



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELADO TERMODINÁMICO DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE SOLUCIONES
ACUOSAS DE TENSOACTIVOS NO IÓNICOS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

Irving Roberto Hernandez Ledezma

CIUDAD DE MÉXICO

2019





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.

Dedicatoria

A mi admirable madre

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, IN 113918. Agradezco a la DGAPA-UNAM por la beca recibida

A mi asesor de Tesis el Dr. Milton T. García Medeiros de Oliveira, por el apoyo que me brindo durante este proyecto.

A mis padres por su apoyo incondicional durante toda mi vida

Índice

| | |
|--|----|
| Dedicatoria | 2 |
| Agradecimientos | 3 |
| Índice..... | 4 |
| Índice de figuras y tablas | 6 |
| Figuras | 6 |
| Tablas..... | 6 |
| Resumen | 7 |
| Objetivos | 8 |
| Hipótesis | 8 |
| Simbología..... | 9 |
| Abreviaturas..... | 10 |
| 1. Introducción | 11 |
| 1.1 Modelos de adsorción | 13 |
| 1.2 Tensoactivos de estudio | 14 |
| 1.3 Referencias..... | 15 |
| 2. Termodinámica de la superficie | 16 |
| 2.1 Referencias..... | 21 |
| 3. Ecuaciones de estado superficial..... | 22 |
| 2.2 Ecuación de estado superficial Virial | 22 |
| 3.1 Referencias..... | 24 |
| 4. Modelo de micelización para tensoactivo puro | 25 |
| 4.1 Referencias..... | 27 |
| 5. Isoterma de adsorción | 28 |

| | |
|---|-----------|
| 5.1 Referencias..... | 29 |
| 6. Dependencia de la energía de Gibbs con la temperatura | 30 |
| 6.1 Dependencia de las energías libres de modelo con la temperatura | 31 |
| 6.2 Referencias..... | 32 |
| 7. Resultados y discusiones..... | 33 |
| 7.1 Entalpías de micelización y adsorción | 37 |
| 7.2 Dependencia de los parámetros con el tamaño de la cola hidrofóbica..... | 39 |
| 7.3 Segundo coeficiente virial | 40 |
| 7.4 Energia de Gibbs de adsorción..... | 41 |
| 7.5 Referencias..... | 44 |
| 8. Conclusiones y recomendaciones | 45 |
| Apéndice A | 48 |
| Apéndice B | 52 |
| Isotermas de C8G1..... | 52 |
| Isotermas de C10E8..... | 53 |
| Isotermas de C11E8..... | 54 |
| Isotermas de C12E8..... | 56 |
| Isotermas de C13E8..... | 57 |
| Isotermas de C14E8..... | 59 |
| Isotermas de C15E8..... | 60 |
| Apéndice c (Datos Experimentales)..... | 62 |

Índice de figuras y tablas

Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 - a) Representación del monómero en equilibrio con micelas. b) CMC y formación de micelas a partir del monómero..... | 11 |
| Figura 1.2 - Estructura molecular del C8G1 | 14 |
| Figura 2.1 Esquema representativo del volumen de la interfase en las descripciones Gibbs y Guggenheim..... | 16 |
| Figura 3.1 – Esquema típico de energía potencial. Obtenido de potencial tipo Morse [5]..... | 24 |
| Figura 7.1 – Isotermas de adsorción para los compuestos estudiados. La línea continua representa la curva calculada. Los datos experimentales se representaron de acuerdo con: ● C8G1 a 283.15 K, ■C10E8 a 288.15 K, ▲C11E8 a 288.15 K, ◆C12E8 a 288.15 K, ×C13E8 A 288.15 K, –C14E8 a 288.15 K, +C15E8 a 288.15 K..... | 34 |
| Figura 7.2 – Isotermas de adsorción del C8G1 a distintas temperaturas. ● 283.15 K, ◆298.15 K ▲310.15 K, ×323.15 K..... | 35 |
| Figura 7.3 – Valores de la energía de Gibbs molar de micelización de la contribución y (a) ga, (b) gb correspondientes a la familia homóloga octaetilenglicol-n-alkil éter, evaluados a una temperatura de 283.15 K. Línea discontinua corresponde a la correlación y círculos a los valores calculados... 40 | 40 |
| Figura 7.4 – Coeficientes viriales 2D de la familia homóloga octaetilenglicol-n-alkil éter..... | 41 |
| Figura 7.5 – Energía de Gibbs molar de adsorción de la familia homóloga octaetilenglicol-n-alkil éter a una temperatura de 283.15 K..... | 42 |
| Figura 7.6 – Valores de concentración micelar crítica de C8G1 en función de la temperatura | 42 |

Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 7.1 – Parámetros termodinámicos obtenidos para C8G1 y la familia homóloga de CnE8, a distintas temperaturas y desviación estándar de presiones superficiales..... | 36 |
| Tabla 7.2 – Valores de entalpía de micelización de CnE8, a una temperatura (T0) de 298.15 K [3]. | 38 |
| Tabla 7.3 – Valores de concentración micelar crítica para los compuestos estudiados en diferentes temperaturas. | 43 |

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue el cálculo de los parámetros característicos del modelo de micelización y adsorción presentado por Medeiros et al. (*Colloids and Surfaces A*. **556**, (2018), 81–92); Es un modelo que describe el multi equilibrio químico entre los anfifilos libres en solución y los diferentes tamaños de micelas. El sistema de estudio consiste en una superficie de baja densidad, por tanto, se ha descrito con la ecuación de estado superficial virial 2D. Este modelo se aplicó para dos tipos de tensoactivos no iónicos, un caso particular (octil- β -D-glucopiranosido) y una familia homóloga (octaetilenglicol-n-alkil éter); Por otro lado, también se determinaron las dependencias de dichos parámetros con respecto a la temperatura y el número de carbonos en la cola hidrofóbica.

Se ajustó el modelo termodinámico propuesto a un conjunto de datos de tensión superficial, para obtener la energía de Gibbs de micelización que asume un crecimiento esfero cilíndrico, la energía de Gibbs de adsorción y el coeficiente virial 2D; De esta forma se puede la conocer la composición de equilibrio de los anfifilos libres y de las micelas. Dado los valores de composición es posible calcular la CMC y la presión superficial por medio de la SEoS virial y la energía de Gibbs de adsorción.

Los resultados que se obtuvieron fueron buenos, ya que, se obtuvo una desviación estándar asociada al ajuste de los datos experimentales que oscila entre $0.17 - 0.47 \text{ mN.m}^{-1}$ con un AAD de 0.71%; Los valores obtenidos para la entalpia de micelización son consistentes con los reportados en la literatura; Las CMC's calculadas usando el presente modelo en el cual se ajustó la fracción de anfifilos libres con respecto a los totales, a un valor de 0.99, exhibe una desviación estándar promedio de 10.5%.

Objetivos

- Obtener los parámetros del modelo termodinámico de micelización a partir de datos experimentales de tensión superficial de los tensoactivos octil- β -D-glucopiranosido a diferentes temperaturas, y la familia homóloga de octaetilenglicol-n-alkil éter (C_nE_8 , $n=9$ a $n=15$).
- Caracterizar las dependencias de los parámetros obtenidos con la temperatura.
- Determinar las dependencias de los parámetros obtenidos con el tamaño de cola hidrofóbica para el caso de la familia homóloga de octaetilenglicol-n-alkil éter (C_nE_8 , $n=9$ a $n=15$).

Hipótesis

- Las micelas tienen forma esfero-cilíndricas en el cual los monómeros libres se reparten en dos microambientes, en la parte cilíndrica y en la tapa semiesférica. Cada uno de estos microambientes contribuyen de forma distinta a la energía de Gibbs de micelización.
- La superficie puede ser descrita por la ecuación de estado virial en dos dimensiones.
- Las soluciones de los tensoactivos y sus micelas son ideales en el sentido de la ley de Henry

Simbología

| | | | |
|---------------|---|----------------------|--|
| M | Propiedad extensiva | U_{ij} | Energía potencial intermolecular |
| V | Volumen | r | Distancia relativa entre la especie j e i |
| S | Entropía | k | Constante de Boltzman |
| n_i | Numero de moles de la especie i | K_s | Constante de equilibrio de micelización |
| U | Energía interna | K_a, K_b | Constante de equilibrio, de la contribución a y b |
| Q | Calor quasiestático | x_s | Composición de micela de tamaño s |
| W | Trabajo | x_A | Composición de anfifilo libre |
| T | Temperatura absoluta | Z | Cantidad total de anfifilos |
| γ | Tensión superficial | Δg_s^0 | Energía de Gibbs molar de micelización |
| A | Área superficial | b | Segundo coeficiente virial 2D |
| μ_i | Potencial químico de la especie i | Π | Presion superficial |
| F | Energía de Helmholtz | y | Cambio de variable, $y = K_a x_A$ |
| p | Presion | $\Delta \mu_{ads}^0$ | Energía de Gibbs de adsorción molar |
| Γ | Moles superficiales | R | Constante universal de los gases |
| x_i^∞ | Composición a dilución infinita de la especie i | h_{sp}, h_{cyl} | Entalpia molar del cuerpo cilíndrico y de la tapa semiesférica |
| B_n, B_n^* | Coefficientes virales 2D tipo Leiden y Berlin respectivamente | g_s^0, g_A^0 | Energía de Gibbs molar de micela de tamaño s y de monómero libre respectivamente |
| Π^∞ | Presion superficial de referencia 0.01 Mn.m^{-1} | g_{cyl}, g_{sp} | Energía de Gibbs molar del cuerpo cilíndrico y de la tapa semiesférica |
| H | Entalpia | Δh_{mic} | Entalpia de micelización |
| Ω^{TS} | Vector de parámetros ajustables | Δh_{ads} | Entalpia de adsorción |
| F | Función objetivo | | |

Abreviaturas

| | |
|------|--------------------------------|
| CMC | Concentración Micelar Crítica |
| PEG | Polietilenglicol-n-alquil Éter |
| SEoS | Surface Equation of State |
| EoS | Equation of State |
| NFE | Nonilfenil Etoxilados |
| VDW | Van der Waals |

1. Introducción

El presente trabajo se estudió y determino los parámetros termodinámicos característicos de tensoactivos no iónicos. Estos forman una clase de compuestos ampliamente utilizados en la industria química, farmacéutica y de cosméticos. El ejemplo más trivial es en el uso para fabricación de detergentes, pero el uso más importante en la industria es en la formulación de productos químicos que son usados para estabilización de emulsiones, nanoemulsiones, microemulsiones y suspensiones [1]. Por lo tanto, la comprensión de las interacciones intermoleculares que rigen su funcionalidad es de importancia para su aplicación; Lo anterior permite determinar las condiciones necesarias y óptimas para un proceso en los que se emplean estos productos y así como en los enfoques sintéticos para generarlos.

Los tensoactivos en general contienen un grupo funcional polar afín al agua (cabeza hidrofílica) y otro no polar (cola hidrofóbica); por ello son conocidos también por anfifilos. La principal característica termodinámica de este tipo de sustancias es la formación de estructuras ordenadas en las interfases de las soluciones acuosas que disminuyen la tensión superficial a muy bajas concentraciones. Otra característica importante es la formación de aglomerados en el seno de la solución. La concentración en que comienzan a formarse estas estructuras se conoce como CMC (concentración micelar crítica); a partir de esta concentración se observa el equilibrio entre monómeros y micelas representado en la figura 1.1 [2].

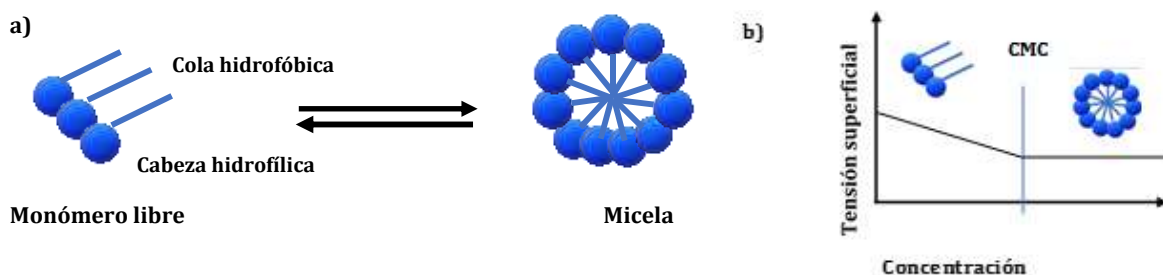


Figura 1.1 - a) Representación del monómero en equilibrio con micelas. b) CMC y formación de micelas a partir del monómero.

Modelos de micelización

Los dos principales enfoques para la descripción del fenómeno de micelización son: (i) modelo de fases separadas y (ii) el modelo de acción de masas. En el de fases separadas, se considera que las micelas forman una fase distinta a concentraciones mayores a la CMC, mientras que en el de acción

de masas se considera que las micelas y los monómeros no asociados están en equilibrio químico, es decir, las micelas son tratadas como especies químicas. En el modelo de fases separadas, para calcular los parámetros termodinámicos para el proceso de micelización, se asume el equilibrio termodinámico de las fases. De esta manera, se supone una igualdad de los potenciales químicos de los monómeros no asociados y los asociados en la fase micelar. Sin embargo, las micelas no constituyen una nueva fase según la verdadera definición de este concepto, ya que no son distinguibles en la fase acuosa. De manera similar, hay problemas asociados con la aplicación de la regla de las fases cuando se consideran las micelas como una fase separada [3].

Por otro lado, el modelo de acción de masas considera un equilibrio químico entre monómeros no asociados y las micelas (figura 1.1.a). El proceso de micelización tiene asociada una constante de equilibrio que está relacionada a la energía de Gibbs. Para este modelo, existen dos enfoques: (i) polidispersión de las micelas, es decir, una distribución de tamaños de las micelas; (ii) monodispersión, todas las micelas tienen un único tamaño. Un ejemplo de tratamiento monodisperso es el presentado por Corkill [4] donde la energía de Gibbs de micelización está dada por:

$$\Delta g_s^0 = RT \ln(x_{cmc}) \quad (1.1)$$

donde Δg_s^0 es la energía de Gibbs de micelización estándar por mol de anfifilo en una micela y x_{cmc} es la concentración micelar crítica. El autor propone una expresión para la energía de Gibbs de micelización en función del tamaño de micela:

$$\Delta g_s^0 = RT \left[\left(1 - \frac{1}{s} \right) \ln(x_{cmc}) + F(s) \right] = \frac{RT}{s} \left[s \ln(a_s) - \ln(a_m) \right] \quad (1.2)$$

donde s es el número de monómeros asociados a la fase micelar, a_s es la actividad del monómero libre en la fase acuosa, a_m es la actividad de los monómeros en la fase micelar y $F(s)$ es una función de s . El autor muestra que $F(s)$ rápidamente se vuelve despreciable para números de agregación altos y la ec. (1.2) se vuelve en la forma de la ec. (1.1). $F(s)$ se obtiene de manera análoga, como demostró Phillips [5], para tensoactivos iónicos. Sin embargo, todo este desarrollo está basado en un enfoque de fases separadas. Siguiendo un tratamiento de acción de masas, la condición de equilibrio químico entre micela y monómero, bajo la aproximación de solución ideal, está dada por:

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta g_s^0}{RT}\right) = \frac{x_s^{1/s}}{x_A} \quad (1.3)$$

Donde x_s y x_A son las concentraciones de micelas y de monómeros libres en solución, respectivamente y K_s es la constante de equilibrio de micelización. Si la cantidad total de anfifilos en la solución es denotado por z , entonces:

$$z = x_A + s(K_s x_A)^s \quad (1.4)$$

Se puede aproximar a K_s por medio del modelo de Corkill. Por tanto, el conocimiento de la CMC permite el cálculo de K_s por medio de las ecuaciones (1.2) y (1.3) y la solución de (1.4) permite la determinación de la concentración de anfifilos libres si conocidos z y s .

Por otro lado, el enfoque polidisperso considera los múltiples equilibrios del monómero no asociado, con los diferentes tamaños de micelas. Yoshiki [6] presentó un ejemplo del tratamiento de este enfoque con un valor promedio de la constante de micelización. Un segundo ejemplo de polidispersión es el que presenta Medeiros et al. [7]. En este trabajo asumen un múltiple equilibrio químico del monómero libre con micelas de diferentes tamaños. Por medio de algunos arreglos algebraicos y de asumir algunas simplificaciones en la ecuación de balance de anfifilos, ellos exponen una forma sencilla de calcular las concentraciones del monómero libre y las micelas de distinto tamaño.

1.1 Modelos de adsorción

Los modelos que describen la adsorción de anfifilos en la interfase aire-liquido se conocen como isothermas de adsorción. Estas surgen del caso aplicativo hacia alguna ecuación de estado que describa la superficie (SEoS) haciendo uso de relaciones fundamentales de la termodinámica superficial que relacionan los pares de variables conjugadas, área-tensión superficial y composición-potencial químico. Las SEoS relacionan estas variables. Ejemplos de ecuaciones de estado en dos dimensiones son: la superficie ideal, Langmuir, virial, van der Waals, entre otras. La SEoS ideal, ocupada por su facilidad de tratamiento, es una descripción lineal sobre la adsorción. Ésta no contempla interacciones entre las moléculas de solutos en la superficie y, por lo tanto, no es aplicable en un amplio rango de composiciones. Sólo puede describir soluciones muy diluidas. La ecuación de Langmuir se obtiene de un tratamiento cinético, que no considera interacciones entre las moléculas adsorbidas y asume que la adsorción es específica, es decir, indica que depende proporcionalmente de los sitios vacíos en la superficie; su origen es la descripción de la adsorción de gases en cristales [8]. La ecuación virial truncada en su segundo término, también conocida como ecuación de Volmer, es una expansión en serie de potencias de la presión superficial como función del área superficial ocupada. Por último, la ecuación de van der Waals es obtenida por primera vez por medio de métodos heurísticos en 1881 para gases (3D). Esta, de manera análoga, se puede aplicar a la superficie, la cual es una expresión cúbica en el área molar, que asocia dos parámetros,

el área superficial que ocupa una molécula y la interacción entre las moléculas en la superficie; la ecuación de Van Der Waals puede ser obtenida a través de la ecuación virial 2D bajo ciertas condiciones de aproximación.

1.2 Tensoactivos de estudio

En el presente trabajo se estudió los tensoactivos no iónicos naturales obtenidos a partir de azúcar y tensoactivos de tipo PEG (polietilenglicol-n-alkil éter), los cuales en los últimos años se han estudiado por su baja toxicidad y su capacidad biodegradable; son las alternativas sobre los NFE (Nonilfenil etoxilados), los cuales se ha demostrado que son tóxicos y contaminantes [10].

En el caso de estudio particular del grupo de tensoactivos que son obtenidos a partir de azúcar se eligió al octil- β -D-glucopiranosido (C8G1) (figura 1.2). Los tensoactivos de este grupo, como se ha mostrado en investigaciones recientes, tienen un intervalo de propiedades físicas y de rendimiento beneficiosas, que incluyen niveles altos de tensoactividad, biodegradabilidad muy rápida, baja toxicidad para humanos y animales y, sobre todo, propiedades de emulsificación efectiva [11].

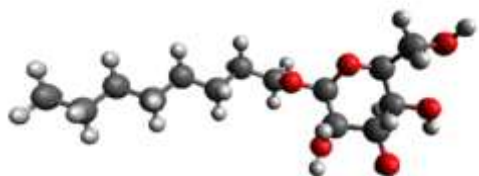


Figura 1.2 - Estructura molecular del C8G1

El caso de estudio de la categoría de los tensoactivos del tipo PEG, es la familia homóloga de $n=9$ hasta $n=15$ del grupo octaetilenglicol-n-alkil éter (C_nE8). Los tensoactivos de tipo PEG se aplican en la industria alimentaria y en el campo farmacéutico y biomédico. Como ejemplo, en la industria farmacéutica, se utilizan como excipientes para las formas de dosificación líquidas, sólidas y semisólidas en medicamentos humanos y veterinarios, incluidos formulaciones parenterales, tópicas, oftálmicas, orales y rectales. Organización de la tesis

Esta tesis está organizada de la siguiente manera: en el capítulo 2, 3, 4 y 5 se exponen los fundamentos teóricos. En el capítulo 2 se aborda la termodinámica fundamental en la superficie: en el capítulo 3 se abordan las ecuaciones de estado superficial y se presenta la SEoS virial; en el capítulo 4 se introduce el modelo de micelización empleado, así como sus consideraciones microambientales; en el capítulo 5 se presenta la isoterma de adsorción, así como el concepto de energía de Gibbs de adsorción; en capítulo 6 se presenta la dependencia de los parámetros

característicos con la temperatura. Los resultados y discusiones se exponen en el capítulo 7 y las conclusiones y recomendaciones se encuentran en el capítulo 8.

1.3 Referencias

- [1] Anu Singh, B. (2018). Commercial Surfactants for Remediation. USA: Springer.
- [2] Tadros, T. (2013). Encyclopedia of Colloid and Interface Science. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelbergk.
- [3] B. A. Pethica. (1960), Proc. Ilird Inter. Cong. Surface Activity Cologne, Vol. 1, p.212.
- [4] Corkill, J. M., Goodman, J. F., & Harrold, S. P. (1964). Thermodynamics of Micellization of Non-Ionic Detergents. Trans. Faraday Soc., 202.
- [5] Phillips, J. N. (1955). The energetics of micelle formation. Trans. Faraday Soc., 561.
- [6] Yoshikiyo, M. (1988). Mass Action Model of Micelle Formation: Its Application to Sodium Dodecyl Sulfate Solution. Journal of Colloid and Interface Science, 308.
- [7] Medeiros, M., Xelhua, M., Velasco Medina, A. A., Perez Casas, S., & Gracia Fadrique, J. (2018). Micellization and adsorption modeling of single and mixed nonionic. Colloids and Surfaces A 556, 81.
- [8] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental propierties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc., 2221.
- [9] Gracia, J. (2002). Activity Coefficients at Infinite Dilution from Surface Tension Data. Langmuir, 18, 3604.
- [10] Giger, W., Brunner , P. H. & Schaffner, C., 1984. 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. Science,pp. 623-625.
- [11] Holmberg, K. (2001). Natural surfactants. Colloid & Interface Science 6, 148 - 159.

2. Termodinámica de la superficie

En este capítulo presenta las bases termodinámicas que rigen el comportamiento en la interfase, las cuales se sirven para construir los distintos enfoques de análisis que permiten el cálculo y predicción de la tensión superficiales de soluciones acuosas de tensoactivos.

El aspecto fundamental en el tratamiento termodinámico de la superficie es la modificación de las propiedades en la interfase por la presencia de sustancias con actividad superficial. Existen dos posibles modelos para la descripción de la superficie: (i) el propuesto por Guggenheim en 1940 que considera la capa interfacial como una fase tridimensional ($V^\sigma \neq 0$) y (ii) el desarrollado por Gibbs, que considera la capa interfacial como una superficie con volumen nulo ($V^\sigma = 0$), donde V^σ es el volumen de la interfase. Los diagramas que representan estos modelos se presentan en la figura 2.1. En el presente trabajo se empleará la descripción de Gibbs.

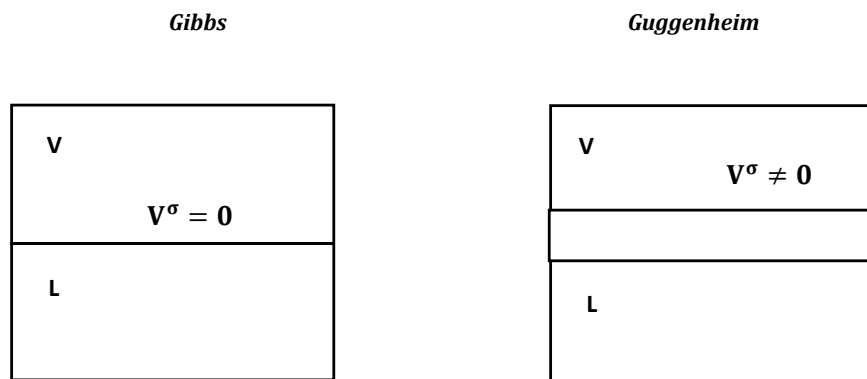


Figura 2.1 Esquema representativo del volumen de la interfase en las descripciones Gibbs y Guggenheim

En el modelo de Gibbs se define el concepto de propiedad de exceso superficial, identificada por el superíndice σ :

$$M^\sigma = M - (M^\alpha + M^\beta) \quad (2.1)$$

donde M es cualquier propiedad extensiva y los superíndices α y β hacen referencia a las fases en equilibrio [1]. Supongamos entonces un sistema de dos fases (α, β) en equilibrio. Considerando el volumen de exceso nulo, las relaciones de las propiedades termodinámicas son:

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (2.2)$$

$$S = S^\sigma + S^\alpha + S^\beta \quad (2.3)$$

$$n_i = n_i^\sigma + n_i^\alpha + n_i^\beta \quad (2.4)$$

$$U = U^\sigma + U^\alpha + U^\beta \quad (2.5)$$

donde V , S , n_i y U son las propiedades totales del sistema bifásico. De la primera ley de la termodinámica:

$$dU = dQ + dW \quad (2.6)$$

donde Q y W son el calor y trabajo respectivamente para la superficie. Para un proceso reversible, el calor cuasiestático es:

$$dQ = TdS \quad (2.7)$$

donde T es la temperatura del sistema. El trabajo es denotado por tres contribuciones:

$$dW = -pdV + \gamma dA + \sum_{\delta} \sum_i^{NC} \mu_i^\delta dn_i^\delta \quad (2.8)$$

donde, γ es la tensión superficial, A es el área y μ es el potencial químico. El superíndice indica la fase y el subíndice indica el componente. Combinando las ec. (2.7) y (2.8) en (2.6) se obtiene:

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_{\delta} \sum_i^{NC} \mu_i^\delta dn_i^\delta \quad (2.9)$$

En el equilibrio termodinámico se tiene la igualdad de potenciales químicos:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma = \mu_i \quad (2.10)$$

Entonces y considerando la ec. (2.4):

$$\sum_{\delta} \sum_i^{NC} \mu_i^\delta dn_i^\delta = \sum_i^{NC} \mu_i (dn_i^\sigma + dn_i^\alpha + dn_i^\beta) = \sum_i^{NC} \mu_i dn_i \quad (2.11)$$

Por lo tanto, la ecuación fundamental total para el sistema es:

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i^{NC} \mu_i dn_i \quad (2.12)$$

Para cada una de las fases (α , β), la ecuación fundamental es:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - pdV^\alpha + \sum_i^{NC} \mu_i dn_i^\alpha \quad (2.13)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - pdV^\beta + \sum_i^{NC} \mu_i dn_i^\beta \quad (2.14)$$

Si hacemos la combinación siguiente, de las ec. (2.12), (2.13) y (2.14), para obtener la parte de exceso superficial, se obtiene:

$$dU - dU^\alpha - dU^\beta = dU^\sigma \quad (2.15)$$

Esto implica que:

$$T(dS - dS^\alpha - dS^\beta) = TdS^\sigma \quad (2.16)$$

$$\sum_i^{NC} \mu_i dn_i - \sum_i^{NC} \mu_i dn_i^\alpha - \sum_i^{NC} \mu_i dn_i^\beta = \sum_i^{NC} \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.17)$$

$$-p(dV - dV^\alpha - dV^\beta) = 0 \quad (2.18)$$

Por lo tanto:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i^{NC} \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.19)$$

Esta ecuación es la ecuación fundamental de energía interna de exceso superficial. Sea el teorema de Euler:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i} x_i = m \lambda^{m-1} f(x_1, \dots, x_n) \quad (2.20)$$

Para el caso de propiedades extensivas m adopta el valor de 1 y λ es un valor arbitrario que escala a las propiedades extensivas. La energía interna es función de propiedades extensivas. Aplicando el teorema de Euler a la función $U^\sigma = U^\sigma(S^\sigma, A, n_i^\sigma)$ obtenemos:

$$U^\sigma(S^\sigma, A, n_i^\sigma) = \frac{\partial U^\sigma}{\partial S^\sigma} S^\sigma + \frac{\partial U^\sigma}{\partial A} A + \frac{\partial U^\sigma}{\partial n_i^\sigma} n_i^\sigma \quad (2.21)$$

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i^{NC} \mu_i n_i^\sigma \quad (2.22)$$

A la ec. (2.22) se le conoce como la forma integrada de la energía interna superficial. Para nuestro caso esta no es de mucha utilidad debido a los parámetros de entropía y energía interna, lo que se hace, es hacer una transformada de Legendre a la función de la energía interna en los pares de variable conjugados de T y S^σ , así que la transformada es:

$$F^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma \quad (2.23)$$

En donde F^σ es la *función de energía de Hemholtz de exceso superficial* [2], $F^\sigma = F^\sigma(T, A, n_i^\sigma)$, entonces aplicando el teorema de Euler se tiene que:

$$F^\sigma = \gamma A + \sum_i^{NC} \mu_i n_i^\sigma \quad (2.24)$$

Donde se cumple que $\frac{\partial F^\sigma}{\partial T} T = 0$, debido al carácter intensivo de la temperatura. Derivando a la ec. (2.24) se obtiene:

$$dF^\sigma = \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i^{NC} n_i^\sigma d\mu_i + \sum_i^{NC} \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.25)$$

Y dado que la energía de Helmholtz superficial es:

$$dF^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma dA + \sum_i^{NC} \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.26)$$

se llega, a la *ecuación de Gibbs-Duhem superficial*:

$$-S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i^{NC} n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (2.27)$$

A temperatura constante y dividiendo por el área, queda como:

$$d\gamma = -\sum_i^{NC} \Gamma_i d\mu_i \quad (2.28)$$

donde se define a la concentración superficial como Γ_i , la cantidad de moles superficiales por unidad de área. Para un sistema binario el cambio de la tensión superficial a temperatura constante es:

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.29)$$

Los números de moles superficiales de exceso depende de donde se encuentre la superficie divisora; Gibbs propuso que la superficie divisoria esté ubicada de forma que el exceso superficial del disolvente sea cero. En tal caso se obtiene un exceso superficial 2 relativa a la concentración superficial 1

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.30)$$

o, ya sin el subíndice:

$$d\gamma = -\Gamma d\mu_2 \quad (2.31)$$

Utilizando el potencial químico de la ley de Henry, y derivando:

$$\mu_i = \mu_i^\infty + RT \ln \left(\frac{x_i}{x_i^\infty} \right) \quad (2.32)$$

$$d\mu_i = RT d \ln \left(\frac{x_i}{x_i^\infty} \right) = RT d(\ln x_i)$$

Donde x_i es la composición mol del tensoactivo en el bulto de la solución, x_i^∞ es la composición del surfactante a dilución infinita y es una constante, R es la constante universal de los gases y T la temperatura. Substituyendo la ec. (2.32) en (2.31):

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln x_2} \quad (2.33)$$

A esta ecuación se le conoce como *Isoterma de adsorción de Gibbs*. Utilizando el concepto de presión superficial el cual se define como $\Pi = \gamma_w - \gamma$ donde γ_w es la tensión superficial del agua pura, es una constante y γ es la tensión superficial en la composición x_2 , obtenemos las siguientes expresiones:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{d\Pi}{d \ln x_2} \quad (2.34)$$

Otras relaciones importantes que se deducen de la ecuación fundamental para la energía libre de Helmholtz son las conocidas relaciones de maxwell. Las relaciones de Maxwell son una propiedad que cumplen las ecuaciones homogéneas, y dado que la ecuación fundamental para la energía libre de Helmholtz es homogénea se obtienen algunas relaciones importantes [3]:

$$-\left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial A} \right)_{T, n_i^\sigma} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A, n_i^\sigma} \quad (2.35)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial n_i^\sigma} \right)_{T, A} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial A} \right)_{T, n_i^\sigma} \quad (2.36)$$

$$\left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial n_i^\sigma} \right)_{T, A} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{A, n_i^\sigma} \quad (2.37)$$

Estas son relaciones termodinámicas generales que se deben de cumplir, a partir de estas se pueden calcular los potenciales termodinámicos de interés siempre y cuando se realice la experimentación adecuada a la situación del problema a resolver, o se use en tal caso una ecuación de estado que modele el fenómeno de estudio y relacione los potenciales termodinámicos.

2.1 Referencias

- [1] Levin, Y. (2003). Thermodynamics of Surface Tension. Journal of Statistical Physics Vol. 110, 825.
- [2] Levine, I. (2004). Fisicoquímica vol. 1 cap. 13. Madrid: Mc Graw Hill.
- [3] Medeiros, M. (2017). Equilibrio de Fases y Químico. Ciudad de México: UNAM.

3. Ecuaciones de estado superficial

En este capítulo se muestra una introducción de las ecuaciones de estado de la superficie y se presenta la SEoS Virial, así como una breve descripción de las características de esta ecuación que sirve para interpretar los resultados de este trabajo.

Las ecuaciones de estado superficiales, como se ha mencionado en el anterior apartado, son relaciones matemáticas entre la temperatura, el área superficial y la composición en exceso superficial (Π , T , A , ξ). En cuestión a, ¿cómo se obtienen?, estas se obtienen a partir de trabajo experimental, correlacionando modelos con datos experimentales, a través de la teoría en la cual se fundamenta en la termodinámica estadística y la mecánica cuántica [1]. En la teoría de Gibbs para la descripción de la interfase, se considera un volumen de la interfase nulo; por tanto, el término que asocia los pares conjugados presión-volumen no aparece en las ecuaciones fundamentales que describen a las potenciales de exceso superficial. Entonces, es natural que estos no aparezcan en las SEoS.

Las SEoS en general contienen información sobre el sistema de estudio y depende de su origen teórico el tipo de información que da del sistema; el ejemplo típico de información que se obtiene de estas son los valores asociados a las interacciones intermoleculares en la superficie. El hecho de introducir esta información genera una corrección de las descripciones ideales [2] las cuales podrán ser aplicables a sistemas interactuantes y así disminuir el error en la descripción de este tipo de sistemas. Un ejemplo de SEoS de este tipo es la virial.

2.2 Ecuación de estado superficial Virial

La SEoS virial surge del análisis conformacional de la energía en los sistemas microscópicos interactuantes sobre la superficie. Existen dos formas de esta ecuación: una es una expansión en serie de potencias de la concentración superficial y otra de la presión superficial, llamadas formas tipo Leiden y tipo Berlín, respectivamente [3]:

$$\Pi = \frac{RT}{\Gamma} \left[1 + \sum_{n=1} (B_n \Gamma^n) \right] \quad (3.1)$$

$$1/\Gamma = \frac{RT}{\Pi} \left[1 + \sum_{n=1} (B_n^* \Pi^n) \right] \quad (3.2)$$

Donde B_n^* y B_n son los coeficientes viriales 2D; para n igual con uno, se habla del segundo coeficiente virial, para n igual con dos es el tercero y así sucesivamente. La relación entre B_n^* y B_n para los primeros cuatro coeficientes son las siguientes:

$$B_1^* = \frac{B_1}{RT}$$

$$B_2^* = \frac{B_2 - B_1^2}{(RT)^2}$$

$$B_3^* = \frac{B_3 - 3B_1B_2 + 2B_1^3}{(RT)^3}$$

Los coeficientes viriales se determinan a través del campo escalar de energía potencial entre las moléculas; este campo es característico de sistemas interactuantes y este depende de la naturaleza química de las moléculas que se quieren describir. La interpretación física de los coeficientes viriales en la superficie se relaciona entonces con las interacciones entre los anfífilos tomando el disolvente como medio continuo; así para el segundo coeficiente se asocia con la interacción de dos moléculas, para el tercer coeficiente se asocia con la interacción de tres moléculas, etc. Para el caso aplicativo de la SEoS virial ec. (3.1) y (3.2) se truncan hasta el segundo término, causando limitaciones lejos de los dominios donde se estudia al sistema, lo que justifica el uso de esta forma en este trabajo, también por simplicidad y por su buena capacidad de representar a la superficie. Por tanto, la ec (3.1) y (3.2) se reducen a la forma:

$$\Pi = \frac{RT}{\Gamma} [1 + B_1 \Gamma] \quad (3.3)$$

$$1/\Gamma = \frac{RT}{\Pi} [1 + B_1^* \Pi] \quad (3.4)$$

El segundo coeficiente virial 2D se define a partir de la mecánica estadística como:

$$B_1 = \pi \int \left[1 - \exp\left(-\frac{U_{ij}(r)}{kT}\right) \right] r dr \quad (3.5)$$

donde k es la constante de Boltzman, $U_{ij}(r)$ es la energía potencial intermolecular entre el par i y j ; este potencial depende de la naturaleza química de las moléculas y es función de la distancia entre ellas. El comportamiento de la energía potencial intermolecular con respecto al radio es de un tipo oscilador anarmónico, un esquema de esto se muestra en la (figura 3.1). La energía potencial en la región donde $r < d$ es muy grande por tanto el argumento en la integral se reduce a la unidad despreciando la exponencial, Entonces se puede escribir al segundo coeficiente virial como:

$$B_1 = \pi \left[\int_0^d r dr + \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{U_{ij}(r)}{kT}\right) \right) r dr \right] \quad (3.6)$$

La ec. (3.6) se puede reducir, a:

$$B_1 = \frac{\pi d^2}{2} + \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{U_{ij}(r)}{kT}\right) \right) r dr \quad (3.7)$$

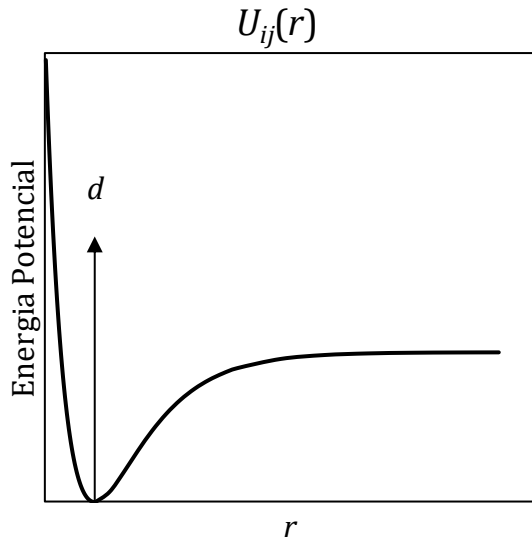


Figura 3.1 – Esquema típico de energía potencial. Obtenido de potencial tipo Morse [5].

3.1 Referencias

- [1] Medeiros, M. (2017). Equilibrio de Fases y Químico. Ciudad de México: UNAM.
- [2] Landau, L.D., & Lifshits, E.M. (1964). Statistical physics cap. 7 Moscow Naouka.
- [3] McGlashan, M. (1973). Chemical Thermodynamics cap. 5 USA Royal Society of Chemistry
- [4] Ivanov, I., Danov, K., Dimitrova, D., Boyanov, M., & Ananthapadmanabhan, K. (2009). Equations of state and adsorption isotherms of low molecular non-ionic. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., Vol. 354, 118.
- [5] McQuarry, D, A. (1997). Physical Chemistry a molecular approach cap. 4 California USA University Science Books

4. Modelo de micelización para tensoactivo puro

En este capítulo se presenta el desarrollo del modelo de micelización con un enfoque de ley de masas Medeiros et al. [1]; Cabe recalcar que este modelo es funcional para mezclas binarias de tensoactivos, pero en este trabajo solo se presenta el caso para tensoactivos puros.

El múltiple equilibrio entre monómero y agregados, que sirven para modelar la formación de micelas y su crecimiento, se basa en un enfoque esencialmente de solución ideal en sentido de la ley de Henry, la interacción monómero–monómero, monómero–micela y intermicelar son asumidas nulas. Las micelas de tamaño s son especies químicas que están en equilibrio con los monómeros libres en solución de acuerdo con la reacción:



Donde S_A es el surfactante tipo A en forma monomérica y M_s representa a las micelas con s anfifilos. Ya que se trata de una solución ideal la actividad es igual a la concentración por tanto el equilibrio químico de la micelización es:

$$K_s = \frac{X_s^{1/s}}{X_A} \quad (4.2)$$

El estado de referencia para la energía de Gibbs molar del proceso de micelización es la ley de Henry. La cantidad total de anfifilos en solución es denotada por z :

$$z = X_A + \sum_{s=2}^{\infty} s(K_s X_A)^s \quad (4.3)$$

La suma del lado derecho de la ec. (4.3), debería empezar para valores de s igual al tamaño de una micela esférica; El autor menciona que el uso de esta aproximación resulta en errores pequeños por lo cual es adecuada esta simplificación ya que permite transformar a la serie en una función analítica y en su caso permite tratar el problema de manera simplificada sin usar cálculos complejos. La energía de Gibbs estándar de micelización se define como:

$$\Delta g_s^0 = \frac{g_s^0}{s} - g_A^0 \quad (4.4)$$

Donde g_s^0 es la energía de Gibbs de la micela de tamaño s , g_A^0 es la correspondiente al monómero, el subíndice 0 corresponde al estado estándar en referencia a la ley de Henry. A su vez la energía de Gibbs de micelización se compone por la contribución de dos microambientes que viene dado por

la razón de que las micelas tienen un crecimiento esfero-cilíndrico. Estos dos microambientes son: (i) la parte del cuerpo cilíndrico (g_{cyl}) y (ii) la parte de la tapa semiesférica (g_{sp}). Así, la energía de Gibbs de la micela, por monómero, está dada por siguiente expresión:

$$\frac{g_s}{s} = g_{cyl} + \frac{m}{s}(g_{sp} - g_{cyl}) \quad (4.5)$$

Donde m representa el número de anfilos en la tapa semiesférica. La ecuación para la energía de Gibbs estándar de micelización obtenida de combinar la ec. (4.5) en (4.4), es:

$$\Delta g_s = (g_{cyl} - g_A^0) + \frac{m}{s}(g_{sp} - g_{cyl}) = g_a + \frac{g_b}{s} \quad (4.6)$$

Para simplificar la suma de la ecuación (4.3) se definen las siguientes constantes:

$$\begin{aligned} K_s &= \exp(-\Delta g_s / RT) \\ K_a &= \exp(-g_a / RT) \\ K_b &= \exp(-g_b / RT) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Y la relación entre ellas es:

$$K_s = K_a K_b^{1/s}$$

Regresando a la ec. (4.3) y haciendo un cambio de variable donde, $y = K_a x_A$, el balance de anfilos queda:

$$z = \frac{y}{K_a} + K_b \sum_{s=2}^{\infty} s(y)^s \quad (4.8)$$

Se calcula el radio de convergencia de la serie por medio de la regla de D' Alembert donde se toma la sucesión asociada a la serie y se hace el siguiente límite:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \left| \frac{(s+1)y^{s+1}}{sy^s} \right| < 1$$

$$|y| < \frac{1}{\lim_{s \rightarrow \infty} \left| \frac{(s+1)}{s} \right|} < 1$$

El radio de convergencia es:

$$-1 < y < 1$$

La serie sólo es convergente para los valores de y que están en el intervalo $[0,1]$; los valores límites de este intervalo son: (i) cero, donde la composición del monómero es nula y el caso (ii) donde y toma el valor de uno, eso solo quiere decir que la fracción de las micelas es uno, por tanto, sería el caso limite el cual no sería posible ya que la serie divergiría. La serie geométrica que aparece en la ec. (4.8) se puede simplificar por la siguiente expresión:

$$\sum_{s=2}^{\infty} s(y)^s = \frac{y}{(1-y)^2} - y \quad (4.9)$$

Combinando la ec. (4.9) con la (4.8), obtenemos el siguiente polinomio cubico:

$$y^3 - \left(\frac{z}{K} + 2\right)y^2 + \left(1 + \frac{K_b + z}{K}\right) - \frac{z}{K} = 0 \quad (4.10)$$

Donde $K = 1 / K_a - K_b$.

La ec. (4.10) provee la concentración del monómero libre en solución conocidos z , g_a y g_b . En el siguiente capítulo se dará la isoterma de adsorción haciendo uso de la SEoS Virial la cual necesita como información la composición del monómero libre para poder describir a la superficie.

4.1 Referencias

[1] Medeiros, M., Xelhua, M., Velasco Medina, A. A., Perez Casas, S., & Gracia Fadrique, J. (2018). Micellization and adsorption modeling of single and mixed nonionic. *Colloids and Surfaces A Vol.* 556, 81.

5. Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción con la que se trabajó proviene del uso de las relaciones de Maxwell de la ecuación fundamental. Como se ha mencionado antes, la aplicación de estas relaciones en una SEoS permita el cálculo de potenciales termodinámicos a partir de otros medibles, en este caso se hizo el uso de la SEoS virial para poder encontrar una expresión de la energía de Gibbs en función de la composición del tensoactivo y el coeficiente virial

Retomando la relación de Maxwell ec. (2.36) y haciendo uso del concepto de presión superficial, podemos describirla como:

$$-\left(\frac{\partial \Pi}{\partial n_i^\sigma}\right)_{T,A} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial A}\right)_{T,n_i^\sigma} \quad (5.1)$$

A temperatura y excesos superficiales constantes se puede escribir a la ec. (5.1), como:

$$d\mu_i = -\left(\frac{\partial \Pi}{\partial n_i^\sigma}\right)_{T,A} dA \quad (5.2)$$

En la ec. (5.2) el cambio de la presión superficial con respecto a los moles superficiales manteniendo temperatura y área constantes, puede ser obtenido de la SEoS virial. La ecuación virial truncada a segundo término es:

$$A = \frac{n^\sigma RT}{\Pi} + n^\sigma B_1 \quad (5.3)$$

Obteniendo la derivada parcial con respecto al número de moles superficiales de la ec. (5.3), manteniendo constante la temperatura, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n^\sigma}\right)_T = \frac{RT}{\Pi} + b \quad (5.4)$$

Donde

$$b = \left(\frac{\partial}{\partial n^\sigma} n^\sigma B_1\right)_T \quad (5.5)$$

Integrando la ec. (5.2) se llega, a:

$$\frac{\mu_i - \mu_i^\infty}{RT} = \ln\left(\frac{\Pi}{\Pi^\infty}\right) + \frac{b}{RT}(\Pi - \Pi^\infty) \quad (5.6)$$

Donde el superíndice ∞ indica el estado de referencia, el estado a dilución infinita. Bajo la asunción de la ley de Henry, el lado izquierdo de la ec. (5.6) se puede escribir como:

$$\frac{\mu_i - \mu_i^\infty}{RT} = \ln\left(\frac{x_i}{x_i^\infty}\right) \quad (5.7)$$

Combinando las ec. (5.6) con (5.7) se obtiene la isoterma de adsorción que presenta Medeiros et. al en la referencia [1]:

$$\ln(x_i) = \ln\left(\frac{\Pi}{\Pi^\infty}\right) + \frac{b}{RT}(\Pi - \Pi^\infty) + \ln(x_i^\infty) \quad (5.8)$$

La isoterma de adsorción necesita de la concentración del surfactante en el bulto de solución, también el valor de b y el valor de la concentración del surfactante a dilución infinita, que corresponde al valor cuando tenemos Π^∞ (presión superficial de la dilución infinita). Se menciona que debe ser igual a la precisión de las mediciones de la tensión superficial ($0.01 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$).

La energía Gibbs molar de adsorción es obtenida por la diferencia de los potenciales químicos de los anfífilos en el estado de referencia el cual es la ley de Henry y el adsorbido en la superficie que corresponde a Π^∞ .

$$\Delta_{ads}\mu = \mu_i^\infty - g^0 = RT \ln x_i^\infty \quad (5.9)$$

5.1 Referencias

- [1] Medeiros, M., Xelhua, M., Velasco Medina, A. A., Perez Casas, S., & Gracia Fadrique, J. (2018). Micellization and adsorption modeling of single and mixed nonionic. *Colloids and Surfaces A Vol.* 556, 81
- [2] Gracia Fadrique, J., Brocos, P., Piñeiro, A., Amigo, A. (2002). Activity Coefficients at Infinite Dilution from Surface Tension Data. *Langmuir Vol.* 18, 3604.

6. Dependencia de la energía de Gibbs con la temperatura

En este capítulo se presenta las expresiones de la dependencia de los parámetros característicos que rigen el modelo con la temperatura por medio de la ecuación Gibbs-Helmholtz.

Para obtener la relación de la energía libre con la temperatura partimos de la transformada de Legendre para la energía de Gibbs a partir de la entalpia:

$$G^\sigma = H^\sigma - TS^\sigma \quad (6.1)$$

Se deriva la ec. (6.1) con respecto a la temperatura con la presión superficial y moles constante:

$$\left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial T} \right)_{\Pi, n^\sigma} = \left(\frac{\partial H^\sigma}{\partial T} \right)_{\Pi, n^\sigma} - S^\sigma - T \left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial T} \right)_{\Pi, n^\sigma} \quad (6.2)$$

De acuerdo con la ec. fundamental superficial para la energía libre de Gibbs:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT - Ad\Pi + \sum_{i=1}^{Nc} \mu_i dn_i^\sigma \quad (6.3)$$

La entropía superficial es:

$$-S^\sigma = \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial T} \right)_{\Pi, n^\sigma} \quad (6.4)$$

Lo cual, la ec. (6.2) se convierte en:

$$\left(\frac{\partial H^\sigma}{\partial T} \right)_{\Pi, n^\sigma} \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial T} \right)_{\Pi, n^\sigma} \quad (6.5)$$

Utilizando nuevamente la ec. (6.1), dividiendo por RT y derivando con respecto a la temperatura se tiene:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G^\sigma}{RT} \right)_{\Pi, n^\sigma} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial H^\sigma}{\partial T} \right)_{\Pi, n^\sigma} - \frac{H^\sigma}{RT^2} - \frac{1}{R} \left(\frac{\partial S^\sigma}{\partial T} \right)_{\Pi, n^\sigma} \quad (6.6)$$

Substituyendo el resultado de la ec. (6.5) en (6.6) se llega, a:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G^\sigma}{RT} \right)_{\Pi, n^\sigma} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial H^\sigma}{\partial T} \right)_{\Pi, n^\sigma} - \frac{H^\sigma}{RT^2} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial H^\sigma}{\partial T} \right)_{\Pi, n^\sigma} = -\frac{H^\sigma}{RT^2} \quad (6.7)$$

La ecuación (6.7) es la Gibbs-Helmholtz para excesos superficiales.

6.1 Dependencia de las energías libres de modelo con la temperatura

La ecuación de Gibbs Helmholtz relaciona la entalpia en función de la energía de Gibbs; La entalpia para los monómeros en las micelas no tiene una dependencia sobre el tipo de microambiente en el que se encuentre, por lo tanto, la entalpia del monómero en el cuerpo cilíndrico tendrá el mismo valor para la entalpia del monómero en las tapas semiesféricas así entonces:

$$h_{sp} = h_{cyl} \rightarrow \Delta h_b = 0 \quad (6.8)$$

Donde h_{sp} es la entalpia de la tapa semiesférica de la micela y h_{cyl} es la entalpia del cuerpo cilíndrico. la ecuación de Gibbs Helmholtz para la energía de Gibbs de micelización en la contribución b será:

$$\left(\frac{\partial g_b}{\partial T RT} \right)_{\Pi, n^\sigma} = 0 \quad (6.9)$$

Integrando la ec. (6.9):

$$g_b(T) = g_b(T_0) \frac{T}{T_0} \quad (6.10)$$

La diferencia de entalpia del monómero en disolución y en la micela es la entalpia de micelización, la cual viene definida por la ecuación de Gibbs Helmholtz para la energía de Gibbs de la contribución a:

$$\left(\frac{\partial g_a}{\partial T RT} \right)_{\Pi, n^\sigma} = -\frac{\Delta h_{mic}}{RT^2} \quad (6.11)$$

Integrando la ec. (6.11), se obtiene la trayectoria de g_a con la temperatura:

$$\frac{g_a(T)}{RT} = \frac{g_a(T_0)}{RT_0} + \frac{\Delta h_{mic}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (6.12)$$

La entalpia de adsorción va a ser definida por la energía de Gibbs de adsorción:

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_{ads}}{\partial T RT} \right)_{\Pi, n^\sigma} = -\frac{\Delta h_{ads}}{RT^2} \quad (6.13)$$

Integrando la ec. (6.13) de acuerdo a la definición de la energía molar de Gibbs de adsorción en (5.9)

$$\ln x_i^\infty(T) = \ln x_i^\infty(T_0) + \frac{\Delta h_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (6.14)$$

6.2 Referencias

[1] Jean, M. (2018). Chemistry 360. Illinois.

7. Resultados y discusiones

En este capítulo, se presentan los parámetros termodinámicos calculados vía minimización de errores, así como una discusión del sentido físico de los parámetros obtenidos. Los cálculos se llevaron a cabo en una distribución del software GAMS versión 25.1.2, ver apéndice A; se utilizó el solver COUENNE (Convex Over and Under Envelopes for Nonlinear Estimation) el cual es uno de tipo NLP (NonLinear Programing)[1] y sirve para problemas convexos¹. Este permite obtener óptimos globales en un vector dominio de búsqueda especificado. La metodología abordada se basó en la optimización de una función objetivo sujeta a ciertas restricciones. La función objetivo depende del vector de parámetros $\boldsymbol{\Omega}^{TS}$ y el superíndice TS hace referencia a datos de tensión superficial vs composición. El mínimo de la función objetivo corresponde con los valores de $\boldsymbol{\Omega}^{TS}$ óptimos. Esta tiene la siguiente forma:

$$F(\boldsymbol{\Omega}^{TS}) = \sum_{i=1}^{No\ Datos} \left[\frac{\Pi_i(\boldsymbol{\Omega}^{TS}) - \Pi_i^{EXP}}{\Pi_i(\boldsymbol{\Omega}^{TS})} \right]^2 \quad (7.1)$$

Donde $\Pi_i(\boldsymbol{\Omega}^{TS})$ es la presión superficial calculada con $\boldsymbol{\Omega}^{TS}$ y Π_i^{EXP} es la presión superficial experimental. Las desviaciones estándar se calcularon de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\sigma_{PS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Pi_i(\boldsymbol{\Omega}^{TS}) - \Pi_i^{EXP})^2} \quad (7.2)$$

Existen dos caminos para resolver el problema de optimización:

Uso del vector de búsqueda $\boldsymbol{\Omega}^{TS} = [g_a(T), g_b(T), b(T), x_A^\infty(T)]$. Después de obtener $\boldsymbol{\Omega}^{TS}$ a diferentes temperaturas se correlacionan los parámetros termodinámicos en función de la temperatura y en el caso del sistema homólogo estudiado, la correlación con el número de carbonos.

Usó del vector de búsqueda $\boldsymbol{\Omega}^{TS} = [g_a(T_0), g_b(T_0), b, x_A^\infty(T_0), \Delta h_{mic}^0, \Delta h_{ads}]$. En este caso se acoplaron al sistema las ec. (6.10), (6.12) y (6.14), de esta manera estas actúan como restricciones de igualdad al problema de optimización general. Para el caso del sistema homólogo se hace una correlación de estos parámetros en función del número de carbonos.

¹ Problemas de optimización que tienen más de un punto crítico que cumple con las condiciones de optimalidad.

Se observó que la mejor correlación se obtiene a partir del método (ii). Los resultados se presentan en la figura 7.1 a la temperatura de referencia T_0 (diferente entre los tensoactivos) y la figura 7.2 que muestra las isothermas del C8G1 a distintas temperaturas en el cual se observa una buena correlación en función de la temperatura. Las isothermas para C_nE8 a distintas temperaturas se encuentran en el apéndice B.

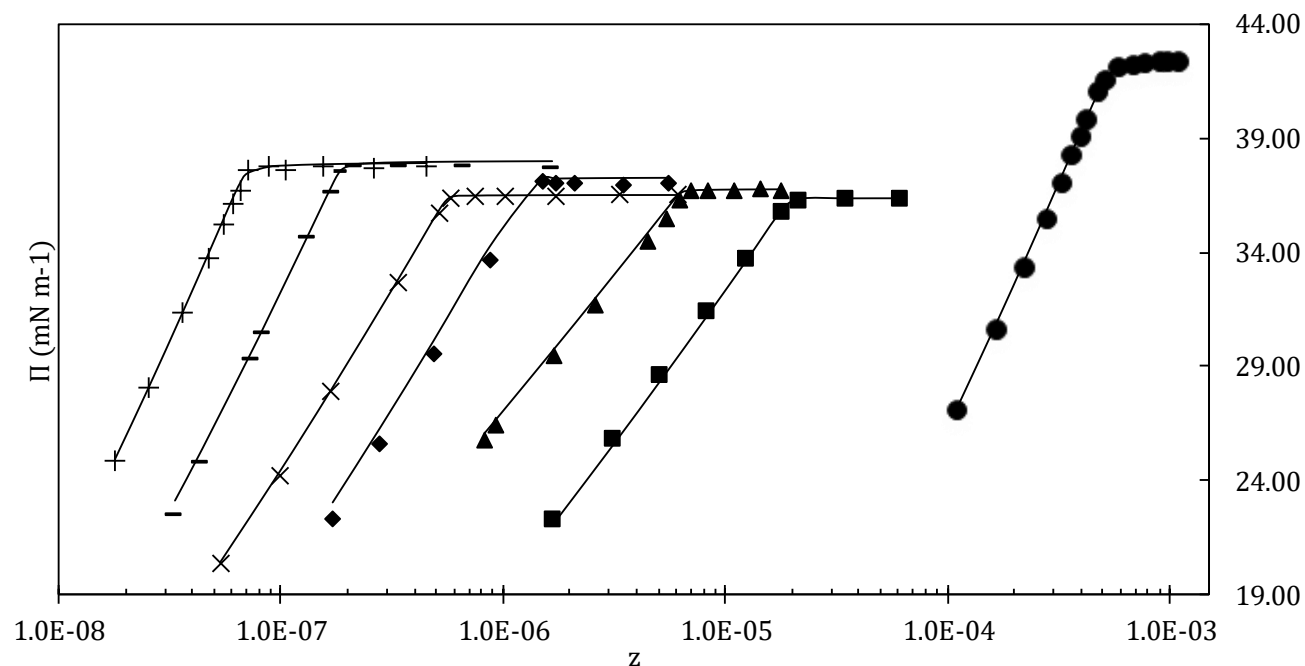


Figura 7.1 – Isothermas de adsorción para los compuestos estudiados. La línea continua representa la curva calculada. Los datos experimentales se representaron de acuerdo con: ● C8G1 a 283.15 K, ■ C10E8 a 288.15 K, ▲ C11E8 a 288.15 K, ◆ C12E8 a 288.15 K, × C13E8 A 288.15 K, – C14E8 a 288.15 K, + C15E8 a 288.15 K.

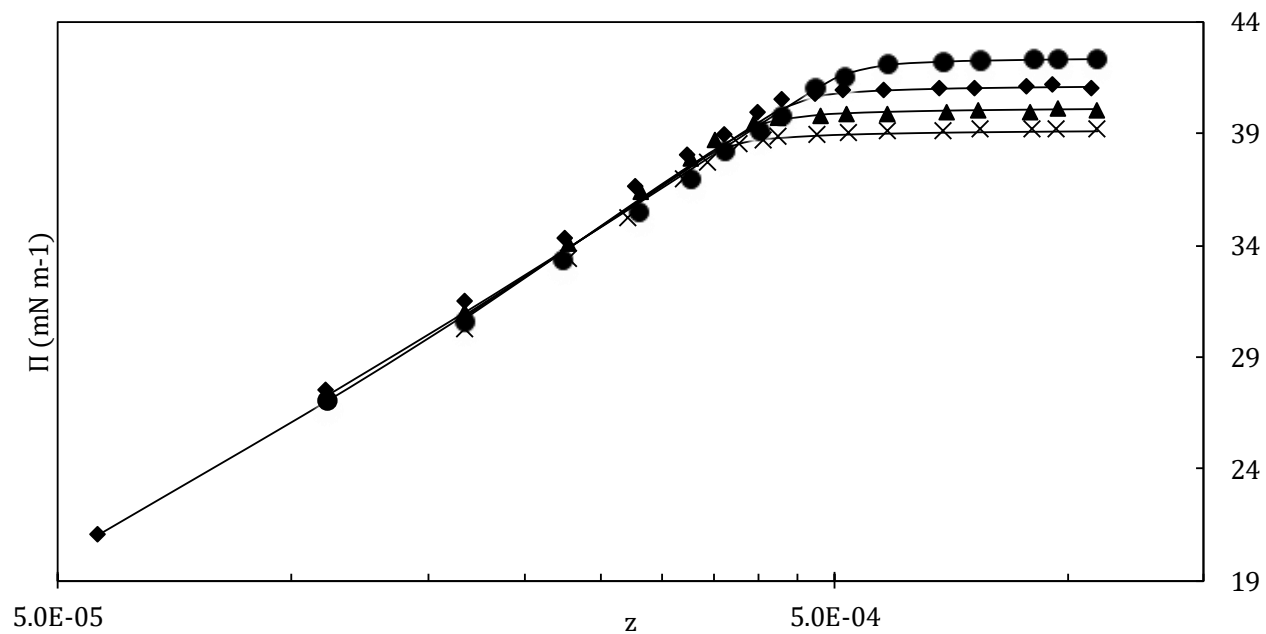


Figura 7.2 - Isotermas de adsorción del C8G1 a distintas temperaturas. ● 283.15 K, ◆ 298.15 K ▲ 310.15 K, × 323.15 K.

Tabla 7.1 – Parámetros termodinámicos obtenidos para C8G1 y la familia homóloga de CnE8, a distintas temperaturas y desviación estándar de presiones superficiales. $g_b, g_a, b, \Delta\mu^0, \Delta h^0, \Delta h_{ads}$

| Compuesto | Temperatura (K) | $g_b(T_0)$ (kJ mol ⁻¹) | $g_a(T_0)$ (kJ mol ⁻¹) | $b \times 10^{-2}$ (m ² mol ⁻¹) | $x_A^0(T_0) \times 10^{10}$ | $\Delta\mu_{ads}^0$ (kJ mol ⁻¹) | Δh_{mice}^0 (kJ mol ⁻¹) | Δh_{ads} (kJ mol ⁻¹) | $\sigma \pm$ (mN.m ⁻¹) | Referencia |
|-----------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|--|-----------------------------|---|---|--|------------------------------------|------------|
| C8G1 | 283.15 | 37.95 | -17.69 | 1772.9 | 5.24E-09 | -44.89 | 7.04 | -5.99 | 0.28 | [2] |
| | 298.15 | 39.96 | -19.00 | 1772.9 | 5.96E-09 | -44.58 | | | | |
| | 310.15 | 41.57 | -20.05 | 1772.9 | 6.54E-09 | -44.36 | | | | |
| | 323.15 | 43.31 | -21.19 | 1772.9 | 7.18E-09 | -44.14 | | | | |
| C10E8 | 288.15 | 57.19 | -25.96 | 3285.1 | 3.72E-11 | -56.53 | 13.61 | 2.02 | 0.17 | [3] |
| | 293.15 | 58.18 | -26.64 | 3285.1 | 3.67E-11 | -56.57 | | | | |
| | 298.15 | 59.18 | -27.33 | 3285.1 | 3.61E-11 | -56.60 | | | | |
| | 303.15 | 60.17 | -28.02 | 3285.1 | 3.57E-11 | -56.63 | | | | |
| | 313.15 | 62.15 | -29.39 | 3285.1 | 3.48E-11 | -56.69 | | | | |
| C11E8 | 288.15 | 54.56 | -28.65 | 3824.5 | 4.95E-12 | -61.28 | 8.34 | -7.11 | 0.26 | [3] |
| | 293.15 | 55.51 | -29.29 | 3824.5 | 5.20E-12 | -61.16 | | | | |
| | 298.15 | 56.46 | -29.93 | 3824.5 | 5.46E-12 | -61.05 | | | | |
| | 303.15 | 57.40 | -30.58 | 3824.5 | 5.73E-12 | -60.94 | | | | |
| | 313.15 | 59.30 | -31.86 | 3824.5 | 6.27E-12 | -60.73 | | | | |
| C12E8 | 288.15 | 58.98 | -32.42 | 2650.1 | 5.78E-12 | -60.91 | 10.59 | 0.19 | 0.35 | [3] |
| | 293.15 | 60.01 | -33.17 | 2650.1 | 5.78E-12 | -60.92 | | | | |
| | 298.15 | 61.03 | -33.92 | 2650.1 | 5.77E-12 | -60.92 | | | | |
| | 303.15 | 62.05 | -34.66 | 2650.1 | 5.76E-12 | -60.92 | | | | |
| | 313.15 | 64.10 | -36.15 | 2650.1 | 5.75E-12 | -60.93 | | | | |
| C13E8 | 288.15 | 62.88 | -34.47 | 2635.7 | 2.79E-12 | -62.63 | 11.85 | 3.78 | 0.20 | [3] |
| | 293.15 | 63.97 | -35.27 | 2635.7 | 2.72E-12 | -62.69 | | | | |
| | 298.15 | 65.06 | -36.07 | 2635.7 | 2.65E-12 | -62.75 | | | | |
| | 303.15 | 66.15 | -36.88 | 2635.7 | 2.58E-12 | -62.81 | | | | |
| | 313.15 | 68.33 | -38.49 | 2635.7 | 2.46E-12 | -62.93 | | | | |
| C14E8 | 288.15 | 60.73 | -37.09 | 2010.2 | 2.05E-12 | -63.35 | 18.38 | 9.16 | 0.47 | [3] |
| | 293.15 | 61.79 | -38.05 | 2010.2 | 1.92E-12 | -63.51 | | | | |
| | 298.15 | 62.84 | -39.01 | 2010.2 | 1.81E-12 | -63.65 | | | | |
| | 303.15 | 63.89 | -39.98 | 2010.2 | 1.70E-12 | -63.80 | | | | |
| | 313.15 | 66.00 | -41.90 | 2010.2 | 1.51E-12 | -64.07 | | | | |
| C15E8 | 288.15 | 61.20 | -39.44 | 1748.9 | 1.17E-12 | -64.68 | 11.05 | 2.01 | 0.22 | [3] |
| | 293.15 | 62.27 | -40.32 | 1748.9 | 1.15E-12 | -64.71 | | | | |
| | 298.15 | 63.33 | -41.19 | 1748.9 | 1.14E-12 | -64.75 | | | | |
| | 303.15 | 64.39 | -42.07 | 1748.9 | 1.12E-12 | -64.78 | | | | |
| | 313.15 | 66.51 | -43.82 | 1748.9 | 1.09E-12 | -64.84 | | | | |

7.1 Entalpías de micelización y adsorción

En la tabla 7.1 se observa que g_a decrece en función de la temperatura. Esta contribución de energía de Gibbs describe el proceso de formación de las micelas de tamaño infinito, por tanto, esto indica que este proceso es endotérmico y mientras se aumente la temperatura la formación de micelas se volverá más favorable (ver Figura 7.2).

Los resultados de la entalpia de micelización y adsorción se muestra en la tabla 7.1; los valores obtenidos de este parámetro para el caso de la micelización son consistentes en signo con los valores de la literatura, sin embargo, no siguen la secuencia que se esperaría en función de la longitud del anfifilo tal y como se muestra en la referencia [3], ver tabla 7.2. Por otra parte, el proceso de adsorción físicamente es similar al de micelización, por tanto, los resultados de las entalpías que describen la adsorción deberían parecerse a los de la micelización y de igual manera se esperaría un tipo de correlación con la longitud de la cadena hidrofóbica; esto no es lo que se obtiene. Sin embargo, el valor de estos parámetros ajusta muy bien los datos experimentales, como se puede ver en la figura 7.2. y en el apéndice B. Se asume que la discrepancia con la literatura se debe a que los parámetros fueron obtenidos por medio de tensiones superficiales y no de experimentos de calorimetría. La comparación en la tabla 7.2 muestra el trabajo de Meguro et al. [3], en donde se obtuvo una correlación lineal con respecto a la longitud de la cola hidrofóbica, sin embargo, ellos utilizaron una correlación para el cálculo de la energía de Gibbs de micelización, en donde, esta correlación está en función de la CMC. Esto es la causa del buen comportamiento de sus resultados. Los valores que se calcularon de Δh^0_{mice} en este trabajo fueron de manera indirecta y con un modelo más riguroso. La incertidumbre de los parámetros ajustados es mayor en el caso de determinación indirecta.

El efecto hidrofóbico es el fenómeno donde la parte no polar de los anfifilos está hidratada por estructuras más o menos rígidas de moléculas de agua. La energía de Gibbs asociada a los anfifilos libres se divide en dos principales contribuciones según Kronberg et al. [4]: la primera de estas contribuciones está asociada con la estructura formada en las vecindades de la cola hidrofóbica del anfifilo, la segunda, es la formación de una cavidad para el alojamiento del anfifilo. En la micelización, la remoción de la parte no polar del anfifilo de la solución acuosa está asociada a un incremento en la entropía y, por lo tanto, también a un gran valor negativo de la energía de Gibbs, ver valores de g_a en tabla 7.1. El incremento de la entropía se debe a las moléculas del agua, que se están desorganizando al desestructurarse las fronteras de la cavidad cerca del anfifilo.

En el proceso de micelización están involucradas dos principales fuerzas que se oponen una a otra. La primera de estas fuerzas es la relacionada al efecto hidrofóbico; la segunda, es la interacción atractiva entre las colas hidrofóbicas de los anfifilos. En la formación de las micelas, los enlaces

agua-agua de la hidratación hidrofóbica se rompen y se forman enlaces cola-cola en el interior de la micela. De este modo, la transferencia de un soluto que es parcialmente no polar del seno de la solución acuosa a un estado en donde la energía de Gibbs sea menor (micelas o interfase aire-agua) estará relacionado a la diferencia de energías de Gibbs entre estos dos estados.

El balance entre estas dos principales contribuciones permite explicar algunos comportamientos observados. El primer caso es el del valor positivo de la entalpia de micelización; Δh^0_{mice} corresponde a la transición del anfífilo de estado monomérico a micelar en la fase acuosa. El valor positivo sugiere que la energía de deshidratación de la cola hidrofóbica es menor que la energía correspondiente a las interacciones cola-cola en el interior de las micelas. Esto está de acuerdo con lo reportado en la literatura [3].

Similar al proceso de micelización, el efecto hidrofóbico es la principal fuerza motriz en el proceso de adsorción. Se observó que las energías de Gibbs de adsorción son menores que las de micelización para formar micelas de tamaño infinito. Se calculó la entalpia de adsorción utilizando la ec. (6.14) y los datos de composición a dilución infinita a diferentes temperaturas; se puede observar que no siempre se obtuvo el resultado esperado (C8G1 y C11E8), es decir, que la entalpía de adsorción fuese positiva. Esta observación se debe a la medición indirecta de las entalpías, a través de ajustes de datos de tensión superficial. Aun con respecto a la entalpía de adsorción, en la tabla 7.1 observa que los valores de este parámetro son menores que la entalpia de micelización. Por tanto, la entalpia en la superficie comparada con la entalpia en las micelas es mayor, en otras palabras, la entalpia en la superficie tiene un valor más cercano al del anfífilo deshidratado.

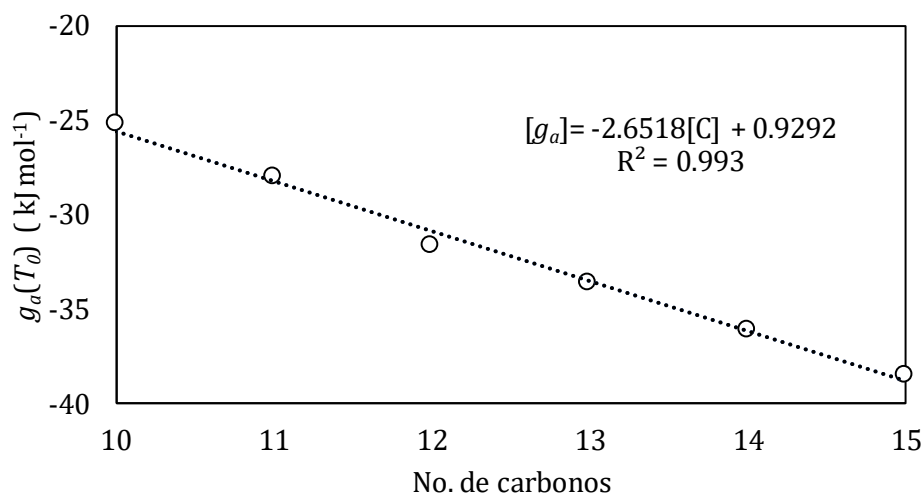
Tabla 7.2 – Valores de entalpia de micelización de CnE8, a una temperatura (T0) de 298.15 K [3].

| Compuesto | Δh^0_{mice} (kJ mol ⁻¹) | Referencia | Δh^0_{mice} (kJ mol ⁻¹) | Referencia |
|-----------|--|--------------|--|------------|
| C10E8 | 13.61 | Este trabajo | 18.45 | [3] |
| C11E8 | 8.34 | | 16.69 | [3] |
| C12E8 | 10.59 | | 15.31 | [3] |
| C13E8 | 11.85 | | 13.72 | [3] |
| C14E8 | 18.38 | | 12.64 | [3] |
| C15E8 | 11.05 | | 11.42 | [3] |

7.2 Dependencia de los parámetros con el tamaño de la cola hidrofóbica.

En la tabla 7.1 se observa que el término de la energía de Gibbs que contiene la información de la micelización g_a (energía de Gibbs de una micela de tamaño infinito) en todos los compuestos es similar y es negativo. Esto indica que la constante de equilibrio de monómero libre a monómero asociado a la micela es alta, lo que se ve favorecido en la formación de estas. En el caso de la familia estudiada de octaetilenglicol-n-alkil éter, se observa una disminución en el valor de este parámetro en función del número de carbonos de la cola hidrofóbica, ver figura 7.3a. En las referencias [3] y [5] se presentan resultados similares. Claramente, cuanto mayor es el tamaño de la cola hidrofóbica más inestable será el anfifilo libre, por tanto, la micela es un estado de mayor estabilidad. Por otro lado, el término de la energía de Gibbs de la tapa semiesférica g_b no presenta un comportamiento muy marcado, como se muestra en la Figura 7.3b.

La dependencia de la energía de Gibbs de micelización en función de la longitud de la cadena hidrofílica, se puede explicar por medio de la formación de la cavidad que se menciona Kronberg et. al en [4]; la formación de esta requerirá más energía para los anfifilos con mayor longitud de cola hidrofóbica, por lo tanto, este sistema será cada vez más inestable conforme aumente dicha longitud esto hará que la energía de Gibbs asociada sea cada vez más negativa; este comportamiento se puede observar en la figura 7.3a.



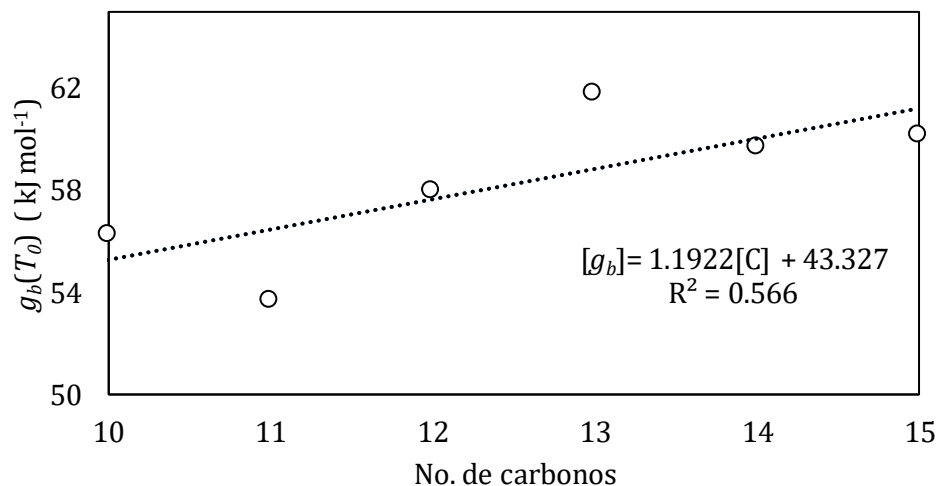


Figura 7.3 – Valores de la energía de Gibbs molar de micelización de la contribución y (a) g_a , (b) g_b correspondientes a la familia homóloga octaetilenglicol-n-alkil éter, evaluados a una temperatura de 283.15 K. Línea discontinua corresponde a la correlación y círculos a los valores calculados.

7.3 Segundo coeficiente virial

Los valores obtenidos del coeficiente virial permiten saber cuál es el dominio de interacción molecular de los discos duros en la interfase aire – líquido; el valor del coeficiente virial calculado es positivo para todos los casos estudiados el cual representa que el dominio de interacción en la interfase es mayoritariamente repulsivo. Por otra parte, el coeficiente virial decrece en función del número de carbonos en la cola hidrofóbica, ver figura 7.4, esto concuerda con lo que menciona Medeiros et al. [6] lo cual dice que, mientras el tamaño de la cola del anfifilo crece, aumenta la interacción atractiva entre estas, provocando una disminución del coeficiente virial. Esto refuerza la hipótesis que se discute, sobre que este parámetro es un coeficiente virial y no una co-área molecular análoga al parámetro b de la EoS de van der Waals en 3D. El sistema de estudio es una superficie de baja densidad de anfifilos y se ha considerado al agua como un medio continuo en este sistema; esto explica el uso de una ecuación virial para modelar la superficie. Otra de la consideración que cabe resaltar es que el coeficiente virial se restringió en el problema de optimización como invariante ante la temperatura. El comportamiento del coeficiente virial en función de la temperatura se rige principalmente por el valor del potencial energético de interacción intermolecular. En el caso de temperaturas altas, es decir, cuando la energía de interacción $U \ll kT$, la contribución dominante al coeficiente virial es la relativa a la repulsión donde la distancia intermolecular está en el intervalo $0 < r < \sigma$, donde σ es el diámetro del disco. Para distancias mayores, $U/kT \sim 0$ y la contribución al coeficiente virial es muy pequeña.

Por tanto, el valor del término de interacción (segundo término en la integral de la ec. (3.7)) será nulo y el coeficiente virial puede considerarse constante en ese intervalo de temperaturas.

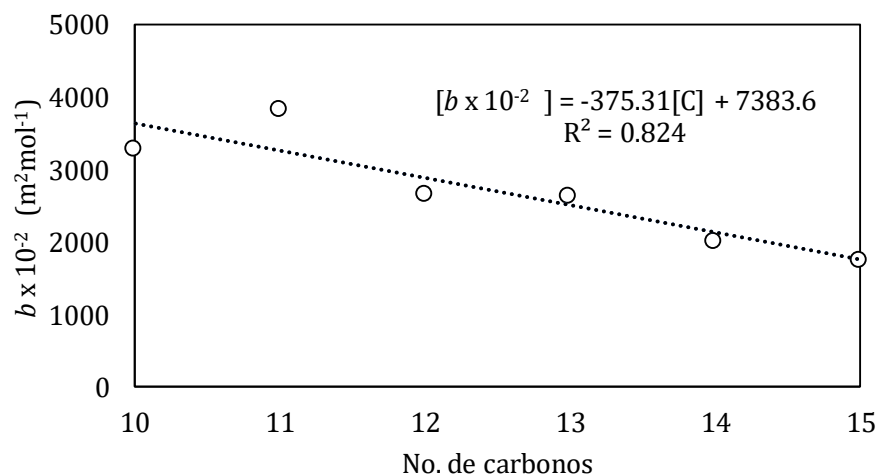


Figura 7.4 – Coeficientes viriales 2D de la familia homóloga octaetilenglicol-n-alkil éter.

7.4 Energía de Gibbs de adsorción

La energía de Gibbs molar de adsorción disminuye en función del número de carbonos, de igual forma que en el proceso de micelización. La adsorción de los anfifilos está principalmente causada por el efecto hidrofóbico, como se ha mencionado en la sección 8.1. Se requiere más energía para la formación de una cavidad más grande, por tanto, la adsorción es más espontánea para los tensoactivos con mayor longitud de cola hidrofóbica. ver figura 7.5.

Se hizo el cálculo de la concentración micelar crítica tomando el criterio operacional que se menciona en [1], en donde, la CMC corresponde a la concentración total de anfifilos en la que, la fracción de anfifilos libres con respecto a los totales se encuentra dentro del rango de 0.9 a 0.99. Los valores de las CMC's se encuentran en la tabla 7.3. El incremento de la temperatura en el sistema provoca que la CMC decrezca, esto se puede observar en la figura 7.6. A causa de la baja probabilidad de la formación de enlaces de hidrógeno en altas temperaturas en la solución acuosa, la CMC decrece, ya que el carácter hidrofóbico del anfifilo decrece. En otras palabras, el incremento en la temperatura reduce la hidratación de la parte hidrofóbica del anfifilo por lo que favorece la micelización.

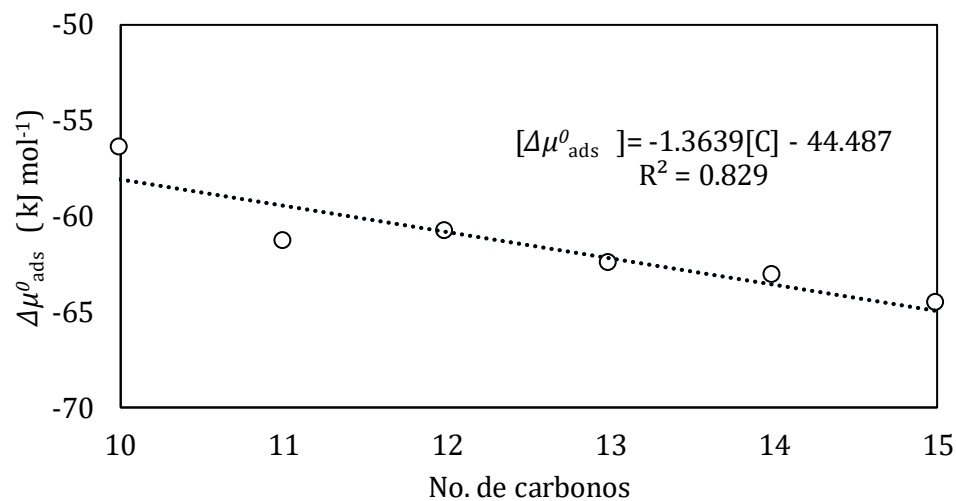


Figura 7.5 – Energía de Gibbs molar de adsorción de la familia homóloga octaetilenglicol-n-alquil éter a una temperatura de 283.15 K.

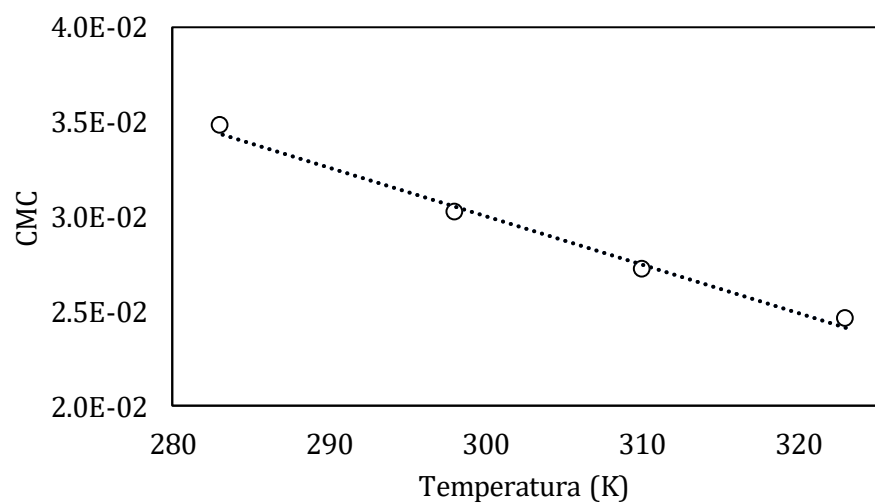


Figura 7.6 – Valores de concentración micelar crítica de C8G1 en función de la temperatura

Tabla 7.3 – Valores de concentración micelar crítica para los compuestos estudiados en diferentes temperaturas.

| Compuesto | Temperatura (K) | CMC ^{0.99} | CMC ^a | Referencia |
|-----------|-----------------|---------------------|------------------|------------|
| C8G1 | 283.15 | 3.47E-02 | 3.1E-02 | [2] |
| | 298.15 | 3.01E-02 | | |
| | 310.15 | 2.71E-02 | | |
| | 323.15 | 2.45E-02 | | |
| C10E8 | 288.15 | 1.12E-03 | 1.4E-03 | [3] |
| | 293.15 | 1.02E-03 | | |
| | 298.15 | 9.28E-04 | | |
| | 303.15 | 8.49E-04 | | |
| | 313.15 | 7.15E-04 | | |
| C11E8 | 288.15 | 3.43E-04 | 4.0E-04 | [3] |
| | 293.15 | 3.23E-04 | | |
| | 298.15 | 3.04E-04 | | |
| | 303.15 | 2.88E-04 | | |
| | 313.15 | 2.86E-04 | | |
| C12E8 | 288.15 | 7.73E-05 | 9.7E-05 | [3] |
| | 293.15 | 7.18E-05 | | |
| | 298.15 | 6.68E-05 | | |
| | 303.15 | 6.24E-05 | | |
| | 313.15 | 4.98E-05 | | |
| C13E8 | 288.15 | 3.08E-05 | 3.2E-05 | [3] |
| | 293.15 | 2.83E-05 | | |
| | 298.15 | 2.76E-05 | | |
| | 303.15 | 2.55E-05 | | |
| | 313.15 | 2.07E-05 | | |
| C14E8 | 288.15 | 1.14E-05 | 1.1E-05 | [3] |
| | 293.15 | 1.00E-05 | | |
| | 298.15 | 8.86E-06 | | |
| | 303.15 | 7.88E-06 | | |
| | 313.15 | 6.30E-06 | | |
| C15E8 | 288.15 | 4.39E-06 | 4.1E-06 | [3] |
| | 293.15 | 4.08E-06 | | |
| | 298.15 | 3.79E-06 | | |
| | 303.15 | 3.54E-06 | | |
| | 313.15 | 3.10E-06 | | |

^a Valores determinados a partir del cambio abrupto de tensión superficial Vs logaritmo de la concentración, obtenidos de la literatura.

^{0.99} Valores calculados en este trabajo con criterio operacional usado en [1], con un valor de 0.99.

7.5 Referencias

- [1] Belotti, P., Lee, J., Liberti, L., Margot, F., & Wächter, A. (2009). Branching and bounds tightening techniques for non-convex MINLP. *Optimization Methods and Software*, 24, 597–634.
- [2] Castro, G., Amigo, A., & Brocos, P. (s.f.). Squeezing experimental measurements for a proper analysis of surfactant thermodynamics: octyl- β -D-glucopyranoside as a case study. *Colloid and Polymer Science*.
- [3] Meguro, K., Takasawa, Y., Kawahashi, N., Tabata, Y. & Ueno, M. Micellar properties of a series of Octaethyleneglycol-n-alkyl with homogeneous ethylene oxide chain and their temperature Dependence. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83, 50-56.
- [4] Kronberg, B., Costas, M., Silveston, R., Thermodynamics of the hydrophobic effect in surfactant solutions micellization and adsorption, *Pure & Appl. Chem*, 67, 897-902
- [5] Ueno, M., Takasawa, Y., Miyashigue, H., Tabata, Y. & Meguro, K., Effects of alkyl chain length on surface and micellar properties of octaethyleneglycol-n alkyl ethers, *Colloid & Polymer Sci.* 259, 761-766.
- [6] Medeiros, M., Xelhua, M., Velasco Medina, A. A., Perez-Casas, S., & Gracia Fadrique, J. (2018). Micellization and adsorption modeling of single and mixed nonionic. *Colloids and Surfaces A* 556, 81–92

8. Conclusiones y recomendaciones

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que la SEoS virial acoplada a el modelo de micelización de Medeiros, ha sido exitoso para reproducir las isotermas de adsorción; ha representado de una manera correcta a los datos experimentales de tensiones superficiales de las soluciones acuosas de los tensoactivos estudiados, mostrando desviaciones estándar bajas (AAD promedio de 0.71%).

Considerar a la solución como una solución ideal en el sentido de la ley de Henry ha sido una simplificación que ha dado buenos resultados debido a que esta asunción hace que los valores calculados de las energías de Gibbs de micelización y adsorción sean consistentes en magnitud con la literatura y que tengan un buen comportamiento en función de la cola hidrofóbica.

Los cálculos de las energías de Gibbs del proceso de adsorción y micelización mostraron la gran dependencia de la parte hidrofóbica de los anfifilos. El efecto hidrofóbico hace que el proceso de micelización y adsorción sea endotérmico tal y como observa Kronberg en su trabajo, asociándolo a la destrucción de las estructuras más o menos rígidas que se forman alrededor de la parte no polar de los anfifilos. Comparando el valor de la entalpia de micelización con los resultados de la correlación que aplica Menguro; este obtiene una correlación lineal de la entalpia de micelización en función de la longitud de la cadena hidrofóbica, donde el valor más alto de este parámetro corresponde con el valor más pequeño de la longitud de la cadena. Esto concierne con lo que se debe obtener, sin embargo, para el caso de estudio de este trabajo no se ha logrado obtener esa correlación, por tanto, se recomienda restringir a este parámetro en el problema de optimización con una ecuación lineal en función del número de carbonos. De esta restricción, se podrían obtener a partir de los parámetros ajustados como la pendiente, contribuciones energéticas asociativas a la entalpia global, de un átomo carbón en la cola hidrofóbica, tal y como hace Menguro. La dependencia de las energías de Gibbs del proceso de adsorción y micelización en función de la longitud de la cola hidrofóbica se ve principalmente influenciado por la formación de la cavidad que menciona Kronberg.

Los coeficientes viriales 2D calculados y la correlación dentro del análisis para la familia homóloga estudiada han reforzado la argumentación a favor sobre el carácter de este parámetro que discute Medeiros, mostrando que la interpretación correcta, es que, se trata de un coeficiente virial. Por otra parte, este parámetro se consideró invariante con respecto a la temperatura, por lo que, se recomienda extender el estudio a un dominio más amplio para probar la veracidad de esta hipótesis.

Otra de las recomendaciones que se hacen es que, a fin, de que el modelo sea más consistente para la predicción, este parámetro debe ser restringido con una ecuación de tipo lineal con respecto la longitud de la cadena hidrofóbica.

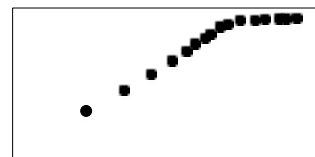
Los valores de CMC calculadas con el modelo a un valor de fracción de anfifilos libres con respecto a los totales corresponden a un AAD del 10.5% con respecto a los que se obtienen por medio de métodos geométricos, esto representa la gran capacidad del modelo para predecir la CMC.

Esquema

Mediciones de las tensiones superficiales de C8G1 por Tensiómetro de volumen de gota Lauda (TVT 2 model, Germany), Castro et al.



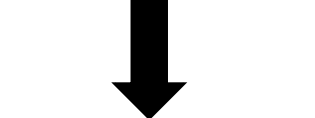
Π, ξ



Mediciones de las tensiones superficiales de CnE8 por Tensiómetro de superficie Shimadzu ST-1, Meguro et al.



Π, ξ

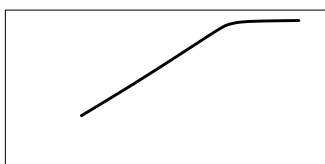


Minimización de errores

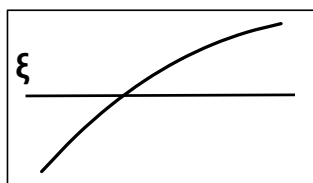
$$\text{MIN}[\sum (\Pi_{\text{dat.}} - \Pi)^2]$$



$g_b, g_a, b, \Delta\mu^0, \Delta h^0, \Delta h_{\text{ads}}$



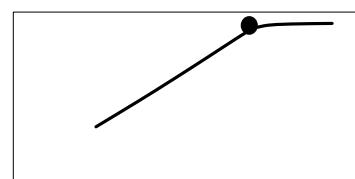
$$\xi(g_b, g_a) = A\xi^3 + B\xi^2 + C\xi + D$$



$$\Delta\mu = RT \ln(\Pi / \Pi^0) + b(\Pi - \Pi^0)$$



CMC, Π



Apéndice A

En este apéndice se halla el script para llevar a cabo el cálculo del problema de optimización en el software GAMS optimization versión 25.1.2:

\$TITLE MINIMIZACION PRESIONES SUPERFICIALES CON VARIACION DE TEMPERATRA

* Autor: Irving Roberto Hernandez Ledezma *

* Referencias: Medeiros et al. Micellization and adsorption modeling of single and mixed *

* nonionic.Colloids and Surfaces A Vol. 556, 81 *

***** Constantes *****

*NOTA: se declaran aquí las estimaciones iniciales de los parámetros.

SCALAR

*Constante de gases universal

R /8.314/

*Presion superficial de referencia

PIR /0.01/

*Temperatura de referencia

T0 /283.15/

*Composición a dilución infinita, en la temperatura de ref.

XI0 /1.06E-12/

*Coeficiente virial 2D

B /224903.61/

*Energía de Gibbs de la contribución a, en la temperatura de ref.

GA0 /-36.92/

*Energía de Gibbs de la contribución b, en la temperatura de ref.

GB0 /66/

*Entalpia de adsorción

DELHA /12/

*Entalpia de micelización

DELHM /5/;

***** Dimensión de arrays *****

*Se ajusta la dimensión del vector de filas que corresponde a el num. datos
SET i /1*25/;

*Se ajusta la dimensión y nombres de las columnas de la matriz de datos
SET j /TEMP, PIEX, Z/;
ALIAS (Np,i);

*Se declara la matriz; temperatura="TEMP" presion superficial exp. ="PIEX"
*composición="Z"

| TABLE DATA(i,j) | TEMP | PIEX | Z |
|-----------------|--------|-------|--------------|
| 1 | 288.15 | 22.21 | 1.699500E-06 |
| 2 | 288.15 | 25.72 | 3.156458E-06 |
| 3 | 288.15 | 28.55 | 5.163840E-06 |
| 4 | 288.15 | 31.34 | 8.315360E-06 |
| 5 | 288.15 | 33.62 | 1.256211E-05 |
| 6 | 288.15 | 35.74 | 1.809922E-05 |
| 7 | 288.15 | 36.18 | 2.186412E-05 |
| 8 | 288.15 | 36.24 | 3.553201E-05 |
| 9 | 288.15 | 36.25 | 6.243207E-05 |
| 10 | 293.15 | 22.82 | 1.787091E-06 |
| 11 | 293.15 | 25.44 | 2.831987E-06 |
| 12 | 293.15 | 28.61 | 4.936458E-06 |
| 13 | 293.15 | 34.07 | 1.279711E-05 |
| 14 | 293.15 | 35.63 | 1.624531E-05 |
| 15 | 293.15 | 36.41 | 1.903437E-05 |
| 16 | 293.15 | 36.41 | 2.157500E-05 |
| 17 | 293.15 | 36.41 | 2.997613E-05 |
| 18 | 293.15 | 36.42 | 4.720470E-05 |
| 19 | 298.15 | 22.49 | 1.680528E-06 |
| 20 | 298.15 | 26.50 | 3.379468E-06 |
| 21 | 298.15 | 29.67 | 5.709075E-06 |
| 22 | 298.15 | 33.96 | 1.166907E-05 |
| 23 | 298.15 | 36.02 | 1.654919E-05 |
| 24 | 298.15 | 36.30 | 1.819158E-05 |
| 25 | 298.15 | 36.36 | 2.337498E-05 |

;

*Declaración de los vectores de entrada de datos
PARAMETER
TEMP(i)
PIEX(i)
Z(i);

*Declaración de dimensión de los vectores de entrada

TEMP(i) = DATA(i,'TEMP');

PIEX(i) = DATA(i,'PIEX');

Z(i) = DATA(i,'Z');

*Declaración de los vectores de uso en el cálculo

POSITIVE VARIABLES

*Cambio de variable en ec. Cubica, Medeiros et. al [1]

Y(i),

*Presion superficial calculada

PIC(i),

*Constante de equilibrio de la contribución b

KB(i),

*Constante de equilibrio de la contribución a

KA(i),

*Composición del monómero libre

XI(i),

***** Parámetros de búsqueda *****

*Estos son factores de escalamiento de las estimaciones iniciales donde

*corresponden de la siguiente manera:

*F1 -> GB0; F2 -> GA0; F3 -> DELHM, F4 -> XI0; F5 -> DELHA; F6 -> B;

F1,

F2,

F3,

F4,

F5,

F6;

*Dominio de búsqueda: .LO método de var. lower(Límite inferior)

*.UP método de var. upper(Límite superior)

F1.LO=0.1;

F2.LO=0.7;

F3.LO=0.1;

F4.LO=0.01;

F5.LO=0.1;

F6.LO=0.1;

F1.UP=1.5;

F2.UP=2;

F3.UP=1.2;

F4.UP=1.2;

F5.UP=1.2;

F6.UP=1.2;

*Declaración de variable libre para función objetivo

FREE VARIABLE

F;

***** Problema de optimización *****

*Declaración de la función objetivo y sus restricciones

EQUATIONS

OBJ, CUBIC(Np), ISOTHER(Np), R1(Np);

*Función objetivo

OBJ.. F=E=SUM(i,POWER((PIEX(i)-PIC(i))/PIEX(i),2))*100;

*Ecuación cubica de balance de anfilos

CUBIC(i).. 0=E=Y(i)**3

$$-(Z(i)/((1/(EXP(((GA0*F2/R/T0)+DELHM*F3/R*(1/TEMP(i)-1/T0))*(-1000))))$$

$$-(EXP(-F1*GB0*1000/R/T0))+2)*Y(i)**2+(1+((EXP(-F1*GB0*1000/R/T0))+2*$$

$$Z(i))/((1/(EXP(((GA0*F2/R/T0)+DELHM*F3/R*(1/TEMP(i)-1/T0))*(-1000))))$$

$$-(EXP(-F1*GB0*1000/R/T0))*Y(i)-Z(i)/((1/(EXP(((GA0*F2/R/T0)+DELHM*$$

$$F3/R*(1/TEMP(i)-1/T0))*(-1000))))-(EXP(-F1*GB0*1000/R/T0)));$$

*Isoterma de adsorción

ISOTHER(i).. 0=E=log(PIC(i)/PIR+1E-15)+B*F6/1000/(R*TEMP(i))*(PIC(i)-PIR)+
 log((XIO*F4*EXP(F5*DELHA*1000/R*(1/TEMP(i)-1/T0))+1E-15)-log(Y(i)/
 (EXP(((GA0*F2/R/T0)+DELHM*F3/R*(1/TEMP(i)-1/T0))*(-1000))+1E-15));

*Restricción de no negatividad de y

R1(i).. Y(i)=L=1;

*Elección de solver de tipo NLP:

* <https://www.gams.com/optimization-solvers/>

MODEL PROCESOS /ALL/;

OPTIONS NLP=CONOPT;

SOLVE PROCESOS MINIMIZING F USING NLP;

*output display de los resultados

DISPLAY

F.L,

PIC.L,

Y.L,

F1.L,

F2.L,

F3.L,

F4.L,

F5.L,

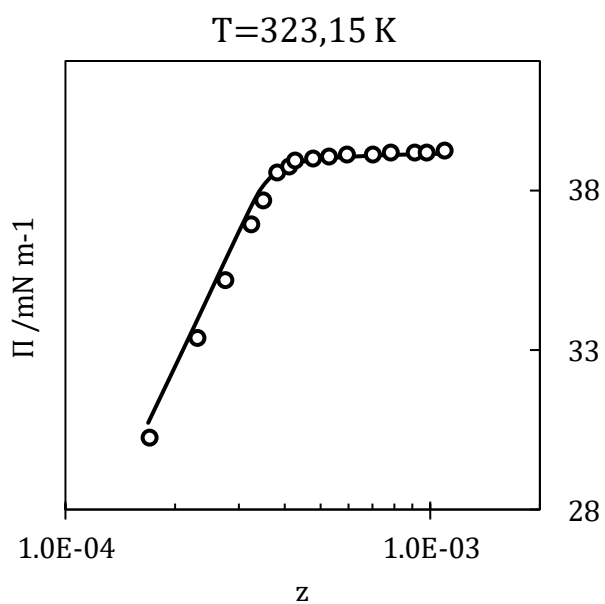
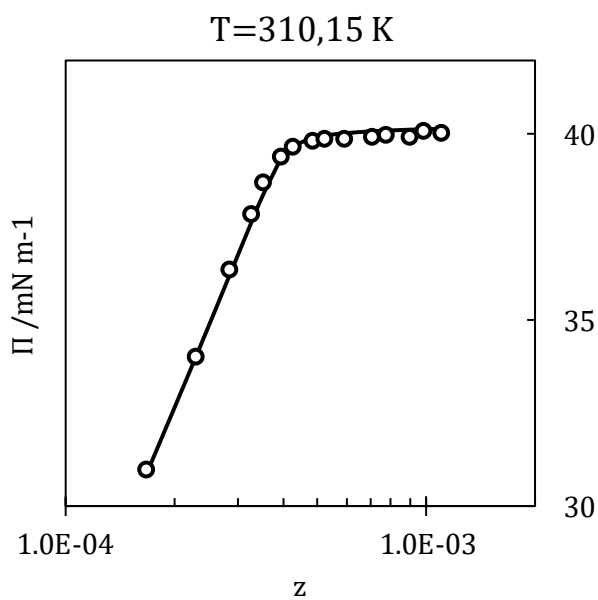
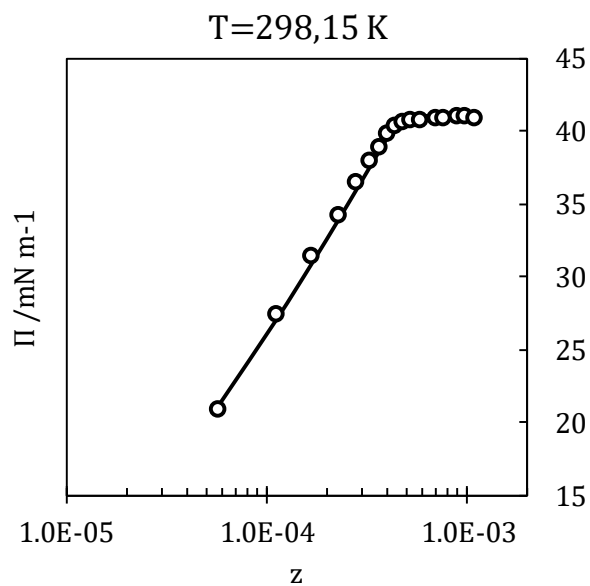
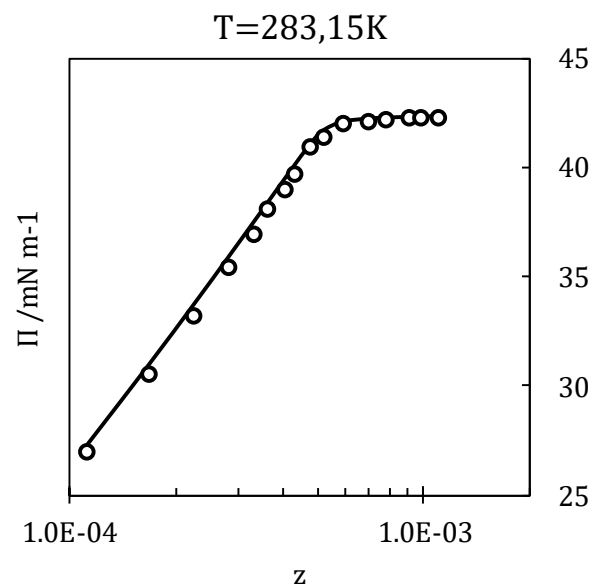
F6.L;

***** FIN *****

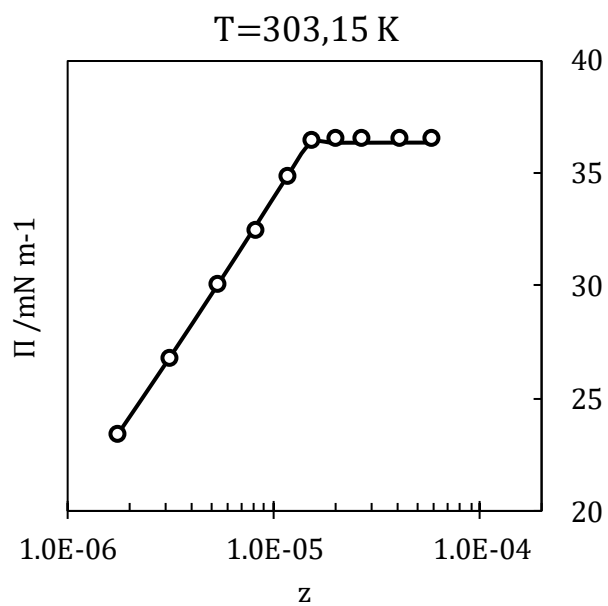
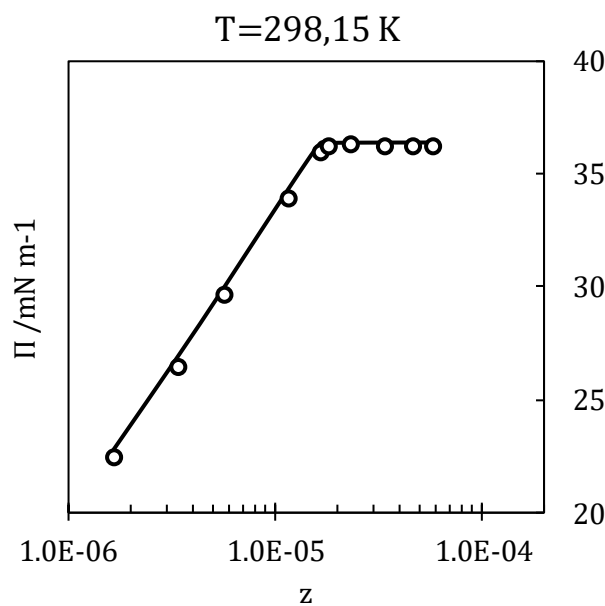
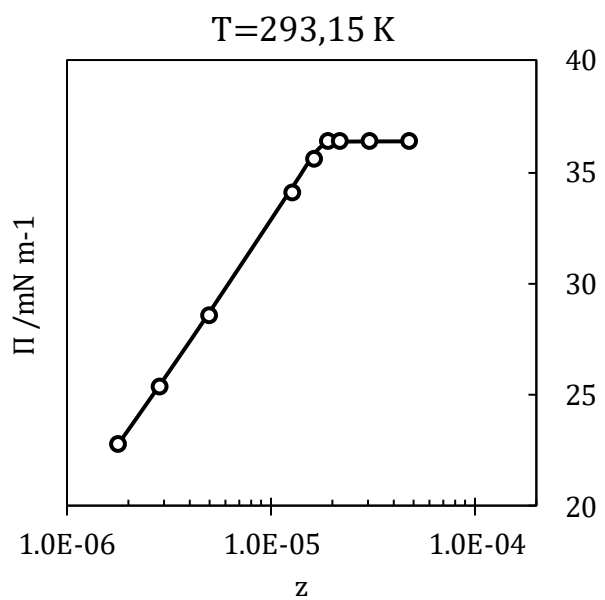
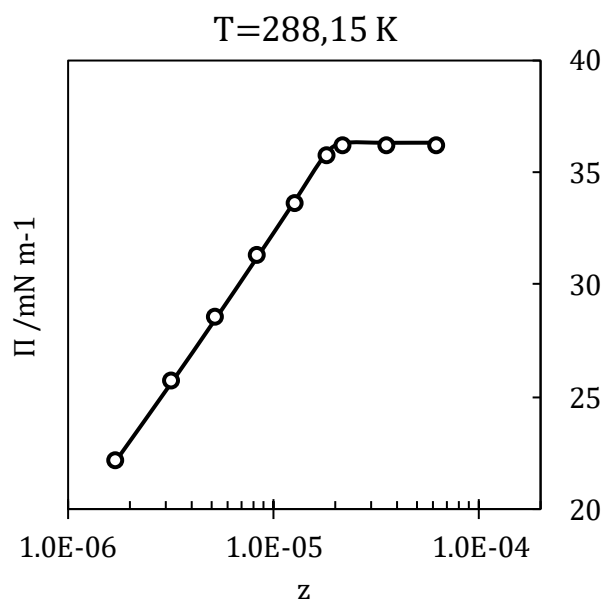
Apéndice B

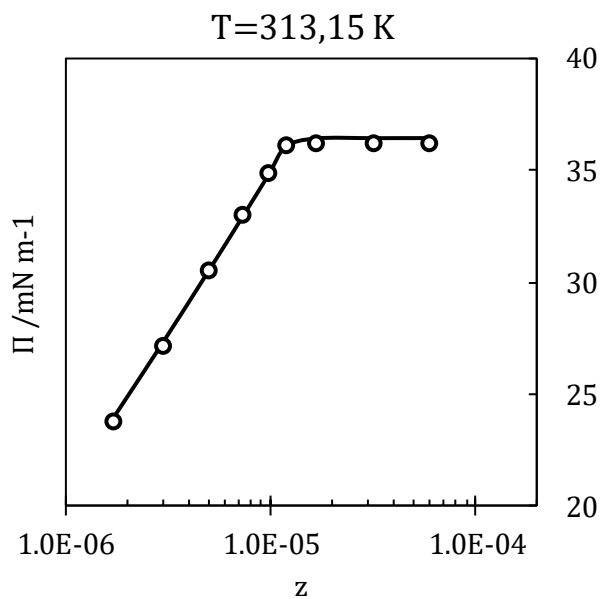
Este apéndice contiene las isotermas en distintos casos de temperatura, donde estas son representadas por la línea continua negra y el conjunto de datos experimentales usados para su cálculo son representados por los círculos vacíos.

Isotermas de C8G1

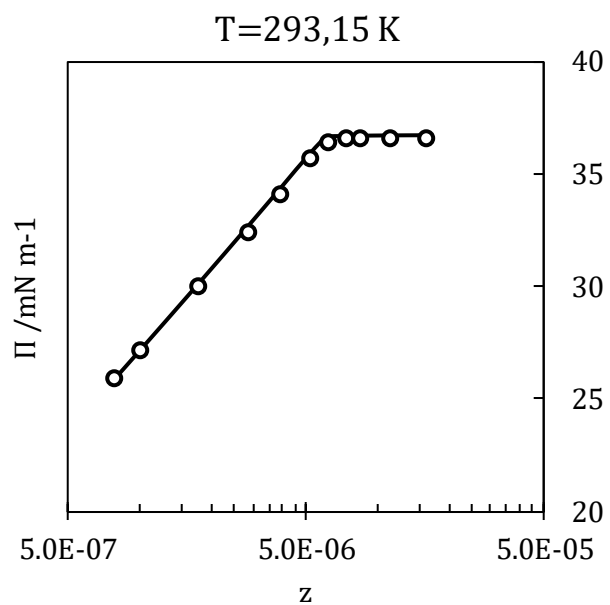
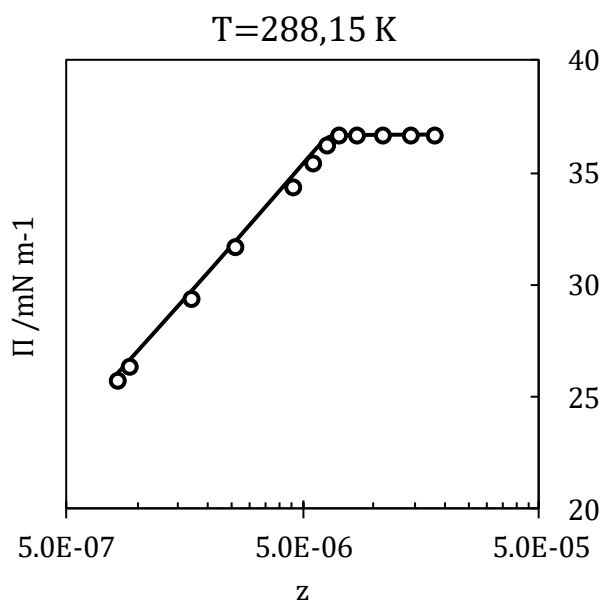


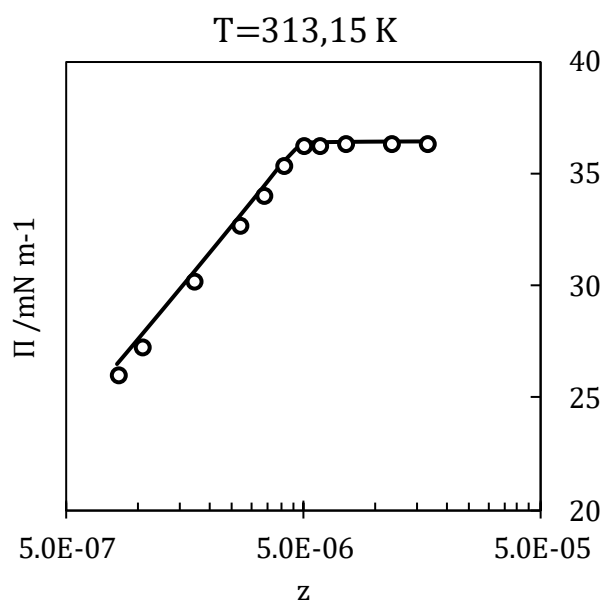
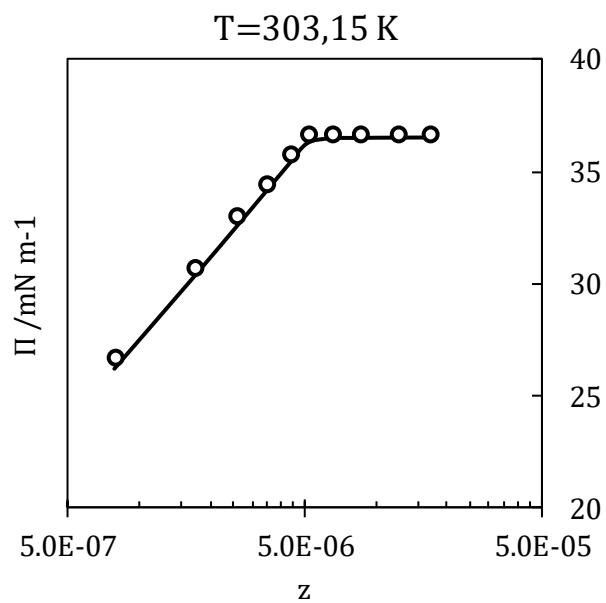
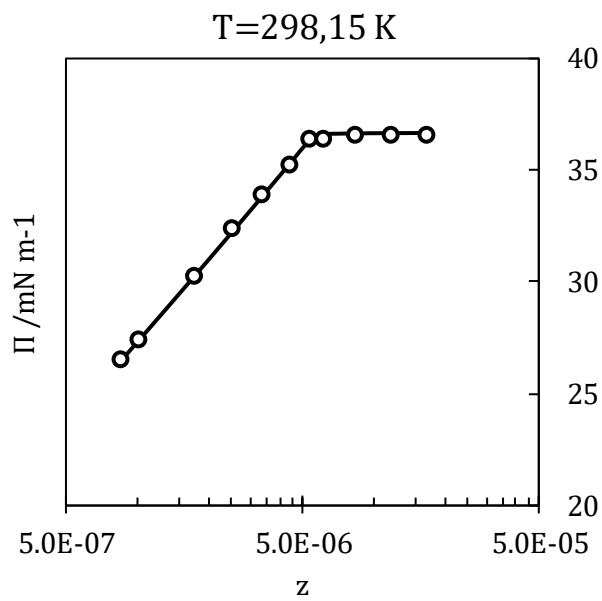
Isotermas de C10E8



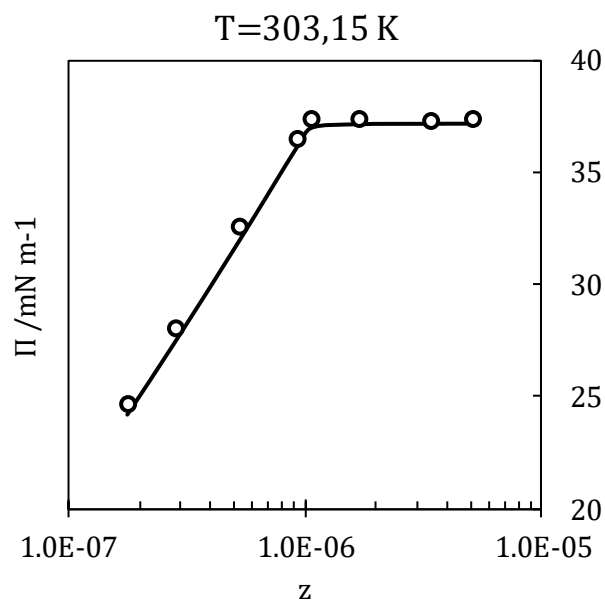
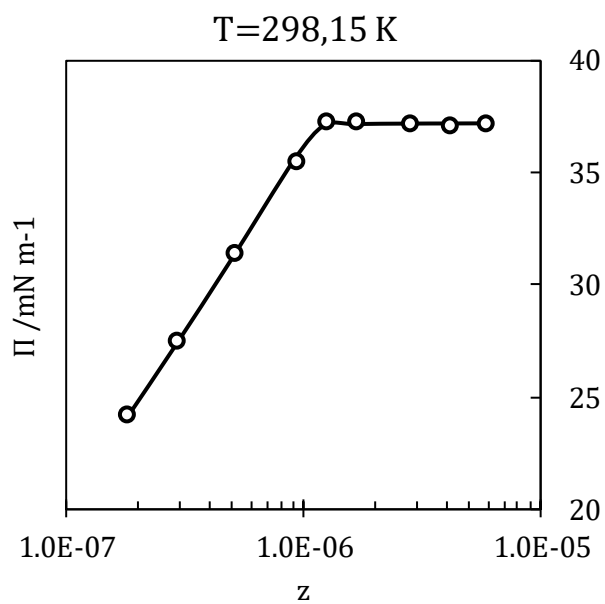
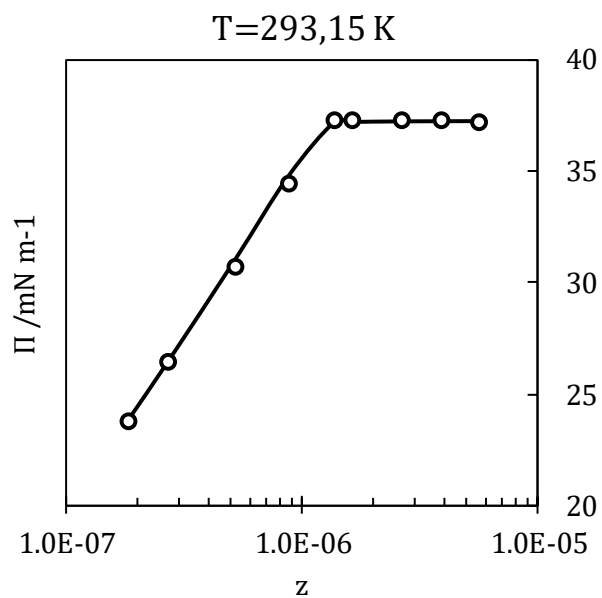
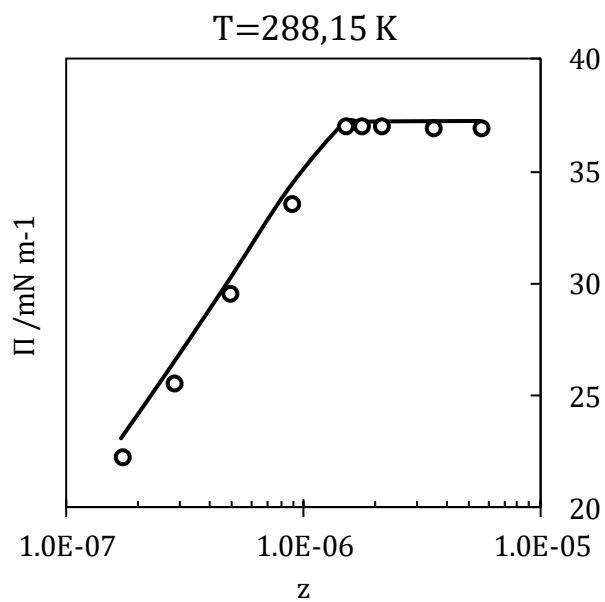


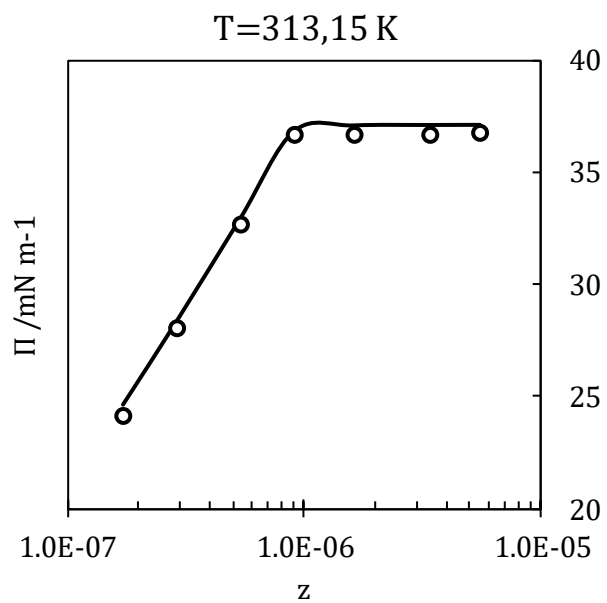
Isotermas de C11E8



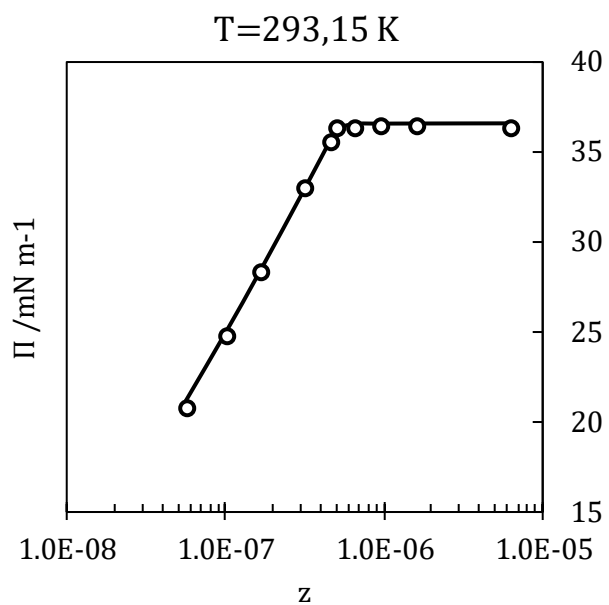
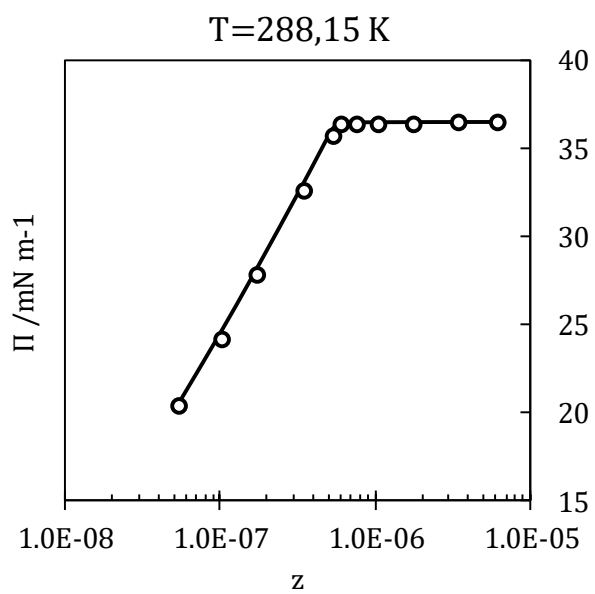


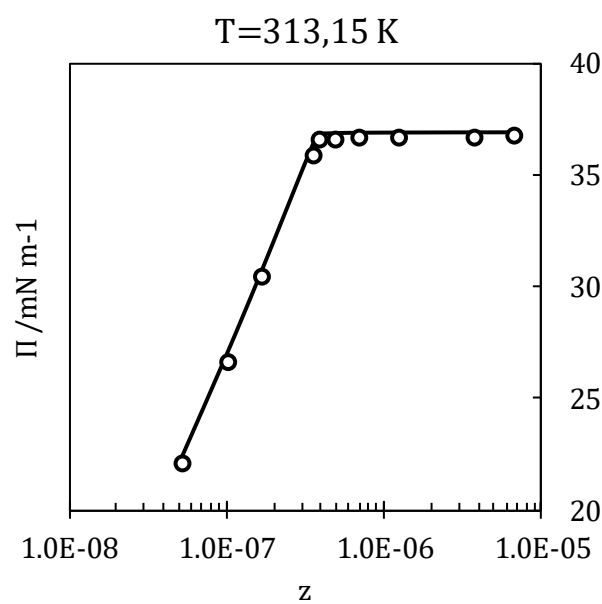
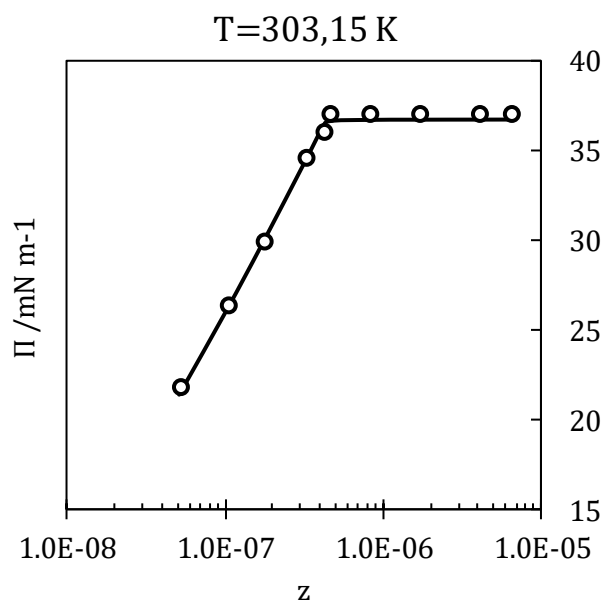
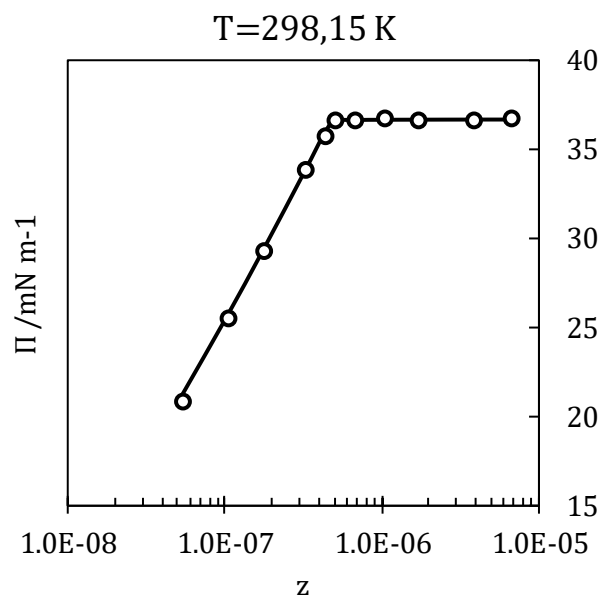
Isotermas de C12E8



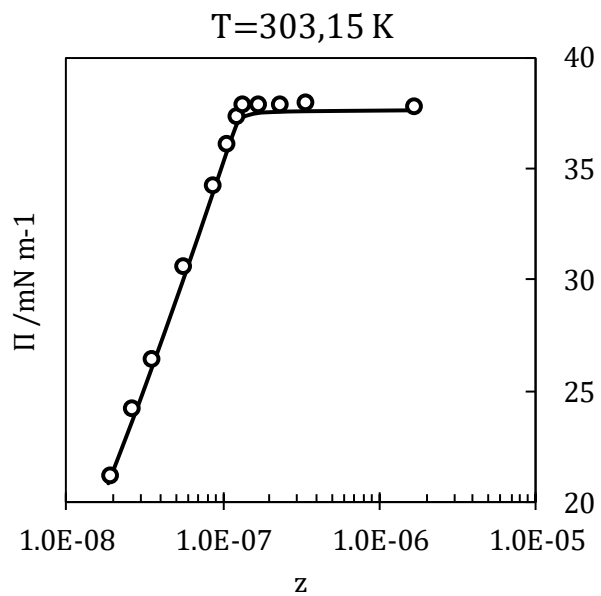
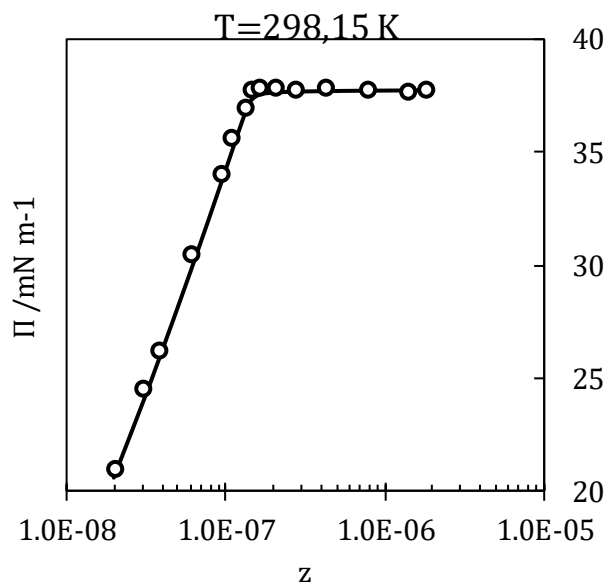
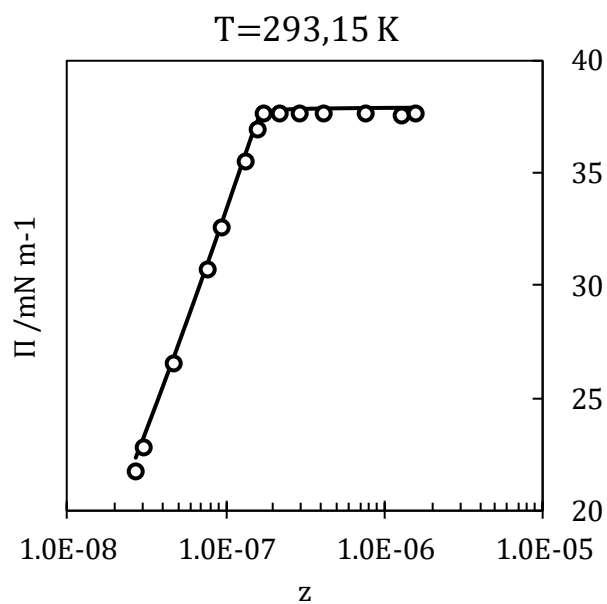
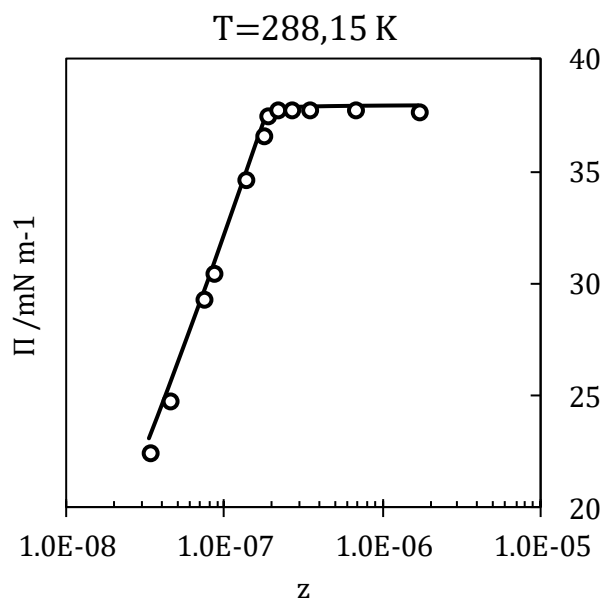


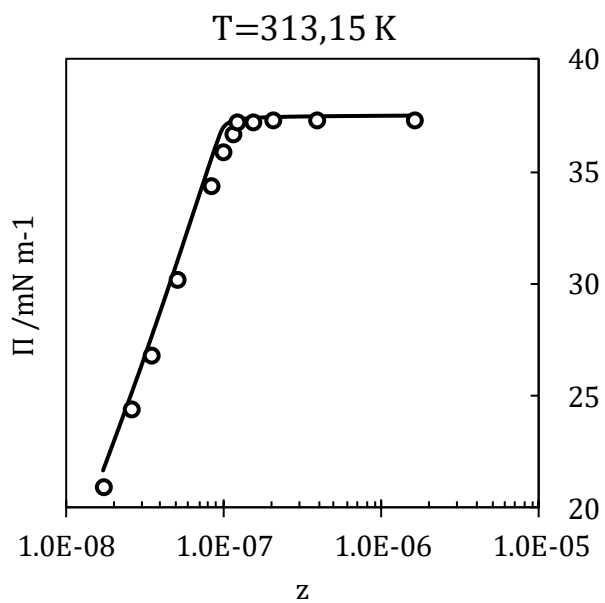
Isotermas de C13E8



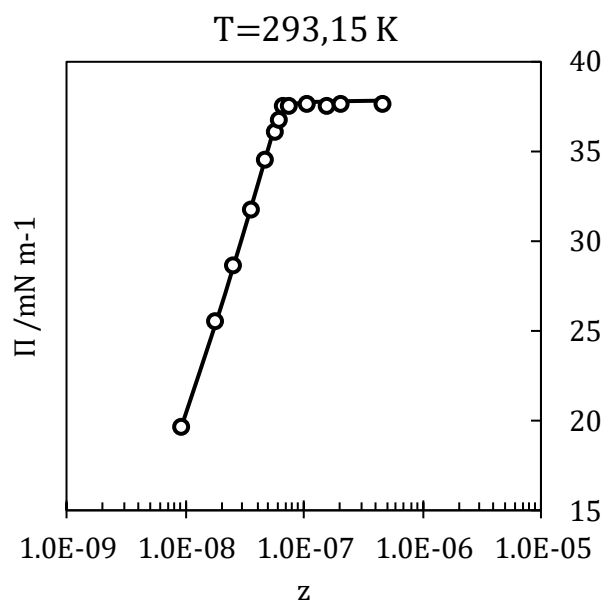
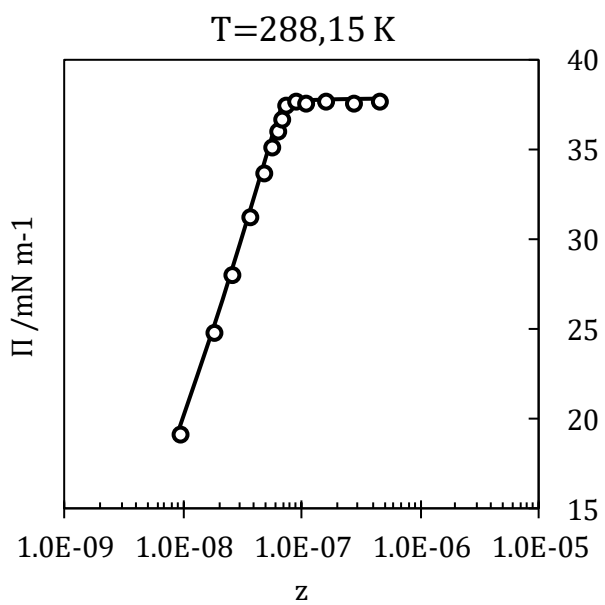


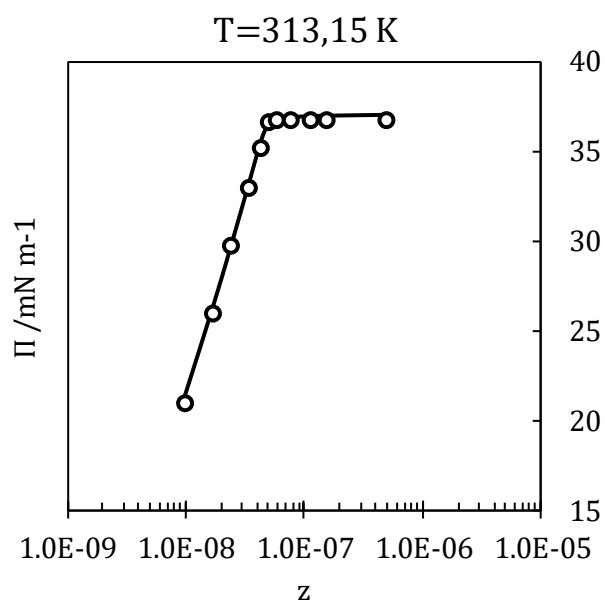
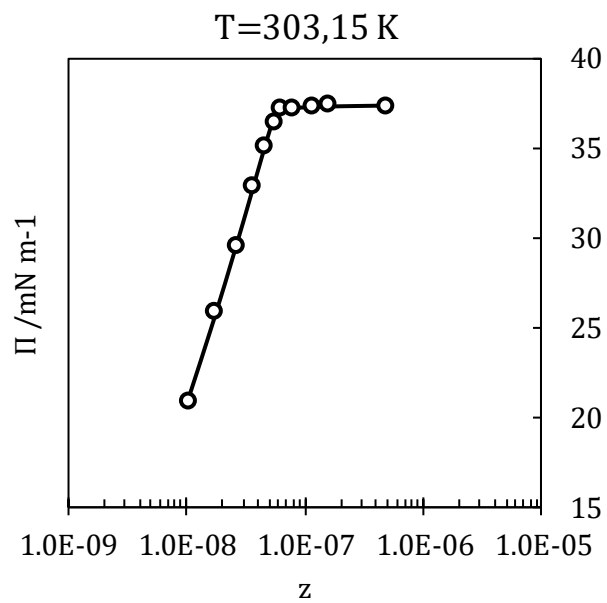
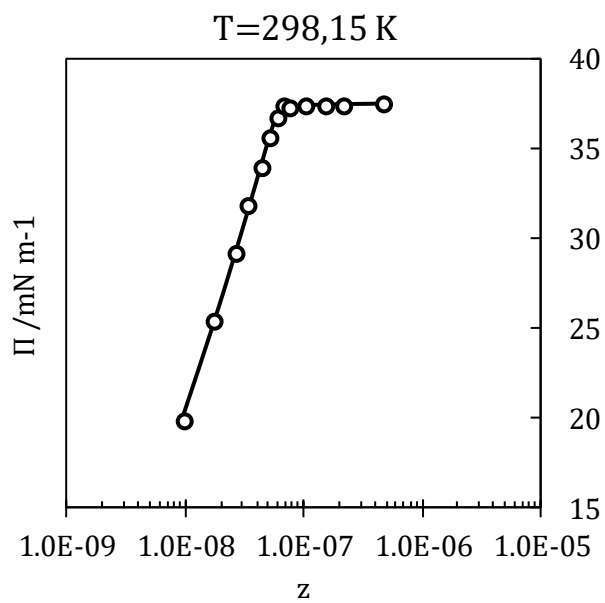
Isotermas de C14E8





Isotermas de C15E8





Apéndice c (Datos Experimentales)

| C8G1 Castro et al. | | | | C10E8 Meguro et al. | | | |
|--------------------|---------|----------|----------------|---------------------|---------|----------|----------------|
| T (K) | Πi Exp. | Zi | Πi Calc. ±0.28 | T (K) | Πi Exp. | Zi | Πi Calc. ±0.17 |
| 283.15 | 27.07 | 1.11E-04 | 27.26 | 288.15 | 22.21 | 1.70E-06 | 22.10 |
| 283.15 | 30.58 | 1.67E-04 | 30.99 | 288.15 | 25.72 | 3.16E-06 | 25.56 |
| 283.15 | 33.29 | 2.24E-04 | 33.74 | 288.15 | 28.55 | 5.16E-06 | 28.38 |
| 283.15 | 35.48 | 2.81E-04 | 35.90 | 288.15 | 31.34 | 8.32E-06 | 31.17 |
| 283.15 | 36.98 | 3.29E-04 | 37.43 | 288.15 | 33.62 | 1.26E-05 | 33.63 |
| 283.15 | 38.21 | 3.62E-04 | 38.36 | 288.15 | 35.74 | 1.81E-05 | 35.83 |
| 283.15 | 39.09 | 4.03E-04 | 39.42 | 288.15 | 36.18 | 2.19E-05 | 36.31 |
| 283.15 | 39.78 | 4.29E-04 | 40.04 | 288.15 | 36.24 | 3.55E-05 | 36.33 |
| 283.15 | 41.00 | 4.76E-04 | 41.00 | 288.15 | 36.25 | 6.24E-05 | 36.34 |
| 283.15 | 41.51 | 5.18E-04 | 41.65 | 293.15 | 22.82 | 1.79E-06 | 22.75 |
| 283.15 | 42.13 | 5.89E-04 | 42.07 | 293.15 | 25.44 | 2.83E-06 | 25.36 |
| 283.15 | 42.18 | 6.94E-04 | 42.22 | 293.15 | 28.61 | 4.94E-06 | 28.59 |
| 283.15 | 42.27 | 7.75E-04 | 42.26 | 293.15 | 34.07 | 1.28E-05 | 34.31 |
| 283.15 | 42.32 | 9.06E-04 | 42.30 | 293.15 | 35.63 | 1.62E-05 | 35.77 |
| 283.15 | 42.34 | 9.74E-04 | 42.32 | 293.15 | 36.41 | 1.90E-05 | 36.32 |
| 283.15 | 42.39 | 1.09E-03 | 42.33 | 293.15 | 36.41 | 2.16E-05 | 36.34 |
| 298.15 | 21.04 | 5.65E-05 | 21.06 | 293.15 | 36.41 | 3.00E-05 | 36.35 |
| 298.15 | 27.49 | 1.11E-04 | 27.03 | 293.15 | 36.42 | 4.72E-05 | 36.35 |
| 298.15 | 31.52 | 1.68E-04 | 30.89 | 298.15 | 22.49 | 1.68E-06 | 22.77 |
| 298.15 | 34.31 | 2.26E-04 | 33.82 | 298.15 | 26.50 | 3.38E-06 | 26.81 |
| 298.15 | 36.66 | 2.78E-04 | 35.87 | 298.15 | 29.67 | 5.71E-06 | 29.93 |
| 298.15 | 38.08 | 3.25E-04 | 37.45 | 298.15 | 33.96 | 1.17E-05 | 34.30 |
| 298.15 | 38.96 | 3.62E-04 | 38.52 | 298.15 | 36.02 | 1.65E-05 | 36.31 |
| 298.15 | 39.95 | 4.00E-04 | 39.49 | 298.15 | 36.30 | 1.82E-05 | 36.34 |
| 298.15 | 40.51 | 4.29E-04 | 40.11 | 298.15 | 36.36 | 2.34E-05 | 36.36 |
| 298.15 | 40.79 | 4.75E-04 | 40.66 | 298.15 | 36.31 | 3.40E-05 | 36.36 |
| 298.15 | 40.93 | 5.16E-04 | 40.83 | 298.15 | 36.31 | 4.66E-05 | 36.36 |
| 298.15 | 40.92 | 5.81E-04 | 40.94 | 298.15 | 36.31 | 5.80E-05 | 36.37 |
| 298.15 | 40.99 | 6.84E-04 | 41.02 | 303.15 | 23.46 | 1.74E-06 | 23.34 |
| 298.15 | 41.03 | 7.61E-04 | 41.05 | 303.15 | 26.86 | 3.08E-06 | 26.69 |
| 298.15 | 41.11 | 8.86E-04 | 41.08 | 303.15 | 30.14 | 5.29E-06 | 29.95 |
| 298.15 | 41.19 | 9.57E-04 | 41.09 | 303.15 | 32.59 | 8.00E-06 | 32.50 |
| 298.15 | 41.06 | 1.08E-03 | 41.10 | 303.15 | 34.93 | 1.15E-05 | 34.78 |
| 310.15 | 31.00 | 1.68E-04 | 30.83 | 303.15 | 36.60 | 1.51E-05 | 36.32 |
| 310.15 | 34.04 | 2.29E-04 | 33.93 | 303.15 | 36.66 | 1.97E-05 | 36.37 |
| 310.15 | 36.39 | 2.83E-04 | 36.12 | 303.15 | 36.66 | 2.66E-05 | 36.37 |

| | | | | | | | |
|--------|-------|----------|-------|--------|-------|----------|-------|
| 310.15 | 37.84 | 3.28E-04 | 37.61 | 303.15 | 36.61 | 3.99E-05 | 36.38 |
| 310.15 | 38.70 | 3.53E-04 | 38.34 | 303.15 | 36.62 | 5.81E-05 | 36.38 |
| 310.15 | 39.42 | 3.96E-04 | 39.32 | 313.15 | 23.75 | 1.69E-06 | 23.90 |
| 310.15 | 39.69 | 4.24E-04 | 39.65 | 313.15 | 27.14 | 2.95E-06 | 27.27 |
| 310.15 | 39.81 | 4.81E-04 | 39.90 | 313.15 | 30.54 | 4.99E-06 | 30.53 |
| 310.15 | 39.88 | 5.20E-04 | 39.96 | 313.15 | 32.99 | 7.20E-06 | 32.85 |
| 310.15 | 39.90 | 5.88E-04 | 40.03 | 313.15 | 34.94 | 9.74E-06 | 34.79 |
| 310.15 | 39.96 | 7.02E-04 | 40.08 | 313.15 | 36.16 | 1.18E-05 | 36.02 |
| 310.15 | 40.00 | 7.71E-04 | 40.10 | 313.15 | 36.22 | 1.66E-05 | 36.40 |
| 310.15 | 39.95 | 8.96E-04 | 40.13 | 313.15 | 36.23 | 3.16E-05 | 36.41 |
| 310.15 | 40.08 | 9.73E-04 | 40.14 | 313.15 | 36.24 | 5.82E-05 | 36.41 |
| 310.15 | 40.05 | 1.10E-03 | 40.15 | | | | |
| 323.15 | 30.27 | 1.68E-04 | 30.75 | | | | |
| 323.15 | 33.43 | 2.28E-04 | 33.88 | | | | |
| 323.15 | 35.20 | 2.72E-04 | 35.76 | | | | |
| 323.15 | 36.96 | 3.22E-04 | 37.45 | | | | |
| 323.15 | 37.68 | 3.45E-04 | 38.07 | | | | |
| 323.15 | 38.54 | 3.79E-04 | 38.60 | | | | |
| 323.15 | 38.74 | 4.06E-04 | 38.77 | | | | |
| 323.15 | 38.91 | 4.25E-04 | 38.84 | | | | |
| 323.15 | 38.98 | 4.76E-04 | 38.94 | | | | |
| 323.15 | 39.06 | 5.23E-04 | 39.00 | | | | |
| 323.15 | 39.11 | 5.89E-04 | 39.04 | | | | |
| 323.15 | 39.13 | 6.92E-04 | 39.08 | | | | |
| 323.15 | 39.19 | 7.72E-04 | 39.10 | | | | |
| 323.15 | 39.21 | 9.03E-04 | 39.12 | | | | |
| 323.15 | 39.21 | 9.72E-04 | 39.13 | | | | |
| 323.15 | 39.22 | 1.09E-03 | 39.14 | | | | |

| C11E8 Meguro et al. | | | | C12E8 Meguro et al. | | | |
|---------------------|---------|----------|----------------|---------------------|---------|----------|----------------|
| T (K) | Πi Exp. | Zi | Πi Calc. ±0.26 | T (K) | Πi Exp. | Zi | Πi Calc. ±0.35 |
| 288.15 | 25.78 | 8.22E-07 | 26.04 | 288.15 | 22.34 | 1.71E-07 | 23.07 |
| 288.15 | 26.43 | 9.32E-07 | 26.68 | 288.15 | 25.62 | 2.79E-07 | 26.31 |
| 288.15 | 29.45 | 1.70E-06 | 29.75 | 288.15 | 29.56 | 4.86E-07 | 30.11 |
| 288.15 | 31.69 | 2.60E-06 | 31.97 | 288.15 | 33.61 | 8.73E-07 | 34.24 |
| 288.15 | 34.43 | 4.51E-06 | 34.87 | 288.15 | 37.05 | 1.50E-06 | 37.17 |
| 288.15 | 35.48 | 5.45E-06 | 35.88 | 288.15 | 37.05 | 1.72E-06 | 37.20 |
| 288.15 | 36.24 | 6.28E-06 | 36.55 | 288.15 | 37.04 | 2.11E-06 | 37.21 |
| 288.15 | 36.68 | 7.01E-06 | 36.67 | 288.15 | 36.96 | 3.48E-06 | 37.23 |
| 288.15 | 36.68 | 8.34E-06 | 36.70 | 288.15 | 36.99 | 5.58E-06 | 37.23 |
| 288.15 | 36.68 | 1.09E-05 | 36.71 | 293.15 | 23.82 | 1.83E-07 | 23.80 |
| 288.15 | 36.74 | 1.43E-05 | 36.72 | 293.15 | 26.55 | 2.71E-07 | 26.47 |

| | | | | | | | |
|--------|-------|----------|-------|--------|-------|----------|-------|
| 288.15 | 36.68 | 1.78E-05 | 36.72 | 293.15 | 30.82 | 5.19E-07 | 30.98 |
| 293.15 | 25.99 | 7.71E-07 | 25.82 | 293.15 | 34.49 | 8.76E-07 | 34.74 |
| 293.15 | 27.19 | 9.92E-07 | 27.11 | 293.15 | 37.33 | 1.36E-06 | 37.13 |
| 293.15 | 30.04 | 1.75E-06 | 30.07 | 293.15 | 37.32 | 1.65E-06 | 37.17 |
| 293.15 | 32.45 | 2.81E-06 | 32.57 | 293.15 | 37.35 | 2.63E-06 | 37.19 |
| 293.15 | 34.10 | 3.85E-06 | 34.26 | 293.15 | 37.34 | 3.90E-06 | 37.20 |
| 293.15 | 35.74 | 5.19E-06 | 35.87 | 293.15 | 37.26 | 5.67E-06 | 37.20 |
| 293.15 | 36.45 | 6.08E-06 | 36.55 | 298.15 | 24.26 | 1.77E-07 | 23.90 |
| 293.15 | 36.62 | 7.35E-06 | 36.64 | 298.15 | 27.54 | 2.85E-07 | 27.15 |
| 293.15 | 36.62 | 8.34E-06 | 36.65 | 298.15 | 31.48 | 4.97E-07 | 31.08 |
| 293.15 | 36.62 | 1.13E-05 | 36.66 | 298.15 | 35.58 | 9.21E-07 | 35.58 |
| 293.15 | 36.62 | 1.57E-05 | 36.67 | 298.15 | 37.33 | 1.22E-06 | 37.08 |
| 298.15 | 26.64 | 8.33E-07 | 26.32 | 298.15 | 37.37 | 1.65E-06 | 37.15 |
| 298.15 | 27.51 | 9.91E-07 | 27.23 | 298.15 | 37.29 | 2.76E-06 | 37.17 |
| 298.15 | 30.36 | 1.69E-06 | 30.06 | 298.15 | 37.22 | 4.09E-06 | 37.17 |
| 298.15 | 32.45 | 2.47E-06 | 32.09 | 298.15 | 37.26 | 5.77E-06 | 37.18 |
| 298.15 | 33.98 | 3.28E-06 | 33.62 | 303.15 | 24.72 | 1.78E-07 | 24.21 |
| 298.15 | 35.35 | 4.29E-06 | 35.08 | 303.15 | 28.11 | 2.81E-07 | 27.40 |
| 298.15 | 36.50 | 5.27E-06 | 36.19 | 303.15 | 32.66 | 5.30E-07 | 31.97 |
| 298.15 | 36.50 | 5.98E-06 | 36.53 | 303.15 | 36.54 | 9.23E-07 | 36.08 |
| 298.15 | 36.61 | 8.20E-06 | 36.59 | 303.15 | 37.47 | 1.06E-06 | 36.96 |
| 298.15 | 36.61 | 1.16E-05 | 36.61 | 303.15 | 37.39 | 1.68E-06 | 37.12 |
| 298.15 | 36.61 | 1.65E-05 | 36.61 | 303.15 | 37.36 | 3.39E-06 | 37.14 |
| 303.15 | 26.71 | 7.94E-07 | 26.17 | 303.15 | 37.40 | 5.10E-06 | 37.15 |
| 303.15 | 30.76 | 1.72E-06 | 30.30 | 313.15 | 24.22 | 1.72E-07 | 24.59 |
| 303.15 | 33.01 | 2.55E-06 | 32.44 | 313.15 | 28.05 | 2.91E-07 | 28.33 |
| 303.15 | 34.49 | 3.44E-06 | 34.09 | 313.15 | 32.70 | 5.40E-07 | 32.93 |
| 303.15 | 35.81 | 4.36E-06 | 35.39 | 313.15 | 36.70 | 9.11E-07 | 36.82 |
| 303.15 | 36.68 | 5.18E-06 | 36.31 | 313.15 | 36.73 | 1.63E-06 | 37.07 |
| 303.15 | 36.68 | 6.47E-06 | 36.52 | 313.15 | 36.69 | 3.40E-06 | 37.09 |
| 303.15 | 36.68 | 8.46E-06 | 36.54 | 313.15 | 36.78 | 5.52E-06 | 37.09 |
| 303.15 | 36.68 | 1.24E-05 | 36.56 | 313.15 | 34.94 | 9.74E-06 | 34.79 |
| 303.15 | 36.68 | 1.70E-05 | 36.56 | 313.15 | 36.16 | 1.18E-05 | 36.02 |
| 313.15 | 26.04 | 8.19E-07 | 26.54 | 313.15 | 36.22 | 1.66E-05 | 36.40 |
| 313.15 | 27.30 | 1.02E-06 | 27.74 | 313.15 | 36.23 | 3.16E-05 | 36.41 |
| 313.15 | 30.20 | 1.69E-06 | 30.52 | 313.15 | 36.24 | 5.82E-05 | 36.41 |
| 313.15 | 32.72 | 2.67E-06 | 33.08 | | | | |
| 313.15 | 34.09 | 3.38E-06 | 34.42 | | | | |
| 313.15 | 35.39 | 4.09E-06 | 35.49 | | | | |
| 313.15 | 36.29 | 4.94E-06 | 36.33 | | | | |
| 313.15 | 36.29 | 5.78E-06 | 36.41 | | | | |
| 313.15 | 36.34 | 7.45E-06 | 36.43 | | | | |

| C13E8 Meguro et al. | | | | C14E8 Meguro et al. | | | |
|---------------------|------------|----------|------------------------|---------------------|------------|----------|------------------------|
| T (K) | Π Exp. | Zi | Π Calc. ± 0.20 | T (K) | Π Exp. | Zi | Π Calc. ± 0.47 |
| 288.15 | 20.41 | 5.35E-08 | 20.38 | 288.15 | 22.50 | 3.30E-08 | 23.12 |
| 288.15 | 24.22 | 9.87E-08 | 24.33 | 288.15 | 24.76 | 4.38E-08 | 25.38 |
| 288.15 | 27.87 | 1.69E-07 | 27.94 | 288.15 | 29.29 | 7.36E-08 | 29.69 |
| 288.15 | 32.68 | 3.35E-07 | 32.75 | 288.15 | 30.45 | 8.35E-08 | 30.76 |
| 288.15 | 35.72 | 5.22E-07 | 35.93 | 288.15 | 34.65 | 1.34E-07 | 34.88 |
| 288.15 | 36.39 | 5.82E-07 | 36.41 | 288.15 | 36.64 | 1.72E-07 | 37.09 |
| 288.15 | 36.45 | 7.45E-07 | 36.47 | 288.15 | 37.52 | 1.86E-07 | 37.60 |
| 288.15 | 36.45 | 1.01E-06 | 36.48 | 288.15 | 37.74 | 2.14E-07 | 37.82 |
| 288.15 | 36.41 | 1.72E-06 | 36.49 | 288.15 | 37.79 | 2.62E-07 | 37.89 |
| 288.15 | 36.48 | 3.33E-06 | 36.49 | 288.15 | 37.73 | 3.42E-07 | 37.92 |
| 288.15 | 36.50 | 6.09E-06 | 36.50 | 288.15 | 37.77 | 6.69E-07 | 37.95 |
| 293.15 | 20.79 | 5.59E-08 | 21.08 | 288.15 | 37.69 | 1.65E-06 | 37.97 |
| 293.15 | 24.77 | 1.00E-07 | 24.91 | 293.15 | 21.84 | 2.70E-08 | 22.29 |
| 293.15 | 28.36 | 1.66E-07 | 28.37 | 293.15 | 22.89 | 3.06E-08 | 23.29 |
| 293.15 | 33.01 | 3.15E-07 | 32.93 | 293.15 | 26.59 | 4.75E-08 | 26.88 |
| 293.15 | 35.61 | 4.61E-07 | 35.71 | 293.15 | 30.79 | 7.73E-08 | 31.04 |
| 293.15 | 36.32 | 4.98E-07 | 36.25 | 293.15 | 32.61 | 9.48E-08 | 32.84 |
| 293.15 | 36.33 | 6.47E-07 | 36.54 | 293.15 | 35.59 | 1.32E-07 | 35.79 |
| 293.15 | 36.39 | 9.52E-07 | 36.56 | 293.15 | 36.98 | 1.57E-07 | 37.25 |
| 293.15 | 36.41 | 1.59E-06 | 36.57 | 293.15 | 37.69 | 1.75E-07 | 37.64 |
| 293.15 | 36.38 | 6.18E-06 | 36.58 | 293.15 | 37.74 | 2.21E-07 | 37.77 |
| 298.15 | 20.95 | 5.33E-08 | 21.19 | 293.15 | 37.68 | 2.93E-07 | 37.81 |
| 298.15 | 25.54 | 1.03E-07 | 25.59 | 293.15 | 37.73 | 4.19E-07 | 37.83 |
| 298.15 | 29.35 | 1.76E-07 | 29.34 | 293.15 | 37.71 | 7.59E-07 | 37.85 |
| 298.15 | 33.88 | 3.24E-07 | 33.77 | 293.15 | 37.64 | 1.29E-06 | 37.86 |
| 298.15 | 35.82 | 4.26E-07 | 35.80 | 293.15 | 37.75 | 1.56E-06 | 37.86 |
| 298.15 | 36.70 | 4.97E-07 | 36.57 | 298.15 | 21.07 | 1.97E-08 | 20.59 |
| 298.15 | 36.71 | 6.66E-07 | 36.63 | 298.15 | 24.61 | 2.97E-08 | 23.82 |
| 298.15 | 36.78 | 1.04E-06 | 36.64 | 298.15 | 26.32 | 3.70E-08 | 25.63 |
| 298.15 | 36.73 | 1.71E-06 | 36.65 | 298.15 | 30.57 | 6.02E-08 | 29.79 |
| 298.15 | 36.75 | 3.76E-06 | 36.66 | 298.15 | 34.11 | 9.35E-08 | 33.69 |
| 298.15 | 36.77 | 6.56E-06 | 36.66 | 298.15 | 35.71 | 1.08E-07 | 34.97 |
| 303.15 | 21.80 | 5.16E-08 | 21.38 | 298.15 | 37.04 | 1.30E-07 | 36.66 |
| 303.15 | 26.44 | 1.03E-07 | 26.06 | 298.15 | 37.86 | 1.41E-07 | 37.24 |
| 303.15 | 29.98 | 1.73E-07 | 29.77 | 298.15 | 37.92 | 1.62E-07 | 37.57 |
| 303.15 | 34.57 | 3.23E-07 | 34.38 | 298.15 | 37.91 | 2.01E-07 | 37.66 |
| 303.15 | 36.12 | 4.13E-07 | 36.21 | 298.15 | 37.85 | 2.67E-07 | 37.70 |
| 303.15 | 37.06 | 4.59E-07 | 36.64 | 298.15 | 37.89 | 4.20E-07 | 37.73 |
| 303.15 | 37.07 | 8.13E-07 | 36.72 | 298.15 | 37.88 | 7.59E-07 | 37.75 |
| 303.15 | 37.09 | 1.66E-06 | 36.73 | 298.15 | 37.75 | 1.37E-06 | 37.76 |

| | | | | | | | |
|--------|-------|----------|-------|--------|-------|----------|-------|
| 303.15 | 37.11 | 3.99E-06 | 36.74 | 298.15 | 37.86 | 1.76E-06 | 37.76 |
| 303.15 | 37.06 | 6.45E-06 | 36.74 | 303.15 | 21.26 | 1.85E-08 | 20.79 |
| 313.15 | 22.18 | 5.30E-08 | 22.38 | 303.15 | 24.30 | 2.58E-08 | 23.43 |
| 313.15 | 26.66 | 1.01E-07 | 26.90 | 303.15 | 26.51 | 3.37E-08 | 25.65 |
| 313.15 | 30.47 | 1.67E-07 | 30.61 | 303.15 | 30.71 | 5.49E-08 | 29.86 |
| 313.15 | 35.89 | 3.53E-07 | 36.30 | 303.15 | 34.36 | 8.39E-08 | 33.66 |
| 313.15 | 36.66 | 3.93E-07 | 36.79 | 303.15 | 36.24 | 1.03E-07 | 35.54 |
| 313.15 | 36.67 | 4.88E-07 | 36.86 | 303.15 | 37.45 | 1.20E-07 | 36.90 |
| 313.15 | 36.73 | 6.96E-07 | 36.87 | 303.15 | 37.95 | 1.30E-07 | 37.30 |
| 313.15 | 36.74 | 1.23E-06 | 36.89 | 303.15 | 38.00 | 1.65E-07 | 37.53 |
| 313.15 | 36.71 | 3.81E-06 | 36.89 | 303.15 | 37.99 | 2.25E-07 | 37.59 |
| 313.15 | 36.78 | 6.64E-06 | 36.90 | 303.15 | 38.04 | 3.27E-07 | 37.62 |
| | | | | 303.15 | 37.89 | 1.61E-06 | 37.66 |
| | | | | 313.15 | 20.99 | 1.74E-08 | 21.66 |
| | | | | 313.15 | 24.42 | 2.58E-08 | 24.93 |
| | | | | 313.15 | 26.85 | 3.48E-08 | 27.51 |
| | | | | 313.15 | 30.22 | 5.08E-08 | 30.90 |
| | | | | 313.15 | 34.42 | 8.40E-08 | 35.56 |
| | | | | 313.15 | 35.85 | 9.83E-08 | 36.86 |
| | | | | 313.15 | 36.73 | 1.13E-07 | 37.22 |
| | | | | 313.15 | 37.23 | 1.22E-07 | 37.28 |
| | | | | 313.15 | 37.23 | 1.52E-07 | 37.35 |
| | | | | 313.15 | 37.27 | 2.05E-07 | 37.39 |
| | | | | 313.15 | 37.32 | 3.83E-07 | 37.42 |

| C15E8 Meguro et al. | | | |
|---------------------|---------|----------|----------------|
| T (K) | Πi Exp. | Zi | Πi Calc. ±0.22 |
| 288.15 | 19.17 | 9.37E-09 | 19.43 |
| 288.15 | 24.85 | 1.80E-08 | 24.95 |
| 288.15 | 28.08 | 2.53E-08 | 28.03 |
| 288.15 | 31.37 | 3.63E-08 | 31.39 |
| 288.15 | 33.71 | 4.72E-08 | 33.93 |
| 288.15 | 35.21 | 5.52E-08 | 35.45 |
| 288.15 | 36.11 | 6.06E-08 | 36.34 |
| 288.15 | 36.72 | 6.55E-08 | 37.03 |
| 288.15 | 37.55 | 7.07E-08 | 37.46 |
| 288.15 | 37.73 | 8.81E-08 | 37.75 |
| 288.15 | 37.62 | 1.05E-07 | 37.81 |
| 288.15 | 37.74 | 1.55E-07 | 37.86 |
| 288.15 | 37.64 | 2.64E-07 | 37.89 |
| 288.15 | 37.77 | 4.49E-07 | 37.91 |
| 293.15 | 19.62 | 9.21E-09 | 19.60 |

| | | | |
|--------|-------|----------|-------|
| 293.15 | 25.52 | 1.80E-08 | 25.34 |
| 293.15 | 28.70 | 2.49E-08 | 28.34 |
| 293.15 | 31.76 | 3.51E-08 | 31.59 |
| 293.15 | 34.60 | 4.72E-08 | 34.47 |
| 293.15 | 36.16 | 5.68E-08 | 36.29 |
| 293.15 | 36.83 | 6.05E-08 | 36.83 |
| 293.15 | 37.56 | 6.64E-08 | 37.32 |
| 293.15 | 37.56 | 7.53E-08 | 37.52 |
| 293.15 | 37.62 | 1.05E-07 | 37.64 |
| 293.15 | 37.58 | 1.52E-07 | 37.69 |
| 293.15 | 37.64 | 2.02E-07 | 37.71 |
| 293.15 | 37.66 | 4.63E-07 | 37.74 |
| 298.15 | 19.90 | 9.35E-09 | 20.03 |
| 298.15 | 25.47 | 1.69E-08 | 25.17 |
| 298.15 | 29.15 | 2.57E-08 | 29.08 |
| 298.15 | 31.82 | 3.35E-08 | 31.63 |
| 298.15 | 33.99 | 4.36E-08 | 34.24 |
| 298.15 | 35.61 | 5.09E-08 | 35.78 |
| 298.15 | 36.72 | 5.86E-08 | 36.93 |
| 298.15 | 37.39 | 6.53E-08 | 37.26 |
| 298.15 | 37.34 | 7.52E-08 | 37.38 |
| 298.15 | 37.40 | 9.97E-08 | 37.47 |
| 298.15 | 37.47 | 1.48E-07 | 37.51 |
| 298.15 | 37.42 | 2.15E-07 | 37.54 |
| 298.15 | 37.49 | 4.56E-07 | 37.57 |
| 303.15 | 21.04 | 9.94E-09 | 20.86 |
| 303.15 | 26.00 | 1.66E-08 | 25.41 |
| 303.15 | 29.73 | 2.53E-08 | 29.37 |
| 303.15 | 33.01 | 3.45E-08 | 32.42 |
| 303.15 | 35.24 | 4.49E-08 | 35.07 |
| 303.15 | 36.58 | 5.33E-08 | 36.62 |
| 303.15 | 37.42 | 5.95E-08 | 37.03 |
| 303.15 | 37.42 | 7.64E-08 | 37.24 |
| 303.15 | 37.43 | 1.11E-07 | 37.32 |
| 303.15 | 37.55 | 1.52E-07 | 37.35 |
| 303.15 | 37.52 | 4.63E-07 | 37.39 |
| 313.15 | 21.05 | 9.77E-09 | 21.34 |
| 313.15 | 26.00 | 1.68E-08 | 26.32 |
| 313.15 | 29.79 | 2.37E-08 | 29.64 |
| 313.15 | 33.02 | 3.39E-08 | 33.24 |
| 313.15 | 35.19 | 4.35E-08 | 35.73 |
| 313.15 | 36.64 | 5.00E-08 | 36.59 |

| | | | |
|--------|-------|----------|-------|
| 313.15 | 36.76 | 5.94E-08 | 36.83 |
| 313.15 | 36.76 | 7.63E-08 | 36.93 |
| 313.15 | 36.83 | 1.11E-07 | 36.98 |
| 313.15 | 36.78 | 1.54E-07 | 37.01 |
| 313.15 | 36.81 | 4.85E-07 | 37.06 |
| 288.15 | 19.17 | 9.37E-09 | 19.43 |
| 288.15 | 24.85 | 1.80E-08 | 24.95 |