



29 - 79

# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

## CINETICA DE ADSORCION SUPERFICIAL

(Sistema solución acuosa de n-decanol-aire saturado)

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS  
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A :

JESUS GRACIA FADRIQUE

Asesor: DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS AYALA

CIUDAD UNIVERSITARIA

MCMLXXIX

AÑO DEL CINCUENTA ANIVERSARIO  
DE LA AUTONOMIA UNIVERSITARIA



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.

A MIS MAESTROS... AQUELLOS QUIENES FUERON CAPACES DE HACER USO DE LA LIBERTAD DE CATEDRA Y DE AMALGAMAR EN LA CIENCIA Y LA TECNICA, LA HISTORIA Y EL PRESENTE DE ESTA NACION. DE ELLOS RECIBI AL TRAVES DE LAS AULAS Y LA VIDA COTIDIANA, EL CONCEPTO DE UNIVERSIDAD Y LA HERENCIA CONTENIDA EN CINCUENTA AÑOS DE LUCHA POR LA AUTONOMIA UNIVERSITARIA.

CON ESPECIAL MENCION A FRANCISCO JAVIER GARGIAS.

A MIS COMPAÑEROS DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NAYARIT. - A LA MEMORIA DE DON RAMON JIMENEZ VIZCARRA.

INTRODUCCION.

CAPITULO I.- Adsorción y Termodinámica.....pag. 1

CAPITULO II.- Cinética de adsorción superficial.....pag.17

CAPITULO III.- Principios y antecedentes del método  
(comparación con otros métodos).....pag.25

CAPITULO IV.- Medición de la tensión superficial dinámica.pag.40  
(Sección experimental)

Solubilidad del alcohol decílico.....pag.54

Purificación del alcohol decílico.....pag.55

Purificación y control del solvente.....pag.57

Limpieza y cuidado del material.....pag.69

Resultados experimentales.....pag.71

CAPITULO V.- Comparación de los resultados con los datos  
publicados.....pag.84

CONCLUSIONES .....pag.92

APENDICE I

APENDICE II

APENDICE III

## I N T R O D U C C I O N

El transporte de masa desde el seno del líquido a la interfase se traduce en la variación de la tensión superficial o interfacial - con el tiempo. En algunos casos este fenómeno se efectúa en fracciones de segundo, en otros casos, se requieren horas. La cinética de acumulación de material en la interfase aún no ha sido dilucidada.

El presente trabajo pretende esclarecer la naturaleza de este fenómeno.

El sistema estudiado en este trabajo corresponde a soluciones - - acuosas de alcohol decílico normal. La técnica empleada en la determinación de tensión superficial -burbuja estacionaria-, resulta especialmente adecuada para la medición del envejecimiento superficial.

## CAPITULO I

### ADSORCION Y TERMODINAMICA

Cuando un sistema está constituido por dos o más fases -en las más de las ocasiones- se adopta implícitamente que éstas se encuentran separadas por superficies matemáticas, cada una, sin ser afectadas por la vecindad de las otras. Una fase se conserva homogénea en el conjunto de sus propiedades, hasta encontrarse con la superficie de separación, la interfase.

Esto, no es rigurosamente cierto; conocemos de la observación, que a distancias muy pequeñas las fases se encuentran mutuamente afectadas por su vecindad. Gibbs (1) reconoce que esta frontera no es una barrera matemática y la describe como una "superficie de discontinuidad" o una película "no homogénea" que separa regiones homogéneas.

Consideramos esta superficie de discontinuidad entre fases, fuera de la acción de campos externos de fuerza y en equilibrio. (2), (3), (4), (5).

Con objeto de medir las propiedades de esta región no homogénea, tratemos una superficie geométrica que coincida con la superficie real de discontinuidad en una posición determinada. La posición de esta zona geométrica es desde luego, arbitraria y será paralela a cualquier otra posición que sea seleccionada. To

memos una sección  $\alpha$  de la superficie geométrica que contenga - así mismo, parte de las fases que la componen, con las dimensiones suficientes, para encontrar regiones homogéneas en ambas fases y fuera de la influencia de la discontinuidad.

Sea  $M$ , la región discontinua que contiene la sección  $\alpha$ ,  $M'$  y  $M''$  las regiones correspondientes a las fases homogéneas,  $E$ ,  $E'$ , --  $E''$ ;  $S$ ,  $S'$ ,  $S''$  las correspondientes energías y entropías; así como  $n_i$ ,  $n_i'$ ,  $n_i''$ ,  $i=0,1,2,3,\dots$  los moles presentes por región.

Consideremos que la región  $M$  se encuentra localizada mediante fronteras fijas, entonces para un cambio reversible las variaciones de su energía estarán compensadas por las variaciones correspondientes en entropía y composición. Las variaciones internas en  $M$ , no afectan la energía y entropía de sus vecindades y por lo tanto puede ser tratada como un sistema aislado. Bajo estas condiciones podremos escribir:

$$dE = A_0 dS + \sum A_i dn_i \quad (1)$$

$A_0, A_1, A_2, \dots$  son cantidades determinadas por el estado inicial de sistema. Comparando esta expresión con la correspondiente a una fase homogénea:

$$dE' = T'dS' - P'dV' + \sum \mu_i dn_i \quad (2)$$

resulta que:

$$A_0 = T ; A_i = \mu_i$$

Entonces los  $A_i$  resultan por extensión natural, los potenciales de la superficie de discontinuidad.

La expresión (1) es:

$$dE = TdS + \sum \mu_i dn_i \quad (3)$$

Para establecer el equilibrio interno de las tres regiones en -- conjunto tenemos:

$$dE + dE' + dE'' = 0 \quad (4)$$

de donde se deriva que:

$$TdS + \sum \mu_i dn_i + T'dS' + \sum \mu_i' dn_i' + T''dS'' + \sum \mu_i'' dn_i'' = 0$$

Considerando volúmenes constantes ya que contamos con fronteras fijas.

variaciones sujetas a las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} dS + dS' + dS'' &= 0 \\ dn_1 + dn_1' + dn_1'' &= 0 \\ dn_2 + dn_2' + dn_2'' &= 0 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (5)$$

Se puede presentar el caso donde algunas de las cantidades  $dn_i'$ ,  $dn_i''$ , no puedan presentar valores negativos o que adquieran sólo el valor de cero. Este puede ser el caso donde algunas de las - cantidades  $dn_i'$ ,  $dn_i''$ , no puedan presentar valores negativos o -

que adquieran sólo el valor de cero. Este puede ser el caso donde de algún componente no se presente en M' o M''.

De la expresión (5) se desprende:

$$T = T' = T'' \quad (6)$$

$$\mu_1' dn_1' = \mu_1 dn_1' \quad \mu_2' dn_2' = \mu_2 dn_2' \quad (7)$$

$$\mu_1'' dn_1'' = \mu_1 dn_1'' \quad \mu_2'' dn_2'' = \mu_2 dn_2'' \quad (8)$$

Si el componente i se presenta en cada fase, tenemos:

$$\mu_i = \mu_i' = \mu_i''$$

Si uno de los componentes se presenta en una sola fase:

$$\mu_i = \mu_i' \quad \text{ó} \quad \mu_i = \mu_i''$$

El volumen que ocupa la región M, está dividido en dos partes -- por la superficie geométrica.. Sea V\*, el volumen adjunto a la región M' y V\*\* a M''.

Para cualquier región en M, presión, temperatura y potencial tendrán igual valor, así como la misma densidad de energía y entropía. Los componentes en M' y M'' se presentan también en M.

Por la ecuación (2) y manteniendo V = cte.

$$dE^* = T' dS^* + \sum \mu_i' dn_i^* \quad (9)$$

$$dE^{**} = T'' dS^{**} + \sum \mu_i dn_i^* \quad (10)$$

Para un cambio reversible:

$$dE^* = TdS^* + \sum \mu_i dn_i^* \quad (11)$$

$$dE^{**} = TdS^{**} + \sum \mu_i dn_i^{**} \quad (12)$$

De (11), (12) y (3):

$$d(E-E^*-E^{**}) = Td(S-S^*-S^{**}) + \sum \mu_i d(n_i - n_i^* - n_i^{**}) \quad (13)$$

Sea:

$$E^\sigma = E - E^* - E^{**} \quad ; \quad S^\sigma = S - S^* - S^{**} \quad (14)$$

$$n_i^\sigma = n_i - n_i^* - n_i^{**} \quad (15)$$

La ecuación (13) resulta:

$$dE^\sigma = TdS^\sigma = \sum \mu_i dn_i^\sigma \quad (16)$$

Las cantidades  $E^\sigma$ ,  $S^\sigma$ ,  $n_i^\sigma$  representan propiedades en exceso y son la energía, entropía y composición "superficial".

Para lograr una expresión completa de la energía superficial, es necesario considerar las variaciones de área " $d\alpha$ " y las variaciones en la forma mediante la variación de sus curvaturas principales  $dc_1$  y  $dc_2$ , ya que hasta el momento se ha considerado a la superficie " $\alpha$ " fija y con fronteras definidas; tenemos que la ecuación (16) se extiende a:

$$dE^\sigma = Tds^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma d\alpha + K_1 dC_1 + K_2 dC_2 \quad (17)$$

Mediante suma y resta de  $1/2 K_2 dC_2$  y  $1/2 K_1 dC_1$  obtenemos:

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma d\alpha + 1/2(K_1 + K_2)d(C_1 + C_2) \dots$$

$$+ \dots 1/2(K_1 - K_2)d(C_1 - C_2) \quad (18)$$

$\gamma$ ,  $K_1$  y  $K_2$  están dados por el estado inicial del sistema, posición y forma.

La expresión (18) puede ser expresada en una forma más amplia recorriendo a las expresiones (14) y (15).

$$\begin{aligned} dE - TdS - \sum \mu_i dn_i - dE^* + TdS^* + \sum \mu_i dn_i^* - dE^{**} - \sum \mu_i dn_i^{**} + TdS^{**} = \\ = \gamma d\alpha + 1/2(K_1 + K_2)d(C_1 + C_2) + 1/2(K_1 - K_2)d(C_1 - C_2) \end{aligned} \quad (19)$$

por (11), (12) y (2) obtenemos:

$$\begin{aligned} dE - TdS - \sum \mu_i dn_i + P' dV^* + P'' dv^{**} = \\ = \gamma d\alpha + 1/2(K_1 + K_2)d(C_1 + C_2) + 1/2(K_1 - K_2)d(C_1 - C_2) \end{aligned} \quad (20)$$

Si la superficie  $\alpha$ , es desplazada en dirección normal a ella, -- sin alterar área y forma

$$dE - TdS - \sum \mu_i dn_i = 0$$

Se observa:

$$d\alpha = 0$$

$$d(C_1 + C_2) = 0$$

$$d(C_1 - C_2) = 0$$

$$dV^* = -dv^{**}$$

$$P' = P''$$

La igualdad de presiones, demuestra que estamos tratando una superficie plana, lo cual confirma que  $d(C_1+C_2) = d(C_1-C_2) = 0$  ya que una superficie plana presenta curvatura cero.

$$C_1 = C_2 = 0$$

Si  $p' \neq p''$ , la superficie presenta curvatura. Si éste es el caso y la superficie " $\alpha$ " es desplazada en dirección a la normal -- que la circunda sin cambio de forma

$$d(C_1+C_2) = 0 \quad d(C_1-C_2) = 0 \quad (21)$$

El movimiento en la región M, mantiene entropía y composición -- constante y de las expresiones (18) y (2) obtenemos:

$$\gamma d\alpha - p' dV^* - p'' dV^{**} = 0 \quad (22)$$

Gibbs señala que esta expresión tiene la misma forma para una -- membrana sin rigidez y con una tensión uniforme en todas direcciones, por lo que asigna a " $\gamma$ " la nominación de "Tensión superficial".

Si las partes de la superficie fueron desplazadas una distancia normal  $dn$  tenemos:

$$d\alpha = (C_1+C_2)\alpha dn, dV^* = \alpha dn, dV^{**} = -\alpha dn \quad (23)$$

de (22) y (23) resulta:

$$P' - P'' = \gamma(C_1 + C_2) \quad (24)$$

que corresponde a la ecuación fundamental de Young-Laplace para fenómenos de capilaridad.

$$\Delta P = \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (25)$$

donde: la curvatura máxima  $C_i = \frac{1}{R_i}$ ;  $R_i$  representa el radio máximo de curvatura.

Cuando se estudia el comportamiento de dos fases despreciando la presencia de los fenómenos de superficie, las condiciones de --- equilibrio para un componente se establecen como:

$$T' = T'' \quad P' = P'' \quad \mu_i' = \mu_i''$$

La expresión (25) revela que las condiciones de equilibrio mecánico cambian si se considera la superficie.

Para un sistema de dos fases líquido (L) y vapor (V) a temperatura y volumen total constante, la diferencia de energía libre, considerando la superficie, cuando el potencial químico en las fases es el mismo es:

$$dF = -p^L dV^L - p^V dV^V + \gamma d\alpha \quad (26)$$

En equilibrio:

$$dF = 0 ; V = V^L + V^V = \text{cte}$$

La ecuación (26) es entonces:

$$p^L = p^V + \gamma \frac{d\alpha}{dV^L} \quad (27)$$

Para el caso de pequeñas gotas esféricas de líquido en equilibrio con su vapor

$$\frac{d\alpha}{dV^L} = \frac{2}{r}$$

Se obtiene de (27) como condición mecánica de equilibrio:

$$p^L = p^V + 2\gamma/r$$

que coincide con (25) para radios de curvatura iguales.

La expresión fundamental para interfases (18) puede ser reducida a:

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + \gamma d\alpha + \sum \mu_i dn_i^\sigma \quad (28)$$

cuando los radios de curvatura de la superficie son lo suficientemente grandes en relación al espesor de la capa no homogénea; esto es, nos enfrentamos a superficies prácticamente planas de curvatura cero. (Esta afirmación ha sido satisfecha experimentalmente por varios autores, entre los más recientes W. S. Ann et.al. - (11), quienes señalan efectos de curvatura para radios menores a  $10^{-6}$  cm.

Por el teorema de Euler tenemos:

$$E^\sigma = TS^\sigma + \gamma\alpha + \sum \mu_i n_i^\sigma \quad (29)$$

Diferenciando esta ecuación y comparando con (28) obtenemos:

$$S^\sigma dT + \alpha d\gamma + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (30)$$

que es equivalente a la relación Gibbs-Duhem para fases homogéneas.

Sea:

$$S_A^\sigma = \frac{S^\sigma}{\alpha} ; \quad \Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{\alpha}$$

De (30) obtenemos la ecuación fundamental de Gibbs para interfaces:

$$d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad T = \text{cte.} \quad (31)$$

a temperatura constante y sólo dos componentes (soluto<sup>1</sup> y solvente<sup>2</sup>) la ecuación (31) se reduce a:

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (32)$$

Esta última expresión se cumple sin importar la selección arbitraria de la superficie, por lo cual podemos escoger una posición para la barrera de separación con respecto al solvente, donde  $\Gamma_i = 0$ ; ésto es, una zona tal donde la concentración en exceso de la superficie sea cero con respecto al seno de la solución.

Sea entonces  $\Gamma_{2(1)}$  la concentración superficial en exceso bajo esta convención. La ecuación (32) resulta:

$$\partial \gamma = -\Gamma_{2(1)} \partial \mu_2 \quad (33)$$

En equilibrio, los potenciales químicos del soluto en el seno del líquido y en la fase superficial son iguales.

$$\mu_2 = \mu_2^\sigma \quad (34)$$

Para una solución ideal:

$$\mu_2 = \mu_2^\sigma + RT \ln C_2 \quad (35)$$

La ecuación (33) recurriendo a (34) y (35) puede escribirse como:

$$\Gamma_{2(1)} = - \frac{1}{RT} \left[ \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_2} \right]_{T,P} \quad \text{ó}$$

$$\Gamma_{2(1)} = - \frac{C_2}{RT} \left[ \frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right]_{T,P} \quad (36)$$

Esta última ecuación se conoce como la isoterma de adsorción de Gibbs, de aquí observamos que un soluto que disminuye la tensión superficial (superficialmente activo) se concentra en exceso en la superficie, esto es,  $\Gamma > 0$ ; mientras que un soluto que eleva la tensión superficial es menos abundante en la superficie que en el seno de la solución y  $\Gamma < 0$ .

La obtención experimental de  $\gamma$  contra  $C_2$  en soluciones, nos permite obtener el valor de  $\partial \gamma / \partial C_2$  y de aquí calcular la cantidad absor-

bida  $\Gamma_2(1)$  en la superficie, así como las propiedades termodinámicas del material adsorbido en la interfase.

Desgraciadamente aún no existe un acuerdo común en lo referente al estado estándar de estos sistemas y al concepto de idealidad. Diferentes criterios en este renglón se reflejan en datos no comparables dentro de la literatura existente.

Ward y Tordai (6) calculan  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  para soluciones acuosas de los ácidos propiónico, butírico, valérico, caprónico, y heptánico, suponiendo un espesor para la interfase. Como señala S. Ross (7) la selección de una concentración estándar es arbitraria, pero la arbitrariedad es tolerable si se mantiene el mismo estado para todos los sistemas. Pero la introducción de un segundo parámetro arbitrario, el valor del espesor de la interfase, es un parámetro no justificable.

H. Clint et. al. (12) consideran solución diluida de las que guardan una fracción  $X_2 \leq 0.01$  y como ecuación de estado la correspondiente analogía con el gas ideal:

$$\Pi A_2 = RT \quad (37)$$

donde:  $\Gamma_2(1) = \Gamma_2 = \frac{1}{A_2}$ ;  $\Pi = \gamma_0 - \gamma$

$\Pi$  se conoce como presión de esparado o presión interfacial y es la diferencia de tensión superficial del solvente puro ( $\gamma_0$ ) a la tensión superficial de la solución ( $\gamma$ ) a una misma temperatura.

Estos autores estiman así las correspondientes cantidades termodinámicas estándar para n-alcoholes ( $1 < n < 5$ ). Para homólogos mayores las gráficas  $\Pi$ -C presentan progresivamente, mayor curvatura en la región de  $0 < \Pi < 5$  dinas/cm. En su trabajo se observa que con el aumento de átomos de carbón, el valor  $-\Delta G^\circ$  de adsorción aumenta.

R. Vochten y G. Petre (8) con soluciones acuosas de n-alcoholes ( $5 \leq n \leq 10$ ) encuentran a  $20^\circ\text{C}$  el comportamiento decreciente esperado. Las mediciones efectuadas a mayores temperaturas, muestran un fenómeno sorprendente: la tensión superficial alcanza un mínimo a partir del cual aumenta marcadamente con la temperatura.

F. Franks y D.J.G. Ives (9) encuentran un máximo cerca de los  $34^\circ\text{C}$  para adsorción de alcoholes en la interfase agua/hidrocarburos.

Hommelen (10) define región de idealidad a la zona donde  $\Pi = 10$  dinas/cm.

Al parecer el criterio mejor fundado es el proporcionado por S. Ross y E.S. Chen (7), sugerido originalmente por de Boer (1953) en estudios gas/sólido y se define en analogía con el estado estándar de un gas en términos de la presión interfacial  $\Pi^\circ = 0.338$  dinas/cm o la presión a la cual un gas ideal bidimensional a  $0^\circ\text{C}$  tendría una distancia molecular promedio igual al de las moléculas de gas ideal a T y P estándar. Un gas ideal tiene un volumen molar de  $22.4 \cdot 10^3$  cc y por lo tanto un volumen molecular de  $3.72 \cdot 10^{-20}$  cc/mol

la distancia promedio de separación es  $(3.72 \cdot 10^{-20})^{1/3}$  o ----  
 $3314110^{-8}$  cm y el área molecular promedio  $(33.4 \cdot 10^{-8})^2 = 1114 \cdot 10^{-16}$   
 $\text{cm}^2$ .

De la ecuación (37) tenemos:

$$\pi^{\circ} A^{\circ} = RT$$

$$\pi^{\circ} = 0.338 \text{ dinas/cm.}$$

La ventaja de adoptar el mismo estado estándar para diferentes especies adsorbidas en la interfase líquido/líquido o Líquido/vapor, consiste en que nos es permisible comparar los valores de los cambios estándar de las funciones termodinámicas.

Con  $\pi^{\circ} = 0.338$  dinas/cm se obtiene  $\Gamma_2^{\sigma}(1)$  y podemos referirnos al potencial químico de superficie como:

$$\mu_2^{\sigma} = \mu_2^{0\sigma} + RT \ln \frac{\Gamma_2^{\sigma}(1)}{\Gamma_2^{\sigma}(1)} \quad (38)$$

Para el seno de la solución

$$\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln \xi_2 N_2 \quad (39)$$

$\xi_2$  es el coeficiente de actividad.

El estado estandar del soluto es:

$$N_2 = 1 \quad ; \quad \xi_2 = 1$$

Por condición (34), (38) y (39) :

$$\Gamma_2^{\sigma}(1)/\Gamma_2^{\sigma}(1) = N_2 \exp -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \quad (40)$$

$-\Delta G^{\circ} = \mu_2^{0\sigma} - \mu_2^{\circ}$  es la energía libre estandar para transferir 1 mol desde la solución a 1 inerfase.

Esta expresión no requiere de ninguna consideración sobre el espesor de la interfase.

De la ecuación (36) expresada como

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{N_2}{RT} m \quad (41)$$

Obtenemos

$$m = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial N_2} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \pi}{\partial N_2} \right)_{T,P} \quad (42)$$

$$\frac{\Gamma_{2(1)}}{\Gamma_{2(1)}^0} = \frac{N_2}{N_2^0} \quad (43)$$

$N_2^0$  representa la concentración estandar, en el seno de la solución en equilibrio con la concentración  $\Gamma_2^0$  en la interfase.

Para concentraciones lo suficientemente bajas:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = mN_2 \quad (44)$$

En el estado estandar

$$N_2^0 = \frac{\pi^0}{m} \quad (45)$$

De (45), (43) y (40)

$$-\Delta G^0 = RT \frac{m}{\pi^0} \quad (46)$$

Y el restante de las propiedades de las expresiones,

$$\left| \frac{\partial (\Delta G^0/T)}{\partial (1/T)} \right|_P = \Delta H^0 \quad ; \quad \Delta S^0 = \frac{1}{T} [\Delta H^0 - \Delta G^0]$$

(ver apéndice I)

- (1) JOSIAH WILLARD GIBBS.- The Scientific Papers.-Vol. I  
Dover 1961
- (2) J.C. ERIDSSON.- Advance in Chemical Physics.- Vol. VI  
Interscience 1964.
- (3) G.W. LEWIS.- M. RANDALL.- Thermodynamics.  
Mc. Graw 1961.
- (4) A.W. ADAMSON.- Physical Chemistry of Surfaces.  
Interscience 1967.
- (5) J.P. BAZAROV.- Thermodynamics.-  
Inst. del libro 1969.
- (6) WARD Y TORDAI.- Nature 158, 416,  
1946.
- (7) S. ROSS.- E.S. CHEN.- Industrial And Eng. Chem. 57(7) 40.  
1965.
- (8) R. VOCHTEN Y G. PETRE.- J. Colloidand Inst. Sor 42(2) 320.  
1973.
- (9) F. FRANKS Y D.J.G. IVES.- 1960.
- (10) HOMMELEN.- J. Cooloid Sci. 14, 385.
- (11) WON SUN AHN, MUSHIK JHON, HYUNGSUK PAK Y SEIHUN CHANG.-  
J.Colloid and Interface Sci 38(3), 605.
- (12) J.H. CLINT, J.M. CORKILL, J.F. GOODMAN Y J.R. TATE.-  
Hydrophobic Surfaces, Kendall Award Symp  
1968 (Pub 1969), 5, 180-8 (Chem Abs 76:76809k)

## CAPITULO II

### CINETICA DE ADSORCION SUPERFICIAL

Dupré (1869) y Rayleigh (1879) han señalado que la tensión superficial de una superficie recién formada es mayor que la tensión superficial en el equilibrio. Este fenómeno se manifiesta más aún, en soluciones de materiales con actividad superficial y en sistemas complejos. Los cambios en tensión superficial puede ocurrir en fracciones de segundo o en periodos de días. Actualmente se revisan mediciones que por este efecto han producido resultados de equilibrio falsos.

Estas observaciones y la ecuación de adsorción de Gibbs, nos conducen a interpretar este fenómeno, como el resultado de la acumulación de material en la superficie; material que produce un abatimiento de la tensión superficial, en la medida que su concentración aumenta.

No conocemos aún si estas variaciones son producidas sólo por el material activo, que se encuentra en la superficie, o si junto con éste, el material presente en las vecindades, contribuye en parte a esta disminución de tensión superficial.

En términos generales podemos establecer que el arribo de las moléculas de soluto a la superficie, se efectúa en dos etapas:

i) Las moléculas en el seno del líquido se difunden al substrato, (la capa inmediata a la superficie).

ii) Las moléculas se adsorben, pasando de la subcapa a la superficie.

En la medida en que se completa este mecanismo, se presentará la disminución de tensión superficial, fenómeno conocido con el término "envejecimiento o cinética de adsorción".

El paso más lento, sea la difusión o la adsorción, controlará la velocidad total del fenómeno. Los trabajos hasta hoy reportados, presentan resultados contradictorios y aún no está esclarecido el mecanismo de éste fenómeno.

Ward y Tordai (1) proponen que la difusión desde el seno del líquido al substrato (capa adyacente a la superficie) puede representarse con el modelo de Fick (segunda ley)

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{2(1)} \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} \quad (i)$$

el coeficiente de difusión del soluto en el solvente es  $D_{2(1)}$ , "z" la distancia normal a la superficie,, "t" el tiempo.

Las condiciones iniciales son:

$$C_2 = C_2^\infty \quad ; \quad t = 0, \quad z > 0 \quad (2)$$

$$C_2 = C_2^0 \quad ; \quad t = 0, \quad z = 0 \quad (3)$$

$C_2^\infty$  se refiere a la concentración molar de soluto en el seno de la solución, y  $C_2^0$  a la concentración en el substrato.

La segunda condición es introducida por C. Tsonopoulos et. al. (2); Ward y Tordai consideran para esta segunda condición:

$$C_2 = 0 \quad ; \quad t=0 \quad ; \quad z=0 \quad (4)$$

que la superficie se encuentra limpia en el momento instantáneo de su formación.

Las condiciones a la frontera para el proceso son:

$$C_2 = C_2^0(t) \quad ; \quad z=0 \quad \forall t \quad (5)$$

$$C_2 = C_2^\infty \quad ; \quad z \rightarrow \infty \quad \forall t \quad (6)$$

las que indican que la concentración en el substrato, es una función del tiempo y que la concentración en el seno de la solución se mantiene constante.

La solución de la ecuación (1), expresada en términos de la  $\Gamma_{2(1)}$  y las condiciones señaladas, es:

$$\Gamma_{2(1)} - \Gamma_{2(1)}^0 \Big|_{t=0} = 2 \left( \frac{D_{2(1)}}{\pi} \right)^{1/2} \left[ C_2^\infty t^{1/2} - \int_0^{t^{1/2}} C_2^0(\mu) \partial \left[ (t-\mu)^{1/2} \right] \right] \quad (7)$$

donde  $\mu$  representa los tiempos tales que  $\mu \leq t$ .

Para el caso de envejecimiento lento es posible establecer:

$$\Gamma_{2(1)}^0 = 0 \quad , \quad t=0 \quad (8)$$

y la expresión (7) se reduce al modelo de Ward y Tordai (1) (superficie limpia a un tiempo cero).

El segundo término de (7) se refiere a contra difusión.

La comprobación experimental del modelo de difusión, requiere de una solución de concentración uniforme, donde instantáneamente se produzca una superficie solución/aire-vapor saturado. En este momento la concentración de soluto en la superficie, es igual a la concentración de el seno de la solución. Las moléculas en solución se desplazan en todas direcciones, pero el flujo resultante, se da en dirección a la superficie, siempre y cuando el soluto presente valores positivos para  $\Gamma$ .

En un principio, la superficie se encuentra prácticamente limpia constituida casi en su totalidad, por moléculas de disolvente de tal manera, que una molécula de soluto que arriba a la superficie encontrará al inicio del fenómeno, una gran cantidad de espacios vacíos para efectuar la adsorción.

Nuestra hipótesis actual, es que la difusión es el mecanismo limitante en la cinética de adsorción superficial. Esta proposición incluye la afirmación de la inexistencia de una barrera energética a la adsorción, o que las moléculas localizadas en el substrato no encuentra resistencia- o casi nula- en comparación con la difusión para pasar del substrato a la superficie donde se adsorben.

Si esto sucede así, había que considerar superficie y substrato practicamente en equilibrio para cualquier tiempo.

El término que contiene la integral en la ecuación (7), es introdu-

cido por Ward y Tordai para incluir la posibilidad de difusión desde el substrato al seno del líquido o contradifusión.

Si el fenómeno de contradifusión no se presenta, la expresión (7) se reduce a:

$$\Gamma_{2(1)} = 2C_2^\infty \left( \frac{D_{2(1)} t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (9)$$

y  $\Gamma$  seguirá un comportamiento lineal con respecto a la raíz cuadrada del tiempo.

Volviendo a las ecuaciones (7) y (8), es posible calcular  $\Gamma_{2(1)}$  conociendo  $D_{2(1)}$  o viceversa.

La ecuación (7) no puede ser resuelta explícitamente por lo que el término bajo la integral tiene que resolverse gráfica o numéricamente;  $\mu$  representa el tiempo fijado para calcular en un intervalo

$$\Gamma_{2(1)} \quad \text{ó} \quad D_{2(1)}$$

La consideración más importante que implica el modelo de difusión controlante, es el equilibrio instantáneo entre superficie y substrato, lo cual, permite el cálculo de la composición del substrato ( $C_2^\circ$ ) en cualquier tiempo mediante la isoterma de adsorción de Gibbs.

Así, midiendo la tensión superficial a diferentes tiempos, desde su formación hasta el momento que la difusión cese, obtenemos los valores correspondientes al equilibrio en una solución de concentra-

ción conocida. Para diferentes concentraciones de un mismo soluto y conociendo los valores de tensión superficial en equilibrio, podemos calcular la pendiente y calcular  $\Gamma_{2(1)}$ . La relación entre tensión superficial  $\gamma(t)$  y la concentración en el substrato  $C_2^0(t)$  para el fenómeno dinámico puede estimarse a partir de los valores en equilibrio.

Si el coeficiente de difusión calculado con el proceso anterior, resulta cercano o igual al coeficiente de difusión convencional, el modelo será satisfactorio.

Si  $D$  es muy pequeño en comparación con el valor convencional, quedará eliminado el mecanismo de difusión en comparación con la barrera de adsorción.

Para el n-decanol (el soluto utilizado en este trabajo) el coeficiente de difusión convencional no ha sido reportado.

Para soluciones diluidas es posible usar la relación Stokes-Einstein.

$$D = \frac{RT}{6\pi r\eta} \quad (10)$$

o extrapolar los valores para el coeficiente de difusión, usando valores conocidos para alcoholes de menor peso molecular.

C. Tsonopoulos (2) obtiene por este método el coeficiente convencional de difusión para el n-decanol a 20°C:

$$D_{2(1)} = 0.51 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$$

(1) A.F.N. WARD, L. TORDAI.- J. Chem. Phys. 14, 453.  
1946.

(2) C. TSONOPOULOS, J. NEWMAN, M. PRAUSNITZ.-Chem. Eng. Sci 26, 817.  
1971.

### CAPITULO III

#### PRINCIPIOS Y ANTECEDENTES DEL METODO

##### (COMPARACION CON OTROS METODOS)

Hasta el momento han sido propuestos una gran variedad de métodos para la medición de tensión superficial; cada uno presenta ventajas y desventajas, dependiendo del tipo de problema y superficie.

Algunos son dinámicos y han sido desarrollados con la idea de seguir cambios en fracciones de segundo. Otras mediciones y métodos -los más comunes- se desarrollan estáticamente para determinar las propiedades en equilibrio de las superficies. Los más comunes y reconocidos, por su reproducibilidad incluyen el uso del capilar, donde se determina la altura alcanzado o la presión hidrostática necesaria para restablecer el nivel original del líquido; la precisión en este caso, se logra con extremadas precauciones y requiere de utilizar tablas para corregir por la forma del menisco.

Entre las desventajas que presenta el método del capilar, se puede señalar que aún no se conoce la magnitud de la fuga de soluto, de la interfase líquido/gas, a la interfase líquido/líquido o viceversa. Los métodos basados en el capilar, han tenido gran aceptación, pero no son adecuados para un trabajo rápido y rutinario.

Otros métodos permiten determinaciones más rápidas como son: el método de presión máxima de burbuja de Sugden (1922), el método de peso de la gota (Harkins y Brown 1919), y el método del anillo (du Nouy 1919). Estos métodos no son absolutos, pues requieren calibrar-

se con líquidos como el agua y el benceno.

Los tres métodos anteriores, no miden la tensión estáticamente, pues para medir la tensión superficial, es necesario romper la superficie, lo que involucra una extensión de la misma. La acción de medir introduce factores aleatorios conocidos como el efecto del observador y la perturbación del sistema que es difícil de cuantificar, Nakajima et.al. (8), han señalado la importancia que tiene el conocimiento de la rapidéz con la cual una superficie alcanza el equilibrio, en especial soluciones viscosas preparadas con solutos de alto peso molecular.

La introducción del método de la "gota suspendida", sugerido por Worthington (1889), y Feguson (1912), resuelve los problemas de extensión y rompimiento de la interfase. Para ello, se suspende una gota del líquido en una boquilla y se registra el perfil; y a partir de las dimensiones de la gota, se estima la tensión superficial o interfacial.

En trabajos originales en que se usa la "gota suspendida", se obtiene la tensión superficial mediante un análisis de esfuerzos.

El tratamiento matemático está basado en dos ecuaciones fundamentales. La primera es la ecuación de Young-Laplace, que asocia la diferencia de presiones, en una superficie curva a la tensión superficial y a la curvatura de la superficie. La segunda, consiste en un

análisis de las fuerzas que actúan verticalmente en una sección transversal, de la gota que se encuentra en equilibrio mecánico.

$$\Delta P = \gamma \left[ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad (1)$$

donde:

$$2\pi x \gamma \sin\phi = V\rho g + \pi x^2 \Delta P \quad (2)$$

$\Delta P$  Diferencia de presión en la superficie curva

$\gamma$  Tensión superficial o interfasial

$R_i$  Radios principales de curvatura

$x$  Distancia horizontal

$\phi$  Angulo entre la normal y el eje de simetría

$V$  Volumen de la gota a partir de un plano

$\rho$  Diferencia de densidades

$g$  Aceleración de la gravedad (ver apéndice II)

Las ecuaciones anteriores pueden combinarse y resolverse para  $\gamma$ .

La ecuación de Young-Laplace, se simplifica seleccionando el plano horizontal en el punto de inflexión del perfil de la gota. (Fig. 1)

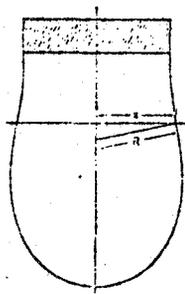


Fig. 1

En el punto de inflexión uno de los radios de curvatura es infinito la ecuación de Young-Laplace se reduce a :

$$\Delta P = \frac{\gamma}{R}$$

Sustituyendo en la segunda ecuación

$$\gamma = \frac{V\rho g}{2\pi x \text{sen}\phi - \frac{\pi x^2}{R}}$$

$$\text{sen}\phi = \frac{x}{R}$$

$$\gamma = \frac{g}{\pi} \frac{V\rho R}{x^2} \quad (3)$$

Esta expresión es difícil de utilizar, ya que requiere de la localización del punto real de inflexión y del cálculo del volumen -en el plano a este punto- a partir de su perfil.

Andreas, Hauser y Tucker (1) propusieron el uso de diámetros para el cálculo de la tensión superficial. A partir de esta contribución el método de "gota pendiente", ingresa a las tablas críticas internacionales, como uno de los métodos recomendados para medir tensión superficial.

El sistema de Andreas et al., proporciona un método más rápido y de mayor precisión y el tratamiento matemático es como sigue;

Sea Z la coordenada vertical medida desde el ápice de la gota (intersección de la superficie con el eje de revolución).

En este punto los radios de curvatura son iguales ( $R_1 = R_2 = b$ ),

por lo que la diferencia de presión es:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{b} - g\rho z \quad (4)$$

igualando 1 y 4.

$$\gamma \left[ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] = \frac{2\gamma}{b} - g\rho z \quad (4')$$

Los radios de curvatura  $R_1$  y  $R_2$  expresados en forma diferencial resultan:

$$R_1 = \frac{[1 + (\partial z / \partial x)^2]^{3/2}}{\partial^2 z / \partial x^2} \quad (5)$$

$$R_2 = \frac{x}{\text{sen } \phi} = \frac{x [1 + (\partial z / \partial x)^2]^{1/2}}{\partial z / \partial x} \quad (6)$$

substituyendo (5) y (6) en (4')

$$\frac{\partial^2 z / \partial x^2}{[1 + (\partial z / \partial x)^2]^{3/2}} + \frac{\partial z / \partial x}{x [1 + (\partial z / \partial x)^2]^{1/2}} = \frac{2}{b} - \frac{g\rho z}{\gamma}$$

multiplicando por  $[1 + (\partial z / \partial x)^2]^{3/2}$

$$\frac{\partial^2 z}{dx^2} + \frac{\partial z / \partial x}{x} [1 + (\partial z / \partial x)^2] = \left[ \frac{2}{b} - \frac{g\rho z}{\gamma} \right] [1 + \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)^2]^{3/2} \quad (7)$$

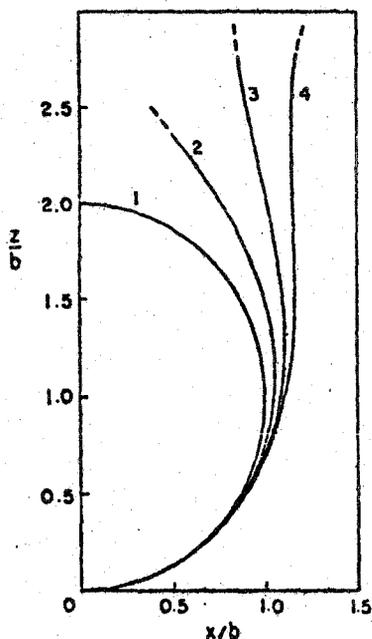
$$\text{Sea } \beta = \frac{g\rho b^2}{\gamma} \quad (8)$$

$$\text{y sea } X = \frac{x}{b} ; \quad Z = \frac{z}{b} ; \quad Z' = \frac{\partial z}{\partial x} ; \quad Z'' = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$$

La expresión (7) resulta:

$$Z'' + \frac{Z'}{X} [1 + (Z')^2] = [2 - \beta Z] [1 + (Z')^2]^{3/2} \quad (9)$$

Esta expresión diferencial de segundo orden y segundo grado, expresada en unidades de  $b$ , contiene dos parámetros  $\beta$  y  $b$ ; el primero describe la forma de la superficie, el segundo su tamaño (Fig. 2)



Perfiles para  
 $\beta = 0, -0.25, -0.45, -0.575$   
(Curva 1 a 4 respec.)

Fig. 2

Modificando la expresión (6), es posible expresar la tensión superficial como una función de los parámetros  $\beta$  y  $b$ .

El tamaño de la gota puede ser medido usando su diámetro máximo o ecuatorial y la forma mediante la relación de diámetros medidos en dos diferentes planos horizontales. Si un diámetro es el ecuatorial y el segundo se toma a una distancia igual al ecuatorial desde el ápice, como se ilustra en la Fig. 3, la forma puede describirse por la relación

$$S = \frac{ds}{d_e}$$

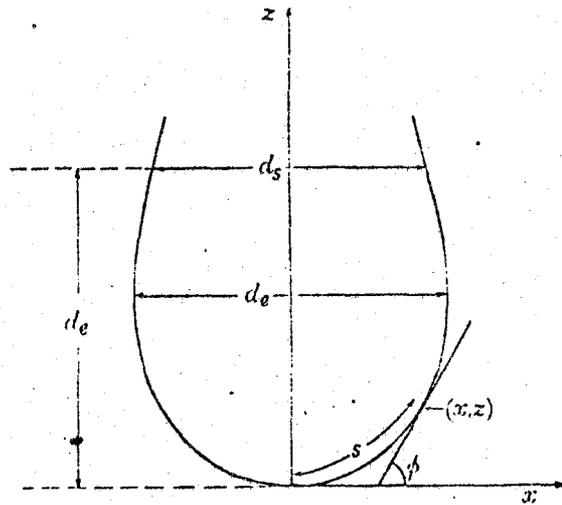


Fig. 3

De esta manera B y S son funciones de la forma de la gota. Una tercera cantidad, función de la forma es la relación  $(d_e/b)$ , el diámetro ecuatorial al radio de curvatura en el ápice. Así es posible definir:

$$H = \beta \left( \frac{d_e}{b} \right)^2$$

que es función de S; reorganizando la ecuación (8) obtenemos:

$$\gamma = \frac{g\rho b^2}{\beta} = \frac{g\rho (d_e)^2}{\beta (d_e/b)^2} = \frac{g\rho (d_e)^2}{H}$$

Andrea et.al., efectuaron una evaluación empírica de esta función - usando agua de conuactividad, de tensión superficial conocida de 72.0 dinas/cm, a 25°C. Encuentran que sus resultados están en acuerdo con los valores teóricos de Bashfort y Adams (1883). De esta manera construyen una tabla de S contra 1/H, en un intervalo de 0.70 a 1.00 con tres dígitos con un error probable en la medición lineal de + 0.5 %.

El método resulta particularmente útil para el estudio de envejecimiento superficial en soluciones de tensoactivos; el trabajo de los mismos autores muestra el comportamiento cinético de soluciones acuosas de oleato de sodio y estearato de sodio.

Addison (2) recurriendo al método de gota pendiente, estudia la cinética superficial de soluciones acuosas de alcohol decílico; los datos muestran un primer abatimiento de la tensión superficial con respecto al tiempo, seguido de una elevación posterior.

El autor explica que este efecto es producido por la evaporación del soluto concentrado en la superficie al encontrarse ante una atmósfera aire/vapor no saturada. Garfias (3) invierte el método con excelentes resultados para las mismas soluciones de alcohol decílico; esto es, mediante la boquilla se forma en el seno de la solución una burbuja con una atmósfera saturada que impide la migración de soluto desde la interfase a la fase gas/vapor. Por esta razón el método aquí usado, se señala como "burbuja ascendente"; el análisis del sistema y las ecuaciones correspondientes son las mismas.

Trabajos posteriores mejoran el método (4y5). Fordham (4), señala que no hay razones que impidan calcular la relación entre S y 1/H y establecer un fundamento teórico independiente de la calibración experimental. La ecuación (9) expresada en forma:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial s} = 2 + \beta Z - \frac{\text{sen} \Phi}{X}$$

$$\partial \Phi / \partial s = 1/R ; \partial x / \partial s = \cos \Phi ; \partial z / \partial s = \text{sen} \Phi$$

donde S es la longitud del arco al punto (X,Z), desde el ápice. La unidad de longitud es nuevamente b, el radio de curvatura en la base de la gota.

Para cada valor de  $\beta$ , la integración numérica proporciona  $\Phi$ , X, Z en términos de S; los valores manejados por Fordham de  $\beta$  varían entre -0.25 y -0.6 en los intervalos de 0.025. Para una precisión de 0.1% en la medición de los diámetros, el error de la tensión superficial calculada asciende a 0.7%. Los valores obtenidos concuerdan con Andreas et.al.

Winker (6) introduce el uso de la relación del diámetro mínimo/diámetro máximo, en lugar de la relación "S" definida por Andreas.

Efectivamente no hay razón para negar el uso de otra relación para asociar forma y tamaño. Este procedimiento cuenta con la ventaja de usar dos diámetros independientes, mientras que en la relación anterior se arrastra el error a la medición del diámetro principal.

El mecanismo propuesto por Winkel se limita a perfiles de superficies que presenten un mínimo, esto no es sencillo de lograr experimentalmente. Aun cuando esto sea posible, el diámetro mínimo resulta a menudo muy cerca de la boquilla y sus dimensiones se ven afectadas por las irregularidades de ésta y los efectos de humectación sobre la superficie. Ryong et.al. (7) propone no sólo una relación característica, sino varias, para determinar la forma de la superficie. En este caso, se definen una serie de diámetros  $d_n$  ( $n=8,9,10,11,12$ ), medidos a una altura  $Z_n$  desde el ápice, donde:

$$Z_n = \left( \frac{n}{10} \right) \text{ de ; } n = 8, 9, 10, 11, 12.$$

y las relaciones características

$$S_n = \frac{dn}{de} \quad ; \quad n = 8, 9, 10, 11, 12.$$

Desde luego,  $S_{10}$  corresponde al caso definido por Andreas et.al. Las tablas contruidas por Ryong, proporcionan el valor de  $1/H$  como una función de cada  $S_n$ .

Midiendo varias relaciones  $S_n$  en una misma fotografía y los correspondientes valores de  $1/H$ , se deberá encontrar valores iguales dentro del error experimental. Tomando el promedio de éstos, la precisión aumenta notablemente. Si los distintos valores de  $1/H$  presentan diferencias significativas y éstas no son causadas por los errores experimentales, es probable que la superficie no se halle en equilibrio y que junto a los efectos de curvatura y tensión superficial, intervengan otras variables de carácter dinámico, pues se recordará que la ecuación de Young-Laplace, incluye solamente el

carácter estático de tensión superficial y de curvatura.

El método ha sido probado con éxito por Nakajima y Morbami (8), para establecer los valores en equilibrio de Polidimetilsiloxano que presentan un envejecimiento lento, a causa de su viscosidad.

Recientemente, Levin et.al. (9) proponen un nuevo método para determinar tensión superficial a partir solamente de la altura de la gota.

En el presente trabajo se recurrió a los valores reportados por Ryong et.al. con una sola relación:  $S$  . Estas tablas cubren el mayor intervalo de valores para  $\beta$  y permiten la interpolación de valores.

#### METODOS DINAMICOS.

Por mucho tiempo ha causado inquietud el fenómeno de envejecimiento de una interfase. Los casos de mayor interés están representados por la cinética de adsorción superficial de soluciones, conteniendo tensoactivos . Para el seguimiento de la tensión superficial con respecto al tiempo ha sido necesario desarrollar técnicas que permitan su medición en fracciones de segundo; entre los más adecuados se cuentan: el método del "jet" y el menisco descendiente.

El método de "jet", consiste en proyectar el líquido a través de un orificio capilar elíptico, bajo una presión constante lo que pro-

duce ondas estacionarias del líquido en la corriente por efecto de la tensión superficial. Conociendo el flujo, el radio promedio del jet y la longitud de onda, se puede calcular la tensión superficial del líquido a lo largo del jet, en edades entre 0.1 y 0.001 segundos.

Defay y Hommelen (10), estudian el envejecimiento de varios alcoholes en solución acuosa mediante la técnica del jet. Los datos para calibración con agua se muestran en la tabla siguiente:

20°C.	Radius of jet $r$ (cm.)	Amplitude $\frac{h}{a}$	Outflow rate $D$ (cm. <sup>3</sup> /sec.)	Wavelength $\lambda$ (cm.)	Surface tension $\sigma$ (dynes/cm.)
H <sub>2</sub> O capillary I <sub>2</sub>	0.0205	1/11	0.523	0.311	73.0
	0.0205	1/11	0.522	0.340	73.0
	0.0208	1/11	0.551	0.316	72.5
	0.0208	1/11	0.526	0.342	72.5
					72.7 ± 0.3 <sup>a</sup> 0.2 <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> O capillary I <sub>2</sub>	0.0210	1/23	0.400	0.249	73.7
	0.0210	1/23	0.397	0.245	74.2
	0.0210	1/23	0.398	0.246	74.1
	0.0211	1/22	0.402	0.250	73.5
					73.9 ± 0.3 <sup>a</sup> 0.3 <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> O capillary I <sub>3</sub>	0.0201	1/8	0.532	0.319	73.5
	0.0206	1/10	0.537	0.319	73.6
	0.0206	1/9	0.538	0.350	73.5
	0.0208	1/9	0.512	0.352	73.3
	0.0208	1/9	0.512	0.352	73.3
	0.0207	1/9	0.511	0.352	73.3
					73.4 ± 0.2 <sup>a</sup> 0.2 <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> O capillary I <sub>5</sub>	0.0210	1/16	0.403	0.249	74.8
	0.0209	1/16	0.407	0.252	74.3
					74.5 ± 0.3 <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> O capillary II <sub>2</sub>	0.0260	1/9	0.914	0.527	75.5
H <sub>2</sub> O capillary II <sub>2</sub>	0.0261	1/13	0.683	0.387	74.6
	0.0261	1/13	0.682	0.388	74.4
	0.0261	1/11	0.695	0.393	74.8
	0.0260	1/12	0.695	0.391	75.2
	0.0261	1/11	0.690	0.391	75.1
					74.8 ± 0.4 <sup>a</sup> 0.3 <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> O capillary II <sub>4</sub>	0.0283	1/16	0.775	0.420	74.8
	0.0282	1/16	0.772	0.417	75.2
	0.0281	1/16	0.765	0.413	75.7
					75.2 ± 0.5 <sup>a</sup> 0.3 <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> O capillary III <sub>1</sub>	0.0332	1/11	1.115	0.568	74.0
	0.0331	1/11	1.111	0.569	73.7
	0.0330	1/10	1.118	0.571	74.2
	0.0330	1/10	1.125	0.571	73.9
	0.0331	1/10	1.129	0.576	74.2
					74.0 ± 0.3 <sup>a</sup> 0.2 <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> O capillary III <sub>2</sub>	0.0334	1/13	1.131	0.571	74.2
	0.0335	1/14	1.130	0.572	74.3
	0.0337	1/12	1.152	0.581	74.5
					74.4 ± 0.2 <sup>a</sup> 0.1 <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> O capillary III <sub>3</sub>	0.0302	1/8	0.924	0.498	73.0

<sup>a</sup> Maximum variation.

<sup>b</sup> Average variation to the mean.

De los datos, se observa que para un capilar dado, la variación mínima es de  $\pm 0,2$  dinas/cm, que representa una variación 10 veces mayor a los valores mínimos de variación obtenidos en el presente trabajo. Con este margen de error, se requiere realizar repeticiones sucesivas para un conjunto fijo de condiciones. Un cálculo del Reynolds indica que la turbulencia en el jet, es cercana o mayor a 2100 de tal manera que la difusión molecular bajo el efecto de gradiente de concentración resulta perturbada por un agente que cancela la condición de no perturbación.

El método del menisco descendente, está basado en el sistema tradicional del capilar. En este caso, un capilar de algunos milímetros de radio interno, se reduce en diámetro por su extremo superior. El tubo se introduce verticalmente en el líquido bajo prueba y al llenarse completamente, se aumenta gradualmente la altura de columna de líquido, subiendo el tubo hasta el momento donde el menisco se rompe. Al iniciarse con una superficie plana, se logra con este método, superficies limpias y se reduce notablemente efecto de evaporación. Defay y Hommelen (11) utilizan este sistema para estudiar el comportamiento de soluciones acuosas de alcohol decílico y ácido cáprico. El método padece del requisito de romper la interfase.

El método de "burbuja pendiente", usado en este trabajo, aventaja a los métodos anteriores por su carácter verdaderamente estático, donde la perturbación producida en la interfase es menor que en los casos anteriores. Cuenta con el elemento desfavorable de limitarse a los casos de envejecimiento lento por la imposibilidad de lograr

lecturas en tiempos menores a los 15 segundos.

- (1) J.M. Andreas, et.al. Hauser, W.B. Tucker, J. Phys. Chem. 42, 1001, (1938).
- (2) Addison C.C., Hutchinson S.K. J. Cem. Soc. 3387, (1964).
- (3) F.J. Garifias, Tesis Doctoral, University of Birmingham (1964).
- (4) S. Fordnam, Proc. Roy. Soc. (London) A.194, 1, (1948)
- (5) C.E. Stauffer, J. Phys. Chem 69, 1933 (1965).
- (6) D. Winkel, J. Phys. Chem 69 348, (1969).
- (7) Ryong J.R., U.L. Bachetta, P.M.G. Wong, J. Phys. Chem. 71, 4190 (1967).
- (8) A. Nakajima, M. Murakami, Polymer Journal 3, 640, (1972).
- (9) P.F. Levin, C.Pitts, G.C. Terry. Trans. Faraday Soc. 72, 1919, (1976).
- (10) R. Defay, J.R. Hommelen J. Colloid Sci. 13, 553-554, (1958).
- (11) R. Defay, J.R. Hommelen J. Colloid Sci. 14, 401, (1959).

## CAPITULO IV

### MEDICION DE LA TENSION SUPERFICIAL DINAMICA

#### (SECCION EXPERIMENTAL)

El método usado para determinar la tensión superficial en función del tiempo y sus valores en equilibrio, es básicamente el usado por Garfias (1) y por H. Sobol et.al. (2). En el presente trabajo fué modificado el sistema óptico y la fuente luminosa.

El equipo consta básicamente de una cámara fotográfica de precisión, de un sistema de formación de la superficie, y de una fuente luminosa con un sistema óptico. Para evitar perturbaciones producidas por vibración, el equipo se encuentra montado en dos bancos de madera; en el primero se encuentra montada la cámara, en el otro, el banco óptico, la fuente de luz y el sistema de formación de la superficie. Cada banco se encuentra firmemente anclado por tabiques de cemento colocados entre su plataforma y el suelo; sobre cada mesa se colocaron: una placa de poliestireno rígido (1') y una loza de granito (3.75 cm. de espesor), en ésta última están empotrados los soportes de acero que sostienen rígidamente la cámara y el banco óptico. (fig. I-IV).

La cámara fotográfica es de diafragma horizontal (Leitz-Watzlar  $f=8\text{cm } 1:45$ ) y se opera a la velocidad máxima (1/125) permisible. El lente de la cámara se encuentra a una distancia promedio de 6 cm del sistema formador de superficie, con lo que se lograron las ampliaciones de la imagen entre 7 y 9 aumentos.

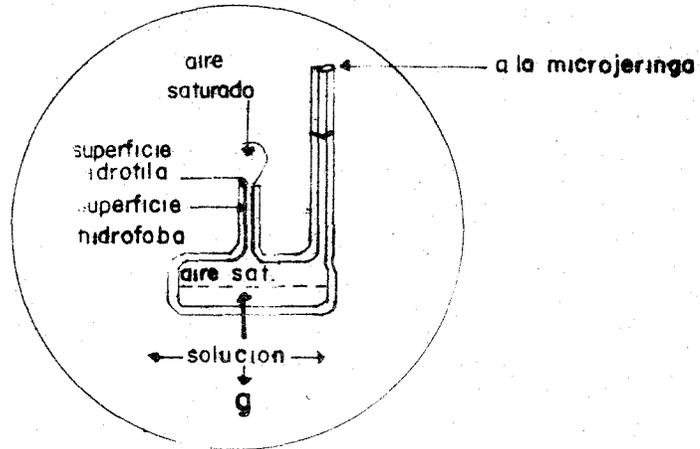
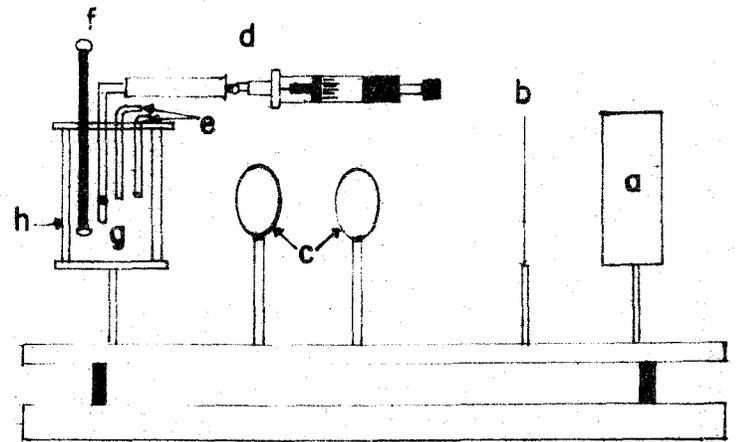
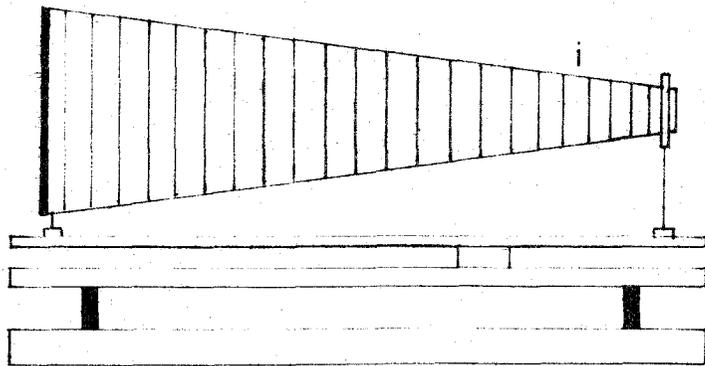


Fig. I-IV



a fuente luminosa  
b diafragma  
c lentes

d microjeringa y vernier  
e control de temperatura  
f termómetro

g boquilla  
h celda de cuarzo  
i camara fotográfica

Se permite el paso de la imagen a las placas mediante un interruptor manual acoplado a la fuente de luz, en tal forma que se producía un haz de luz instantáneo en el momento de abrir el diafragma de la cámara. La parte posterior de la cámara está formada por un soporte para película y un espejo de  $45^\circ$  que permite proyectar la imagen a una pantalla lateral de vidrio esmerilado acotada con ejes transversales; este sistema permite alinear el equipo. El porta-placas de emulsión fotográfica fué sustituido por un soporte de aluminio abierto, con un cuadro interno de las dimensiones de las placas fotograficas; este procedimiento hace que disminuyan los errores por variaciones en la posición de las placas pero obliga a operar en la oscuridad y también permite exposiciones en intervalos más cortos. El uso de un vidrio bruñido para enfocar la imagen, conduce a una mayor precisión que la lograda con la pantalla lateral de enfoque.

El sistema formador de superficie, consiste de una celda de cuarzo rectangular (6x6x9 cm) con paredes ópticas, dentro de la cual, se coloca la solución sujeta a medición, y que tiene un serpentín de vidrio donde circula agua para control de temperatura y una boquilla que soporta la superficie líquido/gas/vapor. Toda esta parte del equipo, se instala sobre una plataforma con movimiento vertical y horizontal, montada en el mismo banco óptico.

La boquilla para formar la superficie es una de las partes más importantes del equipo. Esta consiste de un tubo capilar (diámetro ex. = 0.17519 cm), que se une a una cámara de saturación ( $\approx 1\text{cm}^3$ ) y ésta, a una microjeringa (Agla-Burroughs W;  $1\text{ cm}^3$ ). El capilar, la

cámara de saturación y la conexión a la microjeringa se encuentran en un mismo plano, mientras que la microjeringa normal al plano.

El cuerpo de la microjeringa se coloca en un soporte horizontal, con tormillos de fijación y alineación que conecta a un tornillo micrométrico (Shardlow micrometers 25 mm;  $\pm 0.002$ ). El émbolo de la microjeringa se conecta al pistón de desplazamiento del vernier que permite formar la superficie en el seno del líquido y conocer el volumen inicial de la burbuja. Todo este sistema se instala sobre soportes de aluminio, sujetos a la plataforma de granito, para evitar cualquier efecto de movilidad y vibración.

Garner y Garfias (3) reportan diferentes valores para la tensión superficial en equilibrio según el material y tratamiento usado en el capilar. Las tensiones para vidrio tratado con silicón, resultan las más bajas y se adoptan como los valores reales de equilibrio. Los autores anteriores señalan que la efectividad de la interfase gas/líquido/sólido puede comprobarse, si una vez formada la interfase se somete a una contracción súbita y la reducción en área, necesariamente se manifestará en la elevación de la tensión superficial a causa de la desorción del soluto encontrado en la superficie para nuevamente acercarse al equilibrio. De no presentarse este fenómeno, la reducción de área es aparente, ya que la película es -arrastrada al interior del capilar y en consecuencia no se observarían efectos de variación en la tensión superficial. Este efecto es mucho más notorio en soluciones cercanas al punto de saturación y cercanos al equilibrio, ya que en este caso los sitios de adsorción

se encontrarían prácticamente cubiertos, de tal forma, que al producir una reducción del área superficial, el número de moléculas desorbidas será mayor -y el consecuente abatimiento de la tensión superficial- en comparación con una superficie cuya fracción de espacios vacíos sea elevada.

Tomando en cuenta este efecto, se procedió a tratar el capilar según señala Davies (4) mediante una solución al 5% de dimetil dicloro silano en  $\text{CCl}_4$ , seguido de un tratamiento térmico por 6 horas a  $250^\circ\text{C}$ . El dimetil dicloro silano reacciona con la superficie del vidrio formando una capa monomolecular hidrófoba que impide el desplazamiento y mojado de la superficie al interior del capilar, mientras que la superficie del vidrio normal al capilar, pulida y sin tratar presenta humectación y adhesión.

La calidad del recubrimiento en este trabajo, se probó, usando una solución desconocida de decanol en equilibrio. Los datos se reportan a continuación:

Tiempo de formación de la interfase 62 minutos ( $\gamma=50.92$  dinas/cm)  
Inmediatamente después de la contracción súbita: ( $\gamma=43.19$  dinas/cm)  
Un minuto después la contracción ( $\gamma=49.22$  dinas/cm)

Los valores muestran que el tratamiento ha sido adecuado. La superficie muy cerca del equilibrio sufrió instantáneamente una reducción en volumen y alcanzó un valor de  $\gamma = 43.19$  dinas/cm., en comparación

con 50.92 dinas/cm, en equilibrio para restablecerse en un minuto a un valor cercano al de equilibrio, esto indica que la película no fué arrastrada al interior del capilar, sino que sufrió una compresión y un aumento en la concentración superficial, seguido de una desorción rápida en un minuto que prácticamente recuperó el valor del equilibrio.

Esta prueba fué suficiente para asegurar el buen funcionamiento de la boquilla y el procedimiento de tratamiento.

Por lo tanto resulta satisfactorio el sistema que consiste de una superficie vertical hidrófoba (las paredes internas del capilar) y una superficie horizontal hidrófila de vidrio bruñido que presente alta adhesión a la interfase.

Un sólido es mojado completamente por un líquido si el ángulo  $\theta$  medido del líquido al sólido es cero ó no se moja si  $\theta=180^\circ$ . El trabajo de adhesión expresada como  $W_{slv} = \gamma_{lv}(1+\cos\theta)$ , donde  $\gamma_{lv}$  es la tensión superficial líquido-vapor y  $W_{slv}$  es el trabajo de adhesión entre las tres fases.

Entonces para  $\theta=180^\circ$ ;  $W_{slv} = 0$ , es el caso de la pared recubierta con silicón y por lo tanto no se presenta arrastre de la interfase para el caso de mojado  $\theta=0^\circ$ ,  $W_{slv}$  es máximo. En nuestro caso  $\gamma_{l/v}$  es función del tiempo y tiende a disminuir hasta adquirir un valor constante en el equilibrio.

Puede inferirse de la ecuación anterior, que la condición de no mojado es requisito indispensable para mantener la triple interfase L-S-V inamovible, pues  $\gamma_{LV}$  siempre presenta un valor mayor a cero.

Bartell et.al. (5) analizaron la variación de  $\gamma$  por el método de la gota sesil y demostraron que  $\theta$  varía con el tiempo hasta alcanzar un determinado valor en equilibrio. De esta forma nos acercamos a la boquilla ideal que permita:

- a) Inamovilidad de la triple interfase sólido/líquido/gas.
- b) Compresibilidad de la superficie ante cambios de volumen de la fase gaseosa.

El control de la temperatura se efectuó mediante un serpentín de vidrio que está conectado a la bomba de recirculación de un termotato de agua (colora NB) que proporciona una circulación de 12 lts/min., y variaciones en la temperatura de  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ . A este equipo se asoció la válvula de expansión de un refrigerador (colora-Immersion Cooler TK 67), con una capacidad de refrigeración de 500 cal/hr. Para su control se acopló un sistema de interruptor automático con un termopar localizado en el baño de calentamiento.

Para temperaturas entre 20 y 25  $^\circ\text{C}$ , se trabajaron el refrigerador y el baño dispuestos en serie; a temperaturas superiores, solamente se usó el baño de calentamiento.

La fuente luminosa consiste de un flash para fotografía (mecablitz 215 L 22 c) al que se le eliminó la placa dispersora. El equipo trabaja con un capacitor que descarga a un tubo de xenón, que no produce un haz monocromático. Andreas et.al. (6) reportan variaciones mínimas entre el uso de una fuente de luz monocromática y el de luz convencional, dando una mejor nitidez cuando se usa luz monocromática.

Diseños actuales como el que reporta A. Nakajima (7) involucran el uso de mercurio o sodio asociado al filtro, para lograr una longitud de onda constante. Como en este caso no se contó con una fuente de luz monocromática, se presentaron problemas de dispersión y aberración cromática que dificultaron el foco y la calidad de imagen.

El objeto del banco óptico es el de proyectar un haz paralelo de luz al objetivo (la interfase y parte del capilar).

El banco óptico descansa en cuatro puntos sujetos a la placa de granito, con tornillos adicionales en cada punto para nivelar el conjunto. Consta de un riel con escala en 115 cm de largo; en el punto cero se encuentra la celda con paredes ópticas que contienen la boquilla para formar la superficie; a los 86.8 cm., la fuente luminosa, un diafragma a continuación con una abertura de 1 mm. seguida de una lente bicóncava ( $f=22.2$  mm.) y por último, una lente acromática.

Operación del Equipo: Se procede primero a alcanzar la temperatura del experimento mediante la circulación del líquido del baño por el serpentín de la celda; así, dependiendo de la temperatura ambiente, la pérdida de calor del agua para control de temperatura se encuentra sujeta a variaciones de temperatura y difiere a la temperatura de calibración del baño.

Para lograr la temperatura deseada en la celda, se pone en funcionamiento el control de temperatura del baño y la celda se llena con agua bidestilada ó con la solución a medir, y se coloca un termómetro con su bulbo en la posición que ocupará el capilar de la boquilla formadora de la superficie y se ajustan los controles del baño hasta lograr lecturas de  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ .

La lectura del termómetro se efectuó mediante un catetómetro instalado en el banco de la cámara. Este procedimiento se efectuó en cada medición. Se invierte alrededor de 1 hora en lograr variaciones alrededor de la temperatura del experimento que oscilen entre  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ .

Una vez lograda la temperatura de trabajo, que la celda fué llenada con agua, se reemplaza con la solución y se llena también la microjeringa evitando dejar burbujas de aire en su interior. La boquilla se coloca en el soporte y se procede a sustituir el flash, por una lámpara convencional, ésta produce un haz de baja intensidad que proyecta la imagen de la boquilla y la interfase a una pantalla de vidrio esmerilado, en el respaldo de la cámara. Con esta imagen se

alinea la luz y la boquilla mediante tornillos de ajuste. Errores de alineación de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . producen errores hasta de  $\pm 2$  dinas; de aquí la importancia de alinear con el mejor cuidado; el uso de una plomada cerca de la imagen facilita la alineación. El punto más importante es lograr un enfoque preciso de la imagen y para lograrlo se coloca en el porta placas, un vidrio esmerilado con su parte pulida mirando hacia la misma dirección que tendrá la capa de emulsión fotográfica, se mantiene el diafragma abierto para observar la imagen mediante el tornillo de enfoque y un telescopio de enfoque de 6 aumentos (Reichertz).

Este proceso no es el más adecuado ya que, al llevar las placas a medición, se usaron amplificaciones mucho mayores. El espesor de la interfase en la placa, requiere espesores de  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  cm, distinguibles de la fase líquida y de la fase gas. En ocasiones, fué necesario tomar exposiciones sucesivas y revelarlas para observar al microscopio el espesor y definición de la interfase, hasta lograr una definición satisfactoria, la falta de alineación de la celda o alguna de las lentes, produjo zonas de mayor espesor, en una misma placa.

Logrado el enfoque adecuado, se procede a tomar las placas; como el back se mantiene abierto, se requiere trabajar en la oscuridad con una luz verde indirecta de baja intensidad.

La burbuja formada para enfoque se desprende y se forman otras dos sucesivamente hasta formar la definitiva. Este punto es una fuente

considerable de errores, ya que se requiere para el tiempo cero una superficie completamente limpia y un líquido circundante con la concentración del seno del líquido conocido. De no proceder con este mecanismo, el mecanismo que forma la interfase en la parte final del capilar se satura con el tensoactivo, este fenómeno se traduce en la formación de una superficie con una concentración inicial diferente de cero, para el tiempo cero; el fenómeno entonces no se observa en sutotalidad y la variación de  $\gamma$  sería observada parcialmente. En alcoholes de cadena larga con envejecimiento superficial lento, es posible partir de presiones interfasiales de cero como así para alcoholes donde la adsorción y el equilibrio mismo se alcanza en milisegundos.

Estimado el volumen de la burbuja y el tiempo para su formación al operar el tornillo micrométrico, se procede formar la superficie definitiva. En el momento de suspender el movimiento del micrómetro se opera el cronómetro, se toma la exposición y se registra el tiempo correspondiente. El diseño de nuestro equipo operado por una sola persona, no permite obtener lecturas en intervalos de tiempo menores a 15 segundos. Conociendo que el mayor decaimiento de la tensión superficial, se presenta en el primer minuto, se procuró tomar a tiempos cortos e mayor número de impresiones; para tiempos posteriores se aumento sistemáticamente este intervalo.

El lado con la emulsión fotográfica, se colocó siempre en la misma posición que el esmeril en la placa de enfoque, ya que variaciones en posición correspondientes al espesor de la placa (1.5 mm), producen imágenes fuera de foco.

Las impresiones fotográficas en este tipo de estudios requieren cubrir dos demandas básicas.

- I) Alta estabilidad dimensional
- II) Alto contraste.

Un alto contraste permite distinguir en una placa vista al microscopio claramente la interfase. Debido a la dispersión ocasionada por el perfil de la burbuja, se tomó como referencia de la localización de la interfase, el punto medio de la primera banda de difracción, con los errores que ésta involucra. Al tomar fotografías con agua se pudo corroborar, que el punto medio de la primera banda proporciona los resultados más consistentes. La dispersión de la banda está relacionada tanto en la calidad de la emulsión, como a la definición de la imagen lograda durante el enfoque. Placas sobre revelados de poco contraste en las que se distinguen el primer anillo de difracción, impiden una clara definición de la interfase. Los datos de mayor variancia en las lecturas obtenidas corresponden a interfases mayores de  $2 \times 10^{-4}$  cm.

La estabilidad dimensional de las placas, se ve afectada por las variaciones de temperatura y humedad del medio ambiente. Placas leídas inmediatamente después de su revelado, mostraron valores diferentes a las lecturas en condición seca y mayor variación.

Para evitar esta fuente adicional de error, las placas una vez reveladas se mantuvieron en secado por más de 24 horas a temperatura ambiente.

La temperatura ambiente del cuarto de lectura, presenta variaciones de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Se comprobó también que lecturas de una serie de placas a diferentes temperatura ambiente, producen una mayor variancia. Esta variación adicional, sólo puede corregirse efectuando las lecturas a temperatura constante.

Las placas usadas en este estudio, corresponden a la placa Kodak (Kodalith-Panacromático 3 1/2" x 5"), de vidrio que cumplen favorablemente con los requisitos mencionados. El lote con que se contó había rebasado el límite de caducidad. Esto se tradujo en impresiones defectuosas con un tamaño de grano elevado a consecuencia del envejecimiento de la emulsión. Obligó a estimar para cada paquete de 36 placas, los tiempos de revelado más adecuados, mediante placas de prueba en cada ocasión que se iniciaba un nuevo lote.

El revelado inicialmente, se efectuó en corridas de 1 ó 2 placas a la vez. Posteriormente, se encontró que el mejor proceso es el revelado conjunto de toda una serie en cubetas, una vez estimado el tiempo de revelado con las placas piloto. Esto es, ya preparada la solución de revelado, se introducía la placa durante un minuto en completa obscuridad, después del cual, con luz verde indirecta y un cronómetro se estimaban usualmente los tiempos para lograr un buen contraste. Con este tiempo obtenido se procedía a revelar una serie completa, deteniendo el revelado con solución de ácido acético.

Las lecturas de las placas una vez secas, se efectuaron en un microscopio bidimensional (W.G. Pye & Co. Scientific Instrument Cambridge 6147), con un ocular instalado sobre un tornillo vertical y otro horizontal. La placa se instala sobre una plataforma de vidrio con una fuente luminosa, que proyecta la imagen al ocular. Cada escala está graduada y permite lecturas con un error máximo de 0.01 mm, sobre la escala total, con una reducción proporcional del error máximo a la disminución del desplazamiento.

El microscopio se modificó acoplando una escala milimétrica entre la placa y la fuente de luz, lo que permitió alinear las placas con la imagen de la boquilla, con mayor facilidad y precisión.

Los errores de ajuste del microscopio y alineación de la placa, son una fuente importante de error. Varias series fueron leídas dos y tres veces (Apéndice II), estas cifras permiten tener una idea de la precisión total del método.

En cada placa se registró el diámetro principal, el diámetro secundario tomado a una distancia igual al principal, desde el ápice de la superficie y el diámetro de la boquilla.

Las desviaciones del valor promedio de la boquilla, permiten repetir las lecturas, para las placas con desviaciones mayores a la media y una desviación estándar. A partir de los diámetros, se estima la tensión superficial.

- (1) Fco. J. Garfias. Tesis Doctoral. Birmingham 1964.
- (2) H. Sobol, J. Garfias, J. Keller, J. Phys Chem. 80 (17) 1941-1976.
- (3) F.H. Garner, F.J. Garfias., J. Coll. and Inteface Sci. 26 (2)254 1968.
- (4) Davies, Wiggill. Proc. Roy Soc. A.255, 277, 1960.
- (5) F.E. Bartell, A.D. Wooley Jacs 55 3518. 1933.
- (6) J.M. Andreas et.al. Hauser y W.D. Tucker, J. Phys Chem 42, 1001 1938.
- (7) A. Nakajima y M. Murakami, Polyme<sub>r</sub> Journal 3 (5) 640. 1972.

## SOLUBILIDAD DEL ALCOHOL DECILICO

En la mayoría de las fuentes bibliográficas, se reporta como nula la solubilidad del alcohol decílico en agua. La medición de tensión superficial estática de soluciones saturadas, proporciona un método de alta resolución, para el cálculo de la solubilidad de sustancias muy poco solubles y superficialmente activos.

C.C. Addison (1) encuentra un valor de 32.5 dinas/cm a 20°C, para una solución saturada de alcohol decílico en agua, usando el método de placa; este valor corresponde a una concentración de 0.0036 % W, extrapolando la curva de concentración-tensión. El mismo valor, lo obtiene con el método de expansión de gota; F.J. Garfias (2) reporta una tensión superficial de 27 a 28 dinas/cm para una solución saturada del mismo alcohol.

De mayor exactitud resulta el empleo de la determinación de la concentración miscelar crítica; hasta el momento, no ha sido reportada la solubilidad del alcohol decílico, mediante esta técnica. Así, se usaron en en actual trabajo, concentraciones muy inferiores a las reportadas para el punto de saturación del alcohol decílico, con objeto de contar con verdaderas soluciones y evitar la asociación miscelar.

La concentración más alta en este trabajo, fué de 0.0007 %.

(1) C.C. Addison y S.K. Hutchinson, J.CH. Soc. 3387, 1949

(2) F.J. Garfias, Tesis Doctoral, Birmingham, 1964.

### PURIFICACION DEL ALCOHOL

El alcohol usado en las distintas pruebas fué proporcionado por la firma Eastman, con un punto de fusión de 5.5 a 6.5°C. El punto de fusión para el n-decanol reportado en la literatura, se muestra a continuación

p.f. = 6.00°C	(ref.1)
= 6.88°C	(2)
= 6.40°C	(3)
= 7.00°C	(4)
= 7.08°C	(5)
= 7.00°C	(6)

se recurrió entonces, a purificar el alcohol por destilación, usando un destilador "spining band" (Nester-Faust) con un reflujo 1:50 y eliminando las colas. Mediante un refractómetro de Abbe se determinó índice de refracción a una temperatura de 20°C, obteniéndose un valor de 1.43730. La literatura proporciona los siguientes datos:

$\eta_D^{20} = 1.43719$	(6)
$\eta_D^{25} = 1.43587$	(4)
$\eta_D^{20} = 1.43719$	(5)

Para el punto de ebullición se registraron los siguientes datos:

231°C (749 mm Hg)	(1)
232.9°C (760 " " )	(7)
231°C (760 " " )	(4)

229°C (760 mm Hg) (6)  
228-232°C (760 " ") (5)  
107.8°C (7 " ") (5)  
120.0°C (12 " ") (5)

Dada la variación en los datos reportados, por los métodos convencionales, se sometió a cromatografía el alcohol destilado, en contrándose 10 componentes como impureza que constituyeron cerca del 1%.

Se recurrió entonces a purificar la materia prima mediante cromatografía preparativa, donde se obtuvo una pureza de 99.99%.

Las condiciones del preparativo efectuado en un equipo Varian 720 fueron las siguientes:

Columna: 25% Degs Chrom Wan 60/80; 10 ft, 1/4"

Flujo: N<sub>2</sub> 100 ml/min.

Temperatura: {  
Columna 130°C  
Detector 150°C  
Inyector 150°C  
Colector 150°C

Este trabajo fue desarrollado por la Sección de Cromatografía del Departamento de Química Analítica de la División de Estudios Superiores, F.Q.

- (1) Addison y Hutchinson, J. Chem. Soc. 3388 (1949).
- (2) Hoerr et al., J. Org. Chem. 9, 267, (1944).
- (3) Verkade y Coops, Rec. Trav.Chim. 46, 908, (1927).
- (4) V. Grignard, Vol. V. Tratie de Chimie Organique (1954)
- (5) Dic. of Org. Comps. E y F.N. SPON LTD (1965).
- (6) Handbook of Chemistry and Physics CRC 52 ed.
- (7) Lecat. Rec. Trav. Chim. 46, 245, (1927).

## PURIFICACION Y CONTROL DEL SOLVENTE

El agua usada en la preparación de las diferentes soluciones, fué bi destilada.

La primera destilación se obtuvo a partir de una solución diluída de permanganato de potasio y ácido sulfúrico, en un destilador continuo FABCO (Pyrex 15 lts.), de doble resistencia eléctrica con camisa de vidrio. El agua corriente de la zona universitaria, contiene una can tidad apreciable de material orgánico y sales de calcio y magnesio; la oxidación del material orgánico por la acción del permanganato re sultó satisfactoria. En lo referente a estudios de superficies, la pureza del solvente y en especial en soluciones acuosas, es de impor tancia primordial la eliminación del material orgánico por su acción como material superficial activo. Este se adsorve en la interface produciendo en cantidades muy bajas, un abatimiento de la tensión su perficial, por el contrario, las sales inorgánicas se adsorven nega tivamente causando un incremento en tensión superficial.

En las primeras etapas de este trabajo, fueron probados diferentes métodos de purificación y de control del agua destilada. Así se re currió a mediciones de densidad, mediante el picnómetro convencional de 20 ml con termómetro acoplado, índice de refracción usando refrac tómetro de ABBE y de inmersión. PH, conductancia específica y tensión superficial. La medición de índice de refracción, aun usando el re fractómetro de inmersión en sistema cerrado (precisión de  $10^{-5}$ ) y la medición de densidad, no permiten detectar variaciones en la calidad de agua.

Las mediciones de PH calibrando cuidadosamente en intervalos cortos resultó también insatisfactoria por presentar contaminación a causa de CO y CO<sub>2</sub> (4), y de requerir un tiempo prolongado el electrodo para dar respuesta. Por lo tanto, se seleccionó para control, la medición de tensión superficial, y conductancia específica. El protocolo establecido, fué la medición de tensión superficial antes y después de la primera destilación y conductancia específica en la segunda destilación.

Las mediciones iniciales de tensión superficial, en primer destilado mostraron que se arrastraba material orgánico por el vapor, por lo que se eliminó una resistencia y se acopló un reostato a la restante. De esta forma, se logró una ebullición lenta con buenos resultados. La medición de tensión superficial en la segunda etapa, mostró que no había cambios significativos, por lo que se estableció su uso solamente para la primera.

La segunda destilación fué objeto de diseño a prueba y error, hasta lograr resultados satisfactorios. Consiste de un hervidor de 2 litros, con canastilla de calentamiento hemisférico agitación indirecta de magneto, una columna empacada con vidrio de aproximadamente un metro, una cabeza de diseño espacial continuada con doble condensador para terminar en el colector, que consiste de un matríz aforado de 1 litro donde se prepararon las soluciones directamente.

La cabeza de la columna no conecta directamente el vapor al condensador, esto se hace mediante una desviación en paralelo, donde se

condensa parte del vapor, de manera tal, que el vapor ascendente requiere atravesar una columna de líquido que lava el vapor. Todo el sistema fué operado a una presión menor a la atmosférica (93 mm Hg) junto con un regulador de vacío, para evitar variaciones en la presión del trabajo. En todos los casos, se partió de una solución diluída de hidróxido de Bario en el hervidor. Con este sistema se obtiene agua prácticamente degasificada y exenta de CO y CO<sub>2</sub>.

Para romper el vacío se esperó a que todo el sistema se nivelara con la presión atmosférica, una vez que se mantenía fuero de operación; la intromición violenta de aire contamina el agua.

Inmediatamente después de abrir el sistema se media conductancia, de esta manera practicamente la contribución a la conductividad proviene de sales disueltas.

En el cuadro siguiente se muestra la conductancia específica de cada lote de agua usada en la preparación de las diferentes soluciones referidas a 25°C.

CONDUCTANCIA ESPECIFICA DEL AGUA USADA EN LA  
PREPARACION DE LAS DIFERENTES SOLUCIONES  
(25°C)

Concentración de la Solución mg/lt. (mg alcohol decílico)	Conductancia específica H <sub>2</sub> O μmho/cm
0.827	1.409
1.568	1.749
2.535	1.791
4.072	0.873
5.680	0.860
7.892	0.982

Estas conductancias referidas en términos de solución de cloruro de sodio, representan concentraciones menores al 1 ppm.

El puente de conductividad para estas determinaciones (Leeds & Northrup 4959), se acopló a una celda de placas de platino (metrohom CH-9100) con una  $K = 0.89 \text{ cm}^{-1}$ .

Inicialmente se probó el uso de resinas intercambiadoras anión catiónica combinada, el efecto sobre la conductancia resultó adecuado, pero no en cuanto tensión superficial. Las mediciones efectuadas con el tensiómetro de Dunoy revelaron abatimientos, hasta de 5 dinas/cm, lo que indica una solubilidad baja de la resina, pero importante para los fines del trabajo. Por esta razón se descartó como método de purificación.

Fué también objeto de cuidado, la cantidad de aire disuelto en el agua. Sobol H. et.al. (1) usando también el método de burbuja invertida, encuentra que el agua bajo diferentes condiciones de saturación o desaturación de aire, presenta una variación de la tensión superficial, de hasta 18 dinas/cm en un tiempo de 90 minutos. Los autores atribuyen este comportamiento dinámico a diferentes estructuras de interfase.

Este efecto resulta no deseable en este caso por lo cual se buscó tener en equilibrio el aire presente en la fase gaseosa y líquida, de otra manera la difusión de las moléculas de alcohol se vería acompañada con la difusión de aire de la fase gaseosa a la inter-

fase para pasar el seno de la solución, ya que el agua obtenida como hemos descrito, es agua desaturada a 50°C. De usarse una solución bajo estas condiciones, el abatimiento de la tensión interfasial estaría dada por el efecto de más de un componente; esto es, la migración del alcohol desde el seno del líquido a la interfase, y la difusión de  $N_2$  y  $O_2$  principalmente desde la fase gaseosa a la interfase y al seno del líquido.

Como se menciona anteriormente, sales inorgánicas por lo general elevan la tensión superficial. Grimmell J. Y. Wendell A. Ray (2) en un detallado estudio sobre el efecto de la concentración de electrolitos, en la tensión superficial, observan para concentraciones muy bajas de cloruro de potasio, sulfato de potasio y nitrato de cesio, un ligero abatimiento de la tensión superficial y un posterior incremento a concentraciones elevadas (Tabla I-IV).

TENSION SUPERFICIAL RELATIVA PARA SOLUCIONES  
DE KCL A 25°C.

TABLA I-IV.

Concentración N. de KCL	$\gamma/\gamma^{\circ}$
0.0001	0.99997
0.0002	0.99995
0.0005	0.99983
0.0010	0.99982
0.0020	0.99988
0.0050	0.99998
0.0100	1.00013
0.0200	1.00047
0.0500	1.00143
0.1000	1.00273
0.2000	1.00514
0.5000	1.01197
0.9990	1.02299
1.9990	1.04531
2.99650	1.06894

Para otras sales, la elevación de tensión superficial, se manifiesta también a altas concentraciones, por lo que la calidad del agua obtenida no presenta factores aleatorios a la dispersión experimental de valores J.R. Hommelen (3) ha señalado no encontrar diferencias con el uso de agua tridestilada y agua monodestilada.

Obtener agua de mejor calidad, como trabajos del tipo realizados por Vencowitz (4) para estudios de conductividad, demandarían equipos de cuarzo y/o partes de cobre y estaño. Por estos métodos, es posible obtener conductancias del orden de 0.06-0.07 micromhos o menos; los equipos convencionales de vidrio Pyrex, presentan contaminación por silicatos solubles por lo cual no es posible obtener una mejora. Bencowitz (4) considera que el mayor aumento en la conductividad del agua purificada, es producida por el CO atmosférico.

Autores contemporáneos, como A. Lake et.al. (6) cuestionan la validez de las determinaciones experimentales de la tensión superficial en soluciones efectuadas antes de 1966, por la baja especificidad de las condiciones experimentales.

En los años recientes (6) se ha venido advirtiendo que numerosas determinaciones de tensión superficial, en relación con la concentración del tensoactivo, resultan poco confiables para el cálculo de adsorción y áreas moleculares. Existen tres razones fundamentales para esto:

1) La presencia de impurezas en el tensoactivo, que causan un abatimiento adicional de la tensión superficial; estas pueden estar formadas por homólogos superiores del tensoactivo o de impurezas polares de otros tensoactivos. En ambos casos, cantidades muy pequeñas, causan efectos notables debido a la adsorción selectiva debajo de la concentración miscelar crítica (C.C.M.C.); arriba de esta solubilización de la impureza se presenta con la correspondiente pérdida de actividad.

2) El uso de agua conteniendo trazas de iones metálicos pesados vgr. Ca, Co ...

3) El uso de métodos para medir la tensión superficial, donde el valor real en equilibrio, no sea alcanzado debido a que se requieren tiempos muy largos para alcanzar el equilibrio, sobretodo cuando se trabaja con soluciones diluidas.

Tomando en cuenta este señalamiento, se sometió agua obtenido por el protocolo mencionado, a medición de tensión superficial usando el método de burbuja con el cual se efectuaron las mediciones de envejecimiento de la superficie. Los resultados se muestran en la tabla II-IV y se comparan con los valores establecidos por otros autores.

CARACTERISTICAS DEL AGUA A 25°C.

LA TENSION SUPERFICIAL SE MIDIO CON EL METODO DE BURBUJA.

TABLA II-IV.

Conductancia específica antes de la determinación	1.3 $\mu\text{mhos/cm}$ (25°C)
Conductancia específica después de la determinación	1.7 $\mu\text{mhos/cm}$ (25°C)
Diámetro principal promedio	2.0736 cm.
Diámetro secundario promedio	1.4338 cm.
Boquilla amplificada	4.4884 cm.
Tensión superficial (exp) =	71.85 $\pm 0.003 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$
Tensión superficial (lit) =	71.97 $\pm 0.05 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$ (ref. 7)

El valor que se reporta en la tabla anterior, representa el valor promedio de varias mediciones de agua, efectuadas a tiempos diferentes desde la formación de la interfase. Esto demuestra que no se presentó el efecto del aire desuelto en algunas de las fases, - Sin este efecto el tiempo de equilibrio para agua pura es de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  seg. según Schmidt y Steger (13).

En las mediciones restantes, para estandarizar la calidad del agua, se usó el tensiómetro de Dunouy (Cenco de precisión), con la desventaja de no contar con control de temperatura y exponerse a contaminación ambiental, Además no resuelve el problema de envejecimiento, solamente equipos de anillo del tipo desarrollado por Harkins (12), proveen resultados con una precisión de 0.25 %.

Los trabajos recientes de adsorción en soluciones acuosas, reportan el uso de agua tridestilada y colectada en recipientes de cuarzo. Las limitaciones de equipo no permitieron en este caso mejorar la pureza del agua..

- 1) Héctor Sobol, Javier Garfias y Jaime Keller.  
Journal of Physical Chemistry 80 (17) 1941 (1976).
- 2) Grinnell Jones y Wendell A. Ray.  
Journal of the American Chemical Society 59 187-98 (1937)
- 3) Jacques R. Hommelen.  
Journal of Colloid Science 14 385-400 (1959).
- 4) I. Bencowitz y H.T. Hotchkiss Jr.  
J. Physical Chemistry 29 705 (1925).
- 5) C.C. Addison y S.K. Hutchinson.  
J. Chem. Soc. 3387 (1949).
- 6) A. Lake, A.S.C. Lawrance y O.S. Mills.  
Gas/liquid and liquid/liquid interface; Vol. I London 1957.  
Butterworths S.P.
- 7) Tablas críticas internacionales.
- 8) Achmidt y Stager.  
Ann Physik 79 442 (1926)
- 9) R. Vochten, A. Petre and R. Detay  
Journal of Colloid and Interface Sci. 42 (2) 310 (1973).
- 10) J.H. Clint, J.M. Corbill, J.E. Goodman y J.R. Tate.
- 11) Schick.  
J. Phys. Chem. 68 3585 (1964)
- 12) W.D. Harkins y H.F. Jordan  
JACS 19751 (1930).

## LIMPIEZA Y CUIDADO DEL MATERIAL

Todo el material de vidrio Pyrex, usado en las determinaciones, fué tratado con mezcla sulfo-crómica (30 gr.  $K_2Cr_2O_7$ /lt.  $H_2SO_4$  98 %), a una temperatura de  $50^\circ C$  y lavado posteriormente con agua destilada.

Para comprobar la eliminación completa de mezcla sulfo-crómica, se determinó el PH del agua residual de lavado, y se interrumpió la limpieza hasta observar un PH igual que el agua usada antes de lavar. La mezcla presente una gran persistencia; las pruebas revelaron la necesidad de usar volúmenes 10 veces en agua, el volúmen de los recipientes para efectuar un lavado completo. Las mediciones de PH, se efectuaron al inicio de este trabajo y posteriormente se sometió el lavado a esta rutina y cantidad de agua.

La celda del puente de conductividad se limpió periódicamente con una solución eter-alcohol-ácido (100ml. alc. isopropílico, 100 ml. eter-etílico, 50 ml. HCl concentrado y 50 ml. agua), según indica el fabricante. Este tratamiento asegura una buena limpieza y asegura la conservación del recubrimiento negro-platino de las placas de la celda.

La celda se limpió después con agua destilada, así también el recipiente de prueba.

Las partes de vidrio sin protección se transportaron y conservaron en desecadores de vidrio.

El contacto de agua con el material usado en la determinación y exposición a la atmósfera, elevó la conductividad del agua a valores no superiores a los 2 micromhos/cm.

### RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En la presente investigación, se estudió el sistema solución acuosa n-decanol/aire-vapor saturado, en un intervalo de concentraciones menor al usado por otros investigadores. La selección de este intervalo de concentración fué motivada por la evidencia teórica de la linealidad que debe existir entre la tensión superficial y la concentración del soluto.

La concentración de las soluciones preparadas por pesada, y atordadas a temperatura constante de 20°C, fueron las siguientes.

$$0.523 \times 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$0.992 \times 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$1.601 \times 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$2.573 \times 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$3.588 \times 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$4.986 \times 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

Para los cálculos correspondientes de la tensión superficial, se usó un valor de gravedad de  $g = 977.9416 \text{ cm/seg}^2$ , correspondiente a la zona de la Ciudad Universitaria, México, D.F.

El valor absoluto del diámetro de la boquilla, fué proporcionado por el Centro de Instrumentos de la UNAM, y corresponde a 0.64516 cm. El peso molecular para el n-decanol, se tomó de 158.29 y la diferencia de densidades entre agua y aire saturado, se calculó a partir del valor para agua pura exenta de aire y referida a su má-

xima densidad (3.98°C). La estimación de la densidad del aire húmedo se calculó a partir de la expresión:

(ref. 1)

$$D = 1.2929 (273.13 / T) (B - 0.3783e / 760)$$

donde

T = Temperatura absoluta

B = Presión barométrica corregida (mm Hg)

e = Presión de vapor de agua (mm Hg)

La medición de tensión superficial dinámica de las diferentes soluciones, se determinó a temperaturas de 20, 30, 40, y 49°C, con la idea de comprobar el mecanismo de difusión a varias temperaturas y efectuar el cálculo correspondiente a  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  de adsorción para el n-decanol.

Los valores al equilibrio de la tensión superficial, a diferentes temperaturas y concentraciones se muestran en la siguiente tabla:

TABLA III-IV

TENSION SUPERFICIAL EN EL EQUILIBRIO DE SOLUCIONES DE N-DECANOL

Concentración $C^\infty$ $10^5$ (g mol/lt)	20°C	30°C	40°C	49°C
0.000	72.75 (1)	71.18 (1)	69.56 (1)	67.91 (1)
0.523	70.97	70.00	67.85	67.40
0.992	61.23	60.59	62.72	60.70
1.601	60.40	60.08	66.33	63.86
2.573	58.75	59.07	65.57	61.12
3.588	53.24	58.79	- . -	61.92
4.986	44.70	49.87	- . -	- . -

Los datos de tensión superficial dinámica, para 20 y 30°C, se muestran en el apéndice II. Como puede observarse en la tabla anterior, los valores a 30°, 40°, y 49°, no presentan el comportamiento esperado; esto es, la tensión superficial no disminuye al aumentar la concentración. En consecuencia sólo los resultados obtenidos a 20°C se consideran para estudiar el problema de la difusión.

La variación de los datos se atribuye principalmente al fenómeno de evaporación del soluto en la interfase plana, que forma en el recipiente de pruebas. Aunque el decanol presenta una volatilidad inferior a la del agua, pérdidas de soluto de la interfase, pueden ser considerables. Consultando en la literatura, este fenómeno anormal, encontramos que J.R. Hommelen (2) determinan la tensión superficial varios alcoholes en solución acuosa, mediante el método del anillo y de gota, cubriendo el recipiente que contiene la interfase y repitiendo la determinación segundos después de abrir el recipiente; los datos se muestran a continuación:

	$\gamma_c$ (dinas/cm)	$\gamma_a$ dinas/cm)	$\gamma_e$ (dinas/cm)
n-hexanol (0.08 g/l)	54.7	55.7	57.0
n-heptanol (0.4 g/l)	49.5	50.7	51.3 52.2
n-octanol (0.2 g/l)	42.6	44.2	46.0 44.3 47.3
n-decanol (0.02 g/l)	39.0	45.0	44.0

donde  $\gamma_c$ ,  $\gamma_a$ , representan la tensión superficial, medida en recipientes cerrados y abiertos respectivamente;  $\gamma_e$  son valores reportados en la literatura. Hommelen, concluye que la evaporación más marcada se presenta con el aumento del peso molecular y por lo tanto, los menos volátiles y menos solubles. Esta experiencia fué confirmada realizando una prueba en un plato petri de 10 cm de diámetro y en donde se tenía una solución de n-decanol (7.9 mg/lt) y se midió la tensión superficial con el tensiómetro de Du Nouy, exponiendo la superficie a la atmósfera. Se observó en un término de 9 horas, la solución alcanzó la tensión superficial del agua.

Estos resultados no concuerdan con los datos de Addison (3) quién menciona que la evaporación del n-decanol en solución acuosa no es apreciable por debajo de los 50°C. Por esta razón, en el presente trabajo se recurrió a temperaturas menores a los 50°C. A la incertidumbre causada por la evaporación del soluto, hay que añadir el comportamiento anormal reportado por R. Votchen (4), quien encuentra un primer abatimiento esperado de tensión superficial, contra temperatura para n-alcoholes, seguido de una brusca elevación de tensión superficial.

Las soluciones empleadas fueron aforadas a 20°C. en un baño termostato y la temperatura ambiente del laboratorio no excede de los 23°C, de manera tal que el manejo de soluciones a 30°C, o más grados produce la formación de burbujas de aire que presentan en conjunto un area considerable para acumular soluto, fenómeno que se agudiza con el aumento de temperatura. Para eliminar este efecto, se requie-

re contar con un sistema de contención cerrado y preparar agua en equilibrio con aire para cada una de las temperaturas de trabajo.

Por lo anterior, sólo se recurrió a analizar los datos obtenidos a los 20°C. Los valores reportados en la Tabla I, son las lecturas registradas para la última placa de cada corrida ( 1 hora; ver apéndice II), exceptuando los datos a 20°C que fueron ajustados con una curva del tipo  $y = ax^b$ ; determinadas a y b, se extrapolaron los valores a una misma condición de variación ( $5 \cdot 10^{-4}$  dinas/cm/seg) y de aquí calculada la tensión superficial correspondiente. (gráfica IID).

Con estos valores, se determinó la relación que guarda la tensión superficial en equilibrio con la concentración de la solución.

$$\gamma = 72.18 - 5.489 \cdot 10^5 C^\infty$$

con un coeficiente de correlación de 0.9658, eliminando la concentración de  $0.9910^{-5}$  g mol/lt.

La ecuación de adsorción de Gibbs resulta entonces:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{C^\infty}{RT} (-5.489 \times 10^5)$$

donde  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial C^\infty} \right) = -5.489 \cdot 10^5 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} \frac{\text{lt}}{\text{g mol}}$

$$R = 8.3143 \cdot 10^7 \frac{\text{dinas-cm}}{\text{mol K}}$$

C = concentración molar ( g mol/lt )

T = Temperatura absoluta ( °K)

A partir de estas dos últimas expresiones es posible, de acuerdo al mecanismo de difusión, conocer a partir de la tensión superficial dinámica, la concentración en el substrato  $C^{\circ}$ , por la consideración de equilibrio instantaneo, vgr, barrera de adsorción nula o muy pequeña.

$$\gamma(t) = 72.18 - 5.489 \cdot 10^5 C^{\circ}(t)$$

y la concentración correspondiente  $\Gamma_{2(1)}$  en la superficie :

$$\Gamma_{2(1)}(t) = - \frac{C^{\circ}(t)}{RT} (-5.489 \cdot 10^5)$$

sustituyendo en la ec (7-II) y efectuando la integración, se obtiene el coeficiente de difusión  $D_{2(1)}$  a distintos tiempos ( $\mu$ ), apéndice III.

Los valores para el coeficiente de difusión obtenidos se muestran en la tabla IV-IV.

Los resultados obtenidos con la solución de n-decanol, a la más baja concentración ( $0.523 \cdot 10^{-5}$  g mol/lt) no fueron sometidos al cálculo de coeficientes de difusión, ya que presentan un comportamiento constante en 20°, 30°, y 40°C (apéndice II).

TABLA IV-IV

\* =  $C_m^\infty 10^5$  (g mol/lit)

Valores para el coeficiente de difusión D a diferentes tiempos.

*1.601 t (seg) (cm <sup>2</sup> seg)		*2.573 t (seg) (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )		*3.588 t (seg) (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )		*4.986 t (seg) (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )	
25	2.39	30	0.46	25	0.79	17	13.4
80	7.11	90	1.30	85	3.86	52	11.8
135	6.19	145	3.10	285	7.10	80	8.6
190	7.01	210	3.96	660	0.70	285	7.3
249	8.34	360	3.60	900	3.89	410	8.7
300	10.19	600	3.78	2 340	1.93	1 200	17.4
1200	9.08	1 320	2.57	4 390		3 900	91.9
1800	11.72	1 680	3.60			4 666	47.5
2100	24.31	2 340	2.76				
2800	20.80	3 600	29.4				

Para esta concentración medida a los 20°C, se presentaron una serie de fluctuaciones que durante los primeros 135 segundos alcanzan aproximadamente 3 dinas/cm; como puede apreciarse (apéndice II), cada lectura se repitió para considerar el error experimental por placa y que adquiere un valor máximo de 0.4 dinas/cm; valor que indica que las fluctuaciones son independientes de los errores de lectura, a excepción de las últimas lecturas, por lo que fué necesario tomar el valor de equilibrio como el promedio de los 5 últimos valores. Las fluctuaciones se deben posiblemente, al bajo tiempo de saturación (1/2 hora) de manera tal que al formar la interfase, ésta se encuentre ante una fase vapor no saturada, dando lugar a la migración del soluto acumulado en la superficie hacia la fase vapor. Se aumentó entonces el tiempo de saturación para las temperaturas de 30° y 40°C, donde se observó un comportamiento constante de la tensión superficial contra tiempo. El equilibrio en este caso se logra antes de los 44 segundos.

La solución correspondiente a la concentración de  $0.99 \cdot 10^5$  g mol/lit fué descartada en el ajuste lineal para la obtención de  $\partial\gamma/\partial c$  por lo cual no se tomó en cuenta para la estimación del coeficiente de difusión.

FUENTES DE ERROR EN  $D_2(1)$



QUIMICA  
D. E. P. G.

Los cálculos correspondientes a la evaluación del coeficiente de di-

fusión se muestran en el apéndice III, junto con las curvas correspondientes para evaluar la integral correspondiente a la contradifusión. La cuantificación del área bajo cada curva se efectuó con un planímetro y por cuadriculación; las lecturas fueron coincidentes y se estimó un error de 0.1 % en la evaluación de áreas.

A tiempos cortos, se cuenta con un menor número de puntos para trazar la curva y en especial para la primera lectura de cada corrida se tienen con sólo dos puntos para trazar la curva. En estos casos el error aumenta.

Los coeficientes de difusión (D) se evaluaron usando los valores experimentales de tensión superficial, ya que si se recurre directamente a los valores de ajuste predichos por la curva, esto implica el asumir implícitamente un mecanismo. El ajustar los datos experimentales a una función analítica, tiene como objetivo el evaluar el porcentaje de error experimental.

La primera medición de cada corrida, es la fuente más importante de error experimental. Para evaluar el porcentaje de error en el cálculo de los coeficientes de difusión, se recurrió a la serie que presenta el coeficiente de correlación más bajo ( $r = 0.92$  para  $C^\infty = 3.588 \cdot 10^{-5}$  g mol/lt), y se evaluó el coeficiente de difusión con valores que predice la curva de ajuste ( $\gamma$  calc.).

El porcentaje de error (t %) en el cálculo del coeficiente de difusión D para diferentes desviaciones,  $\gamma_{exp} - \gamma_{calc}$ , es como sigue:

t (seg)	$D \cdot 10^6 (\gamma_{\text{ex}})$ ( $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ )	$D \cdot 10^6 (\gamma_{\text{calc}})$ ( $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ )	$ \gamma_{\text{exp}} - \gamma_{\text{calc}} $ (dinas/cm)	t %
25	0.79	2.32	2.39	66 %
85	3.89	2.92	1.43	32 %
660	0.70	0.67	0.29	4.5%
900	3.89	3.99	0.19	2.5%

De aquí se observa que un error en la medición de tensión superficial de 0.2 dinas /cm produce un error de 2.5 % en el cálculo del coeficiente de difusión.

Para el ajuste más bondadoso ( $r = 0.993$ ;  $C_m^\infty = 4.986 \cdot 10^{-5} \text{ g mol/l}$ ) se estimó  $D_{2(1)}$  mediante  $\gamma_{\text{calc}}$  en la primera lectura (17 seg) que representa por la dificultad de evaluar el área -el dato con mayor índice de error (3.7 %).

Para reducir el grado de incertidumbre, se tomaron en cuenta solamente -para evaluar el coeficiente de difusión- los mejores ajustes y desviaciones menores a 1 dina/cm. El error en estos casos es menor del 10 % (Tabla V-IV).

TABLA V-IV

$C_m^\infty = 1.601^*$	
t (seg)	$\frac{D}{cm^2 \text{ seg}^{-1}}$
80	7.11
135	6.19
190	7.01
249	8.34
300	10.19
1 200	9.08
1 800	11.72
2 100	24.31
2 800	20.80

$C_m^\infty = 4.986^*$	
t (seg)	$\frac{D}{cm^2 \text{ seg}^{-1}}$
17	13.4
52	11.8
80	8.6
285	7.3
410	8.7
1 200	17.4
3 900	91.9
4 666	47.5

\*  $C^\infty \times 10^5$   
(g mol/lt)

- (1) Handbook of Chemistry and Physics, 53 Ed., C.R.C.
- (2) J.R. Hommelen, J. of Colloid Science 14, 385, 1959.
- (3) C.C. Addison y S.K. Hutchinson, J. Chem. Soc. 3 387, 1949.
- (4) R. Vochten y G. Petre, J. Coll. and Interface Sci. 42 (2).  
320, 1973.

CAPITULO V  
COMPARACION DE LOS RESULTADOS  
CON LOS DATOS PUBLICADOS.

Los valores dinámicos y de equilibrio de tensión superficial para n-decanol y otros alcoholes defieren considerablemente según método y autor. La tabla I-V muestra diferentes valores para n-decanol, junto con los tiempos reportados para alcanzar el equilibrio en una solución de 0.02 g/lt a 20°C.

TABLA I-V

$\gamma$ eq. (dinas/cm)	t (eq.)	método	autor
48.40	22 seg	gota pendiente	Addison (1)
45.15	15 seg	longitud de gota	Hommelen (2)
43.50	22 seg	placa	Addison (1)
43.40	60 seg	menisco descendente	Defay (3)
40.52	17 seg	longitud de gota	Hommelen (2)
39.05	1 hora	anillo	Hommelen (2)
37.48	2 horas	gota pendiente invertida	Garifas (4)

La gráfica II-V muestra diferentes valores aparecidos en la literatura para la tensión superficial en equilibrio de soluciones acuosas del n-decanol La curva D pertenece al presente trabajo.

Defay y Hommelen (5) sugieren que la difusión gobierna el mecanismo de adsorción superficial. Los valores experimentales de estos autores se obtuvieron por el método de Jet para soluciones acuosas de n-heptanol (0.4 g/lt). Los resultados difieren para el mismo sistema de los obtenidos por Sutherland, quien señala que los resultados son dependientes del tipo de orificio empleado en el Jet; los valores al equilibrio coinciden en edades de 0.02 segs.

Los tiempos de equilibrio reportados por Defay y Hommelen (5), varían entre 0.01 y 0.02 seg. para soluciones acuosas de  $C_6$  a  $C_9$  normales y ramificados (0.114 g/lt a 2.38 g/lt) con el mismo método.

J.R. Hommelen (2) utilizando el método de anillo reporta tiempos de equilibrio de 10 minutos para n-nonanol, una hora n-decanol y menos de un minuto para ácido cáprico en concentraciones de 0.1 g/lt, 0.02 g/lt y 0.04 g/lt respectivamente.

Defay y Hommelen (3) ahora con el menisco descendente reportan tiempos de equilibrio de 60 seg., para n-decanol ( $7.6$  y  $11.4 \cdot 10^{-5}$  g/ml/lt).

En un tercer reporte, Defay y Hommelen (6) proponen el modelo de control difusional usado en este trabajo. Los resultados se muestran en la tabla II-V.

TABLA II-V

Solución acuosa	t (seg)	C g mol/cm <sup>3</sup>	D 10 <sup>6</sup> cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup>	Método
n-hexanol	10 <sup>-2</sup>	3.44 10 <sup>-6</sup>	5.7	Jet
n-heptanol	10 <sup>-2</sup>	3.44 10 <sup>-6</sup>	5.2	Jet
		2.43 10 <sup>-6</sup>	5.3	
n-octanol	10 <sup>-2</sup>	3.44 10 <sup>-6</sup>	4.9	Jet
n-decanol	60	7.6 10 <sup>-8</sup>	1.7	Menisco
		11.4 10 <sup>-8</sup>	2.7	

Mediante gota pendiente invertida, J.F. Garfias (4) encuentra para n-decanol (6.33 10<sup>-8</sup> g mol/cm<sup>3</sup>) los coeficientes de difusión mostrados en la tabla III-V.

TABLA III-V (20°C)

t (seg)	10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )	40 seg.
10	7.8	
20	8.1	
30	9.1	
40	10.7	8.93
50	12.0	
60	13.5	
75	15.1	
105	27.0	

Ward y Tordai (10) recurriendo a los datos experimentales de Addison (7,8,9,) (jet) aplican el modelo de difusión y obtienen una tendencia inversa a la esperada (tabla IV-V)

TABLA IV-V  
(20°C)

Solución acuosa	Molalidad	D 10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )	D 10 <sup>6</sup> * (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )
n-pentanol	0.01136	0.185	
	0.02272	0.250	0.178
	0.04544	0.100	
n-hexanol	0.00245	1.28	
	0.00735	1.31	1.90
	0.01226	3.62	
	0.001724	1.39	
n-heptanol	0.001724	3.66	----
n-octanol	0.0008	8.48	----

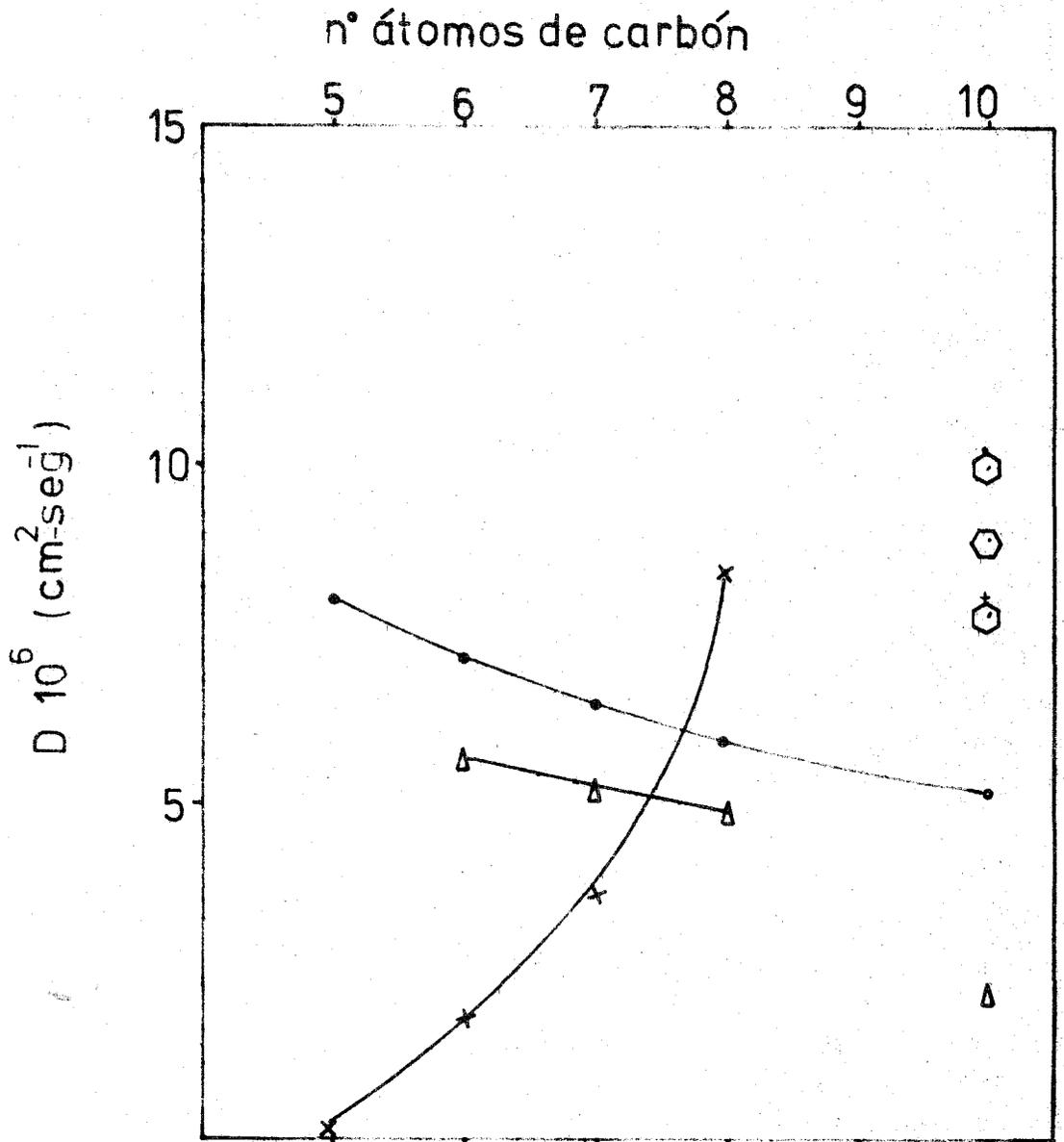
\*promedio

La gráfica 1 muestra los resultados de las tablas anteriores, comparados con los coeficientes de Difusión convencional reportados por Tsonopoulos et.al. (1) obtenidos por extrapolación de coeficientes experimentales de alcoholes de menor peso molecular.

Ward y Tordai (10) rechazan el modelo de difusión al observar un comportamiento inverso al esperado: esto es, el aumento del coeficiente de difusión con la longitud de la cadena.

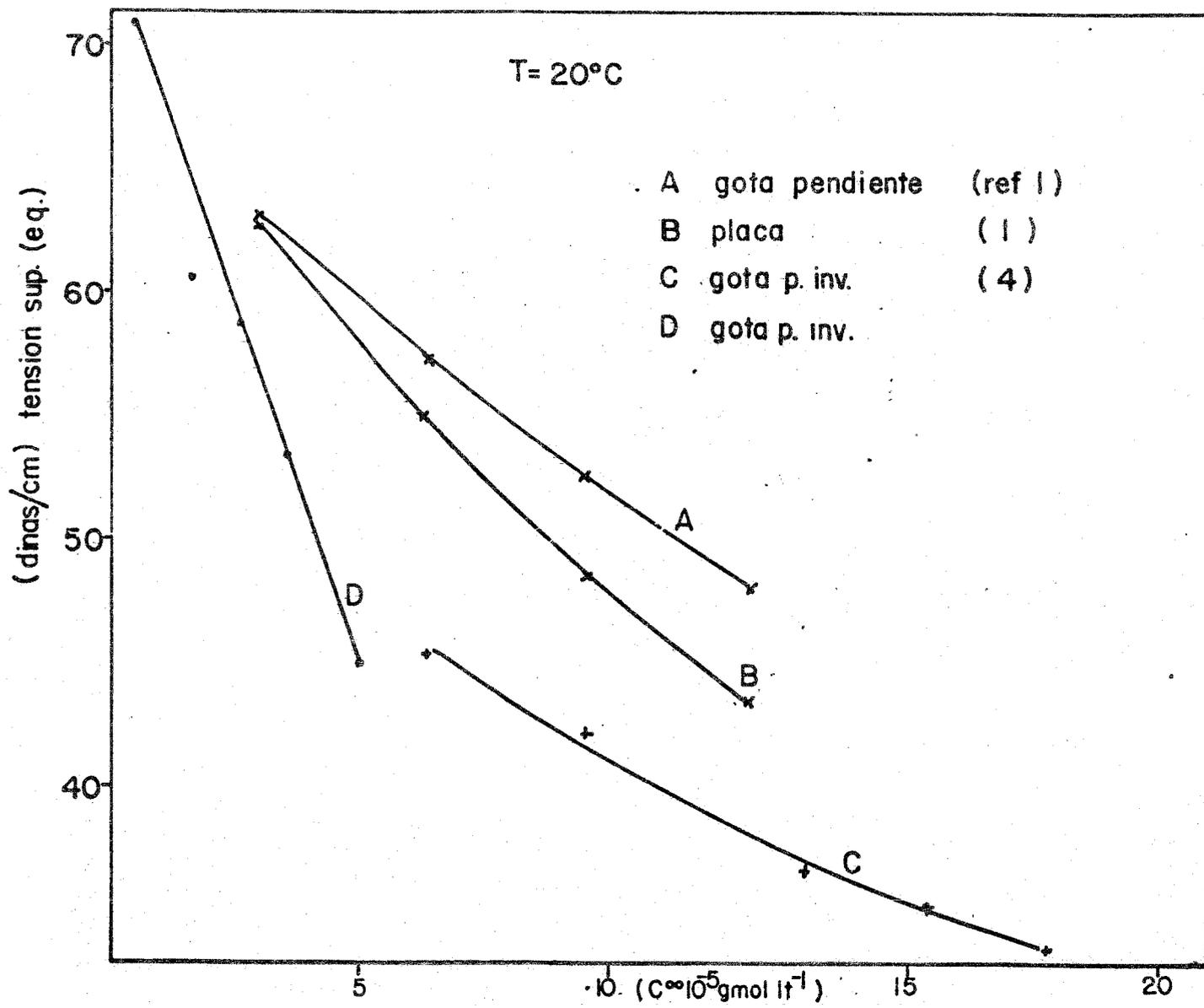
Detay y Hommelen (6) aceptan el modelo difusional basándose en la correspondencia observada entre  $\Gamma$  (Gibbs) y  $\Gamma$  (Difusional) a tiempos cortos. Sus datos experimentales se ajustan al modelo de difusión. Ante esta posibilidad, los puntos de la gráfica (1) para este trabajo y el correspondiente a Garfias, se tomaron como el promedio a tiempos cortos (300 y 410 seg., en este trabajo y 40 seg., por Garfias).

grafica 1



- Tsonopoulos (11) D convencional
- × Ward y Tordai (10)
- Δ Defay y Hommelen (6)
- ⬡ Garfias (4) t=40 seg
- ⬡ t<sup>+</sup>≅300 t≅40 seg

GRAFICA II



BIBLIOGRAFIA

- (1) C.C. Addison, S.K. Hutchinson.  
Journal of Chemical. Soc. 3387, 1949.
- (2) J.R. Hommelen J. Colloid Science 14, 385, 1959-
- (3) R. Defay J.R. Hommelen, J. Colloid Sci 14, 401, 1959.
- (4) F.J. Garfias, Tesis Doctoral. Birmingham 1964.
- (5) R. Defay J.R. Hommelen, J. Colloid Sci. 14, 411, 1959.
- (6) R. Defay, J.R. Hommelen, J. Colloid Sci. 13, 553, 1958
- (7) C.C. Addison, J. Chem. Soc. 252 1944.
- (8) C.C. Addison, J. Chem Soc. 477 1944.
- (9) C.C. Addison, J. Chem. Soc. 98 1945.
- (10) A.F.N. Ward, L Tordai, J. Chem. Phys. 14 (7) 453, 1946
- (11) C. Tsonopoulos, J. Newman, J.M. Prausnitz  
Chem. Eng. Sci 26, 817, 1971

## C O N C L U S I O N E S .

El método de burbuja pendiente invertida usado en este trabajo, resulta el más adecuado para la medición de tensión superficial dinámica.

El coeficiente de difusión promedio obtenido aquí, con las series de mayor precisión resulta de  $8.88 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$  en promedio y concuerda con el obtenido por Garfias (8.9).

El coeficiente de difusión -como señala Einstein- disminuye con el aumento de la longitud de la cadena y el valor esperado por el coeficiente de difusión convencional del n-decanol es de  $5.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ .

El error en la determinación es menor al 10 %.

Nuestros resultados apoyan la propuesta de Ward y Tordai en sugerir que el mecanismo de difusión, no es el paso controlante en la transferencia de masa a la interfase.

APENDICE I.

(n-decanol)	(presión superficial)
$C^\infty \times 10^5$	$\pi$
g mol/lt.	dinas/cm
0.000	00.00
0.523	1.78
1.601	12.35
2.573	14.00
3.588	19.51
4.986	28.05

Por regresión lineal:

$$\pi = 0.31809 + 5.559 \times 10^5 C^\infty \quad (r^2=0.97704)$$

$$m=5.559 \times 10^5$$

$$\Delta\pi_0 = 0.338 \text{ dinas/cm.}$$

$$-\Delta G^0 = RT \ln \frac{m}{\pi_0}$$

$$-\Delta G^0 = 8.156 \text{ Kcal/mol.}$$

Energía libre estandar de adsorción para el n-decanol.

$$-\Delta G^0 = 8.31 \text{ Kcal/mol. para el ácido n-decanóico (Ward;$$

Tordai; Trans. Faraday Soc., 42 , 399, 408, 413 (1946).

A P E N D I C E II

$$C^{\infty} = 0.827 \text{ mg/lt}$$

$$C_m^{\infty} = 0.5234 \cdot 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$T = 20.00 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Amplificación} = 9.06318$$

$$\Delta\delta = 0.99732 \text{ gr/cm}^3$$

$$\text{Presión barométrica} = 585.6 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Temperatura ambiente} = 18^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Tiempo de saturación} = 0.5 \text{ horas}$$

$$\text{Boquilla promedio} = 5.8472$$

Placa	D <sub>p</sub> (cm)	D <sub>s</sub> (cm)	S <sub>x</sub>	1/H	γ	γ*	t (seg)	rango
					(dinas/cm)	*dinas/cm		
1	3.0185	2.2666	0.75090	0.66829	72.22	72.26	46	.08
	3.0167	2.2632	0.75022	0.66987	72.30			
2	3.0084	2.2909	0.76150	0.64407	69.13	69.27	135	.28
	3.0076	2.2863	0.76017	0.64703	69.41			
3	3.0119	2.2681	0.75305	0.66329	71.36	71.51	240	.26
	3.0108	2.2631	0.75166	0.66651	71.66			
4	3.0088	2.2878	0.76060	0.64608	69.37	69.57	640	.40
	3.0102	2.2853	0.75919	0.64926	69.77			
5	3.0152	2.2868	0.75842	0.65103	70.20	70.11	945	.18
	3.0146	2.2881	0.75901	0.64966	70.02			
6	3.0188	2.2884	0.75805	0.65183	70.45	70.65	1089	.40
	3.0189	2.2836	0.75644	0.65549	70.85			
7	3.0226	2.2849	0.75594	0.65660	71.15	71.12	1200	.06
	3.0226	2.2856	0.75617	0.65610	71.09			
8	3.0209	2.2899	0.75802	0.65193	70.56	70.63	1335	.14
	3.0208	2.2880	0.75742	0.65330	70.70			
9	3.0218	2.2820	0.75716	0.65834	71.30	71.25	1470	.11
	3.0216	2.2831	0.75559	0.65741	71.19			
10	3.0257	2.2835	0.75470	0.65947	71.60	71.67	1604	.13
	3.0266	2.2832	0.75438	0.66022	71.73			
11	3.0357	2.2993	0.75742	0.65325	71.48	71.45	2670	.07
	3.0390	2.3036	0.75801	0.65193	71.41			

( 2- II )

\* PROMEDIO

$$C^{\infty} = 0.827 \text{ mg/lt}$$

$$C_m^{\infty} = 0.5234 \cdot 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$T = 30.00 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Amplificación} = 9.0128$$

$$\Delta\delta = 0.9948 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Presión barométrica} = 585.2 \text{ mm Hg}$$

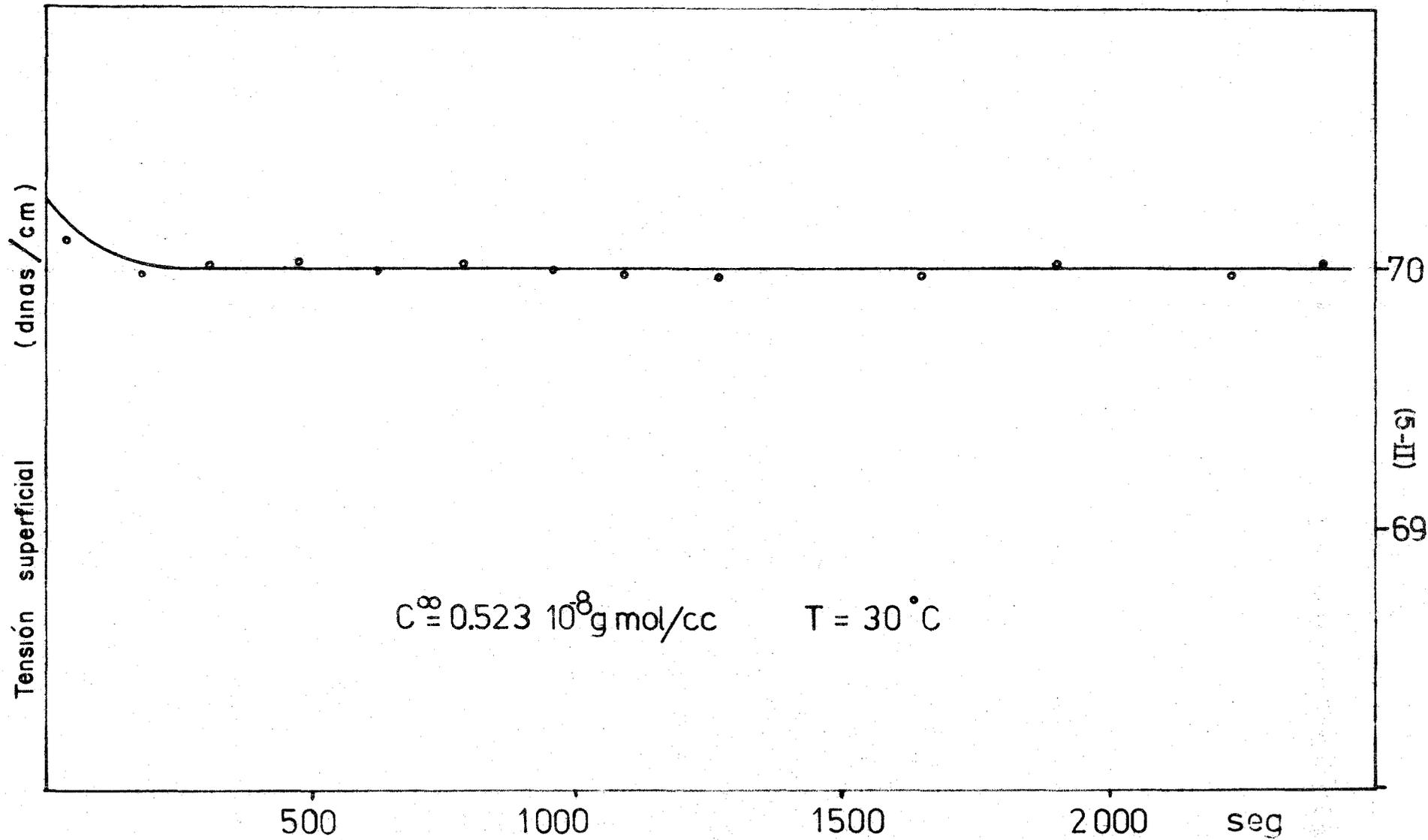
$$\text{Temperatura ambiente} = 18^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Tiempo de saturación} = 3 \text{ horas}$$

$$\text{Boquilla promedio} = 5.8147 \text{ cm}$$

Placa	D <sub>p</sub> (cm)	D <sub>s</sub> (cm)	1/H	γ (dinas/cm)	γ <sup>*</sup> (dinas/cm)	t (seg)
1	2.9187	2.1685	0.68722	70.11	70.11	44
2	2.9168 2.9158	2.1699 2.1668	0.68490 0.68685	69.70 69.94	69.82	195
3	2.9142	2.1634	0.68870	70.05	70.05	315
4	2.9096 2.9098	2.1576 2.1570	0.69071	70.03 70.10	70.07	480
5	2.9013	2.1478	0.69380	69.94	69.94	630
6	2.9062 2.9061	2.1529 2.1507	0.69255 0.69435	70.05 70.23	70.12	790
7	2.9041 2.9041	2.1509 2.1524	0.69292 0.69166	69.99 69.86	69.93	960
8	2.8974 2.8985	2.1483 2.1457	0.69094 0.69382	69.97 69.81	69.89	1140
9	placa defectuosa					
10	2.9024	2.1513	0.69152	69.77	69.77	1470
11	2.8935 2.8940	2.1387 2.1391	0.69664 0.69662	69.85 69.88	69.87	1650
12	2.8850 2.8846	2.1252 2.1250	0.70288 0.70281	70.06 70.04	70.05	1906
13	placa defectuosa					
14	2.8860 2.8861	2.1339 2.1301	0.69510 0.69934	69.43 69.77	69.60	2230
15	2.8879 2.8861	2.1288 2.1264	0.70162 0.70254	70.08 70.09	70.09	2400

\*PROMEDIO



$$C^{\infty} = 0.827 \text{ mg/lt}$$

$$C_m^{\infty} = 0.5234 \cdot 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$T = 40.00 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Amplificación} = 9.01203$$

$$\Delta\delta = 0.99141$$

$$\text{Presión barométrica} = 584.6 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Temperatura ambiente} = 17^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Tiempo de saturación} = 2 \text{ horas}$$

$$\text{Boquilla promedio} = 5.8142$$

( 7-II )

Placa	D <sub>p</sub> (cm)	D <sub>s</sub> (cm)	S <sub>x</sub>	1/H	γ (dinas/cm)	γ* *dinas/cm	t (seg)	rango
1	2.8802	2.1371	0.74200	0.68959	68.29	68.34	35	0.08
	2.8795	2.1352	0.74152	0.69077	68.37			
2	2.8930	2.1518	0.74380	0.68523	68.46	68.47	140	0.02
	2.8924	2.1508	0.74360	0.68569	68.48			
3	2.9031	2.1627	0.74496	0.68241	68.66	68.68	255	0.03
	2.9030	2.1622	0.74482	0.68276	68.69			
4	2.9063	2.1654	0.74507	0.68214	68.78	68.76	365	0.04
	2.9064	2.1661	0.74528	0.68163	68.74			
5	2.9162	2.1794	0.74734	0.67670	68.70	68.73	540	0.07
	2.9156	2.1778	0.74695	0.67765	68.77			
6	2.9216	2.1894	0.74938	0.67186	68.46	68.51	780	0.10
	2.9218	2.1884	0.74899	0.67278	68.56			
7	2.9264	2.1941	0.74976	0.67099	68.60	68.55	945	0.10
	2.9258	2.1969	0.75087	0.66836	68.30			
8	2.9256	2.1942	0.67040	0.67040	68.50	68.25	1140	0.08
	2.9342	2.2090	0.75285	0.66375	68.22			
9	2.9328	2.2062	0.66514	0.66514	68.30	68.28	1575	0.07
	2.9474	2.2261	0.75528	0.65815	68.25			
10	2.9471	2.2249	0.65891	0.65891	68.32	68.70	1710	0.10
	2.9525	2.2268	0.75421	0.66060	68.75			
11	2.9516	2.2268	0.66007	0.66007	68.65	68.36	1905	0.08
	2.9503	2.2298	0.75579	0.65748	68.32			
12	2.9500	2.2277	0.65515	0.65842	68.40	68.27	2220	0.07
	2.9654	2.2488	0.75835	0.65115	68.36			
13	2.9647	2.2487	0.65082	0.65082	68.29	67.85	2590	0.03
	2.9672	2.2574	0.76078	0.64566	67.86			
	2.9660	2.2562	0.64594	0.64594	67.83			

$$C^{\infty} = 1.5568 \text{ mg/lt}$$

$$C_m^{\infty} = 0.9924 \cdot 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$T = 20.00 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta\delta = 0.9973 \text{ gr/cm}^3$$

$$\text{Amplificación} = 8.4438$$

$$\gamma(t) = 64.7787 t^{-0.0081556}$$

$$\text{Coef. de correlacion } r = 0.96429$$

$$\text{Presión barométrica} = 584.4 \text{ mm Hg}$$

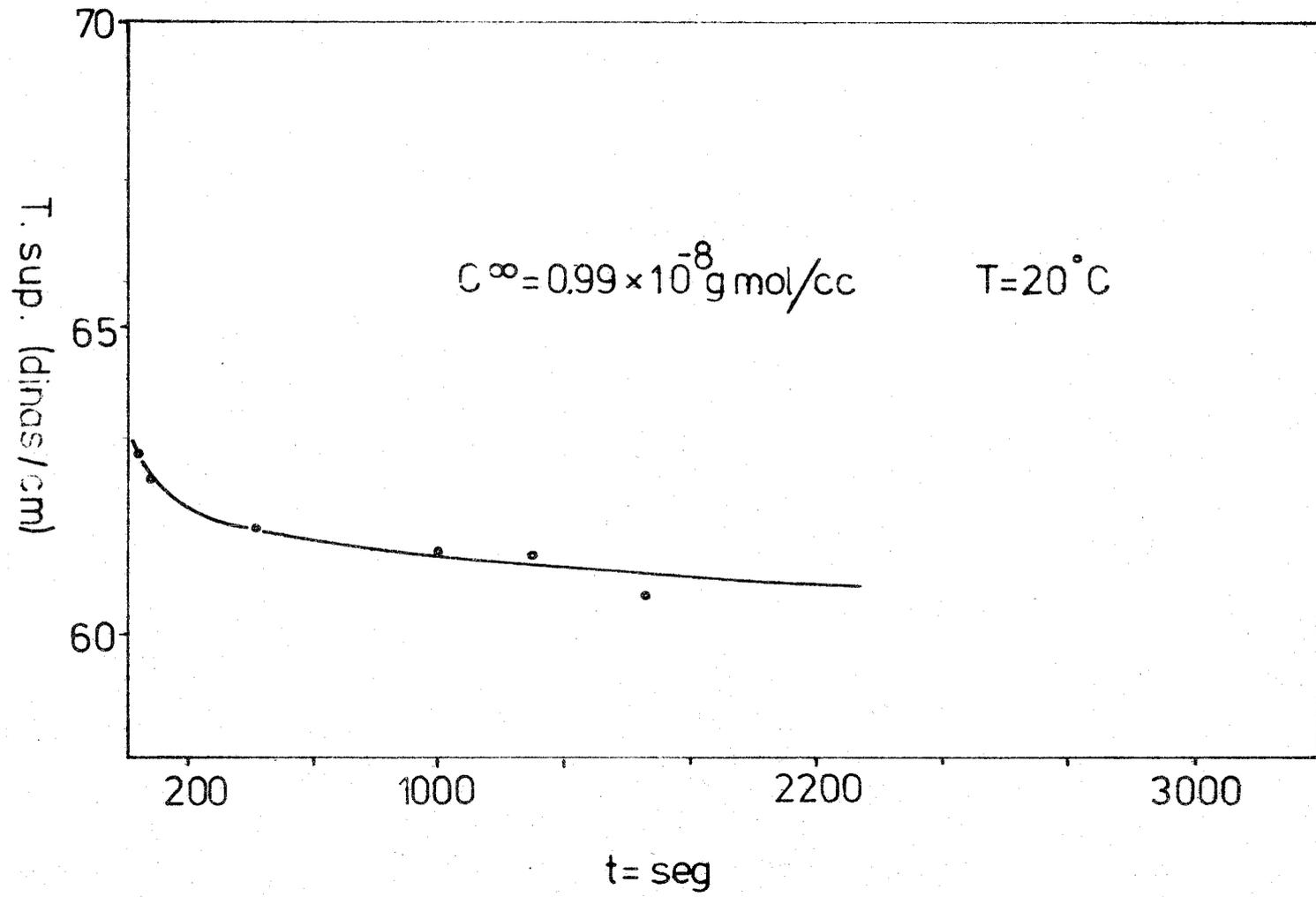
$$\text{Temperatura ambiente} = 24^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Boquilla promedio} = 5.4476$$

$$\text{Tiempo de Saturación} = 1 \text{ hora}$$

PLACA	D <sub>p</sub> (cm)	D <sub>s</sub> (cm)	S <sub>x</sub>	1/H	γ ex (dinas/cm)	γ calc (dinas/cm)	t (seg)
1	2.7019	2.4980	0.92454*	0.63023	62.92	62.97	32
2	2.6953	2.0710	0.76838	0.62900	62.51	62.52	77
3	2.6792	2.0586	0.76836	0.62902	61.76	61.68	412
4	2.6648	2.0442	0.76711	0.63174	61.37	61.23	1005
5	2.6543	2.0304	0.76495	0.63646	61.34	61.10	1300
6	2.6402	2.0210	0.76547	0.63531	60.58	60.98	1655

\* Calculado con S<sub>0.8</sub>



(10-II)

(11-II)

$$C = 2.5345 \text{ mg/lt}$$

$$C_m = 1.601 \text{ g mol/lt}$$

$$T = 30.00 \pm 05^\circ\text{C}$$

$$\text{Amplificación} = 8.43450$$

$$\Delta\rho = 0.9948 \text{ gr/cm}^3$$

$$\text{Presión barométrica} = 583.3 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Temperatura ambiente} = 22^\circ\text{C}$$

$$\text{Temperatura de saturación} = 1 \text{ hora}$$

$$\gamma = 64.0175 t^{-0.0081274}$$

$$r = 0.95695$$

(12-II)

Placa	Dp (cm)	Ds (cm)	S	1/H	$\gamma$ (dinas/cm) obs	$\gamma$ (dinas/cm) calc.	t (seg)
1	2.3527	1.6291	0.69244	0.82705	62.60	62.27	30
2	2.3493	1.6307	0.69412	0.82180	62.03	61.78	80
3	2.3464	1.6363	0.69736	0.81178	61.12	61.53	130
4	2.3349	1.6227	0.69497	0.81907	61.06	61.22	240
5	2.3292	1.6170	0.69423	0.82146	60.94	61.13	290
6	2.3283	1.6173	0.69463	0.82023	60.81	61.05	340
7	2.3414	1.6343	0.69800	0.80985	60.71	60.70	690
8	2.3366	1.6296	0.69742	0.81162	60.60	60.43	1200
9	2.3352	1.6293	0.69771	0.81072	60.46	60.34	1440
10	2.3106	1.6002	0.69255	0.82672	60.36	60.27	1680
11	2.3237	1.6174	0.69605	0.81584	60.24	60.16	2100
12	2.3353	1.6319	0.69880	0.80743	60.22	60.09	2400
13	2.3314	1.6300	0.69915	0.80635	59.94	60.08	2460

( 13- II )

$$C = 2.5345 \text{ mg/lt}$$

$$C_m = 1.601 \cdot 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$T = 20.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$$

$$\text{Ampliación} = 8.43558$$

$$\Delta\rho = 0.99732 \text{ gr/cm}^3$$

$$\text{Presión barométrica} = 582.3 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Temperatura ambiente} = 22.5^\circ\text{C}$$

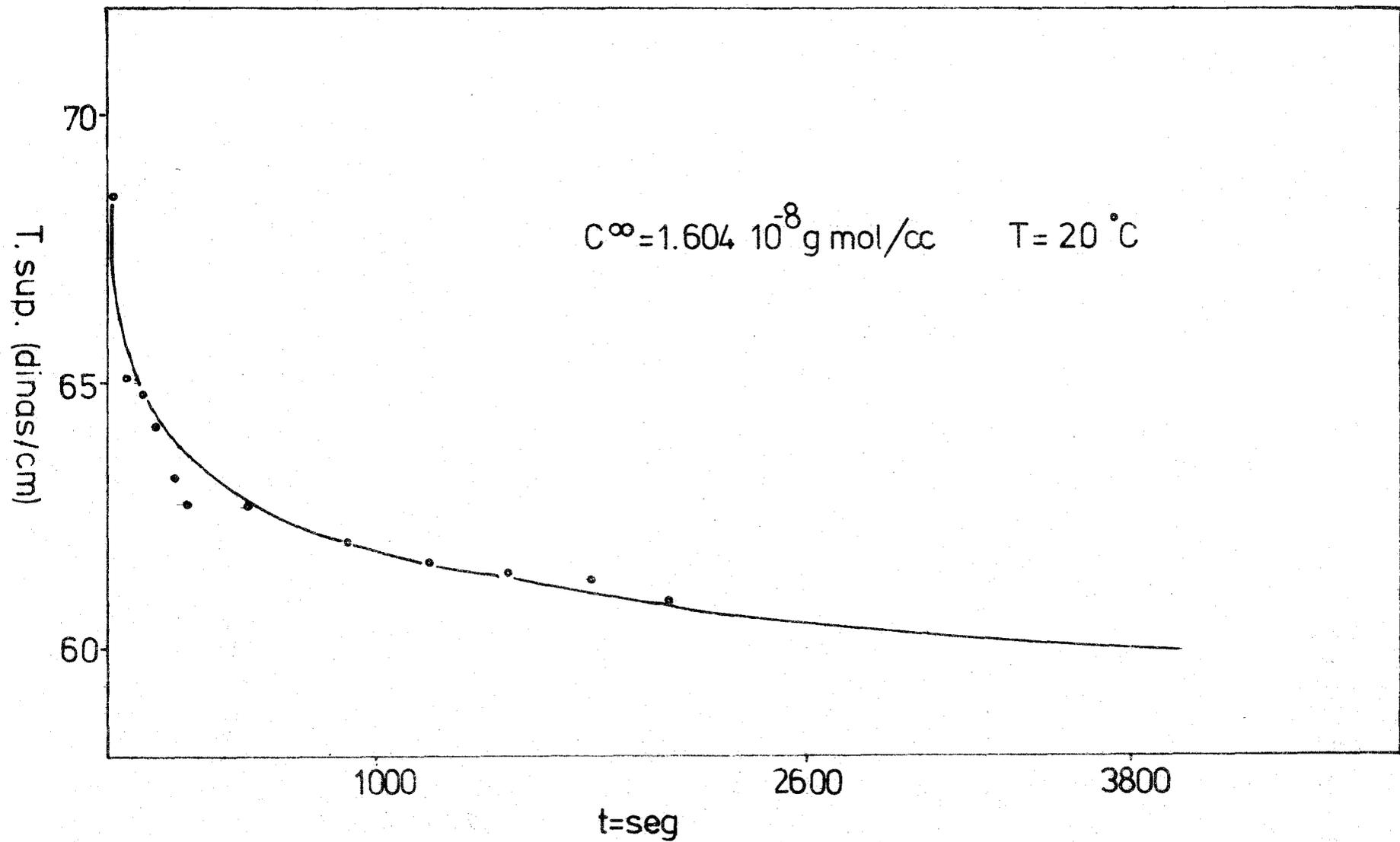
$$\text{tiempo de saturación} = 2 \text{ horas}$$

$$\gamma = 72.6518t^{-0.02325}$$

$$r = 0.9718$$

( 14- II )

Placa	Dp (cm)	Ds (cm)	Sx	1/H	ob. dinas/cm	c. dinas/cm	t (seg)
1	2.3731	1.5999	0.67418	0.88717	68.48	67.41	25
2	2.3660	1.6226	0.68580	0.84824	65.08	65.61	80
3	2.3603	1.6192	0.68601	0.84754	64.72	64.82	135
4	2.3523	1.6150	0.68656	0.84578	64.14	64.31	190
5	2.3451	1.6161	0.68914	0.83748	63.13	63.91	249
6	2.3384	1.6121	0.68940	0.83663	62.70	63.63	300
7	2.3370	1.6102	0.68900	0.83793	62.72	63.13	420
8	2.3286	1.6063	0.68981	0.83534	62.08	62.77	540
9	2.3158	1.5909	0.68698	0.84443	62.07	62.02	900
10	2.3029	1.5762	0.68444	0.85268	61.99	61.61	1200
11	2.2951	1.5716	0.68476	0.85162	61.48	61.29	1500
12	2.2831	1.5583	0.68254	0.85893	61.36	61.03	1800
13	2.2709	1.5478	0.68158	0.86210	60.93	60.81	2100



(15 - II)

(16- II)

$$C = 4.072$$

$$C = 2.573 \cdot 10^{-8} \text{ g mol/cm}^3$$

$$T = 20.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$$

$$\Delta\rho = 0.99732 \text{ gr/cm}^3$$

$$\text{Amplificación} = 8.4343$$

$$\gamma(t) = 75.4537 t^{-0.030564}$$

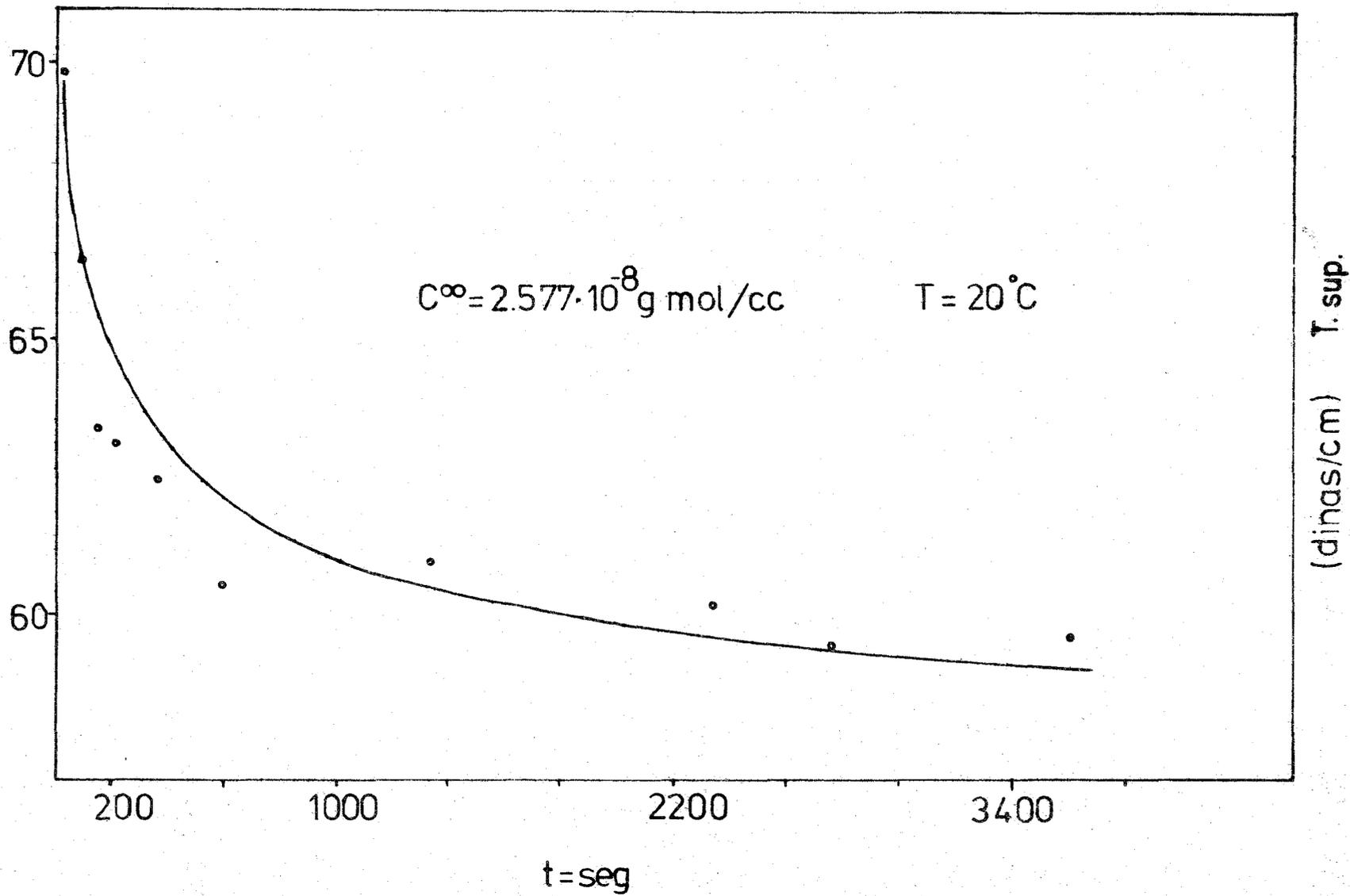
$$r = 0.94805$$

$$\text{Boquilla promedio} = 5.4415$$

(17-II)

PLACA	D <sub>p</sub> (cm)	D <sub>s</sub> (cm)	1/H	γ <sub>ex</sub> (dinas/cm)	t (seg)	γ <sub>calc.</sub> (dinas/cm)	(ex - calc.)
1	2.7066	2.0017	0.69559	69.86	30	68.00	1.86
2	2.6906	2.0087	0.66975	66.47	90	65.96	0.71
3	2.6759	2.0360	0.64548	63.37	145	64.31	1.44
4	2.6670	2.0274	0.64702	63.10	210	64.08	0.98
6	2.6631	2.0304	0.64203	62.43	360	63.03	0.60
7	2.6545	2.0427	0.62658	60.53	600	62.05	1.52
10	2.6431	2.0216	0.63664	60.98	1320	60.58	0.40
11	2.6391	2.0257	0.63073	60.23	1680	60.13	0.10
14	2.6274	2.0102	0.63464	60.21	2340	59.53	0.68
16	2.6197	2.0078	0.63145	59.41	2760	59.23	0.18
*17	2.4810	1.8260	0.74449	59.44	3600	58.74	0.70

\*estimado



( 19- II )

$$C = 4.072 \text{ mg/lt}$$

$$C_m = 2.573 \cdot 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$T = 30.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$$

$$\Delta\rho = 0.99480 \text{ gr/cm}^3$$

Presión barométrica = 585.5 mm Hg

Temperatura ambiente = 23°C

Boquilla promedio = 5.4405

Tiempo de saturación = 75 minutos

Placa	$D_p$ (cm)	$D_s$ (cm)	1/H	$\gamma$ (dinas/cm)	t (seg)
1	2.6052	1.8881	0.73364	68.12	30
2	2.5927	1.9081	0.70462	64.80	75
3	2.5852	1.9177	0.69008	63.10	125
4	2.5820	1.9196	0.68605	62.57	175
5	2.5797	1.9268	0.67773	61.70	305
6	2.5764	1.9389	0.66441	60.34	600
7	2.5756	1.9430	0.66018	59.91	900
8	2.5770	1.9509	0.65410	59.43	1500
9	2.5790	1.9527	0.65385	59.50	1800
10	2.5825	1.9563	0.65307	59.59	1920
11	2.5821	1.9564	0.65266	59.53	2100
12	2.5842	1.9591	0.65163	59.53	2340
13	2.5832	1.9646	0.64630	59.00	2400
	2.5831	1.9626	0.64791	59.14	2400

( 21- II )

$$C = 5.68 \text{ mg/lt}$$

$$C_m = 3.588 \cdot 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$T = 20^{\circ}.00 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Amplificación} = 8.4382$$

$$\Delta\rho = 0.9973 \text{ gr/cm}^3$$

$$\text{Presión barométrica} = 583.3 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Temperatura ambiente} = 23^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Tiempo de saturación} = 1 \text{ hora } 20 \text{ minutos}$$

$$\text{Boquilla promedio} = 5.4440$$

$$\gamma = 75.2508t^{-0.04124}$$

$$r = 0.92166$$

( 22-II )

Placa	$D_p$ (cm)	$D_s$ (cm)	$1/H$	$\gamma$ (dinas/cm) obs.	$\gamma$ (dinas/cm) calc.	t (seg)
1	2.5272	1.7889	0.78055	68.29	65.90	25
2	2.5004	1.8301	0.71487	61.22	62.65	85
3	2.4808	1.8508	0.67979	57.31	59.60	285
4	2.4725	1.8419	0.68231	57.29	57.58	660
5	2.4657	1.8340	0.68520	57.06	56.87	900
6	2.4295	1.7920	0.70048	56.19	56.65	2340
7	2.4199	1.7845	0.70092	56.22	54.32	2700

$$C = 5.68 \text{ mg/lt} = 3.588 \cdot 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$T = 30.00^\circ\text{C} \pm 0.02$$

$$\Delta\rho = 0.9948 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Presión barométrica} = 582.3 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Temperatura ambiente} = 23^\circ\text{C}$$

$$\text{Valor promedio de la boquilla} = 5.4429 \text{ cm}$$

$$\text{Variancia de la boquilla} = 0.05 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\text{Coef. corr. placa 1 a 5} = 0.99513$$

$$\text{Intervalo de confianza de 96\% para la media de la boquilla} = 5.4429 \pm 18.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

C = 5.68 mg/lt

T = 30° ± 0.02°C

Placa	Dp (cm)	Ds (cm)	Bq (cm)	1/H	Y (dinas/cm)	t (seg)
1	2.3761	1.6399	5.4430	0.83422	64.37	35
2	2.3779	1.6757	5.4408	0.78979	61.04	130
3	2.3811	1.6895	5.4435	0.77568	60.11	190
4	2.3852	1.6979	5.4435	0.76910	59.80	245
5	2.3855	1.7022	5.4432	0.76426	59.44	290
6	2.3934	1.7100	5.4434	0.76168	59.64	420
7	2.4043	1.7268	5.4429	0.75131	59.36	600
8	2.4228	1.7480	5.4428	0.74239	59.56	900
9	2.4368	1.7708	5.4430	0.72848	59.12	1200
10	2.4216	1.7555	5.4428	0.73313	58.76	1500
11	2.4345	1.7691	5.4441	0.72851	59.05	2220
12	2.4246	1.7575	5.4441	0.73333	58.92	2400
13	2.4189	1.7517	5.4417	0.73517	58.79	2520

( 24- II )

( 25-II )

$$C = 7.892 \text{ mg/lt}$$

$$C_m = 4.986 \cdot 10^{-5} \text{ g mol/lt}$$

$$T = 20.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$$

$$\text{Amplificación} = 6.0264$$

$$\Delta\rho = 0.99732 \text{ gr/cm}^3$$

$$\text{Presión barométrica} = 585.4 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Temperatura ambiente} = 22^\circ\text{C}$$

$$\text{Tiempo de saturación} = 30 \text{ minutos}$$

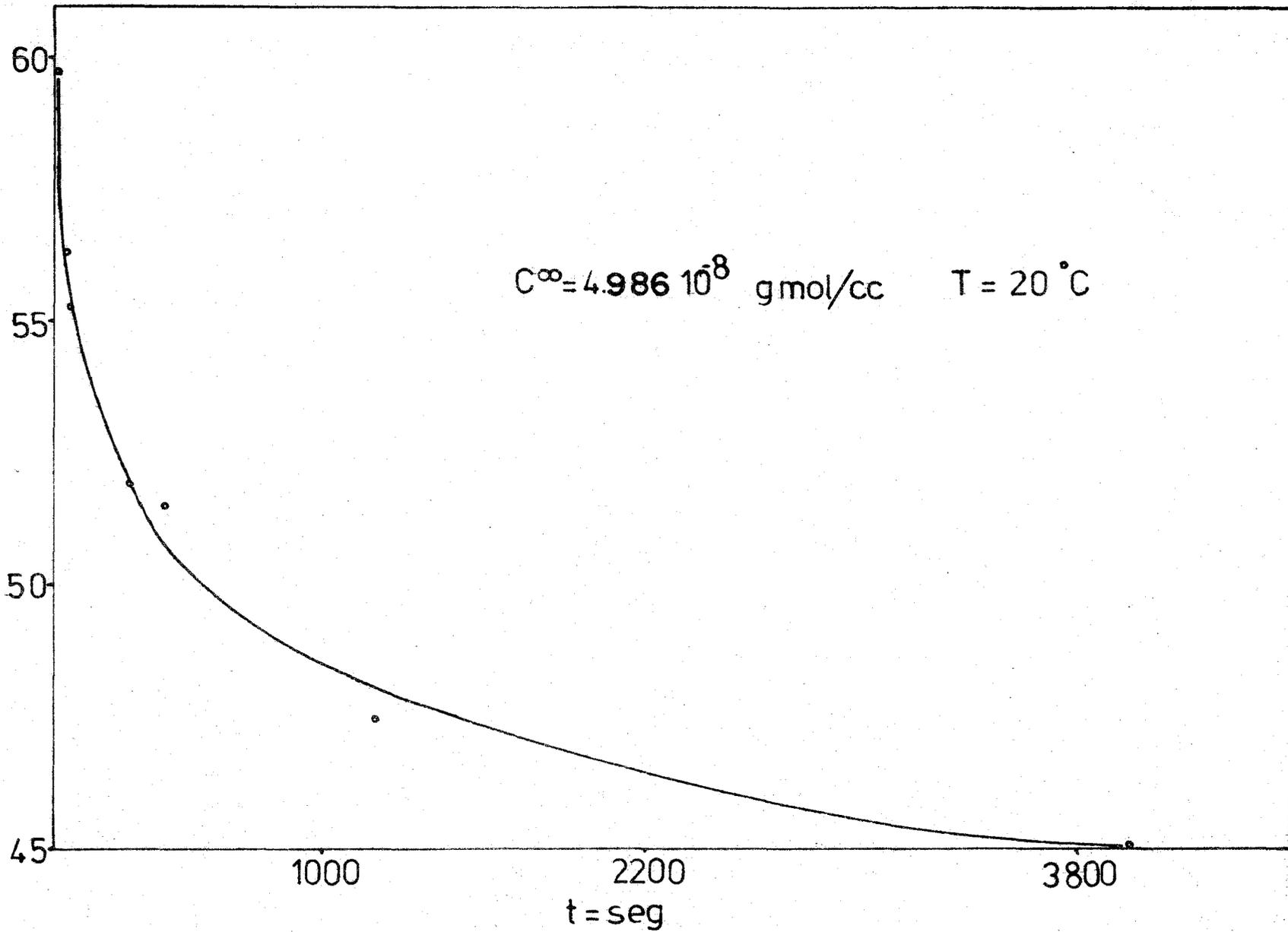
$$\text{Boquilla promedio} = 3.8880$$

$$\gamma(t) = 69.4699t^{-0.052198}$$

$$r = 0.99628$$

( 26-II )

Placa	Dp (cm)	Ds (cm)	1/H	$\gamma_{Exp.}$ dinas/cm	$\gamma_{Calc.}$ dinas/cm	t (seg)
1	1.6499	1.1397	0.81669	59.70	59.92	17
2	1.6412	1.1629	0.77850	56.31	56.52	52
3	1.6409	1.1706	0.76475	55.30	55.27	80
4	1.6348	1.1745	0.75070	53.88	54.36	110
6	1.6241	1.1771	0.73357	51.96	51.72	285
7	1.6216	1.1775	0.72991	51.55	50.75	410
10	1.6001	1.1871	0.68986	47.43	47.98	1200
13	1.5352	1.1257	0.71143	45.03	45.12	3900
15	1.5330	1.1239	0.71174	44.92	44.99	4110



T. sup. (cm / sup. J)

(27-III)

A P E N D I C E   I I I

$$C^{\infty} = 1.601 \cdot 10^{-8} \text{ g mol/cm}^3$$

$$(t - \mu)^{1/2}$$

(seg)	$\gamma$ exp (dinas/cm)	$C^{\circ}(\mu)$ (gmol/cm <sup>3</sup> )	t=2800 (seg)	t=2100 (seg)	t=1800 (seg)	t=1200 (seg)	t= 300 (seg)	t= 249 (seg)	t= 190 (seg)	t= 135 (seg)	t= 80 (seg)	t= 25 (seg)
0	72.75	0.000	52.92	45.83	42.43	34.64	17.32	15.78	13.78	11.62	8.94	5.0
25	68.48	0.674	52.68	45.55	42.13	34.28	16.58	14.97	12.85	10.49	7.42	0.0
80	65.08	1.294	52.15	44.94	41.47	33.47	14.83	13.00	10.49	7.42	0.00	
135	64.72	1.359	51.62	44.33	40.80	32.63	12.85	10.68	7.42	0.00		
190	64.14	1.465	51.09	43.70	40.12	31.78	10.49	7.68	0.00			
249	63.13	1.649	50.51	43.02	39.38	30.84	7.14	0.00				
300	62.72	1.727	50.00	42.43	38.73	30.00	0.00					
1200	61.99	1.856	40.00	30.00	24.50	0.00						
1800	61.36	1.971	31.62	17.32	0.00							
2100	60.93	2.049	26.46	0.00								
*2800	60.40	2.146	0.00									

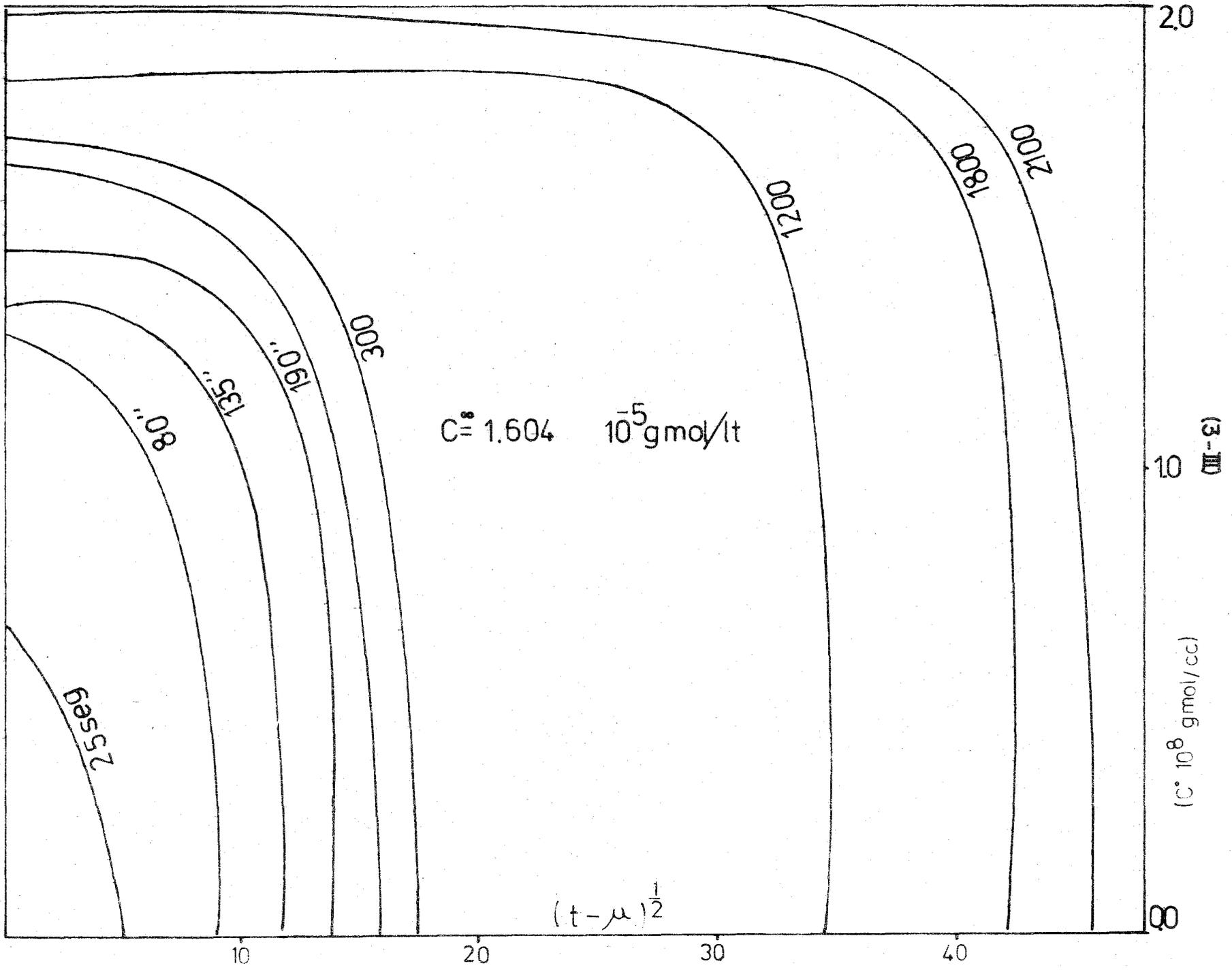
\*estimado

$$C_2^\infty = 1.601 \cdot 10^{-8} \text{ g mol/cm}^3$$

$$T = 20^\circ\text{C}$$

t (seg)	$C_2^\infty t^{1/2} 10^6$ (gmol/cm <sup>3</sup> seg <sup>1/2</sup> )	$\int_0^{t^{1/2}} 10^6$ seg <sup>1/2</sup> )	$\Gamma 2(1) 10^{-14}$ (molecs/cm <sup>2</sup> )	$1 - 2 \cdot 10^{-17}$ molecs/cm <sup>2</sup> seg <sup>1/2</sup>	$D \cdot 10^6$ (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )
25	0.107	0.020	0.915	0.524	2.39
80	0.192	0.095	1.757	0.584	7.11
135	0.249	0.140	1.845	0.657	6.19
190	0.296	0.186	1.989	0.666	7.01
249	0.339	0.225	2.239	0.687	8.34
300	0.372	0.264	2.345	0.651	10.19
1200	0.743	0.620	2.520	0.741	9.08
1800	0.911	0.796	2.676	0.693	11.72
2100	0.983	0.900	2.782	0.500	24.31
**2800	1.136	1.042	2.913	0.566	20.80

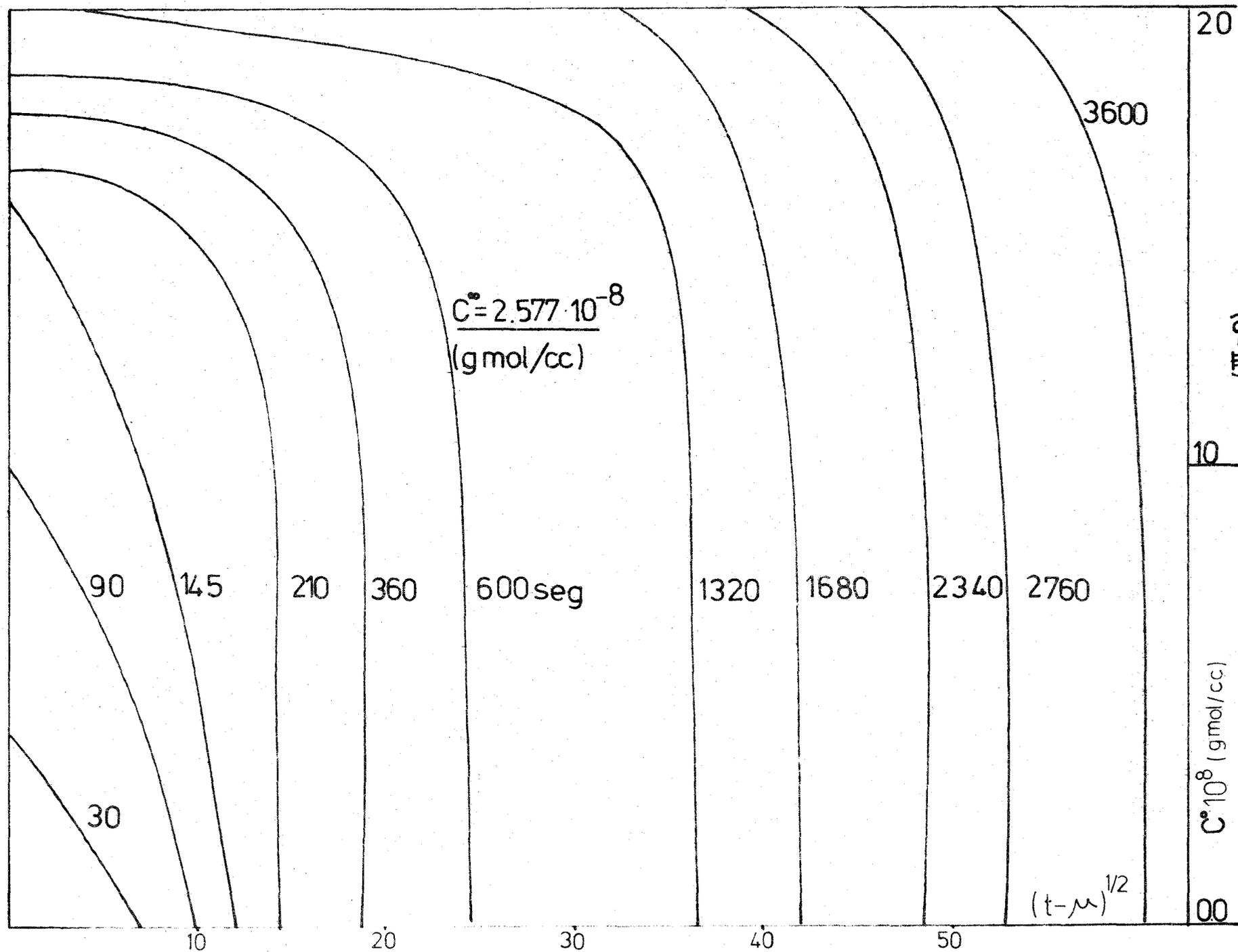
\*\* estimado





$$C_2^{\infty} = 2.577 \cdot 10^{-8} \text{ g mol/cm}^3$$

t (seg)	$C_2^{\infty} t^{1/2}$ (g mol/cm <sup>3</sup> )	$\int_0^{t^{1/2}} \cdot 10^6$ seg <sup>1/2</sup> )	$1 - 2 \cdot 10^{-17}$ molecs/cm <sup>3</sup> seg <sup>1/2</sup>	$D \cdot 10^6$ (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )
3600	1.547	1.455	0.554	29.4
2760	1.354	1.158	1.181	5.6
2340	1.247	0.985	1.578	2.76
1680	1.057	0.828	1.380	3.60
1320	0.937	0.683	1.530	2.57
600	0.631	0.413	1.313	3.78
360	0.489	0.302	1.126	3.60
210	0.374	0.208	1.000	3.96
145	0.310	0.128	1.096	3.10
90	0.245	0.063	1.096	1.30
30	0.141	0.016	0.753	0.46



$$C_2^\infty = 3.588 \cdot 10^{-8} \text{ g mol/cm}^3 \quad T = 20^\circ\text{C}$$

$\gamma_{\text{exp}}$ (dinas/cm)	$C^\circ (\mu) 10^8$ (gmol/cm <sup>3</sup> )	t (seg)	$(t-\mu)^{1/2}$						
			t=4390 (seg)	t=2340 (seg)	t= 900 (seg)	t= 600 (seg)	t= 285 (seg)	t= 85 (seg)	t= 25 (seg)
72.75	0.000	0.0	66.26	48.37	30.00	25.69	18.80	9.22	5.00
68.29	0.709	25	66.07	48.12	29.58	25.20	16.13	7.75	0.00
61.22	1.996	85	65.61	47.49	28.55	23.98	14.14	0.00	
57.31	2.709	285	64.07	45.33	24.80	19.37	0.00		
57.29	2.712	660	61.07	40.99	17.32	0.00			
57.06	2.754	900	59.08	37.95	0.00				
56.19	2.913	2340	45.28	0.00					
53.24	3.500	4390	0.00						

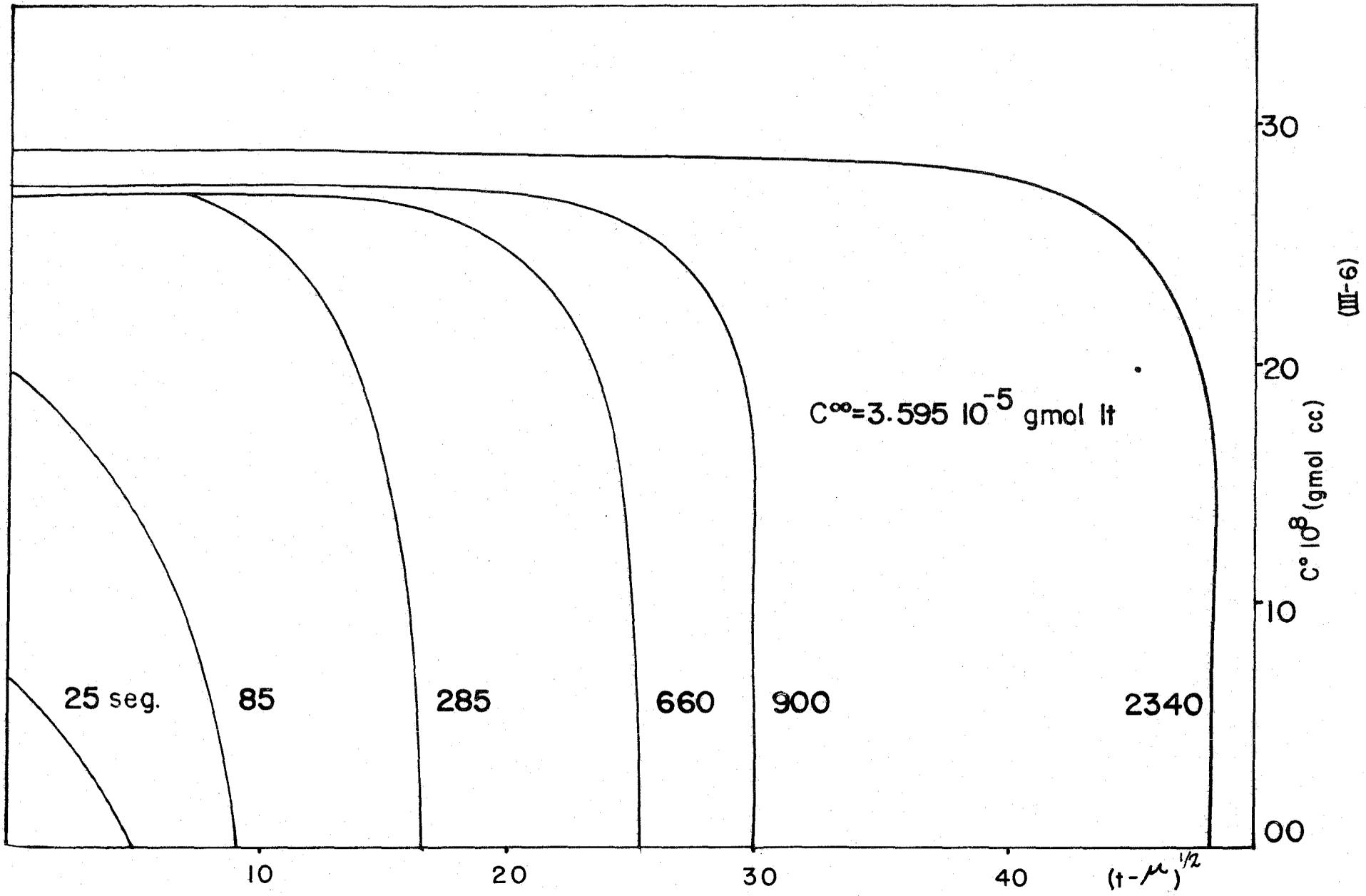
( 7- III )

$$C_2^\infty = 3.588 \cdot 10^{-8} \text{ g mol/cm}^3$$

$$T = 20^\circ\text{C}$$

t (seg)	$C_2^\infty \frac{t^{1/2}}{1} 10^6$ (gmol/cm <sup>3</sup> )	$\int_0^t 10^6 \frac{1}{2}$ seg <sup>1/2</sup> )	$1 - 2 \cdot 10^{-17}$ (molecs/cm <sup>3</sup> seg <sup>1/2</sup> )	$\Gamma 2(1) 10^{-14}$ (molecs/cm <sup>2</sup> )	$D \cdot 10^6$ (cm <sup>2</sup> seg <sup>-1</sup> )
25	0.180 · 10 <sup>-6</sup>	0.021	0.959	0.963	0.79
85	0.331	0.128	1.223	2.710	3.86
285	0.607	0.404	1.223	3.678	7.10
660	0.924	0.648	3.904	3.682	0.698
900	1.079	0.800	1.681	3.739	3.89
2340	1.739	1.320	2.524	3.955	1.93

( 8- III ) (



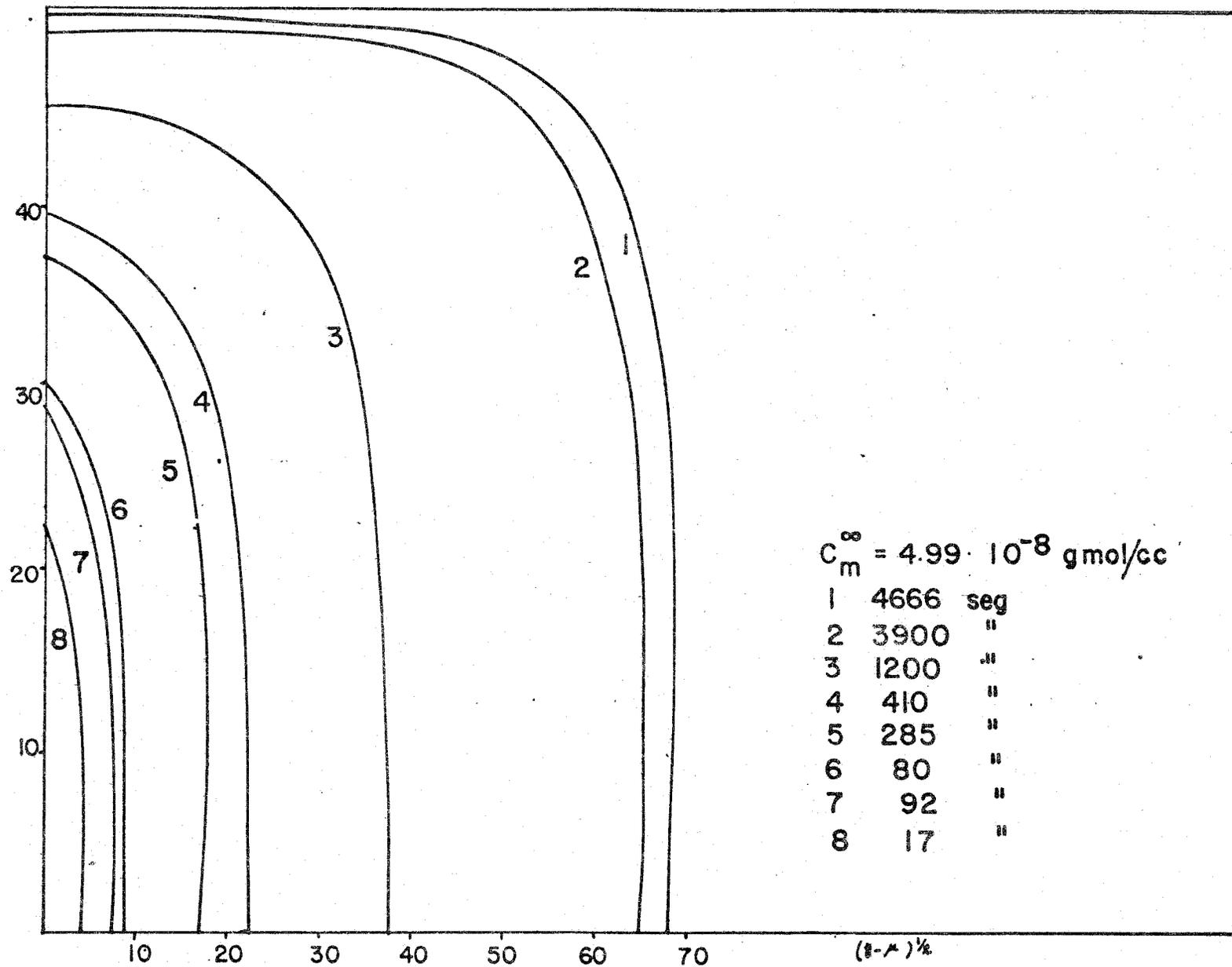
t (seg)	Y <sub>exp</sub> (dinas/cm)	C° (μ) 10 <sup>8</sup> (g mol/cm)	(t-μ) <sup>1/2</sup>								
			t=4666	t=3900	t=1200	t =410	t =285	t =110	t = 80	t = 52	t = 17
0	72.75	0.000	68.31	62.45	34.64	20.25	16.88	10.49	8.94	7.20	4.1
17	59.70	2.233	68.18	62.31	34.39	19.82	16.37	9.64	9.94	5.90	0.0
52	56.31	2.852	67.93	62.03	33.88	18.92	15.26	7.62	5.29	0.00	
80	55.30	3.080	67.72	61.81	33.47	18.17	14.32	5.48	0.00		
285	51.96	3.724	66.19	60.13	30.25	11.18	0.00				
410	51.55	3.904	65.24	59.08	28.11	0.00					
1200	47.43	4.408	34.64	51.96	0.00						
3900	45.03	4.929	37.68	0.00							
4666	44.70*	4.958	0.00								

$$C_2^{\infty} = 4.986 \times 10^{-8} \text{ grs.mol/cc}$$

$$T = 20^{\circ}\text{C}$$

\* Estimado

t (seg)	$C_2^\infty t^{1/2} \cdot 10^6$	$\int_0^{t^{1/2}} C^\circ(\mu) d[(t-\mu)^{1/2}]$	$10^6$ g mol/cm <sup>3</sup> seg <sup>1/2</sup>	moles/cm <sup>3</sup> seg $\times 10^6$	$D \cdot 10^6$ (cm <sup>2</sup> - seg <sup>-1</sup> )
4 666	3.408	3.263	0.145	8.735	47.5
3 900	3.116	3.013	0.103	6.205	91.9
1200	1.729	1.513	0.216	13.011	17.4
410	1.010	0.756	0.254	15.300	8.7
285	0.844	0.571	0.273	16.446	7.3
80	0.446	0.237	0.209	12.590	8.6
52	0.359	0.191	0.168	10.120	11.8
17	0.206	0.082	0.124	7.47	13.4



$C \cdot 10^8 \text{ (g mol/cc)}$