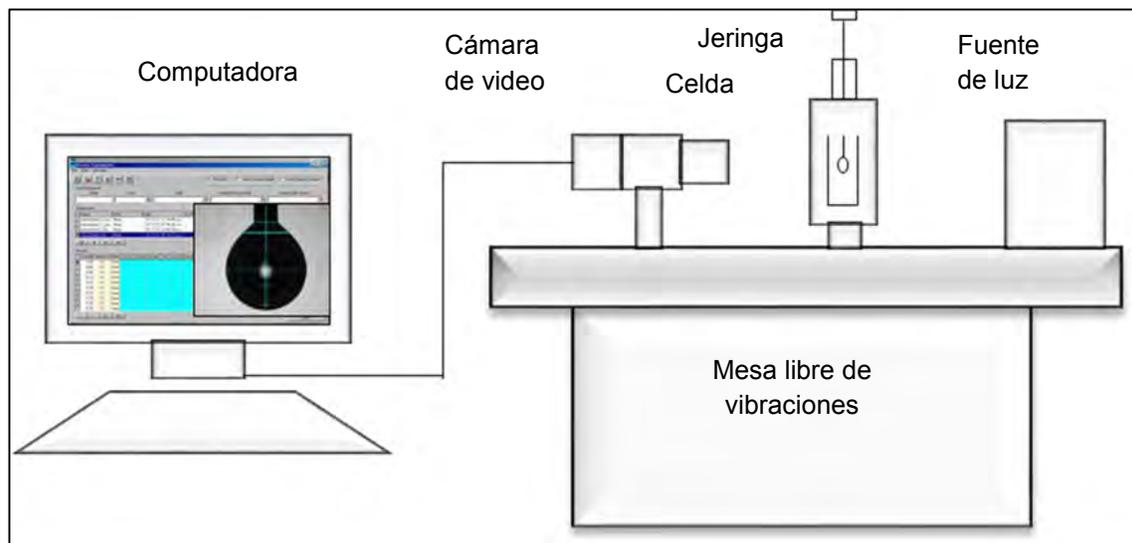


Figura 4.5 Esquema del tensiómetro de gota pendiente

Al formar la gota o burbuja con la jeringa, debe asegurarse que sea de manera constante y rápida para que se capten las imágenes lo más cercano al momento en que se crea la superficie. Si la gota es esférica, los valores de la tensión superficial serán poco precisos y no puede determinarse adecuadamente el ápice de la gota.

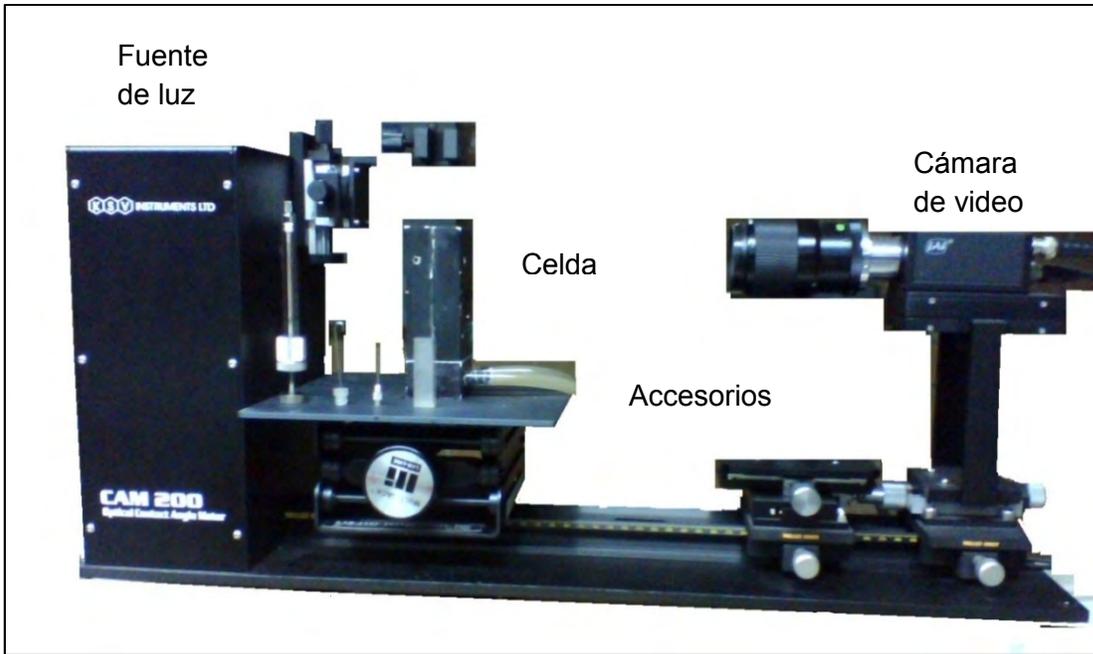


Figura 4.6 Tensiómetro de gota pendiente

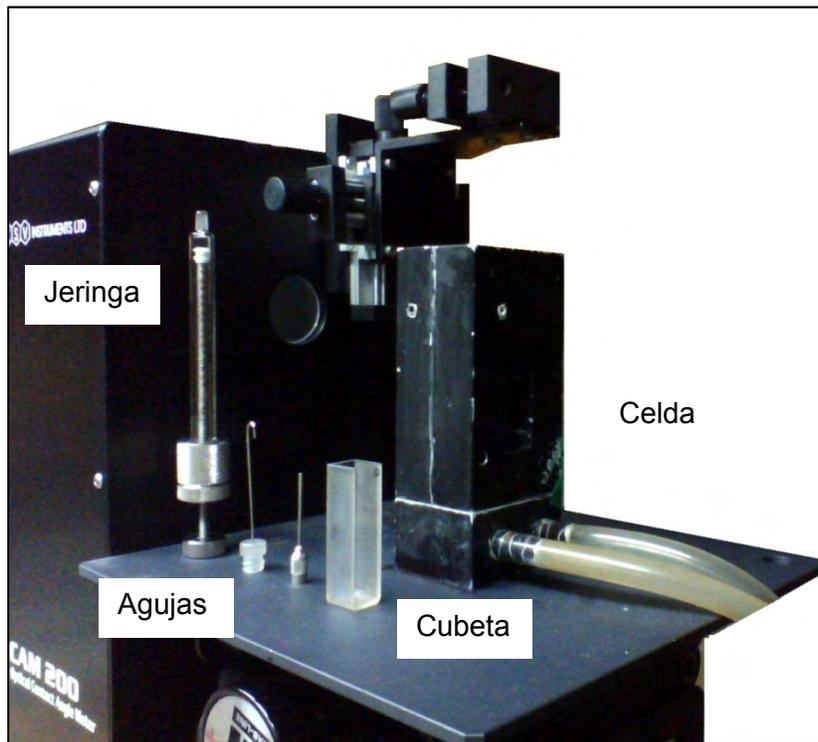


Figura 4.7 Accesorios del tensiómetro

4. METODOLOGÍA

El conjunto está montado en una mesa libre de vibraciones puesto que la gota debe permanecer estática para tener una buena repetibilidad entre cada fotograma. La limpieza en la aguja es también fundamental para tener una medición confiable, si existen residuos en ella o no se encuentra perfectamente seca en el borde, la gota trepará sobre la aguja y no habrá una simetría adecuada en la imagen.

Es posible que se establezcan interacciones entre el líquido y el metal de la aguja, provocando el mismo efecto de asimetría; en esta situación habría que recurrir a una aguja de otro material, como vidrio, por ejemplo. Algunas de las ventajas de este método es que requiere una cantidad pequeña de muestra, se puede utilizar para interfaces aire-líquido y líquido-líquido, es posible determinar ángulos de contacto y se puede operar en condiciones extremas de temperatura y presión.

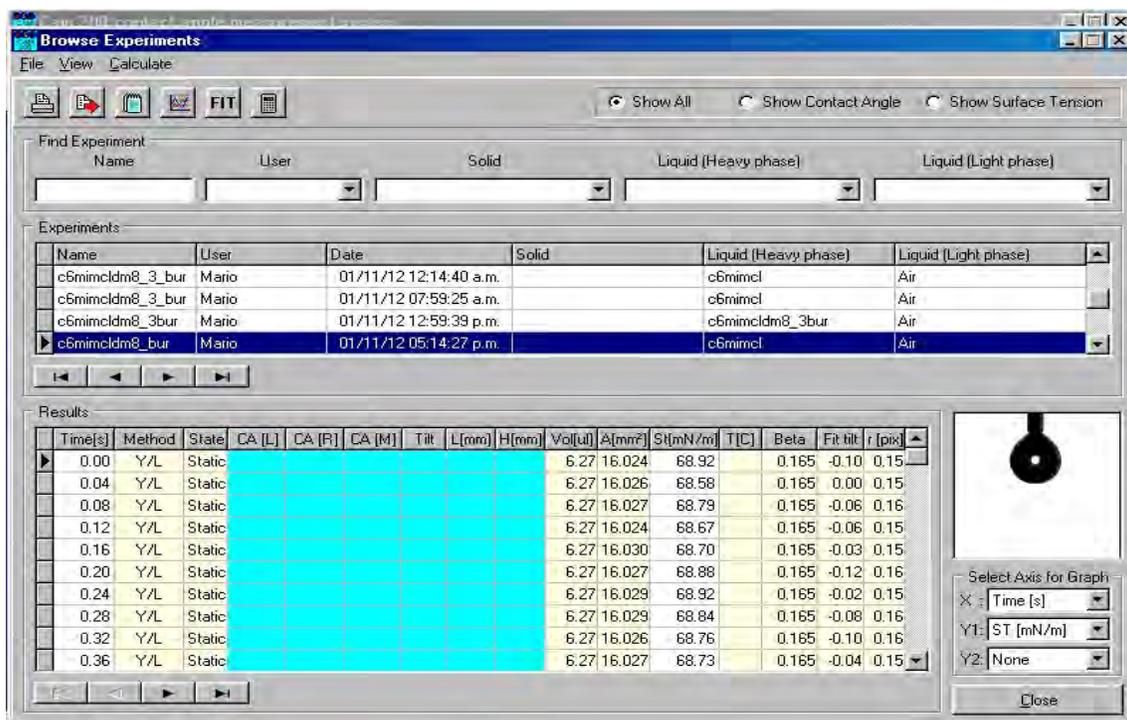


Figura 4.8 Interfaz gráfica del software del tensiómetro

5

Resultados

En este capítulo se presentan y discuten los datos experimentales de las propiedades volumétricas densidad, volumen molar e índice de refracción de las mezclas binarias del cloruro de 1-hexil-3-metil imidazolio (HmimCl) en agua, así como las propiedades superficiales dinámicas y estáticas obtenidas por el método de burbuja ascendente y los parámetros fisicoquímicos calculados con las ecuaciones de estado de la superficie expuestas en el primer capítulo. Se presenta la resolución completa de la ecuación de Ward-Tordai para caracterizar el comportamiento dinámico de adsorción mediante una nueva propuesta que contempla el ajuste previo de una función continua del término contradifusivo en cada concentración y la estimación del coeficiente de difusión a distintos tiempos.

5.1 Índice de refracción

El índice de refracción de las disoluciones binarias de HmimCl (2) en agua (1) se determinó con el refractómetro Abbe descrito en el capítulo 4. El objetivo de la medición es obtener un indicador de la solubilidad del HmimCl en las disoluciones acuosas preparadas experimentalmente. El índice de refracción n_D de las disoluciones binarias en función de la fracción mol de HmimCl (x_2) en agua se muestra en la figura 5.1. Los resultados manifiestan una tendencia lineal creciente en todo el intervalo de concentraciones, al no observarse cambios de pendiente se verifica que existe una solubilidad completa del HmimCl en el ámbito de las concentraciones empleadas a la temperatura de trabajo de 293.15 K, lo cual concuerda con la miscibilidad completa del soluto reportada por Huddleston *et al* [42]. El ajuste lineal reproduce la ordenada al origen el valor del agua (1.3333) y también el índice de refracción del HmimCl de (1.515) cuando se alcanzan valores

5. RESULTADOS

de fracción mol cercanos a la unidad. Los datos experimentales se reportan en la tabla 5.1.

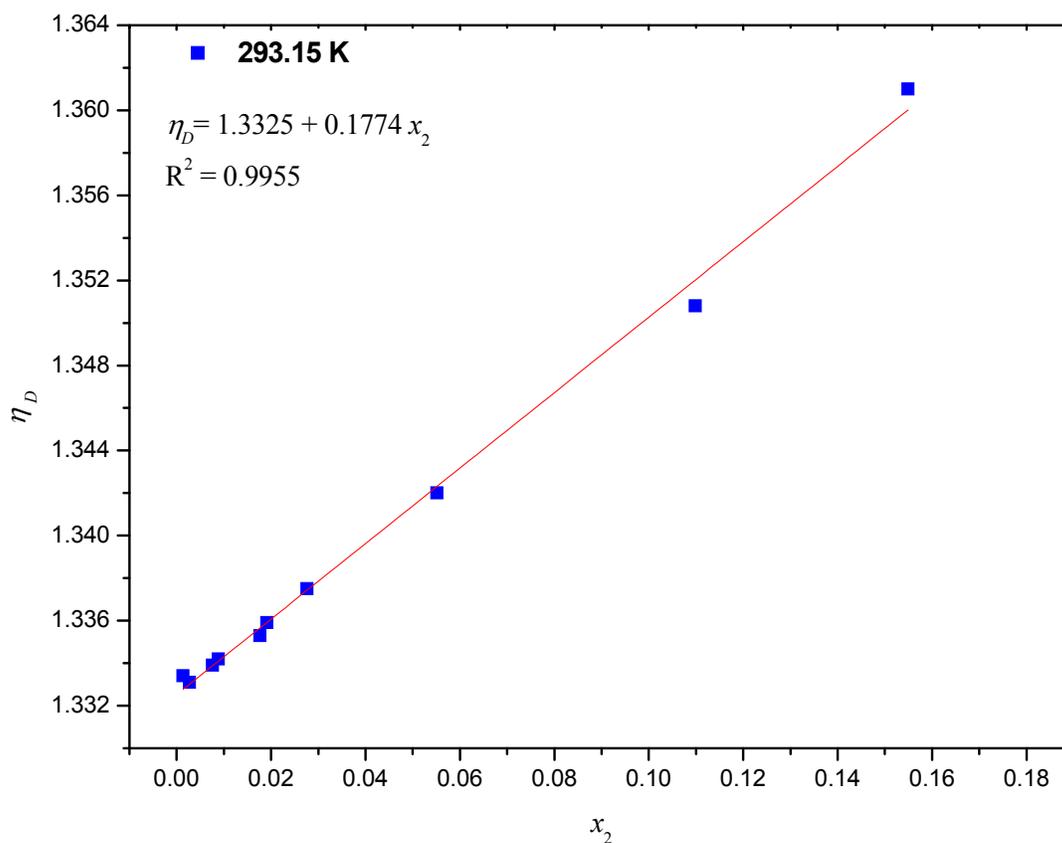


Figura 5.1 Índice de refracción en función de la fracción mol de HmimCl

Tabla 5.1 Índice de refracción en función de la fracción mol de HmimCl

x_2	η_D^{20}	x_2	η_D^{20}
1.24×10^{-4}	1.3331	2.40×10^{-3}	1.3364
2.45×10^{-4}	1.3334	3.98×10^{-3}	1.3401
4.97×10^{-4}	1.3339	4.81×10^{-3}	1.3400
9.94×10^{-4}	1.3349	9.62×10^{-3}	1.3465
1.20×10^{-3}	1.3342	1.92×10^{-2}	1.3610
1.99×10^{-3}	1.3366	3.85×10^{-3}	1.3895

5.2 Densidad

Las determinaciones de densidad se efectuaron por triplicado a las temperaturas 293.15, 288.15 y 283.15 K en el densímetro Anton Paar descrito en la metodología. La densidad del agua se determinó por triplicado y la densidad del líquido iónico puro se estimó con los datos reportados por Gómez *et al* [29].

La densidad ρ (g/cm^3) en función de la fracción mol de líquido iónico x_2 para las temperaturas 293.15, 288.15 y 283.15 K se muestra en la figura 5.2. La densidad de los líquidos puros a las temperaturas de trabajo se enlista en la tabla 5.2. Para cada perfil se ajustó una ecuación lineal que reproduce la densidad en todo el intervalo de concentración. La ordenada al origen coincide con la densidad del agua pura en cada temperatura hasta la cuarta cifra decimal.

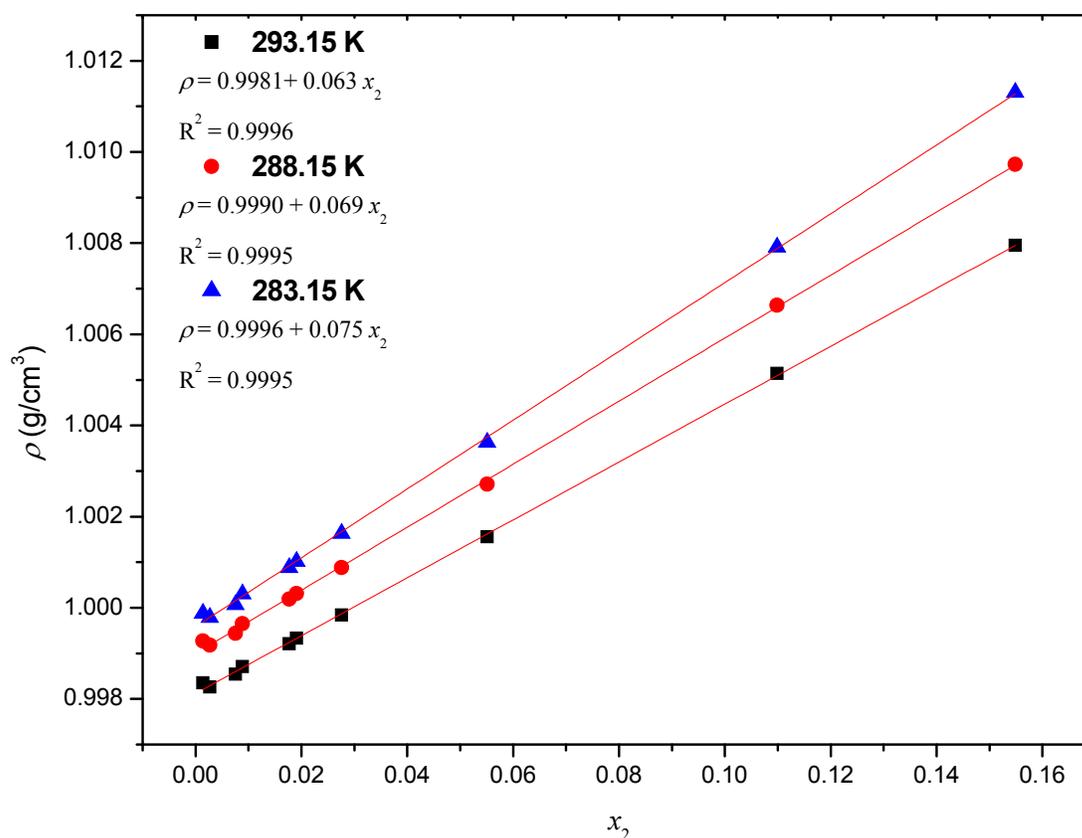


Figura 5.2. Densidad en función de la fracción mol de HmimCl

5. RESULTADOS

Tabla 5.2 Densidades del agua y del HmimCl puros a 293.15, 288.15 y 283.15 K

	ρ (g/cm ³)		
	283.15 K	288.15 K	293.15 K
H ₂ O	0.99965	0.99906	0.99816
HmimCl	1.04805	1.04524	1.04242

5.3 Volumen molar

El volumen molar de cada disolución se calculó con los datos de densidad, los resultados presentan una tendencia lineal creciente y monótona y la ordenada al origen del ajuste reproduce el volumen molar del agua (18 g/cm³), como se aprecia en las figuras 5.3, 5.4 y 5.5. La tabla 5.3 contiene los valores del volumen molar para ambos líquidos a las temperaturas experimentales.

El volumen molar de las disoluciones aumenta con la temperatura, si bien la dependencia a ella es moderada. La linealidad de los datos muestra que el material presenta afinidad con el agua y tiene un comportamiento ideal en la región rica en agua [79]. En compuestos con cadenas más largas de alquilo, como el 1-octil-3-metil imidazolio o el 1-decil-3-metil imidazolio, se esperarían desviaciones de la idealidad, ya que poseen un marcado carácter hidrofóbico. La idealidad de la disolución sugiere que la cadena de seis miembros no marca una tendencia clara en el carácter hidrofóbico del líquido iónico, la cadena hidrocarbonada tiene un bajo efecto en la estructura del agua. Al aumentar la fracción mol del líquido iónico podría encontrarse un cambio de régimen y el ingreso a una zona no ideal para el volumen molar, como es el caso de sistemas de alcoholes y líquidos iónicos basados en el imidazolio [31].

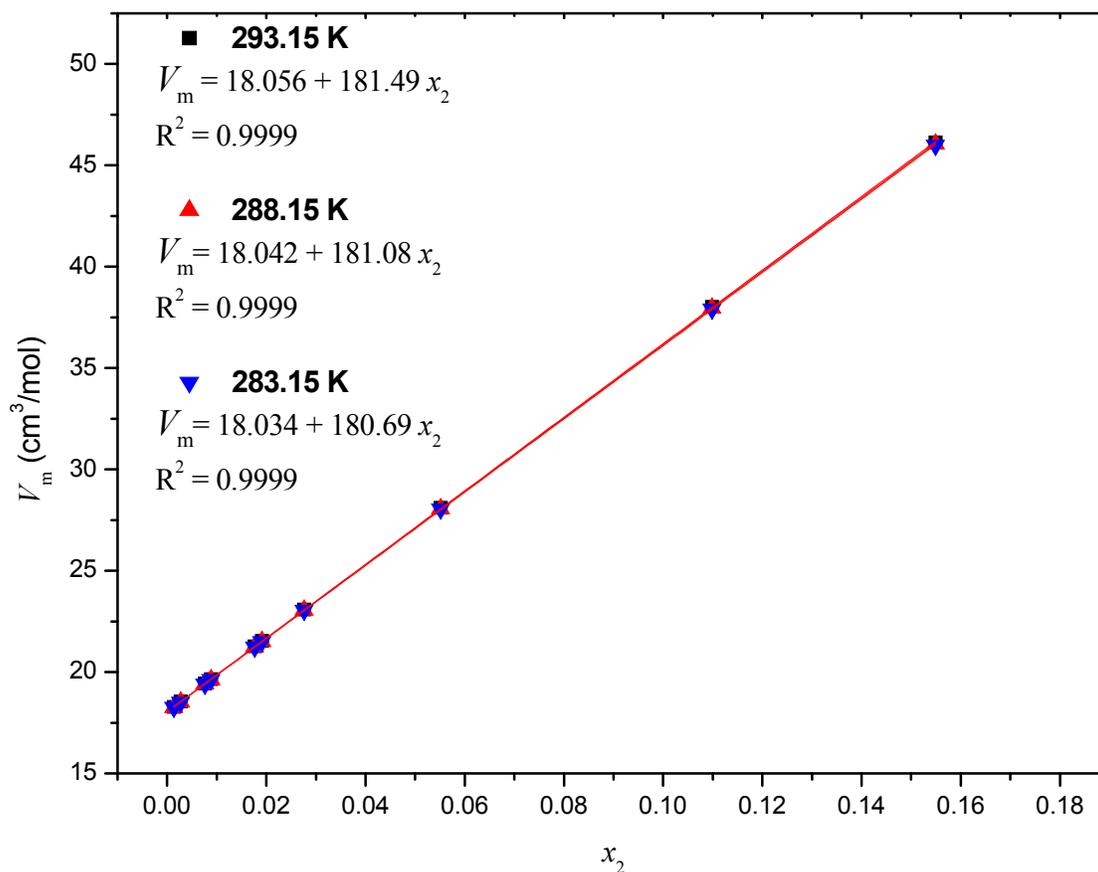


Figura 5.3 Volumen molar en función de la fracción mol de HmimCl

Tabla 5.3 Volúmenes molares del agua y del HmimCl puros a 293.15, 288.15 y 283.15 K

	V_m (g/cm ³)		
	283.15 K	288.15 K	293.15 K
H ₂ O	18.03	18.02	18.01
HmimCl	193.78	193.26	192.74

5.4 Tensión superficial dinámica

En el tensiómetro de gota pendiente descrito en el capítulo 4 se determinó la tensión superficial dinámica de cada disolución binaria a la temperatura de 293.15 K. Las mediciones con este arreglo no alcanzaban condiciones de equilibrio, debido posiblemente a la evaporación de la gota y a la consecuente renovación de superficie; para corregir esto se hizo modificó el acomodo dentro de la celda del tensiómetro: al invertir la posición de la jeringa, se tiene una gota de aire dentro de la disolución de líquido iónico, con lo que se elimina el problema de la evaporación y se consiguen mediciones de tensión superficial dinámica que llegan a la zona de equilibrio.

La tensión superficial de las disoluciones decrece con el tiempo hasta alcanzar condiciones de equilibrio; en la región de tiempos cortos la tensión superficial tiende al valor del agua, lo cual concuerda con las condiciones de frontera planteadas en el modelo difusional de Ward y Tordai, en el que al tiempo cero la concentración de la superficie es cero, la interfase está exenta de moléculas de líquido iónico y la tensión superficial de la disolución es la del disolvente. La tensión superficial dinámica de la concentración de $9.45 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ se muestra en la figura 5.6.

La presión superficial π (mN/m) en función de t/t_{eq} para las concentraciones experimentales de líquido iónico a una temperatura de 293.15 K se muestra en la figura 5.5. Con el tiempo, la presión superficial aumenta y esta dependencia se detiene en una zona de equilibrio. Para obtener los valores de presión superficial en el equilibrio se grafica a π en función del tiempo elevado a la $-1/2$ y se ajusta una línea recta con pendiente m y ordenada al origen que corresponde a la presión superficial de equilibrio, cuando el tiempo tiende a infinito $t^{-1/2}$ tiende a cero. Los parámetros del ajuste lineal para cada concentración experimental se encuentran en la tabla 5.4.

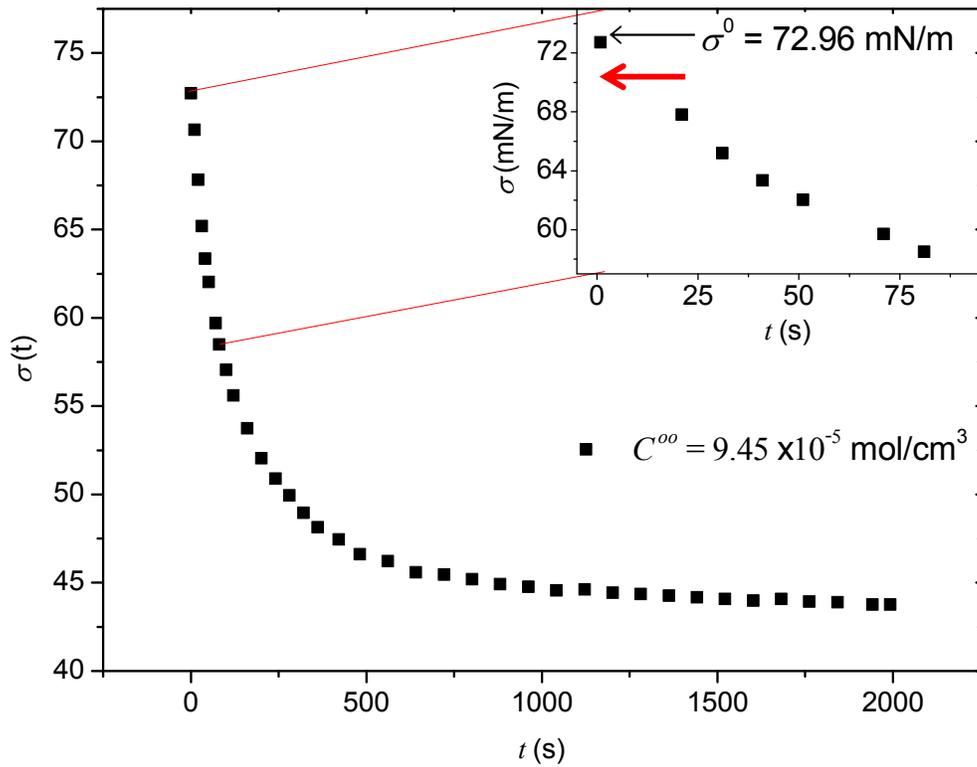


Figura 5.4 Tensión superficial dinámica para la concentración de $9.45 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$

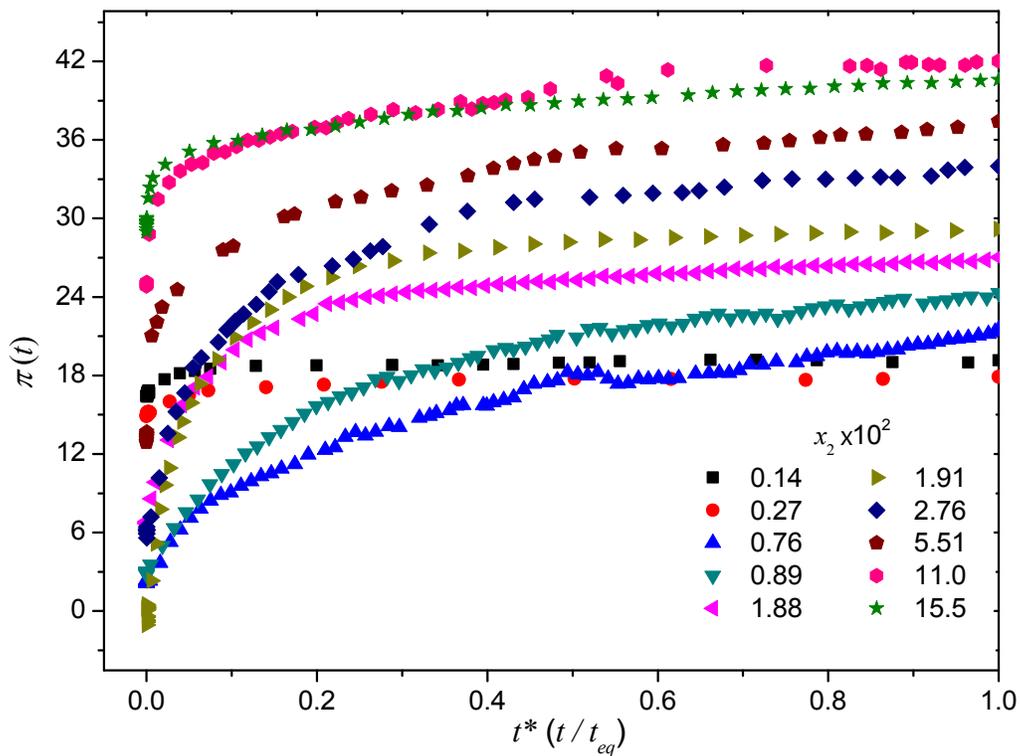


Figura 5.5 Presión superficial dinámica en función del tiempo reducido

5. RESULTADOS

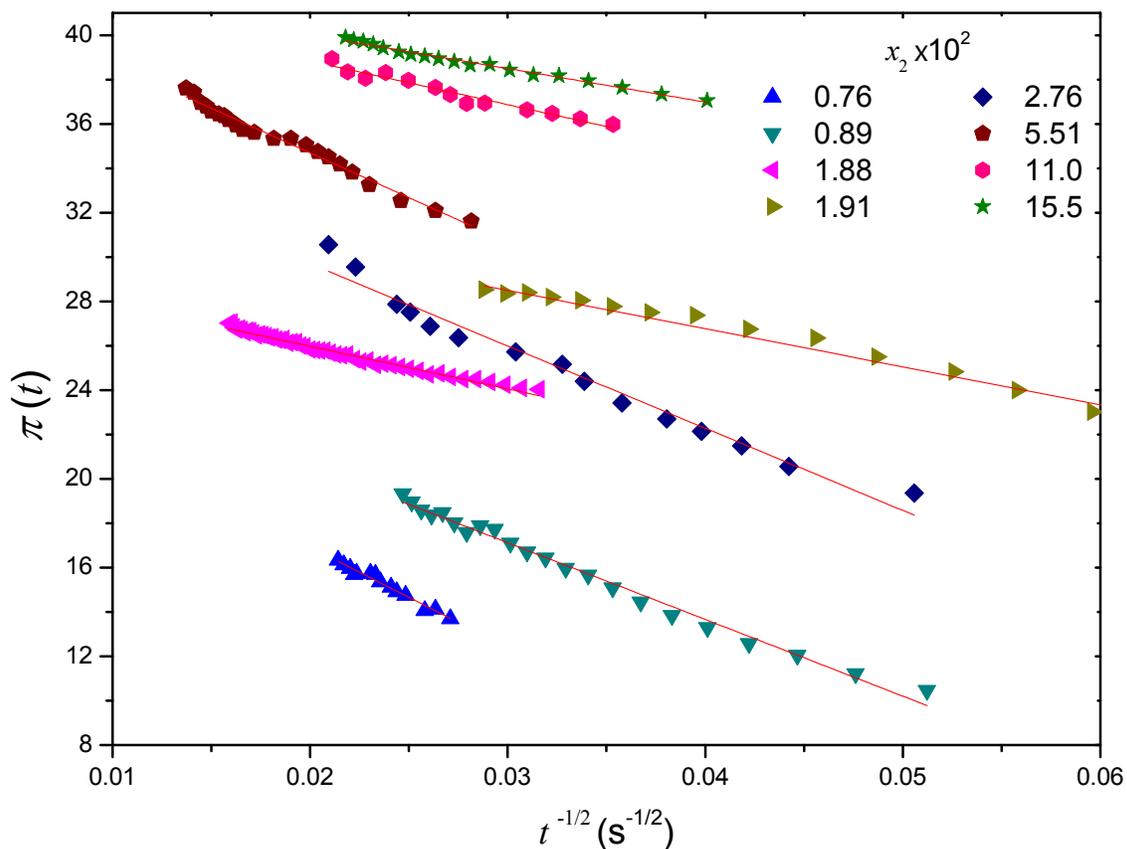


Figura 5.6 Presión superficial dinámica en función de $t^{-1/2}$

Tabla 5.4 Ajuste lineal de la presión superficial dinámica en función de $t^{-1/2}$

$C^\infty \times 10^5$ mol/cm ³	$x \times 10^2$	m	π_{eq} mN/m	t_{eq} s	$C^\infty \times 10^5$ mol/cm ³	$x \times 10^2$	m	π_{eq} mN/m	t_{eq} s
0.68	0.14	-2.3	18.2	281	9.45	1.91	-172.1	33.7	1943
1.35	0.27	-5.9	19.2	221	13.67	2.76	-370.6	37.1	6066
3.75	0.76	-453.2	26.0	5065	27.33	5.51	-403.1	42.8	5015
4.38	0.89	-345.7	27.5	4324	54.66	11.0	-196.7	42.8	6085
8.75	1.77	-192.2	31.2	3884	77.29	15.5	-151.3	43.0	2804

Con los valores al equilibrio de presión superficial se ajustan las ecuaciones de adsorción de Gibbs, de Volmer-Gibbs y de Langmuir para obtener los parámetros fisicoquímicos en la superficie. Además, con la ecuación de Langmuir se calculará la concentración del sustrato, lo que permitirá caracterizar el comportamiento dinámico en la superficie.

5.5 Tensión superficial en el equilibrio

5.5.1 Ecuación de adsorción de Gibbs

La presión superficial en el equilibrio en función del logaritmo natural de la fracción mol del líquido iónico se muestran en la figura 5.7. La región donde la pendiente es máxima inicia en la región diluida y termina antes de la meseta formada por los últimos tres puntos, donde finaliza la dependencia de la presión superficial con la concentración y la superficie alcanza el régimen de saturación. El ajuste de los datos a la ecuación de estado de Gibbs permite calcular la concentración micelar crítica y el término energético $\Gamma_s RT$. La ecuación de adsorción de Gibbs describe con precisión la región saturada, que es la zona lineal con pendiente máxima

$$\left. \frac{d\pi}{d \ln x} \right|_{\max}$$

$$\int_{\pi}^{\pi_{cmc}} d\pi = \Gamma_s RT \int_x^{x_{cmc}} d \ln x \quad (5.1)$$

$$\pi = (\pi_{cmc} - \Gamma_s RT \ln x_{cmc}) + \Gamma_s RT \ln x \quad (5.2)$$

5. RESULTADOS

La región diluida no está descrita por la ecuación (5.2), en el sistema no se consideró al primer punto para el ajuste lineal, ya que no pertenece a la zona donde la pendiente es máxima.

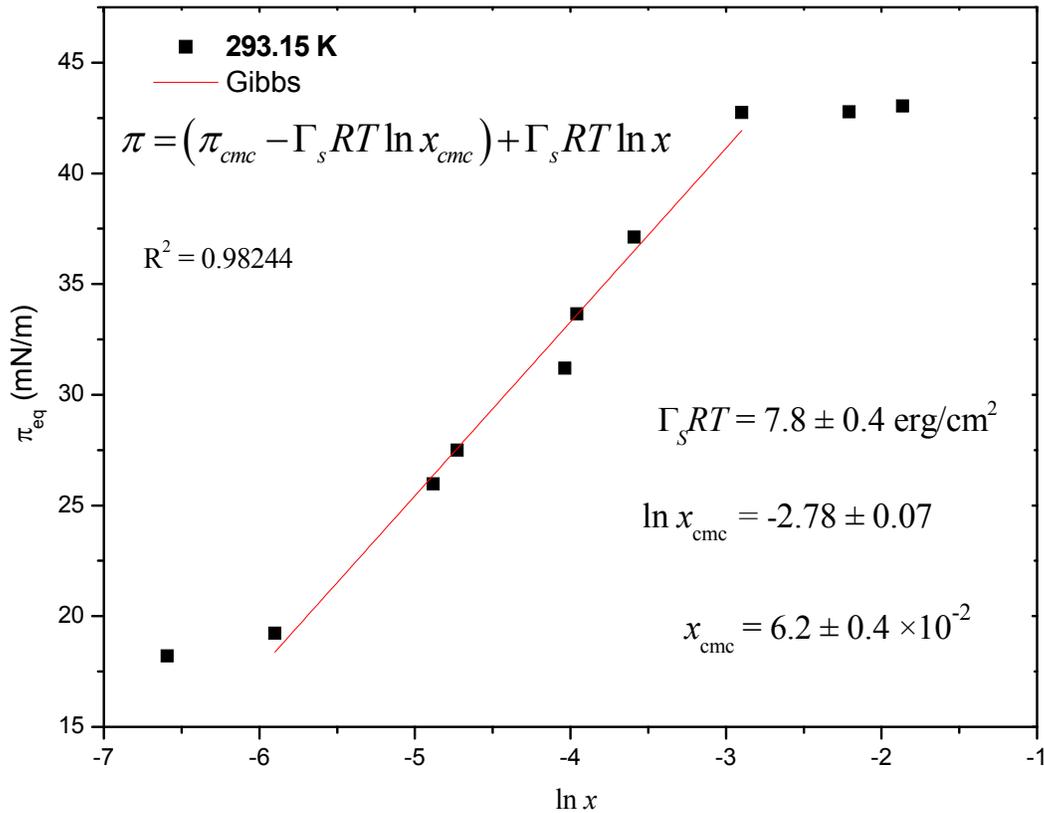


Figura 5.7 Presión superficial de equilibrio en función de $\ln x$

5.5.2 Ecuación de estado de Volmer-Gibbs

En el modelo de Volmer-Gibbs la variable $\ln(\pi^*/x)$ es función de $1-\pi^*$. La pendiente del ajuste lineal corresponde a z_0 y la ordenada al origen es el logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita γ^∞ .

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z_0(1 - \pi^*) - \ln x_{cmc} \quad (5.3)$$

El sistema cumple con el intervalo lineal de Volmer antes de la saturación, en el intervalo $0 < \pi < \pi_{\max}$ y $0 < x < x_{cmc}$. Después, la variable $\ln(\pi^*/x)$ deja de mostrar dependencia con la presión de superficie y por ende de la concentración. La zona diluida no es descrita con precisión por la ecuación de Volmer-Gibbs por lo que se descartó al primer valor para el ajuste lineal.

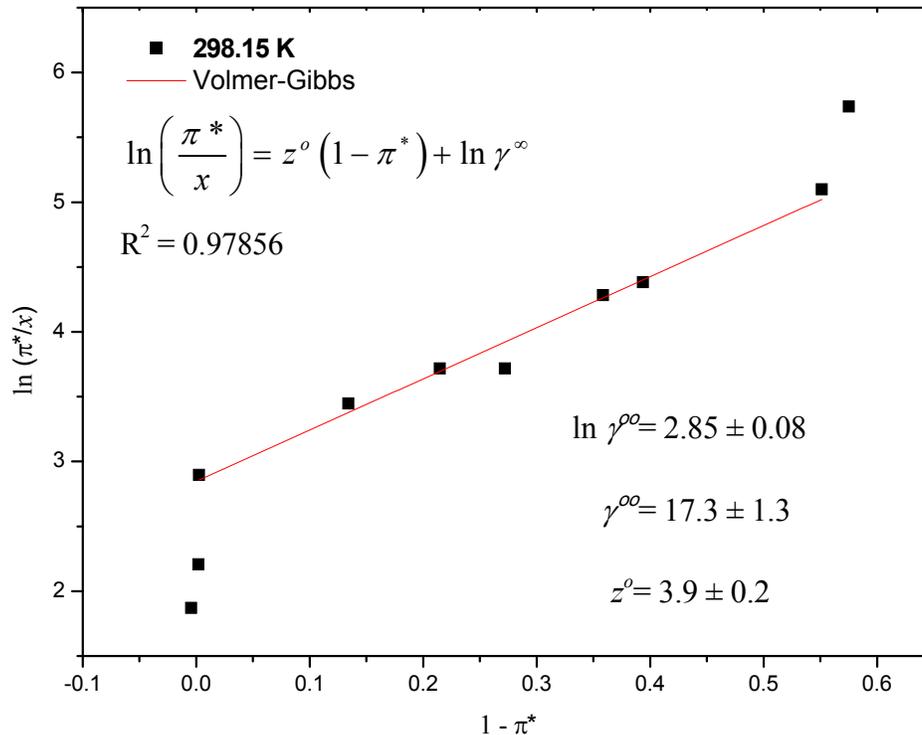


Figura 5.8 Ecuación de estado de superficie de Volmer-Gibbs

5.5.3 Ecuación de estado de Langmuir

La ecuación de estado de Langmuir en términos de la fracción mol permite calcular $\Gamma_s RT$ y el coeficiente de reparto β . La presión superficial de equilibrio π_{eq} en función de $\ln x$ se presenta en la figura 5.9 y abarca las concentraciones previas a la saturación, es decir, en el intervalo que comprende $0 < \pi < \pi_{\max}$ y $0 < x < x_{cmc}$. El sistema cumple con la ecuación en dicho intervalo, no se descartó ningún valor experimental.

5. RESULTADOS

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x \frac{\beta x}{1 + \beta x} dx \quad (5.4)$$

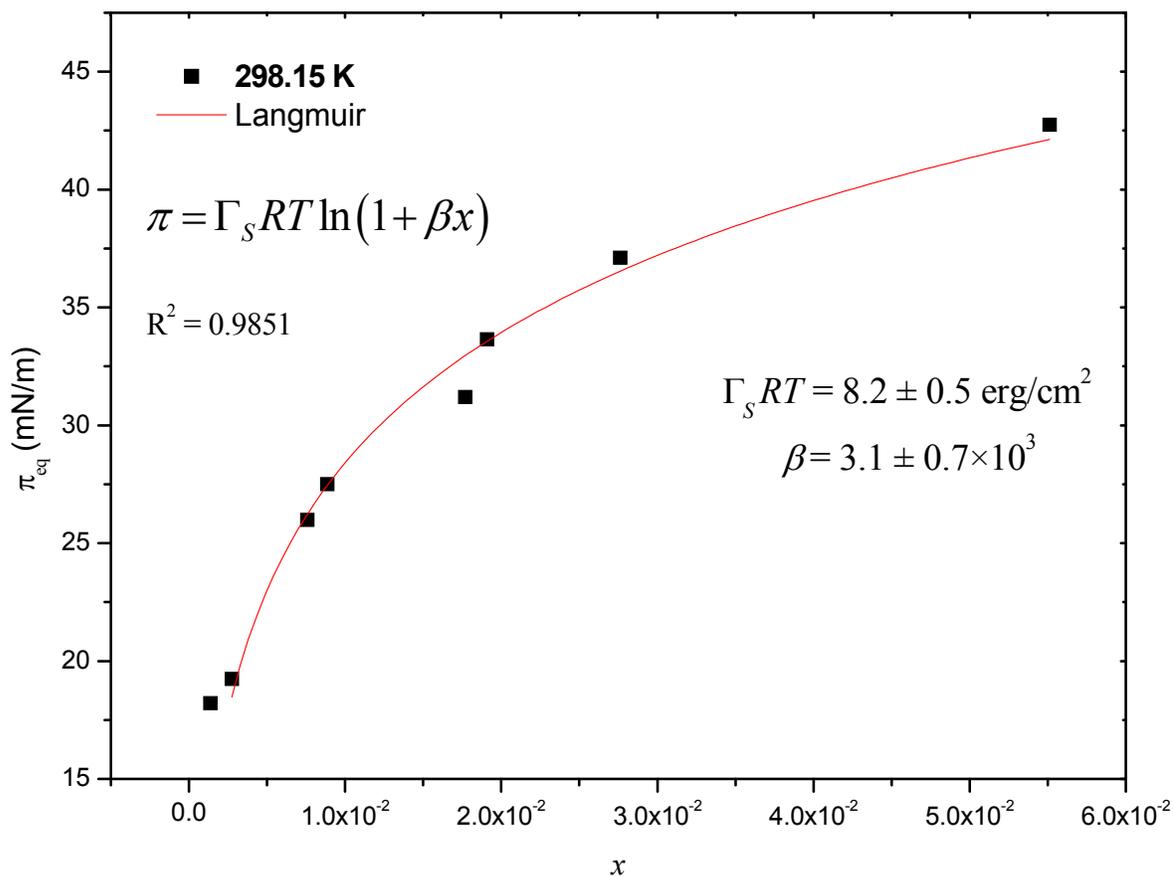


Figura 5.9 Ecuación de estado de Langmuir. Presión superficial de equilibrio en función de la fracción mol

En comparación con los valores obtenidos con las ecuaciones de adsorción de Gibbs y de Volmer-Gibbs, la ecuación de Langmuir presenta el coeficiente de correlación más alto, 0.9851. Por ello, para calcular la concentración en el sustrato y en la resolución de la ecuación de Ward y Tordai con valores al equilibrio de alta calidad se empleará el modelo de Langmuir, que considera, además, la formación de una monocapa en la superficie, no toma en cuenta interacciones laterales entre las moléculas que ocupan la interfase y define los lugares en la superficie con la misma probabilidad de adsorción.

5.6 Análisis de la actividad superficial

El aumento de la concentración en las disoluciones acuosas de HmimCl causó el transporte de las moléculas hacia la interfase aire-agua, lo que evita el contacto energéticamente desfavorable de las cadenas hidrocarbonadas con el agua; la energía libre de una molécula del anfifilo en la interfase es menor que la molécula solubilizada en el seno del líquido. La adsorción en la interfase disminuye la energía de superficie y en consecuencia la tensión superficial disminuye. Cuando la superficie se satura, el incremento de la concentración resulta en la disolución de los iones y en el aumento de la energía libre del sistema debido a la mayor presencia de cadenas hidrocarbonadas en el seno del líquido. Después de alcanzar la concentración micelar crítica los iones se agrupan para formar micelas con las cadenas hidrofóbicas orientadas hacia el interior de las micelas, lo que detiene el aumento de la energía libre. La tensión superficial se mantiene constante ya que las micelas no tienen actividad superficial.

Las tres ecuaciones de estado de la superficie proporcionan los parámetros fisicoquímicos que permiten caracterizar la actividad superficial del HmimCl en disolución acuosa. Los resultados obtenidos en los tres modelos, con el error asignado a la temperatura de trabajo, se enlistan en la tabla 5.5. La presión de superficie máxima π_{\max} se calculó a partir del promedio de las lecturas en la zona de saturación. Los resultados de las tres ecuaciones concuerdan entre sí y difieren en menos del 5 %, excepto en la energía de micelización, lo que se discutirá más adelante.

5. RESULTADOS

Tabla 5.5 Parámetros fisicoquímicos en la superficie del HmimCl. T= 293.15 K

Parámetro	Modelo	HmimCl
Masa molar (g/mol)		202
π_{cmc} (mN/m)		42.85 ± 0.16
$\Gamma_s RT$ (erg/cm ²)	Gibbs	7.8 ± 0.4
	Volmer-Gibbs	8.7 ± 0.4
	Langmuir	8.2 ± 0.5
β	Langmuir	3148 ± 728
$\Gamma_s \times 10^{10}$ (mol/cm ²)	Gibbs	3.2 ± 0.2
	Volmer-Gibbs	3.6 ± 0.2
	Langmuir	3.4 ± 0.2
A_s (Å ² /molécula)	Gibbs	52 ± 3
	Volmer-Gibbs	47 ± 2
	Langmuir	50 ± 3
z_{cmc}	Gibbs	5.5 ± 0.3
	Volmer-Gibbs	3.9 ± 0.2
	Langmuir	5.3 ± 0.1
$-\ln x_{cmc}$	Gibbs	2.78 ± 0.07
	Volmer-Gibbs	2.85 ± 0.08
	Langmuir	2.81 ± 0.09
γ^∞	Gibbs	16.1 ± 1.1
	Volmer-Gibbs	17.3 ± 1.3
	Langmuir	16.6 ± 1.4

Tabla 5.5 Parámetros fisicoquímicos en la superficie del HmimCl. T= 293.15 K (continúa)

Parámetro	Modelo	
x_{cmc}	Gibbs	0.062 ± 0.004
	Volmer–Gibbs	0.058 ± 0.004
	Langmuir	0.060 ± 0.006
cmc (mM)	Gibbs	307 ± 2
	Volmer–Gibbs	287 ± 2
	Langmuir	299 ± 3
$-\Delta G_{ads} \times 10^{-10}$ (erg/mol)	Gibbs	17.3 ± 0.6
	Volmer–Gibbs	16.7 ± 0.6
	Langmuir	24.7 ± 0.7
$-\Delta G_{mic} \times 10^{-10}$ (erg/mol)	Gibbs	6.8 ± 0.2
	Volmer–Gibbs	6.9 ± 0.2
	Langmuir	6.9 ± 0.7

El valor promedio de 298 mM para la concentración micelar crítica concuerda con los resultados de Ghasemiam *et al.* [28] que reportan para el HmimCl una cmc de 260 mM a 293.15 K y de 300 mM a 298.15 K, valores obtenidos por conductimetría, además de 390 mM calculado por mediciones de tensión superficial con el método del anillo.

El factor z_m es de 3.9 con la ecuación de estado de Volmer-Gibbs, al ser distinto de 1 indica un sistema alejado de la idealidad y refleja la existencia de interacciones intermoleculares en la superficie. Se obtuvo también con las tres ecuaciones de estado al coeficiente de actividad a dilución infinita γ^∞ , un indicador importante de las interacciones soluto-disolvente y del efecto hidrofóbico, ya que contiene la información tanto de la agregación en el seno del líquido como de la adsorción en la superficie. Se calculó γ^∞ para el HmimCl y se obtuvo un valor del orden de 17.

5. RESULTADOS

En comparación con materiales de marcado carácter anfifilo, el nonilfenol de seis moles de óxido de etileno (NP6) presenta un valor para γ^∞ de 6.2×10^7 , para el NP12 es de 7.2×10^4 , y en el dodecil sulfato de sodio (DSS) de 5.9×10^3 [99].

El HmimCl presenta una actividad superficial moderada, a diferencia de los tensoactivos convencionales; prueba de ello son los valores obtenidos de concentración micelar crítica y de presión máxima en la superficie. La *cmc* del HmimCl es mayor comparada con tensoactivos catiónicos; el bromuro de octadecil trimetil amonio (OTAB) presenta una *cmc* de 0.35 mM, para el bromuro de hexadecil trimetil amonio (CTAB) es de 1 mM y para el bromuro de tetradecil piridinio (DPyC) es de 16.5 mM [59]. Para alcanzar la presión máxima de superficie de casi 43 mN/m, si bien es un valor considerable, se requiere una fracción mol de HmimCl del orden de 6×10^{-2} , mientras que en tensoactivos de tipo no iónico es del orden de 1×10^{-6} [37, 80].

En la tabla 5.6 se comparan los parámetros reportados para cloruros de 1-alkilmetil imidazolio con cadenas de ocho o más carbonos (concentración micelar crítica *cmc*, número de agregación N_{agr} , energías libres de adsorción $-\Delta G_{ads}$ y de micelización $-\Delta G_{mic}$) encontrados en la presente investigación (en negritas). Los cloruros de imidazolio con mayor número de carbonos tienen menor concentración crítica, lo cual se explica por el creciente carácter hidrofóbico de las moléculas. El aumento en el tamaño de la cadena hidrocarbonada provoca que se requiera una menor cantidad de material para que se organice y minimice el contacto con el agua. La tendencia de la energía de adsorción aumenta con el número de carbonos en la cadena de alquilo, debido a que se requiere mayor energía para adsorber una molécula mayor. La concentración micelar crítica disminuye con el número de carbonos; mayores porciones hidrofóbicas en la molécula favorecen la agregación en el seno del líquido.

Tabla 5.6 Parámetros fisicoquímicos en la familia del cloruro de 1-alkil-3-metil imidazolio ($C_n\text{mimCl}$) [45, 55, 56, 85, 102].

Molécula	cmc	N_{agr}	$-\Delta G_{ads}$	$-\Delta G_{mic}$
	(mM)		(kJ/mol)	(kJ/mol)
$C_6\text{mimCl}$	298	–	24.7	11.0
$C_8\text{mimCl}$	230	–	30.2	31.1
$C_{10}\text{mimCl}$	59	32	32.0	36.5
$C_{12}\text{mimCl}$	14	50	33.8	42.9
$C_{14}\text{mimCl}$	3.5	76	35.2	49.7
$C_{16}\text{mimCl}$	0.9	96	–	–

La energía libre de micelización calculada en este trabajo no coincide con la tendencia de la familia homóloga de los datos reportados; además, en los resultados se obtiene un valor menor que la energía libre de adsorción aun cuando debería ser mayor si la adsorción sucede espontáneamente antes de la micelización. Esta discrepancia puede deberse a que se consideró a la interfase como una superficie eléctricamente neutra y no se tomó en cuenta el grado de ionización del líquido iónico, que corresponde al número promedio de contraiones por molécula de líquido iónico que se disocian de la estructura del soluto. Este valor podría obtenerse con un estudio conductimétrico a varias temperaturas en concentraciones previas y posteriores a la concentración micelar crítica, para así calcular el valor corregido de la energía libre de micelización.

Los números de agregación reportados en la tabla 5.6 aumentan proporcionalmente a la longitud de la cadena de alquilo para la familia homóloga

5. RESULTADOS

de los cloruros de imidazolio, así que la micela que formara el HmimCl en disolución acuosa podría presentar un número de agregación de alrededor de ocho a diez moléculas. El tiempo de retención dentro de la micela sería reducido debido a las tensiones estéricas y a las repulsiones electrostáticas creadas por la proximidad de aniones y cationes. La cadena de alquilo dentro de esta estructura tendría una baja o nula rotación. La estructura micelar con bajo número de agregación y arreglo esférico se muestra en la figura 5.10 (véase también la figura 3.3.a)

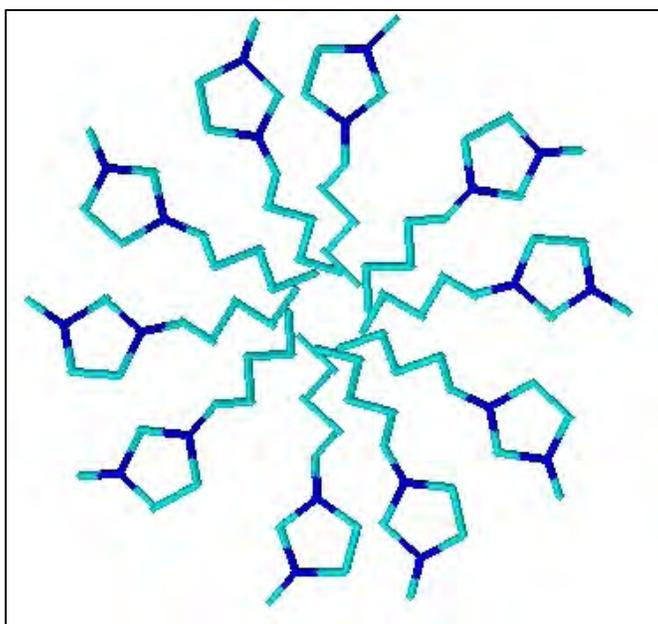


Figura 5.10. Esquema de una posible micela de HmimCl

La influencia del anión en el comportamiento de agregación puede analizarse si se compara con los resultados de la *cmc* para los bromuros del tipo $C_n\text{mimBr}$. El anión Br^- tiene un radio mayor que el Cl^- , con lo que disminuye la *cmc* debido a una menor hidratación; los aniones menos hidratados se adsorben más fácilmente en las micelas y disminuyen las repulsiones electrostáticas. Para el $C_8\text{mimBr}$ se reporta una *cmc* de 180 mM, para el $C_8\text{mimCl}$ es de 230, en el caso del $C_{10}\text{mimBr}$ es de 29 y para el $C_{10}\text{mimCl}$ es de 56. Por último para el $C_{12}\text{mimBr}$ la *cmc* es de 11 mM mientras que para el $C_{12}\text{mimCl}$ es de 14 mM [6, 31, 85].

5.7 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción de un tensoactivo en medio acuoso está regida por un mecanismo puramente difusivo, por un mecanismo de adsorción con una barrera de activación energética o por una combinación de ambos. Para determinar si la adsorción del HmimCl en la superficie del agua es controlada sólo por difusión, se evaluaron los datos de tensión superficial dinámica con el modelo de Ward y Tordai bajo la condición del equilibrio local sustrato-superficie y considerando la existencia de contradifusión.

La tensión superficial de las disoluciones de HmimCl en agua a 293.15 K disminuye en función del tiempo hasta alcanzar una zona donde la variación es mínima; en esta región se establecen condiciones de equilibrio en la superficie. Los tiempos de equilibrio varían con la concentración, a mayores concentraciones se requiere mayor tiempo para llegar al equilibrio. Esto sugiere que la difusión no es el mecanismo controlante en la cinética de adsorción, ya que el aumento de la concentración establece un mayor gradiente entre la superficie y el seno de la disolución. Si la difusión controla el arribo de las moléculas a la interfase, el tiempo de equilibrio debería ser menor al aumentar la concentración del seno del líquido.

5.7.1 Evaluación del modelo de Ward y Tordai

La ecuación de Ward y Tordai se resolvió sin el uso de aproximaciones asintóticas; el término de contradifusión fue evaluado mediante el ajuste de una función continua aplicada a los datos de concentración del sustrato C^0 en función de la variable dinámica $(t - \lambda)^{1/2}$, donde λ corresponde a todos los tiempos menores a t . La concentración en el sustrato C^0 fue calculada para cada tiempo bajo la condición del equilibrio local sustrato-superficie, concepto que se introdujo en el modelo difusional de Ward y Tordai, donde la tensión superficial dinámica

5. RESULTADOS

$\sigma(t)$ está determinada por la concentración del soluto en la interfase $\Gamma(t)$, que depende a su vez de la concentración en el sustrato C^o . En el planteamiento de Ward y Tordai, las moléculas provenientes del seno del líquido se adsorben sin resistencia en la superficie, cuya concentración está en equilibrio local e instantáneo con la concentración del sustrato y no considera la existencia de una barrera energética.

Si un valor de tensión superficial corresponde a un valor de C^o en cualquier instante, el primero se obtiene bajo condiciones de equilibrio cuando las concentraciones del sustrato y del seno del líquido son iguales y la difusión ha terminado. Así, la relación entre $\sigma(t)$ y C^o puede establecerse mediante la ecuación de estado de la superficie que describa al sistema [9, 51, 103]. Para el sistema HmimCl en medio acuoso, la ecuación de estado de la superficie de Langmuir provee valores de alta calidad al equilibrio comparados con los obtenidos en la ecuación de adsorción de Gibbs y en la ecuación de Volmer-Gibbs. La ecuación de Langmuir en función de la concentración en la fase volumétrica es:

$$\pi_{eq} = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta C^\infty) \quad (5.4)$$

La presión superficial de equilibrio acoplada al modelo de Langmuir se muestra en la figura 5.11. Dado que el modelo de Langmuir representa a la superficie en condiciones de equilibrio, se emplea para describir la concentración del sustrato, bajo el equilibrio local entre la superficie y el sustrato. En términos dinámicos la ecuación (5.4) es función de la concentración del sustrato y del tiempo:

$$\pi(t) = \Gamma_s RT \ln[1 + \beta C^o(t)] \quad (5.5)$$

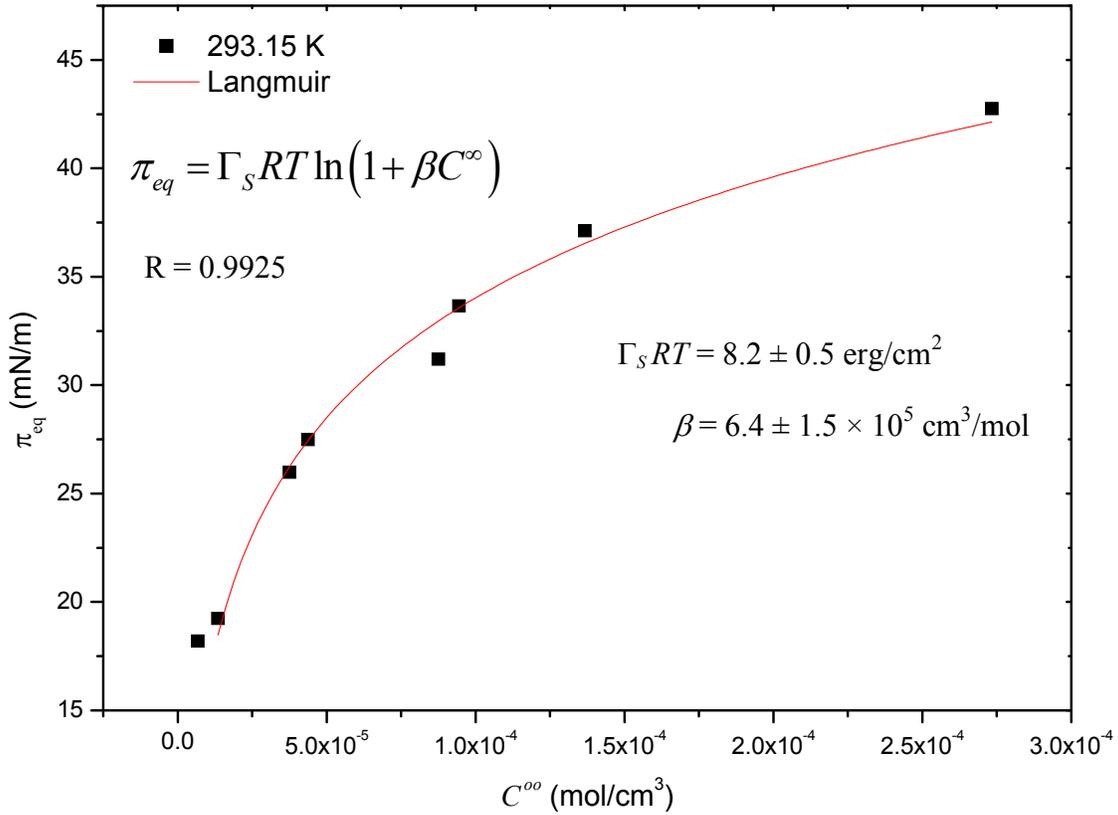


Figura 5.11 Presión superficial de equilibrio en función de la concentración en el seno del líquido

La ecuación (5.5) permite calcular la concentración del sustrato C^o en cada valor experimental de presión superficial dinámica, los parámetros $\Gamma_s RT$ y β corresponden a los obtenidos en el caso de equilibrio, en concordancia con el modelo de Ward y Tordai.

Al conocer C^o en el intervalo $0 < t < t_{eq}$ la isoterma dinámica de Langmuir, ecuación (1.55), toma la forma:

$$\theta(t) = \frac{\Gamma(t)}{\Gamma_s} = \frac{\beta C^o(t)}{1 + \beta C^o(t)} \quad (5.6)$$

5. RESULTADOS

La expresión (5.6), acoplada con la ecuación de Ward y Tordai, resulta en:

$$\Gamma_s \frac{\beta C^o(t)}{1 + \beta C^o(t)} = 2 \left(\frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} \left[C^\infty t^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} C^o d(t-\lambda)^{1/2} \right] \quad (5.7)$$

donde el coeficiente de difusión D es la única incógnita. Con el objeto de representar al término de contradifusión, dado por la integral $\int_0^{t^{1/2}} C^o d(t-\lambda)^{1/2}$, se propuso una función continua que representa a C^o en función de $(t-\lambda)^{1/2}$ en el intervalo de $0 \leq t \leq t_{eq}$. La variable λ corresponde a todo tiempo menor a un tiempo fijo, $0 \leq \lambda \leq t$. La primera función propuesta para resolver el término integral fue del tipo exponente crítico que contiene sólo una constante y un exponente:

$$C^o = A \left[(t-\lambda)^{1/2} \right]^n \quad (5.8)$$

El ajuste de C^o en función de $(t-\lambda)^{1/2}$ mediante la ecuación (5.8) presentó coeficientes de correlación del orden de 0.10, así que esta función fue descartada y se planteó un polinomio de segundo grado en $(t-\lambda)^{1/2}$:

$$C^o = A + B(t-\lambda)^{1/2} + C \left[(t-\lambda)^{1/2} \right]^2 \quad (5.9)$$

La ecuación (5.9) no fue satisfactoria en la representación de C^o en todo el intervalo de tiempo, por lo que se recurrió una función exponencial con tres parámetros de ajuste:

$$C^o = C_i^o + A \exp \left(\frac{-(t-\lambda)^{1/2}}{\tau} \right) \quad (5.10)$$

donde C^o_i , A y τ son los parámetros, la variable independiente es $(t - \lambda)^{1/2}$ y la variable dependiente es la concentración del sustrato C^o . La ecuación (5.10) permitió la representación de C^o en todo el ámbito de concentraciones y se adoptó para calcular el término de contradifusión. La comparación de las tres funciones propuestas para una concentración volumétrica C^∞ de 1.12×10^{-5} mol/cm³ en el tiempo de 190 segundos se muestra en la figura 5.12.

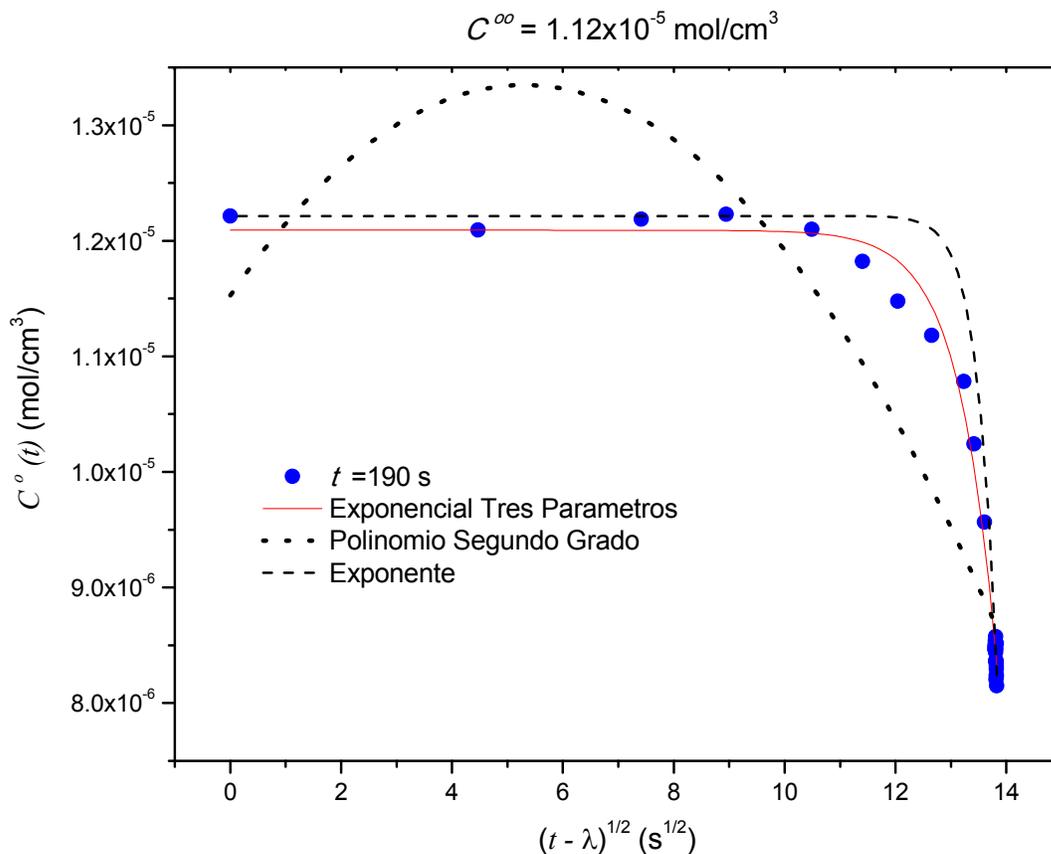


Figura 5.12. Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$

El área bajo la función exponencial con tres parámetros, ecuación (5.9), representa al término contradifusivo de la ecuación de Ward y Tordai. Para obtener el área, se calcula la integral definida de (5.10):

5. RESULTADOS

$$\int C^o d(t-\lambda)^{1/2} = C_i^o (t-\lambda)^{1/2} + A\tau \exp\left(\frac{-(t-\lambda)^{1/2}}{\tau}\right) \Big|_0^{(t-\lambda)^{1/2}} \quad (5.11)$$

Las curvas para cada concentración C^∞ a diferentes tiempos se muestran en las figuras 5.13 a 5.22; el coeficiente de difusión correspondiente se reporta en cada gráfica. El modelo representa al término de contradifusión con coeficientes de correlación del orden de 0.99, excepto en las concentraciones mayores donde se observa una desviaciones en la zona de tiempos largos.

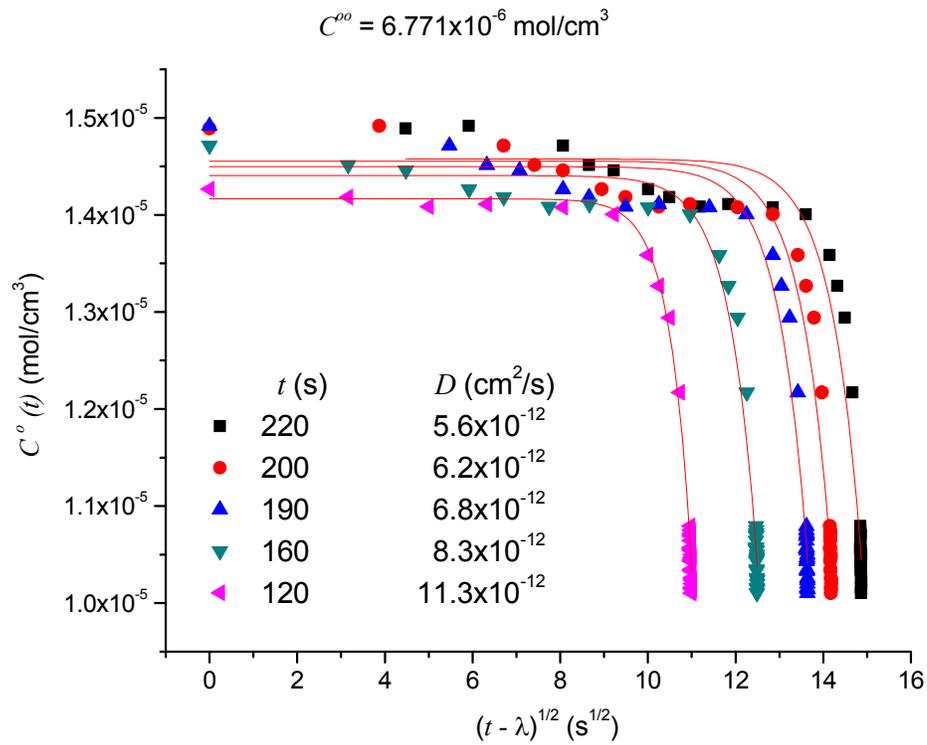


Figura 5.13. Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^{\infty} = 6.8 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$

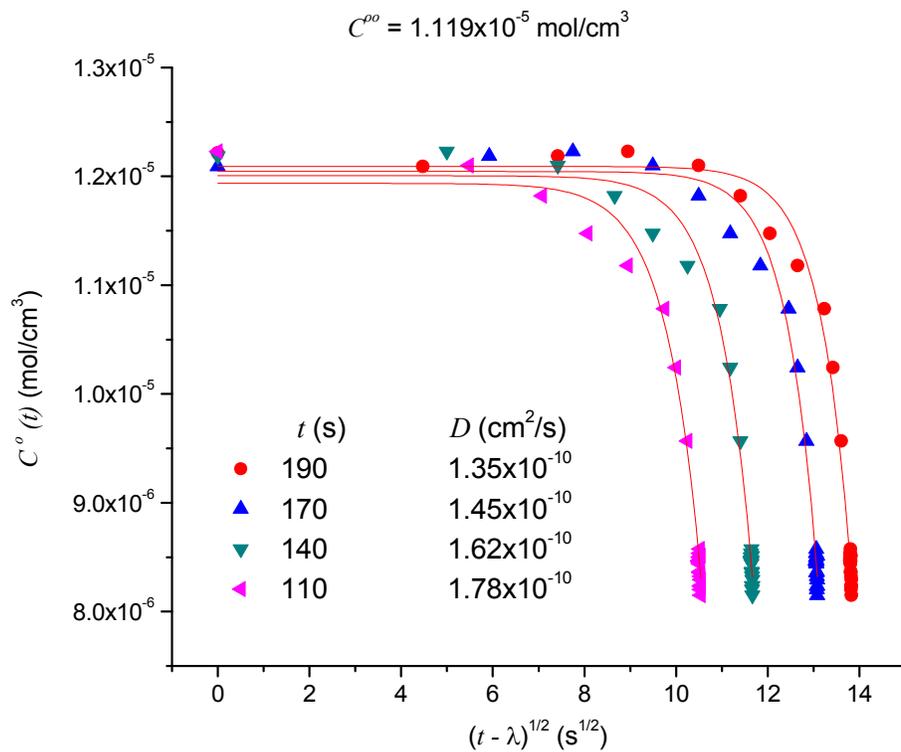


Figura 5.14. Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^{\infty} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$

5. RESULTADOS

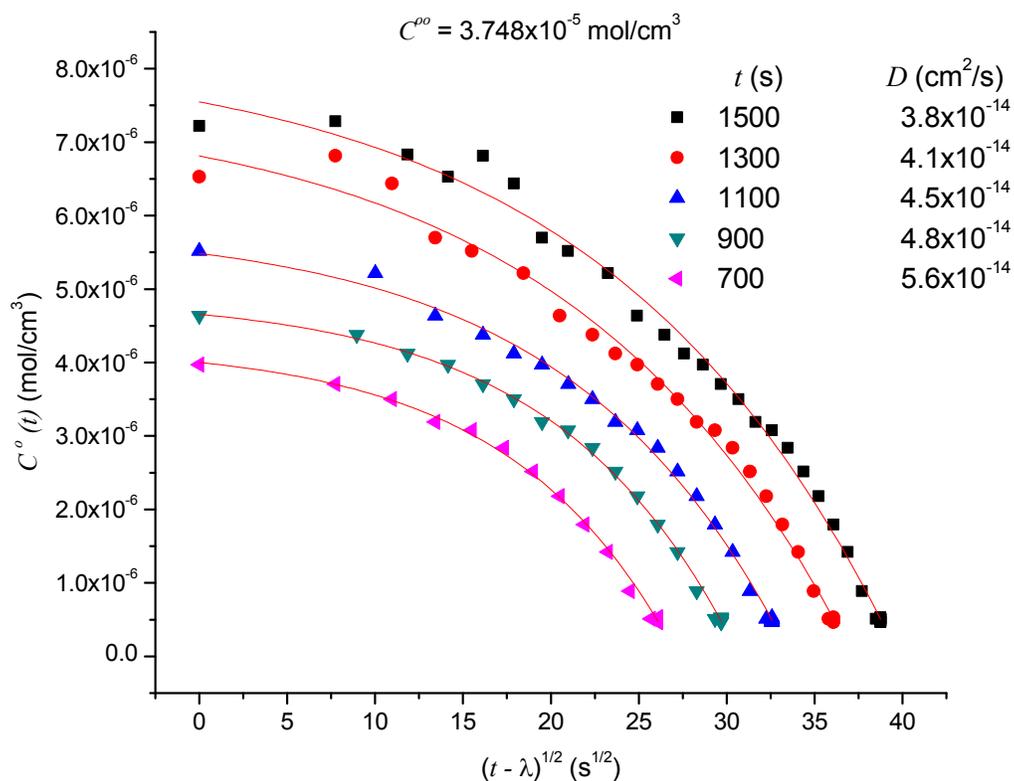


Figura 5.15. Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^{\infty} = 3.7 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$

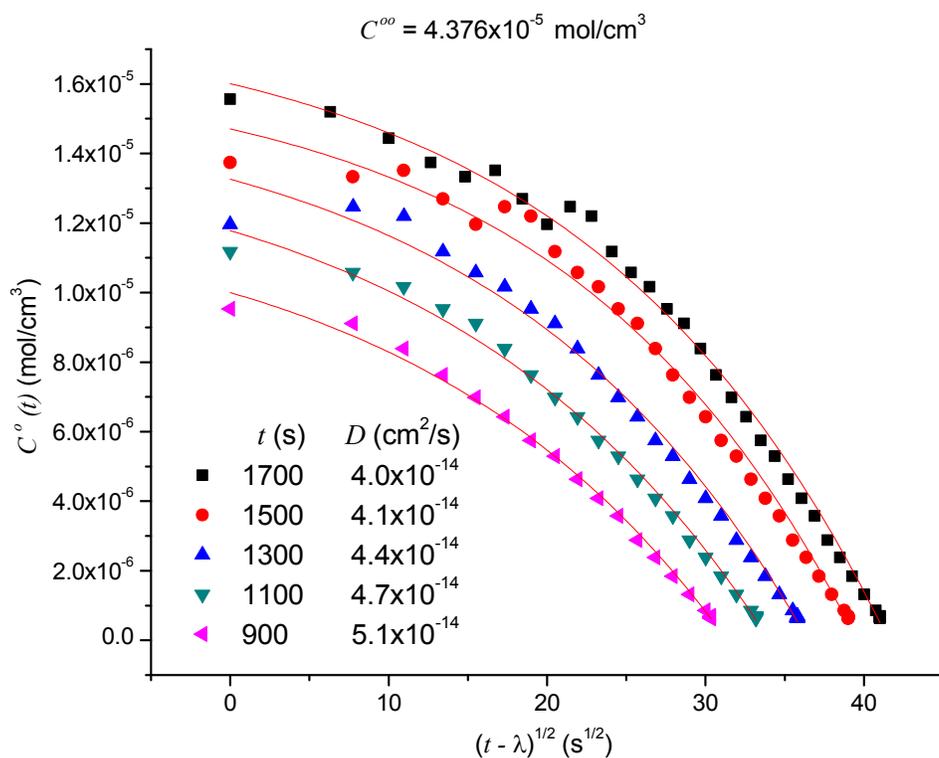


Figura 5.16. Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^{\infty} = 4.4 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$

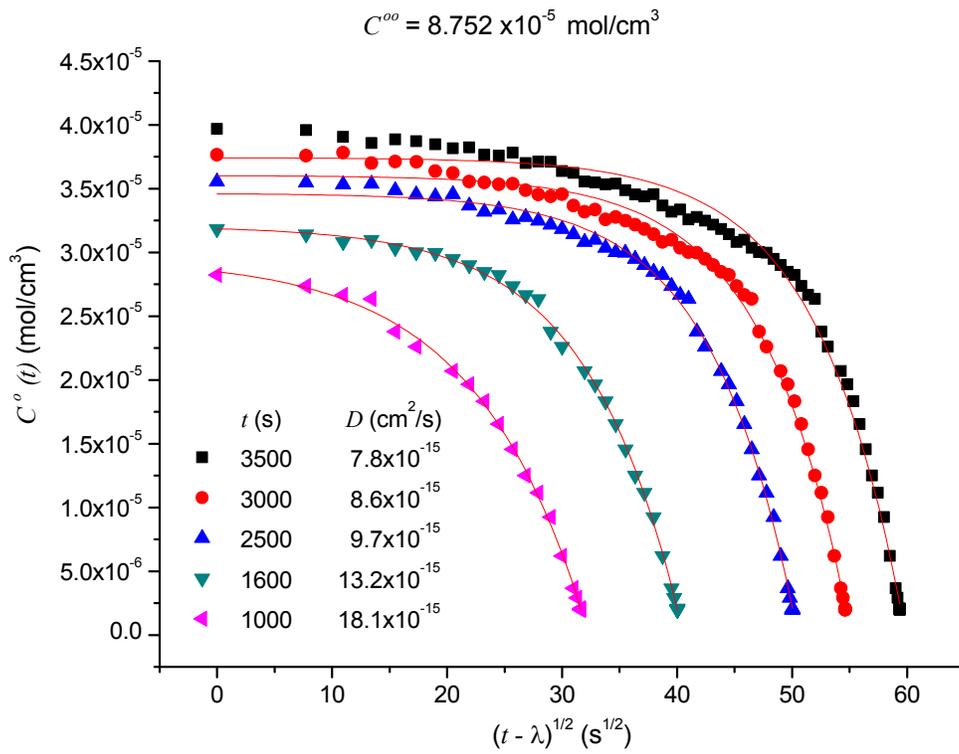


Figura 5.17. Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^{\infty} = 8.8 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$

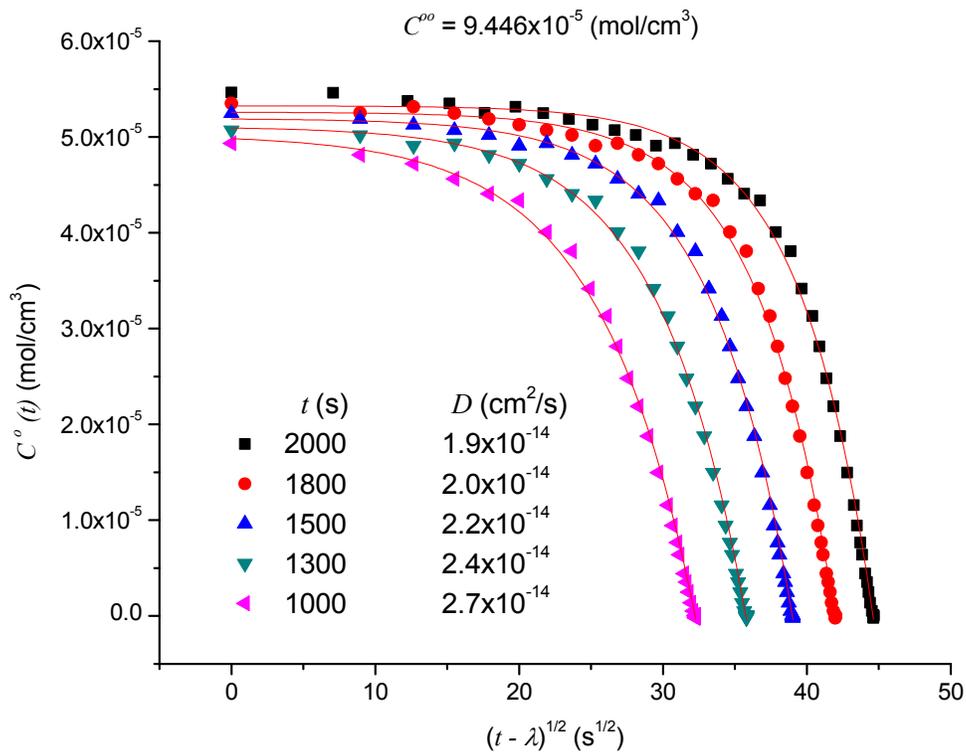


Figura 5.18. Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^{\infty} = 9.5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$

5. RESULTADOS

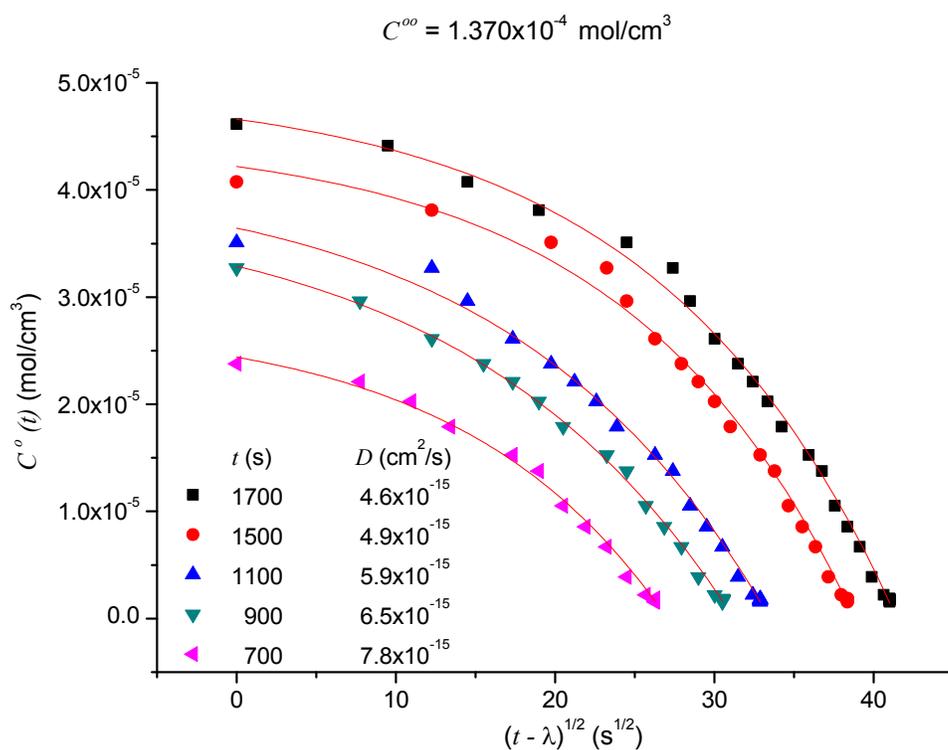


Figura 5.19. Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^{\infty} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$

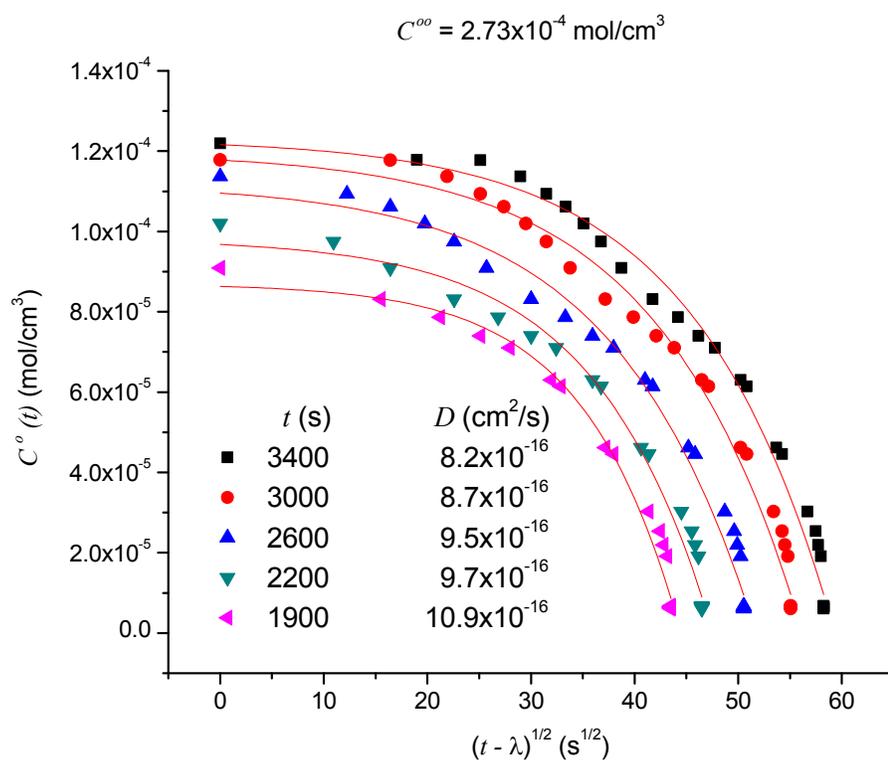


Figura 5.20. Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^{\infty} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$

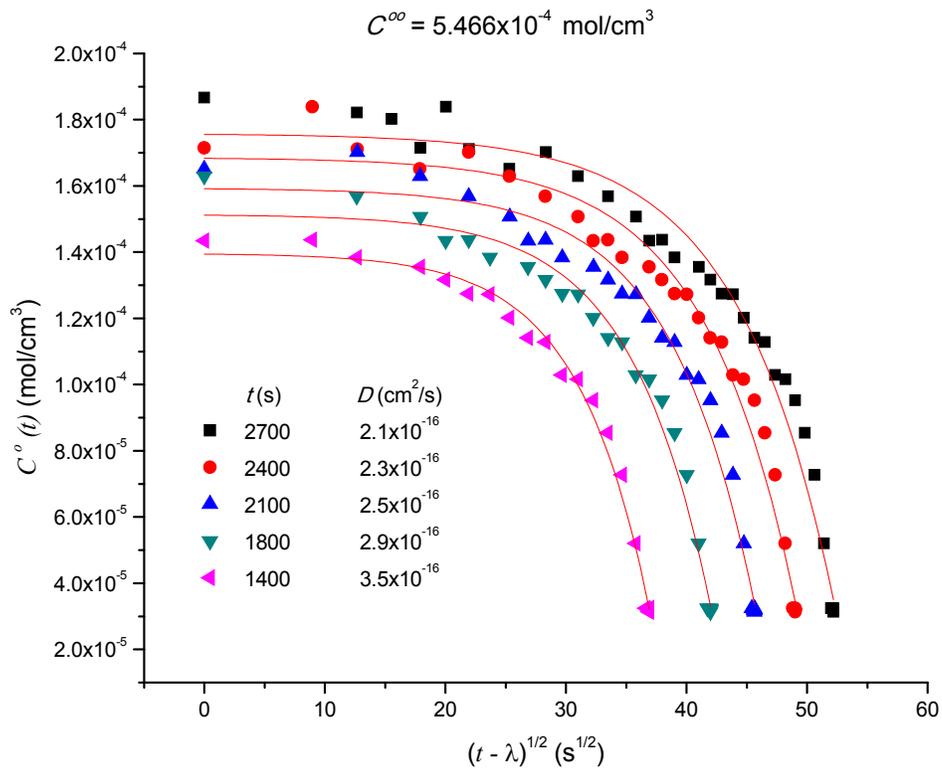


Figura 5.21. Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^{\infty} = 5.5 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$

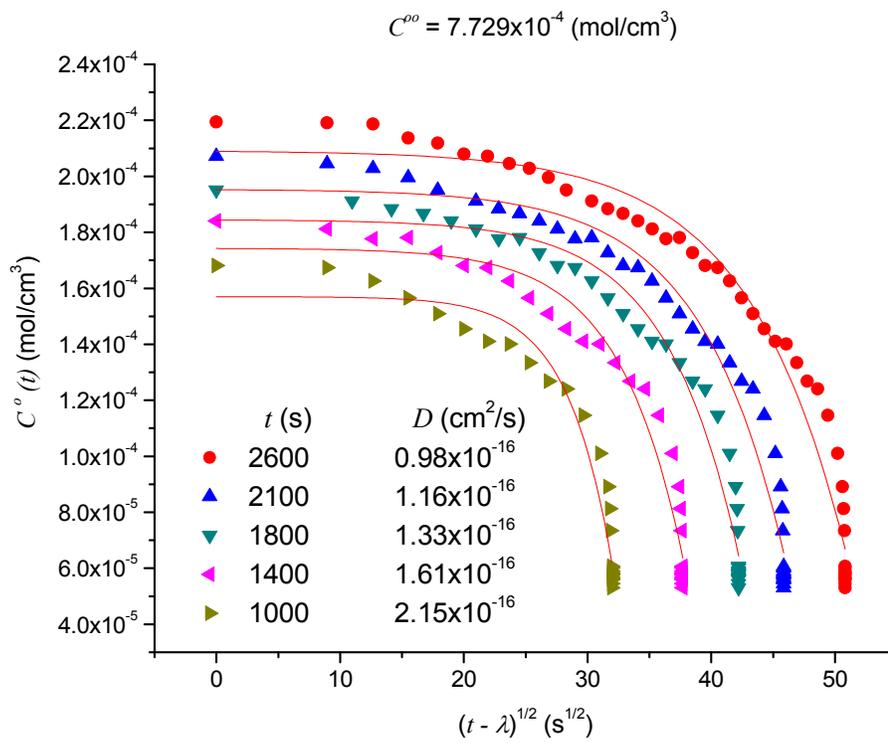


Figura 5.22. Concentración del sustrato en función de $(t - \lambda)^{1/2}$ para $C^{\infty} = 7.7 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$

5. RESULTADOS

La contradifusión aumenta con el tiempo debido a que el sustrato presenta concentraciones cada vez mayores durante el transcurso del proceso y la adsorción se dificulta. Al disminuir los lugares disponibles el soluto abandona el sustrato y retorna al seno de la disolución, lo que retrasa el tiempo de equilibrio.

Los resultados del coeficiente de difusión sin aproximaciones en función del tiempo se muestran en las figuras 5.23 y 5.24. El coeficiente de difusión disminuye de manera monótona con el tiempo en todas las concentraciones y la caída es descrita por un polinomio de segundo orden. La ordenada al origen del ajuste cuadrático se interpreta como el coeficiente de difusión cuando $t \rightarrow 0$ y presenta valores mayores que los coeficientes obtenidos cuando $t \rightarrow t_{eq}$ y $t \rightarrow \infty$, lo cual indicaría la existencia de una etapa, en el inicio de la adsorción, donde la difusión de las moléculas es mayor que al final del proceso, ya que la superficie se encuentra inicialmente libre de soluto, facilitando el paso del HmimCl desde el seno del líquido hacia la interfase.

La disminución del coeficiente de difusión con el tiempo indica que el mecanismo difusional no controla la adsorción en la superficie; además, el orden de magnitud en los resultados (10^{-14} , 10^{-15}) concuerda con esta aseveración, ya que los coeficientes de difusión para tensoactivos en disolución acuosa típicamente son del orden de 10^{-6} o 10^{-7} . Ritacco *et al.* [78] obtuvieron para el bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) un coeficiente de difusión en agua de 1×10^{-6} cm²/s. El dodecilsulfato de sodio (DSS) tiene reportado un coeficiente de difusión $D = 8 \times 10^{-6}$ cm²/s [9], valores típicos de un proceso difusional.

5. RESULTADOS

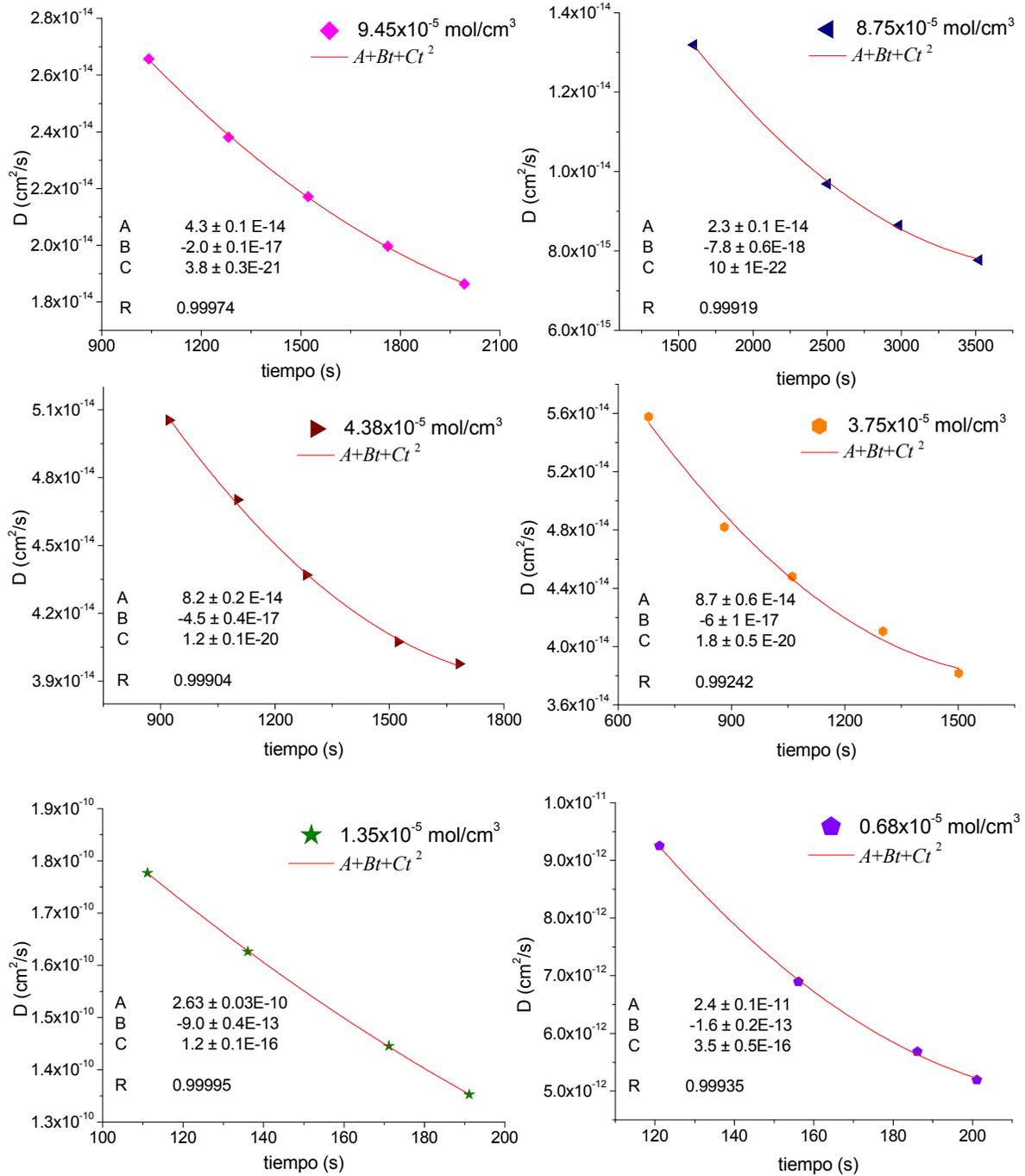


Figura 5.23. Coeficiente de difusión en función del tiempo para las concentraciones C^∞ de 0.68, 1.35, 3.75, 4.38, 8.75 y $9.45 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$

5. RESULTADOS

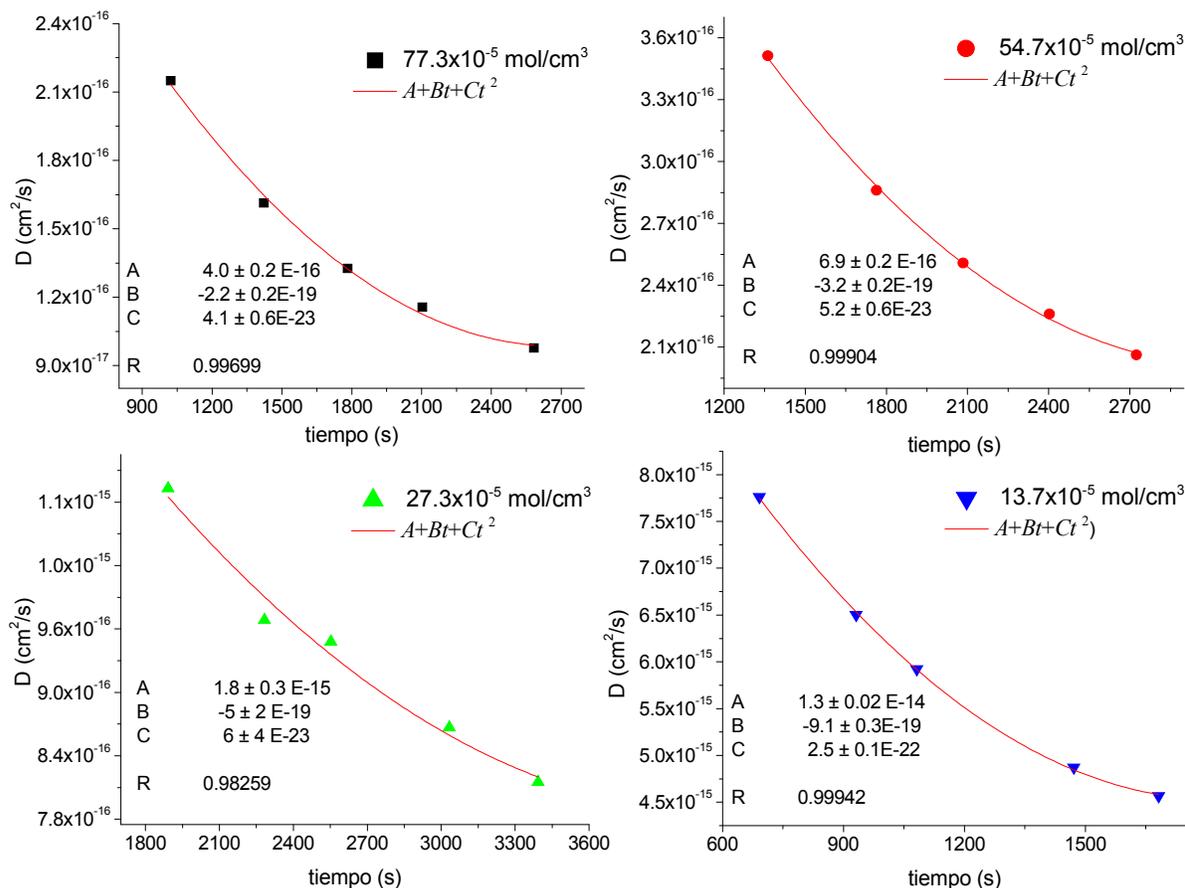


Figura 5.24. Coeficiente de difusión en función del tiempo para las concentraciones C^∞ de 13.7, 27.3, 54.7 y $77.3 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$

El valor calculado de D para el líquido iónico debería ser independiente del tiempo y de la concentración. Chang y Franses [9] consideran que si existe una barrera de activación energética se frena el proceso de adsorción y el coeficiente D que se obtiene de los valores de tensión superficial será menor al que resulta de experimentos de difusión en la fase volumétrica. La disparidad entre los valores depende de la magnitud y la naturaleza de la barrera de adsorción y de la rapidez en la adsorción/desorción.

Ward y Tordai [103], así como Hansen y Wallace [34], calcularon los coeficientes de difusión mediante la determinación de tensión superficial dinámica de alcoholes y ácidos alifáticos en agua, considerando el equilibrio local y el efecto de la contradifusión. Encontraron valores de D órdenes de magnitud menores a los esperados y concluyeron que si el coeficiente de difusión es muy pequeño con respecto a lo obtenido por otras vías debe emplearse un modelo de adsorción mixto para representar al sistema. Así, el orden de magnitud del coeficiente de difusión obtenido con el modelo difusional puede emplearse como un criterio para evaluar el tipo de mecanismo controlante.

El orden de magnitud que presentan los coeficientes de difusión obtenidos para el HmimCl indica la presencia de una energía de activación que retrasa la adsorción. Ravera, Liggieri y Steinchen [76] definen un coeficiente de difusión efectivo D_{eff} menor que el coeficiente de difusión real del material si existe una barrera energética de adsorción:

$$D_{eff} = D \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5.12)$$

donde E_a es la energía de activación en la superficie, R es la constante universal de los gases y D es el coeficiente de difusión a la temperatura T . En un proceso de adsorción dominado por la difusión, en el que no existe una barrera energética, los coeficientes de difusión efectivos tienden al valor real D :

$$E_a \rightarrow 0 \quad \frac{D_{eff}}{D} \rightarrow 1$$

5. RESULTADOS

En un proceso de adsorción controlado por una barrera energética y en la región de tiempos largos la superficie se ha saturado, las interacciones entre las moléculas aumentan y en consecuencia el coeficiente de difusión efectivo será sensiblemente menor que D .

5.7.2 Mecanismo controlante

La resolución de la ecuación completa de Ward y Tordai para las concentraciones del seno del líquido revela una variación del coeficiente de difusión con el tiempo: al aumentar éste, disminuye el coeficiente de difusión, cuando debería ser único y característico del sistema. En el proceso posterior a la formación de la superficie, las moléculas la ocupan mientras disminuyen los lugares disponibles para adsorberse, con lo que los tiempos de equilibrio aumentan.

Se observó que el coeficiente de difusión varía con el aumento de la concentración del seno de la disolución. La difusión en una disolución se incrementa con la concentración, con lo que aumenta el potencial para el traslado de una molécula hacia la superficie. Experimentalmente se observó una tendencia contraria, ya que las concentraciones mayores presentan los tiempos de equilibrio más largos y los menores coeficientes de difusión.

La existencia de una barrera energética explicaría el retraso para establecer condiciones de equilibrio, debido a que dificultaría el arreglo de equilibrio en la superficie y cobraría mayor importancia al aumentar la concentración. La barrera de activación energética podría estar relacionada con la naturaleza iónica del soluto (las interacciones electrostáticas entre el ion cloruro y el anillo de imidazolio se incrementan al aumentar la concentración) y con efectos estéricos en las vecindades de la superficie, derivados de la longitud y rotación de la cadena de alquilo en el HmimCl.

Las concentraciones más bajas de HmimCl en agua presentan los coeficientes de difusión más altos y los tiempos de equilibrio más cortos. Dichas concentraciones presentan los valores de D más cercanos a los reportados de 10^{-7} y 10^{-8} , mientras que el resto de las disoluciones presentan coeficientes órdenes de magnitud entre 10^{-14} y 10^{-16} . Maginn [57] reporta coeficientes de difusión de 1×10^{-7} cm^2/s para un líquido iónico típico y plantea que el desplazamiento de los iones se dificulta debido a la viscosidad de 500 a 700 cP que presenta la mayoría de los líquidos iónicos. Atribuye iónica los bajos coeficientes de difusión a fuertes interacciones de Coulomb entre cada especie.

Tsuzuki *et al.* [91], como resultado de simulaciones de dinámica molecular para líquidos iónicos en medio acuoso, sugieren que la difusión de los iones a temperatura ambiente no es inmediata y por ende se retrasa el arribo a la interfase. El aumento de moléculas en tránsito hacia la superficie provoca que la difusión pierda importancia y la adsorción esté determinada por una energía de activación en las vecindades de la superficie, por la orientación del anfifilo y por las interacciones electrostáticas.

Con base en los resultados obtenidos, se concluye que el mecanismo controlante en la adsorción del líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metil imidazolio en la superficie del agua no es exclusivamente difusivo. Los coeficientes de difusión calculados con el modelo difusional de Ward y Tordai, considerando el equilibrio local sustrato-superficie, son órdenes de magnitud menores a los reportados para tensoactivos y para líquidos iónicos, presentan además dependencia con el tiempo y con la concentración. Se propone que la cinética de adsorción es controlada por una barrera de adsorción energética, la cual podría ser de tipo electrostático debido a la naturaleza iónica del HmimCl, y está relacionada con efectos estéricos.

5. RESULTADOS

5.7.3 Solución a tiempos largos de la ecuación de Ward y Tordai

En el tratamiento global anterior, la zona de tiempos largos presenta desviaciones de la función continua en algunas concentraciones, por lo que se recurrió a la solución asintótica de la ecuación de Ward y Tordai cuando $t \rightarrow \infty$ con el objeto de comparar los coeficientes de difusión obtenidos. En la aproximación a tiempos largos de la ecuación de Ward y Tordai la presión superficial en función de $t^{-1/2}$ presenta un comportamiento lineal, la ordenada al origen corresponde a la presión de equilibrio y la pendiente m es igual al término que contiene al coeficiente de difusión.

$$\pi(t) = \pi_{eq} - \frac{RT \Gamma_{eq}^2}{2C^\infty} \left(\frac{\Pi}{D} \right)^{1/2} t^{-1/2} \quad (5.13)$$

Las pendientes obtenidas para cada concentración C^∞ varían en un intervalo de $2 < |m| < 453$, como se puede apreciar en la tabla 5.7, por lo que los coeficientes de difusión calculados no poseen un valor único. Si el proceso es controlado por difusión, las pendientes deben ser parecidas o del mismo orden de magnitud, lo cual no se observa.

Los coeficientes de difusión a partir de la aproximación a tiempos largos y de la evaluación completa al tiempo de equilibrio se muestran en la tabla 5.5. Se observa que existe la misma tendencia, excepto en la primera y en la quinta concentración. Los resultados por la aproximación y por evaluación completa presentan el mismo orden de magnitud. La contradifusión retrasa el arribo de las moléculas a la superficie y los coeficientes de difusión deben ser menores que los obtenidos por la aproximación a tiempos largos, lo que se observa en las concentraciones C^∞ de 0.68, 1.35, 3.75, 8.75, 9.45, 54.7 y $77.3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$.

Tabla 5.7 Coeficientes de difusión obtenidos con la aproximación de tiempos largos $t \rightarrow \infty$ (ecuación 5.13) y con el término de contradifusión cuando $t \rightarrow t_{eq}$ (ecuación 5.7)

$C^\infty \times 10^5$ (mol/cm ³)	m	D (cm ² /s)		$C^\infty \times 10^5$ (mol/cm ³)	m	D (cm ² /s)	
		ec. (5.13)	ec. (5.7)			ec. (5.13)	ec. (5.7)
0.68	-2.3	2.5E-8	2.9E-12	9.45	-172	2.2E-14	1.9E-14
1.35	-5.9	9.2E-10	1.1E-10	13.7	-371	2.3E-15	3.5E-15
3.75	-453	2.0E-14	1.6E-14	27.3	-403	4.8E-16	6.8E-16
4.38	-346	2.6E-14	3.0E-14	54.7	-197	5.1E-16	1.3E-16
8.75	-192	2.1E-14	7.1E-15	77.3	-151	4.3E-16	0.91E-16

La tendencia decreciente del coeficiente de difusión con la concentración de la fase volumétrica se muestra en la figura 5.27, donde el coeficiente de difusión se calculó con la aproximación a tiempos largos ($t \rightarrow \infty$) y considerando la contradifusión cuando $t \rightarrow t_{eq}$.

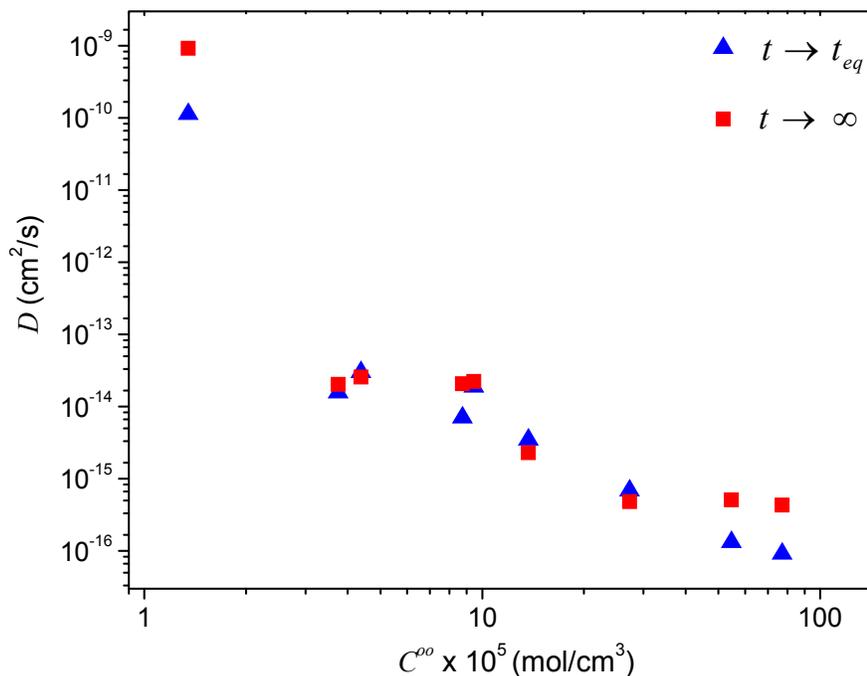


Figura 5.25 Coeficiente de difusión en función de la concentración

5. RESULTADOS

El coeficiente de difusión debería ser constante para el sistema en caso de que la difusión fuese el mecanismo controlante del transporte hacia la superficie en todo el proceso de adsorción. Los resultados del coeficiente a través de la solución asintótica concuerdan en no considerar a la difusión como el mecanismo controlante y brindan validez al tratamiento global de la ecuación de Ward y Tordai en la región de tiempos largos.

6

Conclusiones

El comportamiento en la superficie aire-agua del cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio fue caracterizado a 293.15 K mediante la determinación de la tensión superficial dinámica de una serie de disoluciones en el intervalo de concentración $0.68 < C^\infty \times 10^5 < 77.3 \text{ mol/cm}^3$. Se evaluaron las propiedades fisicoquímicas en el equilibrio a través de tres ecuaciones de estado de la superficie, así como el comportamiento dinámico con la aplicación de la ecuación de Ward y Tordai, con el objetivo de conocer al mecanismo que controla la adsorción en la superficie.

El HmimCl tiene una cadena de seis carbonos como parte hidrofóbica y una porción hidrofílica constituida por el ion cloruro y el anillo de imidazolio. Como consecuencia de la estructura anfifílica, el HmimCl presenta actividad superficial en el equilibrio. La presión de superficie π aumenta con la concentración hasta alcanzar una zona de saturación en la que la disolución no segrega en dos fases volumétricas, lo que lleva a plantear la formación de micelas en el seno de la disolución para minimizar la energía y el contacto con el agua.

La concentración micelar crítica (cmc) y la energía libre de adsorción $-\Delta G_{ads}$ concuerdan con los valores reportados para la familia homóloga $C_n\text{mimCl}$. La energía libre de micelización ΔG_{mic} presenta valores por debajo de lo esperado, por lo que es necesario considerar el grado de ionización del HmimCl. La cmc es mayor que en tensoactivos catiónicos, esto implica una mayor cantidad de material en la superficie para alcanzar la presión máxima. Los valores del coeficiente de actividad a dilución infinita γ^∞ y del coeficiente de reparto β indican una actividad superficial moderada del HmimCl, ya que son menores comparados con los de tensoactivos etoxilados e iónicos.

Los resultados obtenidos en la actividad superficial de equilibrio se complementarían si se llevara a cabo un estudio de la conductividad del HmimCl en disolución acuosa a distintas temperaturas, con ello se podría comparar la concentración micelar crítica con el resultado obtenido a través de la tensión superficial dinámica, además de brindar la información necesaria para determinar el grado de disociación de las especies iónicas y comprobar la tendencia observada en otros cloruros de 1-alkil-3-metilimidazolio. La presencia de micelas podría confirmarse por métodos como la dispersión de neutrones de bajo ángulo.

El análisis de la tensión superficial dinámica con el modelo difusional de Ward y Tordai, considerando el equilibrio local e instantáneo sustrato-superficie, predice coeficientes de difusión dependientes del tiempo y de la concentración de órdenes de magnitud menores a los valores típicos para otros líquidos iónicos y tensoactivos. Esto indica que el mecanismo controlante en la adsorción del líquido iónico cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio en la superficie del agua no es un mecanismo puramente difusivo, por lo que se propone que el mecanismo de adsorción es controlado por una barrera de adsorción energética, la cual podría ser de tipo electrostático debido a la naturaleza iónica del HmimCl, y estar relacionada con efectos estéricos. Al resolver la ecuación completa de Ward y Tordai mediante la evaluación de una función continua del término de contradifusión se generan resultados autoconsistentes con la aproximación para tiempos largos. Este método constituye una alternativa eficiente para el cálculo de coeficientes de difusión sin recurrir a soluciones numéricas, es deseable su aplicación a sistemas donde se conozcan los coeficientes de difusión gracias a otras técnicas experimentales.

En este trabajo se buscó profundizar en las propiedades de la superficie, considerando que la fisicoquímica en sistemas de líquidos iónicos es un campo de investigación en constante crecimiento. La completa caracterización de los líquidos iónicos es un proceso aún incompleto, si bien necesario para la propuesta realista y pertinente de innovaciones tecnológicas en procesos industriales.

7

Referencias

- [1] Adamson, A. W. y A. P. Gast. *Physical chemistry of surfaces*, 6^a edición, John Wiley & Sons, EUA, 1997.
- [2] Álvarez N. J., L. M. Walkera y S. L. Anna. "A non-gradient based algorithm for the determination of surface tension from a pendant drop: Application to low Bond number drop shapes" en *Journal of Colloid and Interface Science* 333, 2009, pp. 557-562.
- [3] Bermúdez-Salguero, C. *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, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. 2010.
- [4] Bermúdez-Salguero, C. y J. Gracia-Fadrique. "Analysis of Gibbs adsorption equation and thermodynamic relation between Gibbs standard energies of adsorption and micellization through a surface equation of state" en *Journal of Colloid and Interface Science* 355, 2011, pp. 518-519.
- [5] Blesic, M. et al. "Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution" en *Green Chemistry* 9, 2007, pp. 481-490.
- [6] Bowers, J., C. P. Butts, P. J. Martin y M. C. Vergara-Gutierrez. "Aggregation behavior of aqueous solutions of ionic liquids" en *Langmuir* 20, 2004, pp. 2191-2198.
- [7] Butt, H. J., K. Graf y M. Kappl. *Physics and chemistry of interfaces*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Alemania, 2003.
- [8] Calvo, E., R. Bravo, A. Amigo y J. Gracia-Fadrique. "Dynamic surface tension, critical micelle concentration, and activity coefficients of aqueous solutions of nonyl phenol ethoxylates" en *Fluid Phase Equilibria* 282, 2009, pp. 14-19.

- [9] Chang, C. H. y E. I. Franses. "Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms" en *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 100, 1995, pp. 1-45.
- [10] Cheng, Y., Zhao, Y., Chen, J., Zhuo, K., Wang, J. "Aggregation behavior of a model ionic liquid surfactant in monosaccharide + water solutions" en *Journal of Colloid and Interface Science* 364, 2011, pp. 388-394.
- [11] Cho, D., G. Narsimhan y E.I. Franses. "Adsorption dynamics of native and pentylated bovine serum albumin at air–water interfaces: Surface concentration/ surface pressure measurements" en *Journal of Colloid and Interface Science* 191, 1997, pp. 312-325.
- [12] Danov, K. D. *et al.* "Adsorption kinetics of ionic surfactants after a large initial perturbation. Effect of surface elasticity" en *Langmuir* 16, 2000, pp. 2942-2956.
- [13] Danov, K. D. "Micellar surfactant solutions: Dynamics of adsorption at fluid interfaces subjected to stationary expansion" en *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 282–283, 2006, pp. 143–161.
- [14] Diamant, H., y D. Andelman. "Kinetics of surfactant adsorption at fluid–fluid interfaces" en *Journal of Physical Chemistry* 100, 1996, pp. 13732-13742.
- [15] Dukhin, S. S., G. Kretzschmar y R. Miller. *Dynamics of adsorption at liquid interfaces Theory, experiment, application*. Studies in interface science, Vol. 1, Elsevier Science B.V., Holanda, 1995.
- [16] Eastoe, J. *et al.* "Dynamic surface tensions of non ionic surfactant solutions" en *Journal of Colloid and Interface Science* 188, 1997, pp. 423-430.
- [17] Eastoe J. y J. S. Dalton. "Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air water interface" en *Advances in Colloid and Interface Science* 85, 2000, pp. 103-144.
- [18] Fainerman, V. B. *et al.* "Effect of surfactant interfacial orientation/aggregation on adsorption dynamics" en *Advances in Colloid and Interface Science* 86, 2000, pp. 83-101.

- [19] Fainerman, V. B. y E. H. Lucassen-Reynders. "Adsorption of single and mixed ionic surfactants at fluid interfaces" en *Advances in Colloid and Interface Science* 96, 2002, pp. 295-323.
- [20] Fainerman, V. B., A. V. Makievski y R. Miller. "The analysis of dynamic surface tension of sodium alkyl sulphate solutions, based on asymptotic equations of adsorption kinetic theory" en *Colloids and surfaces A: Psychochemical and engineering aspects* 87, 1994, pp. 61-75.
- [21] Fainerman, V. B., R. Miller y H. Möhwald. "General relationships of the adsorption behavior of surfactants at the water/air interface" en *Journal of Physical Chemistry B* 106, 2002, pp. 809-819.
- [22] Fainerman, V. B., R. Miller y P. Joos. "The measurement of dynamic surface tension by the maximum bubble pressure method" en *Colloid and Polymer Science* 272, 1994, pp. 731-739.
- [23] Fang, J. P., K. D. Wantke y K. Lunkenheimer. "Evaluation of the dynamic surface tension of alkylphosphine oxides" en *Journal of Physical Chemistry* 99, 1995, pp. 4632-4638.
- [24] Ferri, J. K. y K. J. Stebe. "Which surfactants reduce surface tension faster? A scaling argument for diffusion-controlled adsorption" en *Advances in Colloid and Interface Science* 85, 2000, pp. 61-97.
- [25] Firestone, M. A. et al. "Lyotropic liquid-crystalline gel formation in a room-temperature ionic liquid" en *Langmuir* 18, 2002, pp. 7258-7260.
- [26] Freemantle, M. *An introduction to ionic liquids*. Royal Society of Chemistry, Reino Unido, 2010.
- [27] Freire, M. G. et al. "Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect" en *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 2007, pp. 621-630.
- [28] Ghasemian, E., M. Najafi, A. A. Rafati y Z. Felegari. "Effect of electrolytes on surface tension and surface adsorption of 1-hexyl-3-methyl imidazolium chloride ionic liquid in aqueous solution" en *Journal of Chemical Thermodynamics* 42, 2010, pp. 962-966.

- [29] Gómez E., B. González, Á. Domínguez, E. Tojo y J. Tojo. "Dynamic viscosities of a series of 1-alkyl-3-methyl imidazolium chloride ionic liquids and their binary mixtures with water at several temperatures" en *Journal of Chemical and Engineering Data* 51, 2006, pp. 696-701.
- [30] González E. J., A. Domínguez y E. A. Macedo. "Excess properties of binary mixtures containing 1-hexyl-3-methyl imidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid and polar organic compounds" en *Journal of Chemical Thermodynamics* 47, 2012, pp. 300-311.
- [31] Goodchild, I. *et al.* "Structural studies of the phase, aggregation and surface behaviour of 1-alkyl-3-methyl imidazolium halide + water mixtures" en *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 2007, pp. 455-468.
- [32] Gracia-Fadrique, J., P. Brocos, A. Piñeiro y A. Amigo. "Activity coefficients at infinite dilution from surface tension data" en *Langmuir* 18, 2002, pp. 3604-3608.
- [33] Guggenheim, E.A. *Thermodynamics*, 4^a edición, North Holland Publishing Company, Holanda, 1959.
- [34] Hansen, R. S. y T. C. Wallace. "The kinetics of adsorption of organic acids at the water-air interface" en *Journal of Physical Chemistry* 63, 1959, pp. 1085-1092.
- [35] Hansen, R. "The theory of diffusion controlled absorption kinetics with accompanying evaporation" en *Journal of Physical Chemistry* 64, 1960, pp. 637-641.
- [36] Hebra, A. *The Physics of Metrology*. Springer, Alemania, 2010.
- [37] Holmberg, K., B. Jönsson, B. Kronberg, y B. Lindman. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons. Reino Unido, 2002.
- [38] http://chemlab.truman.edu/chemlab_backup/PChemLabs/CHEM324Labs/LiquidVapor/FisherRefractometer.htm. Consultada el 18-06-2013.
- [39] <http://www.viraoto.com/refraktometre.htm>. Consultada el 18-06-2013.
- [40] <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/labtechniques/refractometry/theory.htm>. Consultada el 18-06-2013.

- [41] Hu, Y. F. y T.M. Guo. "Effect of the structures of ionic liquids and alkylbenzene-derived amphiphiles on the inhibition of asphaltene precipitation from CO₂-injected reservoir oils" en *Langmuir* 21, 2005, pp. 8168-8174.
- [42] Huddleston J.G. et al. "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation" en *Green Chemistry* 3, 2001, pp. 156–164.
- [43] Inoue, T., H. Ebina, B. Dong y L. Zheng "Electrical conductivity study on micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution" en *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 2007, pp. 236-241.
- [44] Joos, P. *Dynamic surface phenomena*. VSP BV, Holanda, 1999.
- [45] Jungnickel, C. et al. "Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution" en *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 316, 2008, pp. 278–284.
- [46] Kilaru, P., G. A. Baker, y P. Scovazzo. "Density and surface tension measurements of imidazolium-, quaternary phosphonium-, and ammonium-based room-temperature ionic liquids: data and correlations" en *Journal of Chemical and Engineering Data* 52, 2007, pp. 2306-2314.
- [47] Kirchner, B., editora. *Ionic Liquids*. Springer Verlag, Alemania, 2009.
- [48] Kokorin, A., editor. *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*. InTech, Croacia, 2011. Disponible en <http://www.itechopen.com/books/ionic-liquids-applications-and-perspectives>.
- [49] Law, G. y P. R. Watson. "Surface tension measurements of *N*-alkyl imidazolium ionic liquids" en *Langmuir* 17, 2001, pp. 6138-6141.
- [50] Li, B., P. Joos y M. van Uffelen. "Adsorption kinetics of Brij 58 micellar solution" en *Journal of Colloid and Interface Science* 171, 1995, pp. 270-275.
- [51] Lin, S-Y, T.L. Lu y W. B. Hwang. "Adsorption kinetics of decanol at the air-water interface" en *Langmuir* 11, 1995, pp. 555-562.

- [52] Lin, S-Y, K. McKeigue y C. Maldarelli. "Diffusion-limited interpretation of the induction period in the relaxation in surface tension due to the adsorption of straight chain, small polar group surfactants: Theory and experiment" en *Langmuir* 7, 1991, pp. 1055-1066.
- [53] Liu, J. y U. Messow. "Diffusion-controlled adsorption kinetics at the air/solution interface" en *Colloid and Polymer Science* 278, 2000, pp. 124-129.
- [54] Lucassen, J. "Adsorption kinetics in micellar systems" en *Faraday Discussions of the Chemical Society* 59, 1975, pp. 76-87.
- [55] Łuczak J., C. Jungnickel, M. Joskowska, J. Thöming y J. Hupka. "Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions" en *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 2009, pp. 111-116.
- [56] Łuczak J. et al. "Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution" en *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering* 329, 2008, pp. 125-133.
- [57] Maginn, E. J. "Atomistic simulation of the thermodynamic and transport properties of ionic liquids" en *Accounts of Chemical Research* 40, 2007, pp. 1200-1207.
- [58] Martínez-Vitela, M. A. *Interacciones entre proteínas y polisacáridos y su comportamiento superficial en medio acuoso*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 2010.
- [59] Mata, J., D. Varade y P. Bahadur. "Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants" en *Thermochimica Acta* 428, 2005, pp. 147-155.
- [60] Mobius, D. y R. Miller. *Drops and bubbles in interfacial research*. Studies in interface science, Vol. 6, Elsevier Science B.V., Holanda, 1998.
- [61] Modaressi, A. et al. "Influence of the molecular structure on the aggregation of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions" en *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 302, 2007, pp. 181-185.

- [62] Moorkanikkara, S.N. y D. Blankschtein. "Short-time behavior of mixed diffusion-barrier controlled adsorption" en *Journal of Colloid and Interface Science* 296, 2006, pp. 442–457.
- [63] Morgan, C.E. *et al.* "Kinetics of surfactant desorption at an air–solution interface" en *Langmuir* 28, 2012, pp. 17339-17348.
- [64] Morita, A., D. Carastan y N. Demarquette. "Influence of drop volume on surface tension evaluated using the pendant drop method" en *Colloid and Polymer Science* 280, 2002, pp. 857-864.
- [65] Murillo-Hernández, J. A. "Aggregation behavior of heavy crude oil–ionic liquids solutions by fluorescence spectroscopy" en *Energy and Fuels* 23, 2009, pp. 4584-4592.
- [66] Mysels, K. "Diffusion-controlled adsorption kinetics. General solution and some applications" en *Journal of Physical Chemistry* 86, 1982, pp. 4648-4651.
- [67] Neumann, A.W., R. David, Y. Zuo, editores. *Applied surface thermodynamics*, 2a edición, Surfactant Science Series, Vol. 151, CRC Press, EUA, 2011.
- [68] Noskov, B.A. "Kinetics of adsorption from micellar solutions" en *Advances in Colloid and Interface Science* 95, 2002, pp. 237-293.
- [69] Novelo-Torres, A.M. y J. Gracia-Fadrique. "Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs" en *Revista de Educación Química* 16, 2005, pp. 63-67.
- [70] Novelo-Torres, A.M. y J. Gracia-Fadrique. "Idealidad en superficies fluidas" en *Revista de Educación Química* 14, 2003, pp. 220-224.
- [71] Olsen, E. *Modelos ópticos de análisis*. Editorial Reverté, España, 1990.
- [72] Paria, S., C. Manohar y K.C. Khilar. "Kinetics of adsorption of anionic, cationic, and nonionic surfactants" en *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, 2005, pp. 3091-3098.

- [73] Pérez, O. E., C. C. Sánchez, A. M. R. Pilosof y J. M. Rodríguez-Patino. “Kinetics of adsorption of whey proteins and hydroxypropyl-methyl-cellulose mixtures at the air–water interface” en *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 2009, pp. 485–496.
- [74] Prausnitz, J., R. Lichenthaler y E. Gómez De Azevedo. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*, 3ª edición, Prentice Hall, Madrid, 2000.
- [75] Rao, C. S. y S. Damodaran. “Is Surface Pressure a Measure of Interfacial Water Activity? Evidence from Protein Adsorption Behavior at Interfaces” en *Langmuir* 16, 2000, pp. 9468-9477.
- [76] Ravera, R., L. Liggieri y A. Steinchen. “Sorption kinetics considered as a renormalized diffusion process” en *Journal of Colloid and Interface Science* 156, 1993, pp. 109-116.
- [77] Restolho, J, J. L. Mata y B. Saramago. “On the interfacial behavior of ionic liquids: Surface tensions and contact angles” en *Journal of Colloid and Interface Science* 340, 2009, pp. 82–86.
- [78] Ritacco, H., D. Langevin, H. Diamant y D. Andelman. “Dynamic surface tension of aqueous solutions of ionic surfactants: Role of electrostatics” en *Langmuir* 27, 2011, pp. 1009-1014.
- [79] Romero, C. M., M. S. Páez y D. Pérez. “A comparative study of the volumetric properties of dilute aqueous solutions of 1-propanol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, and 1,2,3-propanetriol at various temperatures” en *Journal of Chemical Thermodynamics* 40, 2008, pp. 1645–1653.
- [80] Rosen, M.J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3ª edición, Editorial John Wiley & Sons, EUA, 2004.
- [81] Rossen, S. “Surface tension, interfacial tension and contact angles of ionic liquids” en *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 16, 2011, pp. 310–316.

- [82] Rusanov, A. I. y V. A. Prokhorov. *Interfacial tensiometry*. Studies in Interface Science, Vol. 3, Elsevier Science B.V., Holanda, 1996.
- [83] Sandoval-Ibarra, F. D. *Tensión superficial dinámica de complejos de inclusión alfa-ciclodextrina + tensoactivo no iónico en medio acuoso*. Tesis de Maestría, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [84] Schwartz, J. "The importance of low dynamic surface tension in waterborne coatings" en *Journal of Coatings Technology* 64, 1992, pp. 65-74.
- [85] Shi, L., N. Li, H. Yan, Y. Gao y L. Zheng. "Aggregation behavior of long-chain *n*-aryl imidazolium bromide in aqueous solution" en *Langmuir* 27, 2011, pp. 1618-1625.
- [86] Song, B. y J. Springer. "Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing. 1. Theoretical" en *Journal of Colloid and Interface Science* 184, 1996, pp. 64-76.
- [87] Sutherland, K.L. *Australian Journal of Scientific Research A* 5, 1952, pp. 683.
- [88] Swatlosky, R., J. D. Holbrey y R.D. Rogers. "Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate" en *Green Chemistry* 5, 2003, pp. 361-363.
- [89] Theander, K. y R. J. Pugh. "The influence of pH and temperature on the equilibrium and dynamic surface tension of aqueous solutions of sodium oleate" en *Journal of Colloid and Interface Science* 239, 2001, pp. 209–216.
- [90] Tripp, B. C., J. J. Magda y J. D. Andrade. "Adsorption of globular proteins at the air/water interface as measured via dynamic surface tension: Concentration dependence, mass-transfer considerations, and adsorption kinetics" en *Journal of Colloid and Interface Science* 173, 1995, pp. 16-27.
- [91] Tsuzuki, S., W. Shinoda, H. Saito, M. Mikami, H. Tokuda y M. Watanabe. "Molecular dynamics simulations of ionic liquids: Cation and anion dependence of self-diffusion coefficients of ions" en *Journal of Physical Chemistry B* 113, 2009, pp. 10641-10649.

- [92] Turner, E.A. C. C. Pye y R.D. Singer. "Use of ab initio calculations toward the rational design of room temperature ionic liquids" en *Journal of Physical Chemistry A* 107, 2003, pp. 2277-2288.
- [93] van den Bogaert, R. y P. Joos. "Dynamic surface tensions of sodium myristate solutions" en *Journal of Physical Chemistry* 83, 1979, pp. 2244-2248.
- [94] van Hunsel, J. y P. Joos. "Study of the dynamic interfacial tension at the oil/water interface" en *Colloid and Polymer Science* 267, 1989, pp. 1026-1035.
- [95] Vázquez, G. *et al.* "Surface tension of aqueous solutions of diethanolamine and triethanolamine from 25 °C to 50 °C" en *Journal of Chemical and Engineering Data* 41, 1996, pp. 806-808.
- [96] Vázquez, G. *et al.* "Surface tension of binary mixtures of water + monoethanolamine and water + 2-amino-2-methyl-1-propanol and tertiary mixtures of these amines with water from 25 °C to 50 °C" en *Journal of Chemical and Engineering Data* 42, 1997, pp. 57-59.
- [97] Viades-Trejo, J. y J. Gracia-Fadrique. "A new surface equation of state: Hydrophobic–hydrophilic contributions to the activity coefficient" en *Fluid Phase Equilibria* 264, 2008, pp.12-17.
- [98] Viades-Trejo, J. y J. Gracia-Fadrique. "Curvatura y termodinámica" en *Revista de Educación Química* 18, 2007, pp. 128-132.
- [99] Viades-Trejo, J., Amigo, A. y J. Gracia-Fadrique "Activity coefficients at infinite dilution for surfactants" en *Fluid Phase Equilibria* 250, 2006, pp. 158–164.
- [100] Vlahovska, P., K.D. Danov, A. Mehreteab y G. Broze. "Adsorption kinetics of ionic surfactants with detailed account for the electrostatic interactions" en *Journal of Colloid and Interface Science* 192, 1997, pp. 194-206.
- [101] Wandschneider, A., J.K. Lehmann y A. Heintz. "Surface tension and density of pure ionic liquids and some binary mixtures with 1-propanol and 1-butanol" en *Journal of Chemical and Engineering Data* 53, 2008, pp. 596–599.

- [102] Wang, H., J. Wang, S. Zhang y X. Xuan. "Structural effects of anions and cations on the aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions" en *Journal of Physical Chemistry B* 112, 2008, pp. 16682-16689.
- [103] Ward, A. F. H. y L. Tordai. "Time dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time effect" en *Journal of Chemical Physics* 14, 1946, pp. 453-461.
- [104] Wasserscheid, P y T. Welton, editores. *Ionic liquids in synthesis*. 2ª edición, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Alemania, 2008.
- [105] Yui, K., N. Yamazaki, y T. Funazukuri. "Infinite dilution binary diffusion coefficients for compounds derived from biomass in water at 0.1 MPa and temperatures from 298.2 to 353.2 K" en *Journal of Chemical and Engineering Data* 58, 2013, pp. 183-186.
- [106] Zhang, S. et al. *Ionic liquids: Physicochemical properties*. Elsevier, Reino Unido, 2009.
- [107] Zhmud, B.V., E. Poptoshev y R.J. Pugh. "Role of hydration and conformational changes in adsorption dynamics of ethyl (hydroxyethyl) cellulose at the air/solution interface" en *Langmuir* 14, 1998, pp. 3620-3624.
- [108] Zholob, S.A., A.V. Makievski, R. Miller y V.B. Fainerman. "Optimization of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry" en *Advances in Colloid and Interface Science* 134, 2007, pp. 322-329.
- [109] Zhou, F., Y. Liang, W. Liu. "Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications" en *Chemical Society Reviews* 38, 2009, pp. 2590-2599.

Apéndice A

Lista de símbolos

A	Área por mol de soluto en la superficie; Parámetro del modelo de concentración del sustrato
A_S	Área por mol de soluto en la superficie en la zona de saturación
A_0	Factor de corrección para la superficie
C^o	Concentración del sustrato
C^∞	Concentración del seno del líquido
C_i^o	Parámetro del modelo de concentración del sustrato
D	Coefficiente de difusión
D_{eff}	Coefficiente de difusión efectivo
E_a	Energía de activación en la superficie
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
K	$4\Pi^2 V/c$
L	$4\Pi^2 m/c$
M	Masa molar
P	Presión
P^0	Presión de vapor
R	Constante universal de los gases
S	Entropía
T	Temperatura
U	Energía interna
V	Volumen
V_m	Volumen molar
a	Parámetro del modelo de concentración del sustrato
c	Concentración; Constante del resorte en el densímetro

m	Pendiente; Masa de la celda del densímetro
t	Tiempo
x	Fracción mol en el seno del líquido
x_{cmc}	Concentración micelar crítica
z_{cmc}	Factor de compresibilidad en la superficie en la zona de saturación
β	Coefficiente de reparto disolución-superficie
δ	Distancia desde la superficie al seno del líquido
γ	Coefficiente de actividad
γ^∞	Coefficiente de actividad a dilución infinita
$\phi_{A,B}$	Fases volumétricas
ϕ_c	Ángulo de incidencia crítico
η_D	Índice de refracción
φ	Periodo de oscilación en el tubo del densímetro
λ	Variable de integración
μ	Potencial químico
μ^0	Potencial químico en el estado de referencia
μ^S	Potencial químico de la superficie
μ^{0S}	Potencial químico de la superficie en el estado de referencia
μ^b	Potencial químico del seno del líquido
μ^{0b}	Potencial químico del seno del líquido en el estado de referencia
Π	3.1416
θ	Fracción de espacios ocupados
ρ	Densidad
σ	Tensión superficial
σ^0	Tensión superficial del disolvente puro
σ_{eq}	Tensión superficial de equilibrio

τ	Parámetro del modelo de concentración del sustrato
Γ	Concentración de superficie
Γ^o	Concentración de superficie al tiempo cero
Γ_{eq}	Concentración de superficie de equilibrio
Γ_S	Concentración de saturación en la superficie
π	Presión de superficie
π_{eq}	Presión de equilibrio en la superficie
π_{cmc}	Presión de superficie en condiciones de saturación
π_{max}	Presión de superficie máxima
π^*	Presión de superficie reducida

Apéndice B

Obtención de la ecuación de Ward y Tordai

En un proceso de adsorción controlado por difusión, la segunda ley de Fick se escribe como:

$$\frac{\partial c(z,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (\text{B.1})$$

La condición inicial es

$$c(0,t) = C^\infty \quad (\text{B.2})$$

La ecuación (B.2) implica que la concentración del soluto es uniforme en el sistema antes de que sea creada una nueva superficie. La primera condición de frontera es:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} c(z,t) = C^\infty \quad (\text{B.3})$$

La segunda condición de frontera está referida a la concentración del sustrato, para lo cual se contemplan dos situaciones:

1. Adsorción sin contradifusión. En este caso, la concentración del sustrato es cero.

$$c(0,t) = 0 \quad (\text{B.4})$$

La solución para la ecuación (B.1), mediante transformadas de Laplace, es:

$$c(z,t) = C^\infty \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2C^\infty}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\lambda^2) d\lambda \quad (\text{B.5})$$

Para obtener la concentración en la superficie, se utiliza la primera ley de Fick:

$$\left. \frac{d\Gamma(t)}{dt} \right|_{z=0} = D \left. \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (\text{B.6})$$

Al sustituir (B.5) en (B.6) e integrar se obtiene la cantidad de moléculas que se difunden desde el sustrato y se adsorben en la superficie:

$$\Gamma(t) = 2C^\infty \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{B.7})$$

La ecuación (B.7) es la aproximación a tiempos cortos revisada en el capítulo 2 (ecuación (2.4)).

2. Adsorción con contradifusión. En este caso, la concentración en el sustrato es una función del tiempo, por ejemplo, $\phi(t)$.

$$c(0,t) = \phi(t) \quad (\text{B.8})$$

Bajo la condición inicial (B.2) y las condiciones de frontera (B.3) y (B.8), Ward y Tordai obtuvieron:

$$\begin{aligned} c(z,t) = & \frac{2C^\infty}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\lambda^2) d\lambda + \dots \\ & \dots + \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \int_0^t \frac{\phi(t)}{(t-\lambda)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D(t-\lambda)}\right) d\lambda \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

La concentración de superficie al resolver la ecuación (B.9) es:

$$\Gamma = 2 \left(\frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} \left[C^\infty t^{1/2} - \frac{1}{2} \int_0^t \frac{\phi(\lambda)}{(t-\lambda)^{1/2}} d\lambda \right] \quad (\text{B.10})$$

La ecuación (B.10) es equivalente a la ecuación (2.3) y corresponde a la ecuación de Ward y Tordai [53].

La ecuación de Ward y Tordai considera la expansión o contracción espontánea de una superficie de una disolución de tensoactivo en equilibrio con el seno del líquido. La deformación superficial es una función escalón unitario, en la práctica es difícil obtenerla debido a que cualquier deformación en la superficie requiere tiempo. La deformación es lo suficientemente rápida para evitar un intercambio de tensoactivo con el seno del líquido durante la deformación. Dado que no es una función continua, se integra la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (\text{B.11})$$

con la condición de conservación de masa en la superficie se tiene:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_0 \quad z = 0 \quad (\text{B.12})$$

y las condiciones inicial y de frontera:

$$c = C^\infty \quad \Gamma = \Gamma_0 \quad \text{en } t = 0$$

$$c \rightarrow C^\infty \quad \text{cuando } z \rightarrow \infty$$

Ward y Tordai integraron la ecuación (B.11) con funciones de Green, a continuación se presentará el procedimiento empleando transformadas de Laplace. Para la ecuación (B.11) la transformada de Laplace es

$$s\bar{c} - C^\infty = D \frac{d^2 \bar{c}}{dz^2} \quad (\text{B.13})$$

donde \bar{c} es la transformada de Laplace de c :

$$\bar{c}(z) = \int_0^\infty e^{-st} c(z, t) dt = \mathcal{L} \{c(z, t)\} \quad (\text{B.14})$$

Al integrar (B.13) y al reducir la ecuación (B.14):

$$s\bar{c}_R = D \frac{d^2 \bar{c}_R}{dz^2} \quad (\text{B.15})$$

$$\bar{c}_R = A \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}}z\right) + B \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D}}z\right) \quad (\text{B.16})$$

Dado que $z \rightarrow \infty$, la constante de integración B permanece constante e igual a cero

$$\bar{c} = A \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}}z\right) + K \quad (\text{B.17})$$

$$\bar{c} = A \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}}z\right) + \frac{C^\infty}{s} \quad (\text{B.18})$$

En $z = 0$ \bar{c} es \bar{C}^o :

$$\bar{c} = A + \frac{C^\infty}{s} \quad (\text{B.19})$$

$$s\bar{\Gamma} - \Gamma_0 = D \left(\frac{d\bar{c}}{dz} \right)_0 \quad (\text{B.20})$$

$$s\bar{\Gamma} - \Gamma_0 = -\sqrt{Ds}A \quad (\text{B.21})$$

$$\bar{\Gamma} = \frac{\Gamma_0}{s} + \sqrt{D} \left[\frac{C^\infty}{s\sqrt{s}} - \frac{\bar{C}^o}{\sqrt{s}} \right] \quad (\text{B.22})$$

Con las transformadas inversas:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \right\} = 1 \quad \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s\sqrt{s}} \right\} = 2\sqrt{\frac{t}{\Pi}}$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \bar{C}^o \right\} = C^o \quad \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{s}} \right\} = \frac{1}{\sqrt{\Pi t}}$$

Mediante el teorema de convolución se obtiene

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\bar{C}^o}{\sqrt{s}} \right\} = \int_0^t \frac{C^o(t-\lambda)}{\sqrt{\Pi\lambda}} d\lambda = \int_0^t \frac{C^o(\lambda)}{\sqrt{\Pi(t-\lambda)}} d\lambda = \frac{2}{\sqrt{\Pi}} \int_0^{\sqrt{t}} C^o(t-\lambda) d\lambda \quad (\text{B.23})$$

$$\Gamma = \Gamma_0 + 2 \left(\frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} \left[C^\infty t^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} C^o(t-\lambda) d\lambda \right] \quad (\text{B.24})$$

Si la concentración inicial en la superficie es cero:

$$\Gamma = 2 \left(\frac{D}{\Pi} \right)^{1/2} \left[C^\infty t^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} C^o(t-\lambda) d\lambda \right] \quad (\text{B.25})$$

La ecuación (B.25) es la ecuación de Ward y Tordai y es equivalente a la ecuación (B.10). El procedimiento anterior se encuentra detallado en el capítulo 5 del libro de Paul Joos, *Dynamic Surface Phenomena*, VSP, Holanda, 1999 [44].