



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELADO TERMODINÁMICO DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE
SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCOHOLES POLIETOXILADOS**

TESIS

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

PRESENTA

Amadeus Eduardo García Cruz

CIUDAD DE MÉXICO

2020





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 las personas que me dejaron estas citas.

“Mañana en la batalla piensa en mi, y caiga tu espada sin filo. Mañana en la batalla piensa en mi, desespera y muere.”-Javier Marías.

“There is no emotion, there is peace. There is no ignorance, there is knowledge. There is no passion, there is serenity. There is no chaos, there is harmony. There is no death, there is the Force.”- Jedi Code

Agradecimientos

Un viejo amigo alguna vez dijo que la ingratitud es el peor de los pecados, por lo que quiero agradecer a todos los que me formaron, compartieron todo el proceso de mi carrera y me hicieron la persona que soy.

En primer lugar, a mi mamá, Maribel, que desde que nací me enseñó hábitos, inculcó disciplina y responsabilidad, me enseñó a poner el máximo esfuerzo en todos mis trabajos y además me cuidó, protegió, atendió y me acompañó durante el largo proceso de formación académica. A mi padre, Alfonso, que siempre ha sido mi ejemplo de trabajo, realización, sabiduría y capacidad, por haber provisto siempre por mí, por darme la oportunidad de estudiar, por enseñarme desde niño la importancia del trabajo, de las matemáticas y las ciencias. A ambos les agradezco haberme dado la vida que me han dado y por haberme dado su confianza siempre.

A Laura y Roberto, ambos, parejas de mis padres, que los han acompañado y han hecho que mis padres puedan ser los padres que han sido durante mi vida y por, a su modo, haberme acompañado durante distintas etapas de mi vida y haberme dado su apoyo. A mi familia, abuelos, tíos y primos por haberme dado una familia en la que crecer.

A mi maestro, Dr. Milton Medeiros, por qué me enseñó el gran valor de la termodinámica, en especial de la fugacidad y el valor que tiene en todos los procesos, los que estudiamos en la carrera y en general de la vida. Por su apoyo durante la realización de este trabajo y por inculcar en mi sabiduría.

Agradezco a Facultad de Química por la calidad en su educación, porque cada uno de sus profesores formó en mi un ingeniero comprometido con su profesión. A la Universidad Nacional Autónoma de México, porque desde la adolescencia ha sido mi *alma mater*. Y al Colegio Heraldos de México que fue mi primera escuela y ahí descubrí mi vocación.

Por último, a mis amigos, todos y cada uno de ustedes, me han acompañado en fiestas, trabajos, problemas y logros personales, decisiones personales, anécdotas e historias que seguramente estoy olvidando. Todas esas historias me hicieron llegar a este momento y sin ustedes no habría logrado llegar hasta aquí.

Índice

Dedicatoria	2
Agradecimientos	3
Índice	4
Resumen	6
Objetivos	7
Hipótesis	7
1. Introducción	8
1.1 Contexto	8
1.2 Descripción del Problema	12
1.3 Trabajos Relacionados	13
2. Marco Teórico	14
2.1 Equilibrio termodinámico y sistemas cerrados.	14
2.2 Ecuaciones de Estado y la Ecuación Virial.	18
2.3 Múltiples Equilibrios y Solución Ideal	24
2.3.1 Solución Ideal	26
2.4 Líquido Hipotético Puro	28
2.5 Fisicoquímica de Interfases	30
2.6 Referencias	33
3. Modelo Matemático – Micelización y Adsorción	34
3.1 Equilibrio en la Disolución	34
3.2 Isotherma de Adsorción	38
3.3 Cálculo de la Concentración Micelar Crítica y de la Distribución de Tamaños	40

3.4 Referencias	41
4. Resultados y Discusiones	42
4.1 Validación del Modelo de Micelización	42
4.1.1 Cálculo de la concentración de anfifilos libres x_A	43
4.1.2 Isoterma de Adsorción	46
4.1.3 Cálculo de la cmc90 y dispersión micelar.	49
4.2 Análisis Cualitativo de los Parámetros	52
4.3 Cálculo de Nuevos Parámetros	59
4.4 Recálculo de la Tensión Superficial	61
4.5 Referencias	67
5. Conclusiones y recomendaciones	69
Simbología	71
Abreviaturas	71
Apéndice A	72
A.1 Método de Cardano para la resolución de ecuaciones cúbicas.	72
A.2 Método de Newton-Raphson para la resolución de ecuaciones no-lineales.	74
A.3 Convergencia de Series.	75
A.3.1 Caso Particular. Ecuación 3.12	77
A.4 Referencias	78

Resumen

En este trabajo se busca modelar la tensión superficial de la interfase aire-agua en una solución acuosa de una familia de tensoactivos no iónicos, los alcoholes polietoxilados. Además, se busca relacionar el tamaño de la sección hidrofóbica del tensoactivo con los parámetros del modelo termodinámico empleado. La primera parte del trabajo define la naturaleza de los tensoactivos y presenta una descripción de los fenómenos observados en las soluciones de tensoactivo y su utilidad. La segunda parte se revisa la termodinámica de los equilibrios químicos, la fisicoquímica de interfases y otros conceptos teóricos que nos permiten trabajar los sistemas agua-tensoactivo. Posteriormente, se presenta el modelo termodinámico seleccionado para modelar las soluciones agua-tensoactivos; se explica el comportamiento del tensoactivo tanto en disolución y el comportamiento de la superficie agua-disolución. En la cuarta parte del trabajo se exponen los resultados de los cálculos con el modelo, las relaciones con las cuales se calcularon nuevos parámetros y después se muestran las desviaciones de los cálculos propuestos. En la última sección se presentan las conclusiones, la relación entre el tamaño de la sección hidrofóbica y los parámetros del modelo, y las propiedades predichas de cada tensoactivo.

Objetivos

Modelado termodinámico de crecimiento micelar a partir de datos experimentales de tensión superficial de la familia de los alcoholes polietoxilados, y relacionar los parámetros del modelo con los tamaños de la sección hidrofóbica de cada tensoactivo particular.

Objetivos secundarios:

- Determinar nuevos parámetros a partir de correlaciones con los tamaños de las porciones hidrofóbicas de los diversos tensoactivos.
- Determinar el grado de micelización para cada miembro de una familia de tensoactivos.
- Crear las isotermas de adsorción con los parámetros obtenidos.
- Calcular las concentraciones micelares críticas.

Hipótesis

Los alcoholes polietoxilados forman agregados micelares de forma cilindro-esférico, por lo que la energía de Gibbs de micelización tendrá dos contribuciones, una referente al cuerpo cilíndrico del agregado y la otra a las tapas semiesféricas de la micela.

Además de la micelización, el fenómeno de adsorción estará presente y este podrá ser descrito mediante la ecuación virial truncada al segundo término en dos dimensiones; los parámetros de la ecuación virial y los parámetros de la energía de Gibbs de micelización son funciones del tamaño de la cadena de hidrocarburos del alcohol y del tamaño de la cabeza hidrofílica.

1. Introducción

1.1 Contexto

Los sistemas solvente-tensoactivo, normalmente, son sistemas acuosos, es decir el agua es el principal componente. Estos sistemas son líquidos, y pueden encontrarse en una sola fase, dependiendo de la concentración del tensoactivo. Una de las propiedades más relevantes es la tensión interfacial entre la solución acuosa y el aire. Esta propiedad es mayormente conocida como tensión superficial. Al estudio de estos sistemas desde un enfoque termodinámico se le conoce como fisicoquímica de interfases.

Los tensoactivos son compuestos químicos con una naturaleza peculiar. Dentro de su estructura coexisten dos partes que son diametralmente opuestas, a saber: una cadena de hidrocarburos hidrofóbica y una cadena con característica hidrofílica. Esta estructura típica da lugar a dos fenómenos: la adsorción del tensoactivo en la interfaz solución-aire y la micelización. El primer fenómeno se observa a partir del cambio de las propiedades de la interfaz, especialmente la tensión superficial de la solución. Por otra parte, la micelización es la formación de agregados (micelas) de las moléculas del tensoactivo (anfifilos) que son solubles. Este fenómeno está asociado a diversas aplicaciones tecnológicas que son ejemplificadas a continuación.

Los primeros tensoactivos conocidos fueron los productos de las reacciones de saponificación, ácidos grasos de cadena largas o alcoholes. Estos compuestos son, en su mayoría, de origen natural, y servían para disolver grasa en agua. Así empíricamente, se creaban sistemas con dos fases, y se observaban los dos fenómenos mencionados anteriormente. Con el desarrollo de la síntesis de nuevos compuestos, nuevos tipos de tensoactivos fueron producidos para diferentes aplicaciones. En la actualidad se pueden mencionar dos grandes tipos principales de tensoactivos, los iónicos y los no-iónicos.

En este trabajo, estudiaremos una familia de tensoactivos no-iónicos. Estos tienen como componente hidrofílico algún grupo funcional con una alta polaridad. De esta forma, esta parte es afín al agua, lo que promueve su disolución. La familia por estudiar es la de los alcoholes polietoxilados, que tienen la estructura representada en la Figura 1.1.

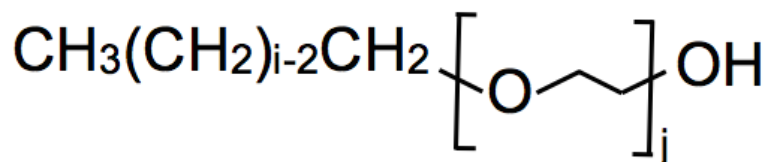


Figura 1.1. Estructura general de un alcohol polietoxilado

La adsorción es el fenómeno de aglomeración de moléculas de un compuesto en la superficie de una fase continua. Este fenómeno trae varias consecuencias. Entre estas, destaca la disminución de la tensión superficial del agua, cuando el tensoactivo está en disolución en agua. La disminución de esta propiedad tiene varias aplicaciones, pues favorece la separación de fases, extracción de componentes, entre otras. Estos procesos a su vez son aplicados para la creación de emulsiones, suspensiones y espumas. Entre estas aplicaciones, se pueden mencionar como ejemplo:

- Las reacciones de polimerización suelen llevarse a cabo en emulsiones o suspensiones en disolventes orgánicos.
- En la industria alimentaria, muchos productos de uso comercial, en especial los lácteos tienen la vida de anaquel tan larga gracias a la estabilidad de las emulsiones por medio de tensoactivos.

La micelización es la formación de agregados de una misma especie química dentro de una fase continua. Estos agregados tienen la capacidad de “atrapar” dentro de sí moléculas de hidrocarburo debido a la afinidad con una parte del tensoactivo.

Las disoluciones de tensoactivos tienen un sinnúmero de aplicaciones, desde la fabricación de detergentes, cosméticos, pinturas, esmaltes hasta aplicaciones en la industria farmacéutica y extracción avanzada de crudo. La cantidad de aplicaciones que tienen hace que el desarrollo de modelos termodinámicos para la simulación de tensoactivos sea un gran campo de investigación en desarrollo. El primer paso en el desarrollo de un modelo termodinámico que pueda modelar correctamente un tensoactivo es describir los equilibrios presentes.

Una molécula de tensoactivo tiene la forma característica representada en la Figura 1.2

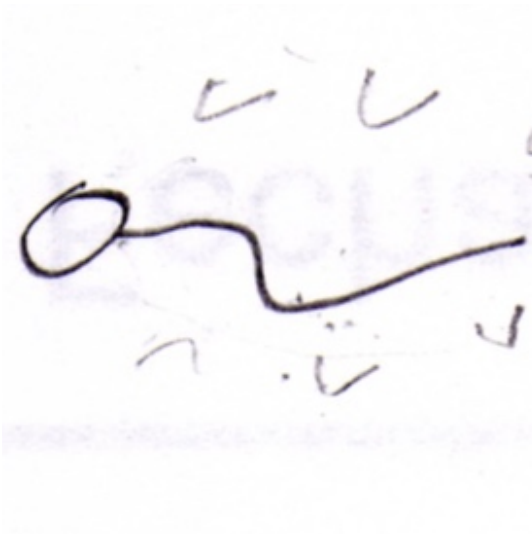


Figure 1.2. Representación de un Anfifilo.

A la molécula individual de tensoactivo se conoce como **anfifilo**. Los anfifilos estarán presentes en la interfaz del sistema, libres en la fase acuosa y formando micelas. Esto significa se puede ver el sistema desde un enfoque de múltiples equilibrios químicos, ya que pueden observarse micelas de diferentes tamaños. La figura 1.3 presenta un diagrama ilustrando estos equilibrios.

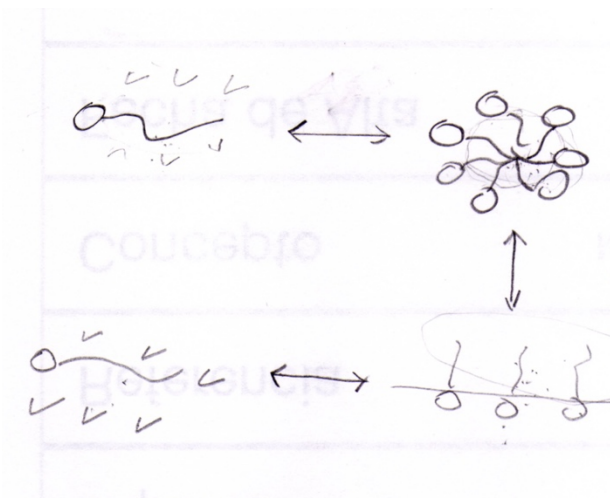


Figure 1.3. Equilibrios simultáneos, anfifilo libre, anfifilo en la superficie y anfifilo en micelas.

Como se mencionó anteriormente, la adsorción en la superficie y la micelización son equilibrios que ocurren de forma simultánea. Este hecho repercute en la curva de tensión superficial de la solución contra la concentración total de tensoactivo. Es posible, y es uno de los objetivos de este trabajo,

describir esta curva a partir de modelos termodinámicos, y así conocer la concentración del anfifilo libre en la solución, en las micelas de distintos tamaños y en la superficie.

La concentración del anfifilo tiene una relevancia mayúscula. Esto debido a que todas las soluciones de tensoactivo tienen un “límite” a los fenómenos descritos. La concentración a la que ocurre esto es conocida como la **concentración micelar crítica**, o **cmc**. Este valor de concentración del tensoactivo ha sido ampliamente discutido a lo largo de la historia. La definición más aceptada, por convención, es cuando ocurre un cambio considerable, usualmente la aparición de un valor máximo o mínimo, en alguna propiedad observable del sistema, en este caso, la tensión superficial.

En primera instancia podemos concebir a las micelas como esferas de n-agregados. El número de moléculas que componen las micelas es conocido como grado de micelización. Esta primera concepción histórica de las micelas puede ser aplicada para los ácidos grasos que componen el jabón. A medida que se han descubierto nuevos compuestos tensoactivos, se ha tenido que cambiar la concepción de las micelas.

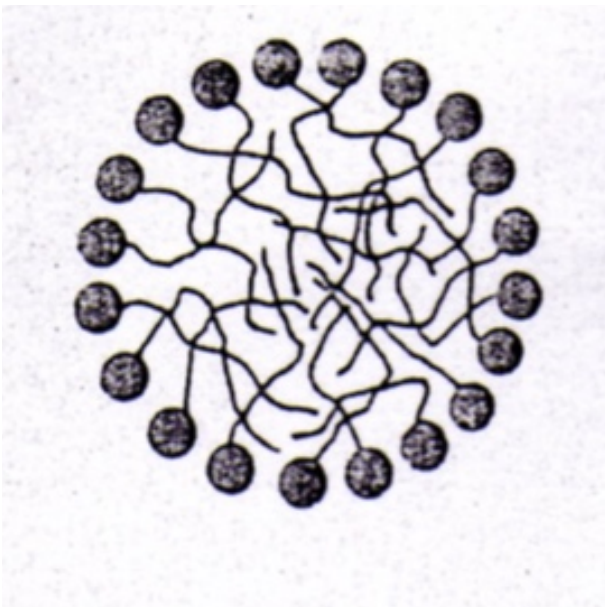


Figura 1.4. Micela esférica. Ruckenstein y Nagarajan (1991)

El primer cambio de paradigma en el arreglo de las micelas, lo podemos encontrar en concebir a las mismas como cilindros con tapas semiesféricas, como se describe en el trabajo de Nagarajan y Ruckenstein (1991). Este cambio permite ajustar mejor las isotermas de adsorción calculadas con modelos a los valores experimentales para otro tipo de tensoactivos. Hay que destacar que esta

nueva geometría no es la única que se ha discutido. Otros enfoques proponen que a medida que el tamaño de las micelas aumenta, estas cambian de forma a discos de dos dimensiones. Pero para efectos del trabajo, solo se contemplan micelas cilíndricas.

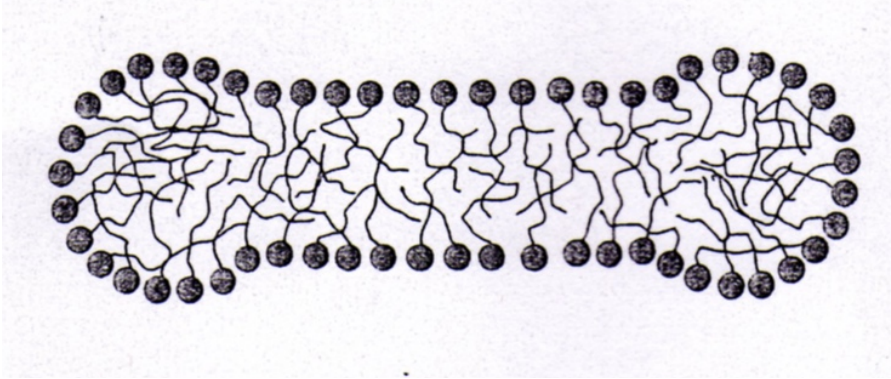


Figura 1.5. Micela esfero-cilíndrica. Ruckenstein y Nagarajan (1991)

Para plantear correctamente el equilibrio entre los fenómenos, se necesita acotar a los sistemas tensoactivo-solvente a un intervalo de concentraciones. Por esta razón, se tratarán soluciones diluidas de tensoactivos. Esto es posible por dos razones. La primera, el efecto del tensoactivo se observa a bajas concentraciones, no es necesario una gran concentración de este. La segunda razón, es poder despreciar algunas interacciones presentes en el sistema. Esto simplifica el trabajo matemático a realizar.

1.2 Descripción del Problema

Para relacionar la propiedad medida, la tensión superficial, con las propiedades termodinámicas de cada tensoactivo, es necesario hacer algunas suposiciones. La primera y más importantes es que el sistema agua-tensoactivo está en equilibrio. Esto significa que la energía de Gibbs del sistema será mínima, para cuando ambos fenómenos hayan alcanzado el equilibrio. Esto supone que habrá un cambio energético, este será definido como la energía de micelización Δg_m y será característico de cada tensoactivo. Consecuentemente, es válido suponer que este cambio de energía estará asociado al tamaño de la micela. A lo largo del trabajo desarrollaremos más la expresión de Δg_m , pero para plantear el problema, diremos que cada tensoactivo tendrá dos contribuciones a su energía de micelización, la contribución de las tapas esféricas y la contribución del cuerpo cilíndrico.

La siguiente suposición, es que podemos modelar el sistema, con el mismo enfoque que le damos al equilibrio de fases. Esto supone que podremos usar alguna ecuación de estado para modelar el

sistema. Y, por ende, la ecuación a utilizar tendrá parámetros únicos para cada tensoactivo y estos podrán ser ajustables. Esta última suposición compone la parte esencial del trabajo: escoger el modelo correcto y ajustar sus parámetros para que pueda modelar bien ambas regiones de la solución. Es decir, que calcule a concentraciones debajo de la **cmc** valores de tensión superficial semejantes a la realidad.

Este trabajo sigue la metodología básica de una investigación teórica en fisicoquímica. En el siguiente capítulo se construye un marco teórico que nos permita trabajar de manera formal los sistemas a trabajar. Posteriormente se recopilaron datos experimentales y se hacen los cálculos correspondientes con el modelo seleccionado. El cuarto capítulo tendrá un análisis crítico de los cálculos, los parámetros del modelo, su significado físico y se buscan maneras de proponer métodos de cálculo propio. En la última parte, se comparan cálculos con los parámetros propuestos aquí, parámetros de otros trabajos publicados y los datos experimentales.

1.3 Trabajos Relacionados

Varios autores han tomado el mismo camino de proponer diversas geometrías y “jugar” con las contribuciones a la energía de micelización. Además, un sistema que no se discutió en este trabajo, pero igual es de vital importancia, son las mezclas de tensoactivos. Aquí destacan a parte del trabajo de Ruckenstein y Nagarajan (1991), también los trabajos de Nikas, Puvvada y Blankschtein (1992) donde estudian a detalle los sistemas de mezclas ternarias de tensoactivos no-iónicos.

Otro trabajo importante, es la aproximación mediante termodinámica estadística de Ben-Shaul y Gelbart (1994). Este enfoque, nos permite dilucidar de mejor manera las distintas contribuciones energéticas a la micelización, su análogo con otros fenómenos físicos y el efecto del tensoactivo con otras propiedades.

2. Marco Teórico

En el presente capítulo se exponen los fundamentos teóricos para la resolución de un sistema cerrado tensoactivo-agua en equilibrio. En primer lugar, se enuncian y se definen los conceptos de sistema cerrado y equilibrio termodinámico. Posteriormente se expone un breve resumen de las ecuaciones de estado, las cuales son empleadas para el cálculo de propiedades del sistema. Se repasa el enfoque de múltiples equilibrios, que es al que está sujeto el sistema. Se menciona el estado de referencia, líquido hipotético puro a una temperatura arbitraria. Después se hace un breve repaso sobre la fisicoquímica de interfases, los fenómenos de superficies y su símil a la termodinámica convencional. Finalmente, se explica el desarrollo que permite juntar ambas teorías y que permitió el desarrollo del tema del trabajo.

2.1 Equilibrio termodinámico y sistemas cerrados.

Antes de definir el estado de equilibrio hay que acotar que es un sistema. Un sistema en equilibrio es definido por Medeiros [1] como un conjunto de materia, con paredes definidas, el cual tendrá propiedades macroscópicas para sus fases homogéneas constantes respecto al tiempo y la posición en la fase. Esto hace que termodinámicamente los efectos de la gravedad u otros campos que ejerzan alguna fuerza sean despreciables. Aunque esto no es cierto en la vida real en el sistema a estudiar, tomar la contribución de la presión ocasionada por la gravedad no agrega un valor cuantitativo significativo y si afecta la complejidad de los cálculos matemáticos.

Las paredes de un sistema, así como sus propiedades macroscópicas, tienen que ser definidas para su correcto estudio. Castellan [2] propone a la temperatura, la presión, el volumen, entropía y la cantidad de materia como las propiedades macroscópicas de un sistema con fases continuas u homogéneas. Por ende, las paredes son aquellos que separan al sistema de sus alrededores y restringen el intercambio de estas propiedades. La tabla 2.1 enumera los tipos de paredes.

Tabla 2.1. Tipos de Paredes

Propiedad Intercambiada	Pared Restrictiva	Pared No-Restrictiva
Calor	Adiabática	Diatérmica
Trabajo	Rígida	Flexible
Materia	Impermeable	Semipermeable

Así mismo, un sistema cerrado será aquél donde no se observa un intercambio material entre el sistema y sus alrededores, pero sí pueda haber intercambio de energía, ya sea en forma de trabajo o de calor. Normalmente este tipo de sistemas es el más común, ya que no existe la pared que aislé térmicamente por completo un sistema. El sistema por estudiar, agua-tensoactivo es un sistema cerrado.

El estado de equilibrio termodinámico está definido como el estado donde la entropía de un sistema que está completamente aislado, por ejemplo, un sistema cerrado y alrededores lo suficientemente grandes para que sus propiedades no cambien, es máxima. Al conjunto mencionado anteriormente lo denominaremos universo.

Al aplicar la primera ley de la termodinámica, a un sistema cerrado y sus alrededores, observamos que no hay cambios en la energía interna del universo, es decir:

$$dU_{Un} = dU + dU_{Al} = 0 \quad (2.1)$$

Aplicando la segunda ley de la termodinámica al universo tenemos:

$$dS_{Un} = dS + dS_{Al} \geq 0 \quad (2.2)$$

Para los procesos cuasiestáticos, de acuerdo con M. Medeiros [1], la entropía y el trabajo sobre los alrededores están dados por:

$$\begin{cases} dS_{Al} = -\frac{\delta Q}{T_{Al}} \\ dW_{Al} = p_{Al}dV \end{cases} \quad (2.3)$$

Donde T_{al} y p_{al} son la temperatura y presión de los alrededores. Sustituyendo el sistema de ecs. 2.3 en las ecs. 2.1 y 2.2 tenemos:

$$dU - \delta Q + p_{Al}dV = 0 \quad (2.4)$$

$$dS - \frac{\delta Q}{T_{Al}} \geq 0 \quad (2.5)$$

Multiplicando la ec. 2.5 por T_{Al} la cual siempre es positiva y sustituyendo dQ de la ec. 2.4 obtenemos:

$$dU + p_{Al}dV - T_{Al}dS \leq 0 \quad (2.6)$$

Y como la diferencia de propiedades entre dos estados en equilibrio no dependen de la trayectoria entre ellos, si escogemos la trayectoria cuasiestática podemos usar las propiedades exclusivamente del sistema y obtener:

$$dU + pdV - TdS \leq 0 \quad (2.7)$$

A esta se le conoce como, en el caso de la igualdad, **la ecuación fundamental de la termodinámica**. Hay casos concretos en donde se define una propiedad como constante. Esto nos permite modificar la ecuación fundamental dependiendo de las necesidades a evaluar. La tabla 2.2 muestra los criterios de equilibrio, el potencial termodinámico y las condiciones de cada caso.

Tabla 2.2. Potenciales Termodinámicos y Criterios de Equilibrio

Potencial Termodinámico	Variables Naturales	Criterio de Equilibrio	Tipo de Proceso
Entropía "S"	$S(U, V, N)$	S máxima, $dS=0$, $d^2S<0$	Politrópico
Energía Interna "U"	$U(S, V, N)$	U mínima, $du_x=0$, $d^2U>0$	S, V constantes
Entalpía "H"	$H(S, p, N)$	$H = U + pV$ mínima, $dH=0$, $d^2H>0$	S, p constantes
Energía de Helmholtz "A"	$A(T, V, N)$	$A = U - TS$ mínima, $dA=0$, $d^2A>0$	T, V constantes
Energía de Gibbs "G"	$G(T, p, N)$	$G = U - TS + pV$ mínima, $dG=0$, $d^2G>0$	T, p constantes

Ahora bien, todas las expresiones descritas no contemplan el intercambio material entre las fases homogéneas del sistema. En este caso, cada fase de este es un sistema abierto, con las interfaces entre ellas sirviendo de pared semipermeable, diatérmica y flexible. Modificando la ecuación fundamental tenemos:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^c \hat{\mu}_i dN_i \quad (2.8)$$

donde el nuevo término, el potencial químico, es el cambio en la energía interna de un sistema debido al cambio de cantidad de una sustancia.

$$\hat{\mu}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{i \neq j}} \quad (2.9)$$

Otra identidad útil del potencial químico, que es la energía de Gibbs molar de una sustancia pura:

$$G = \sum_{i=1}^c \hat{\mu}_i N_i \quad (2.10)$$

$$\mu_i = \frac{G}{N_i} = g_i \quad (2.11)$$

La tabla 2.3 tiene las condiciones que se deben cumplir para los distintos tipos de equilibrio termodinámico.

Tabla 2.3. Condiciones de Equilibrio

Equilibrio Térmico	$T_V = T_L$	Igualdad de temperaturas
Equilibrio Mecánico	$p_V = p_L$	Igualdad de presiones
Equilibrio Material	$\mu_{i,V} = \mu_{i,L}$	Igualdad de potenciales químicos

Es importante notar que la ecuación fundamental describe una función de estado, es decir, una ecuación exacta. Esto significa que se cumplen las relaciones de Maxwell. Estas están descritas por la siguiente ecuación

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x,y} dz \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \quad (2.13)$$

Esto es importante porque normalmente se miden cambios en los sistemas. A continuación, en la tabla 2.4 se enlista la forma diferencial de la ecuación fundamental para los distintos potenciales

termodinámicos. Esta forma permite relacionar los cambios en las diversas propiedades del sistema y en sus distintas condiciones.

Tabla 2.4. Ecuación Fundamental en Forma Diferencial

Entalpia	$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^c \hat{\mu}_i dN_i$	(2.14)
Entropía	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{i=1}^c \frac{\hat{\mu}_i}{T}dN_i$	(2.15)
Energía de Helmholtz	$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^c \hat{\mu}_i dN_i$	(2.16)
Energía de Gibbs	$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^c \hat{\mu}_i dN_i$	(2.17)

Por último, al observar la complejidad matemática que daría obtener los diferentes valores de potencial químico a distintos estados de la materia, Lewis [1] propuso cambiar este por otra función, la fugacidad. Esta función queda definida de la siguiente manera:

$$\hat{\mu}_i(T, p, x) = \hat{\mu}_i(T, p_0, x_0) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, x)}{\hat{f}_i(T, p_0, x_0)} \quad (2.18)$$

Al evaluar el equilibrio material, podemos observar que se puede usar el mismo estado de referencia para la fugacidad de cada componente en sus distintas fases y que la relación, la igualdad de fugacidades se debe de seguir cumpliendo.

$$\hat{\mu}_i^0 + RT(\ln \hat{f}_i^\alpha - \ln \hat{f}_i^0) = \hat{\mu}_i^0 + RT(\ln \hat{f}_i^\beta - \ln \hat{f}_i^0) \quad (2.19)$$

El hecho de poder escoger el estado de referencia a nuestra elección es muy importante, ya que en el inciso 2.3 hablaremos del estado de referencia a usar en nuestro trabajo, el líquido hipotético puro.

2.2 Ecuaciones de Estado y la Ecuación Virial.

En el inciso anterior se explicó la base de la termodinámica para definir los equilibrios térmico, mecánico y material. Ahora es importante explicar las ecuaciones de estado. Una ecuación de estado

es una relación de las propiedades físicas de la materia en función de la presión, temperatura y volumen (Smith, [3]). Esta función de p , V y T permite relacionar las propiedades medibles de la materia y así poder hacer cálculos de entalpías, entropías y otros potenciales termodinámicos. Existen muchas ecuaciones de estado, pero la gran mayoría pueden ser divididas entre explícitas en presión y explícitas en volumen (Medeiros, [1]). Las ecuaciones de estado explícitas en presión son de la forma:

$$p = p(T, v, \mathbf{x}) \quad (2.20)$$

Las explícitas en volumen tienen la forma:

$$v = v(T, p, \mathbf{x}) \quad (2.21)$$

La ecuación de estado de referencia por excelencia es la **ecuación del gas ideal**:

$$pv = RT \quad (2.22)$$

Esta ecuación, como podemos observar, no se puede deducir de la ecuación fundamental (ec. 2.8). Esto es importante resaltarlo. Las ecuaciones de estado, a pesar de relacionar las propiedades de la materia no son deducibles, al menos para el alcance de este trabajo, de la ecuación fundamental (Medeiros, [1]). Más bien, son deducidas a partir de relaciones empíricas o experimentales en distintas condiciones. La ec. 2.2, **la ecuación del gas ideal** describe bien los volúmenes molares de gases puros o mezclas de gases a densidades bajas. Por lo tanto, el uso de una ecuación de estado depende de si es válida o no en las condiciones del sistema.

Una de las ecuaciones de estado que nos ejemplifica esto, es la **ecuación de van der Waals**. Esta ecuación, explícita en presión, fue propuesta por van der Waals (Castellan, [2]).

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.23)$$

Esta modificación a la ecuación del gas ideal toma en cuenta fuerzas moleculares. Los parámetros a y b están relacionados a las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas del fluido. Esta ecuación y las ecuaciones cúbicas derivadas de la ecuación de van der Waals pueden describir los equilibrios entre dos fases fluidas de la materia. Por lo tanto, hay ecuaciones que pueden predecir propiedades de 2 fases y no se restringen a las condiciones necesarias del gas ideal. A esta peculiaridad, que una misma ecuación describe dos fases, se le llama **principio de continuidad de**

estados (Castellan, [2]). Este principio valida que una ecuación sea aplicable para la fase vapor, líquida e incluso que sea aplicable para la interfaz entre dos bultos de fases continuas. La figura 2.1 ejemplifica una curva p-V de una sustancia pura.

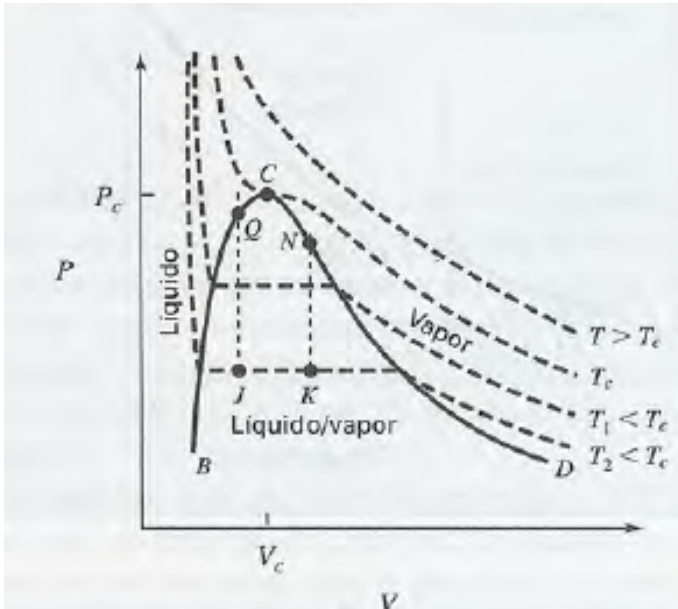


Figura 2.1. Diagrama p-V de una sustancia pura. Smith, [3]

Una de las ecuaciones más socorridas es la ecuación virial. La ecuación virial expresa la compresibilidad como el resultado de una serie de potencias infinita, ya sea explícita en presión o volumen (Milton, [1]). En la zona de vapor, el producto pV puede ser expresado como una función ya sea de p o V (Smith, [3]). Por lo tanto, el producto pV expresado como una serie de potencias de la presión queda definido en la ec 2.24. (Smith, [3])

$$pv = a + bp + cp^2 + \dots \quad (2.24)$$

Si definimos la compresibilidad como (Castellan, [2]):

$$z = \frac{pv}{RT} \quad (2.25)$$

Tenemos las siguientes dos formas de la ecuación virial. Una explícita en presión (Medeiros, [1]):

$$z = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (2.26)$$

La otra explícita en volumen:

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (2.27)$$

Los coeficientes $B, C, D...$ son conocidos como los coeficientes viriales. Estos tienen un significado físico definido. Generalmente, se trunca la ecuación virial porque las contribuciones del cuarto término en adelante suelen ser despreciables. El segundo término virial toma en cuenta las interacciones entre pares de moléculas, el tercer término las interacciones entre tres y así sucesivamente. Como las interacciones entre 4 o más moléculas son menos probables, esto explica porque normalmente se trunca la ecuación virial en el 2º o 3º término. Los coeficientes viriales son específicos para cada especie y son funciones de la temperatura. Una característica de la ecuación virial es que es de las pocas ecuaciones de estado que tienen un trasfondo de la termodinámica estadística (Smith, [3]).

Enfocándonos en el segundo coeficiente virial, B , es importante resaltar primero la relación de su valor en las distintas formas de la ecuación. Se puede demostrar que el coeficiente en la forma explícita en presión está relacionado al de la forma explícita en volumen de la siguiente manera:

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (2.28)$$

El segundo coeficiente virial, como ya se explicó, es la contribución entre pares de moléculas. Escapa del alcance de este trabajo poner el contexto de termodinámica estadística que detalla el segundo coeficiente virial. Por esta razón, se acepta nada más que es una función de la temperatura y dependerá también de la naturaleza de la especie química del sistema. El valor de este coeficiente representa la fuerza de atracción o de repulsión que hay entre dos moléculas. A continuación, se presentan dos ecuaciones que le dan significado al coeficiente virial (Medeiros, [1]).

$$B_{ij}(T) \sim \int_{r,\Omega} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_{ij}(r,\Omega)}{RT}\right) \right] dr d\Omega \quad (2.29)$$

E_{ij} es la energía intermolecular entre las moléculas i y j . Los vectores r y Ω son la distancia y la orientación entre las moléculas. Experimentalmente, los coeficientes viriales son determinados a partir de la relación

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{z - 1}{\rho} \right) \quad (2.30)$$

donde la densidad molar ρ es el recíproco del volumen molar. Si extrapolamos el valor de compresibilidad obtenido con la ec. 2.30 a presiones bajas, se puede llegar a un valor numérico del segundo coeficiente. Este argumento se puede observar en la siguiente gráfica.

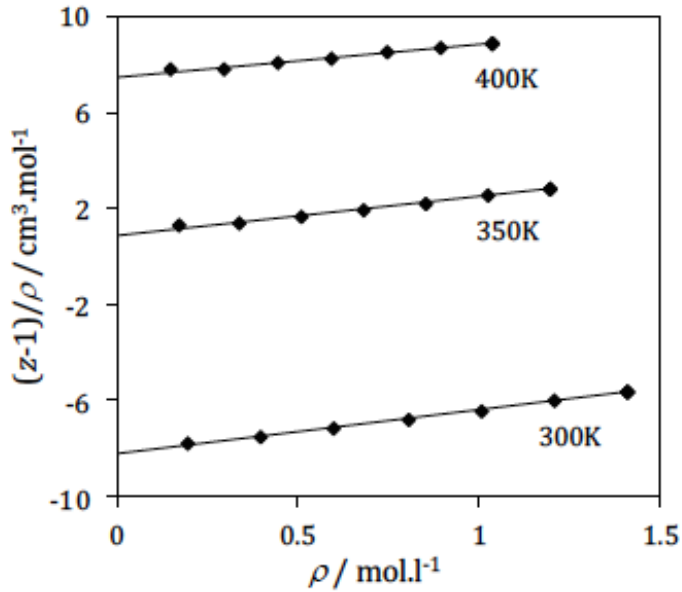


Figura 2.2. Extrapolación de datos volumétricos del CO a distintas temperaturas. Medeiros, [1]

Estas isothermas presentan dos singularidades, para sistemas de una sola fase, el valor de B suele tener valores negativos, lo que indica predomina una atracción entre las moléculas. A medida que la temperatura se va elevando, el signo cambia. Esto se ve en la fig 2.3

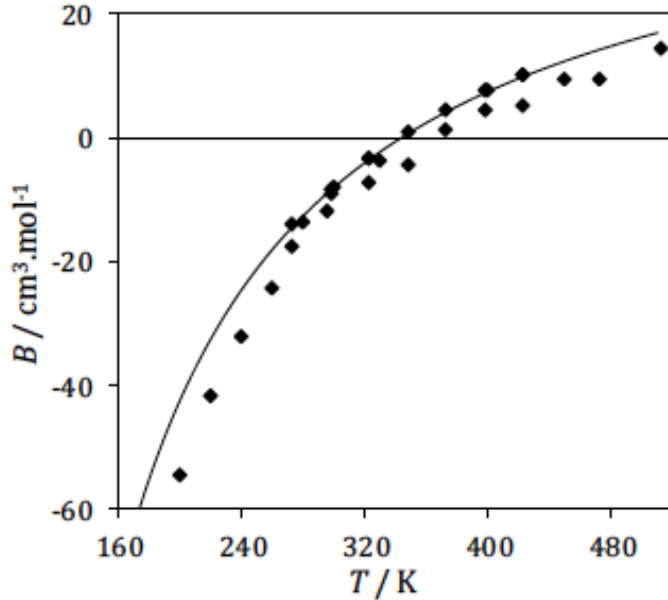


Figura 2.3. Segundo coeficiente virial del CO en función de la temperatura. Medeiros, [1]

La ecuación virial es aplicable solamente a la fase vapor o de bajas densidades, no puede modelar la fase condensada. Retomando la ecuación virial en las ecs 2.26 y 2.27 y truncando al segundo término obtenemos:

$$v(T, p, \mathbf{x}) = \frac{RT}{p} + B(T, \mathbf{x}) \quad (2.31)$$

$$p(T, v, \mathbf{x}) = \frac{RT}{v} + \frac{RT B(T, \mathbf{x})}{v^2} \quad (2.32)$$

A continuación, en la figura 2.4, se ve como Medeiros [1] ilustra los criterios anteriormente dados por Prausnitz sobre la validez de la ecuación virial.

Tabla 2.5. Intervalo de condiciones para el uso de la ecuación virial. Prausnitz, [4]

Ecuación	Rango	Error	Rango	Error
$z = 1 + B/v$	$\rho V_c < 0.18$	< 1%	$\rho V_c < 0.35$	< 5%
$z = 1 + B p/RT$	$\rho V_c < 0.1$	< 1%	$\rho V_c < 0.2$	< 5%

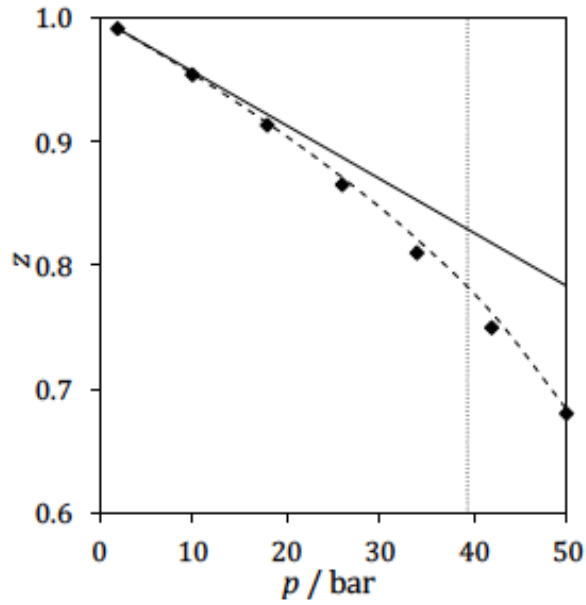


Figura 2.4. Compresibilidad del CH₃OH a 500 K. Línea continua ec. 2.31. Línea punteada ec. 2.32. Rombos: datos experimentales. Medeiros, [1].

La ecuación virial puede modelar de la misma manera la interfaz gas-liquido. La ecuación virial en 2D se le conoce también como la ecuación de Volmer [5]. Esta ecuación tiene la forma:

$$A = \frac{nRT}{\pi} + nb \quad (2.33)$$

donde A es el área de la superficie, n la cantidad de discos en la superficie, π la presión superficial y b el segundo coeficiente virial. En la parte 2.5 se ahondará más en la fisicoquímica de interfaces y las ecuaciones que describen estos fenómenos.

2.3 Múltiples Equilibrios y Solución Ideal

Como ya se estipuló en la ecuación 2.19, la igualdad de fugacidades es la ecuación que establece el equilibrio material de una especie química en distintas fases. En sistemas donde no existe reacción química, podemos tomar la siguiente forma de la ecuación 2.19

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^n \quad (2.34)$$

Esto significa que las fugacidades de la especie i en cada fase son iguales. A este concepto se le conoce como equilibrios simultáneos o múltiples equilibrios. Este concepto sirve para resolver el problema general de termodinámica que es encontrar, a través de las ecuaciones de estado y las relaciones derivadas de la ecuación fundamental, las condiciones de T , p y la composición de cada

fase. Una de las relaciones más usadas en termodinámica para definir el número de variables independientes de un sistema en equilibrio, es la regla de las fases de Gibbs (Castellan, [2]).

$$F = 2 + C - P \quad (2.35)$$

Donde F es el número de variables independientes, P el número de fases del sistema y C el número de componentes. Aquí podemos observar que un sistema de un solo componente en equilibrio L-V solo tendrá una variable independiente. En sistemas con reacción química, además del equilibrio de fases, se debe considerar la condición de equilibrio químico (Medeiros, [1]), aquí escrita como función de las actividades:

$$\exp\left(-\frac{\Delta g^0}{RT}\right) = \prod_{i=1}^c a_i^{v_i} \quad (2.36)$$

donde:

$$\Delta g^0 = \sum_{i=1}^c v_i \hat{\mu}_i(T, p_0, x_0) \quad (2.37)$$

Δg^0 es el cambio de la energía de Gibbs en la mezcla de reacción, calculadas con los potenciales químicos del estado de referencia, y v son los coeficientes estequiométricos de cada especie. El agregar ecuaciones a las condiciones de equilibrio limita las variables independientes que definen a un sistema en equilibrio; la regla de las fases de Gibbs asume la forma:

$$F = 2 + C - P - n_R \quad (2.38)$$

donde n_R es el número de reacciones químicas independientes.

Las fugacidades de las sustancias en cada fase pueden ser determinadas de distintas maneras. Por ejemplo, las fugacidades de una sustancia para la fase vapor que se comporta idealmente es descrito por

$$\hat{f}_i = y_i p \quad (2.39)$$

En el caso de fases condensadas, existen varias formas de calcular las fugacidades, dependiendo del estado de referencia seleccionado. En el caso de soluciones ideales, las más comunes suelen ser la ley de Raoult

$$\hat{f}_i = x_i p_i^S \quad (2.40)$$

y la Ley de Henry

$$\hat{f}_i = x_i \mathcal{H}_{ij} \quad (2.41)$$

Para determinar fugacidades de sistemas no ideales, se define una función adicional llamada actividad (Medeiros, [1]).

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (2.42)$$

Esta es la relación entre la fugacidad real y la fugacidad del estado de referencia. Dependiendo del estado de referencia, la actividad recibe dos nombres distintivos. Si la referencia es el gas ideal, entonces a la actividad se le conoce como coeficiente de fugacidad, Φ_i . En el caso de usar la solución ideal como estado de referencia se le conoce como coeficiente de actividad, γ_i . Si a referencia es la sustancia pura, la actividad es el producto $\gamma_i x_i$. Al planteamiento de los equilibrios usando uno u otro estado de referencia, se le conoce como enfoque “gamma”- “fi”. Como en este trabajo trabajamos fases condensadas, el estado de referencia será la sustancia pura.

Las mezclas muy diluidas pueden ser consideradas como soluciones ideales. Estas, cumplen con la regla de Lewis (Castellan, [2]), que estipula que la fugacidad del componente i será proporcional a su concentración molar en la disolución. Esto está mostrado en la siguiente ecuación.

$$\hat{f}_i^+ = x_i f_i \quad (2.43)$$

Por lo tanto, las fugacidades de los componentes estarán dados por:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i \quad (2.44)$$

Y las actividades por:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (2.45)$$

2.3.1 Solución Ideal

Ya se habló que el modelo que siguen las especies en el sistema disolvente-tensoactivo es el de solución ideal. Esto significa que las fugacidades respetan la ecuación 2.43. Sin embargo, esa no es la única ecuación que rige las propiedades de la solución ideal. Tomando la forma de Euler de la energía de Gibbs de la solución ideal (Medeiros, [1]):

$$G^+ = \sum_{i=1}^c N_i \hat{\mu}_i^+ \quad (2.46)$$

El superíndice + denota la solución ideal. Tomando la ec. 2.18 y combinando con la ec. 2.11 tenemos la definición del potencial químico en la solución ideal.

$$\hat{\mu}_i^+ = \mu_i + RT \ln x_i \quad (2.47)$$

Por lo tanto, la energía de Gibbs de la disolución es:

$$G^+ = \sum_{i=1}^c N_i g_i + RT \sum_{i=1}^c N_i \ln x_i \quad (2.48)$$

De acuerdo con la ecuación de Gibbs-Duhem (Medeiros, [1]):

$$\left(\frac{\partial G^+}{\partial T} \right)_{p,N} = - \frac{H^+}{RT^2} \quad (2.49)$$

Obtenemos:

$$H^+ = \sum_{i=1}^c N_i h_i \quad (2.50)$$

De manera similar, usando la siguiente relación primaria (Medeiros, [1]):

$$V^+ = \left(\frac{\partial G^+}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (2.51)$$

Obtenemos:

$$V^+ = \sum_{i=1}^c N_i v_i \quad (2.52)$$

Estas características, mostradas en las ecs. 2.43, 2.48 2.50 y 2.52 definen las características de la solución ideal. La solución ideal presenta varias peculiaridades. La primera es que la solución no tiene un calor de mezclado. Esto lo podemos interpretar como que la energía que toma romper los enlaces de cada uno de los compuestos puros es la misma que se necesita para formar enlaces en la solución. El volumen de la solución sigue un comportamiento similar. No hay expansión o compresión al mezclado. El caso específico del volumen, este comportamiento se conoce como ley

de Amagat. Es importante limitar las condiciones donde se puede considerar una solución como solución ideal. En primer lugar, tenemos mezclas donde los componentes son especies químicas con características similares, tal es el ejemplo de una mezcla benceno-tolueno. La siguiente restricción son los regímenes de concentración para el cual es aplicable.

La suposición de solución ideal es válida para los casos de soluciones muy concentradas o muy diluidas. En el primer caso, el estado de referencia son las propiedades del compuesto puro. En el caso de trabajar una solución muy diluida, se puede tomar como referencia el de la ley de Henry, que es el líquido hipotético puro, del cual se ahondará más en la siguiente sección.

2.4 Líquido Hipotético Puro

La ley de Henry es una de las expresiones para el cálculo de fugacidades y es muy usada en soluciones diluidas. En el caso de que alguno de los componentes no pueda ser encontrado en su estado puro, por ejemplo, a temperaturas superiores a la crítica de alguno de sus componentes, se usa el **líquido hipotético puro**. Este estado de referencia es una aproximación al valor de fugacidades que tendría una especie a concentración molar de 1 ($x \rightarrow 1$). Por lo tanto, la fugacidad en el estado de referencia es:

$$f_i^0 = \mathcal{H}_{ij} \quad (2.53)$$

Esta ecuación tiene un término que se le conoce como la constante de la ley de Henry. Esta constante es única para cada pareja solvente-soluto y además depende de la temperatura del sistema. El uso de este estado de referencia depende de que la fugacidad respete la hipótesis de la solución ideal, es decir que la fugacidad sea directamente proporcional a la concentración del soluto.

La figura 2.5 muestra cómo se obtiene el valor la constante de Henry para una pareja de soluto-solvente a una dada temperatura. Como el régimen de concentraciones para el que es válido el modelo de solución ideal es el diluido, podemos suponer que no habrá concentraciones 1 molal de soluto. La figura 2.6 es una representación de esta aproximación.

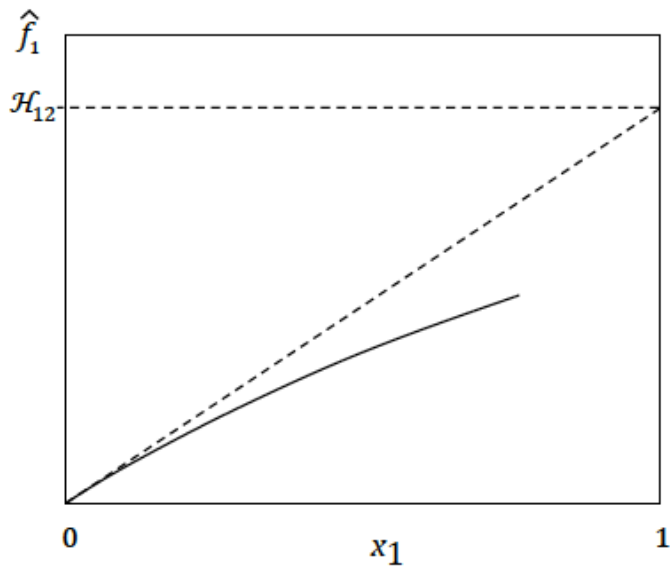


Figura 2.5. Extrapolación de las fugacidades de un componente puro. Medeiros [1]

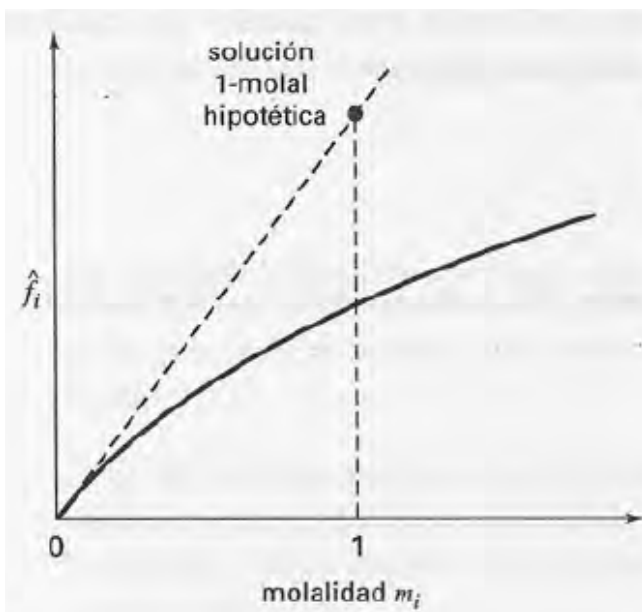


Figura 2.6. Extrapolación de la fugacidad de disoluciones diluidas. Smith [3]

Por último, la figura 2.7 muestra la dependencia de la constante de Henry con respecto a la temperatura para el par CO_2 -Agua.

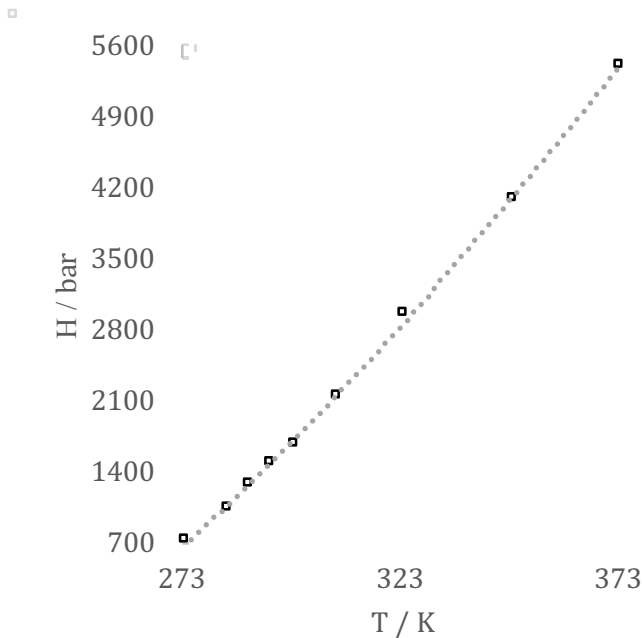


Figura 2.7. Dependencia de la constante de Henry con respecto a la temperatura para el sistema CO₂-Agua. (Perry, [6])

2.5 Físicoquímica de Interfases

Hasta el momento solo se ha detallado la termodinámica de fases continuas, es decir, bultos de sustancia. Sin embargo, los fenómenos que se estudiarán en el trabajo no ocurren en los bultos de una fase continua. Al coexistir dos fases distintas se forma un área de transición conocida como la **interfaz**. Los fenómenos que ocurren en esta superficie son análogos a los que ocurren en los bultos de fases continuas.

La interfaz es la zona que está entre dos fases distintas. Por lo tanto, lo que la caracteriza es la superficie que limita al bulto de una fase continua. Imaginemos una película de agua. La superficie que hay entre el líquido y el aire es la interfaz. Tomemos la energía interna del sistema agua más superficie.

$$U = u^v n^v + u^\sigma n^\sigma \quad (2.54)$$

Donde los superíndices v y σ hacen referencia a la fase volumétrica y la fase superficial, respectivamente. En esta ecuación se considera la energía de las moléculas en el bulto del líquido y en la superficie. Asumiendo que la energía interna por unidad de área en la superficie es similar a la energía por unidad de volumen en el bulto (Castellan [2]) la ecuación 2. 54 se transforma en:

$$U = u^v n^v \left(1 + \frac{n^\sigma A}{n^v V} \right) \quad (2.55)$$

La ecuación 2.55 da un razonamiento relevante. Los fenómenos de superficie solo son observables a medida que el volumen del sistema comparable al área.

Regresando a la naturaleza de los fenómenos de superficie, se destaca el siguiente. En la película de agua, se puede “expandir” la superficie haciendo un esfuerzo mecánico sobre la misma. Sin embargo, por conocimiento empírico sabemos que hay una fuerza que se opone a este proceso. Esta fuerza que se opone a la expansión del sistema es la **tensión superficial** σ . Esta definición implica un término adicional a la energía de Gibbs del sistema. Sea un sistema que está compuesto por dos fases continuas y una interfaz entre ellas. La ecuación fundamental de dicho sistema está dada por:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \quad (2.56)$$

Para las fases volumétricas:

$$dG^j = -S^j dT + V^j dp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i^j \quad (2.57)$$

Restando las energías de las fases volumétricas de la total obtenemos:

$$\begin{aligned} d(G - G^1 - G^2) &= -(S - S^1 - S^2)dT + (V - V^1 - V^2)dp + \sigma dA \\ &+ \sum_{i=1} \mu_i d(n_i - n_i^1 - n_i^2) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Los superíndices indican las fases volumétricas o la interfaz. Esta ecuación puede reescribirse como:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + \sigma dA + \sum_{i=1} \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.59)$$

Donde el superíndice σ hace al **exceso superficial**. El exceso superficial de la energía de Gibbs, dG^σ será cero si la superficie no contribuyera a la energía de Gibbs total. Gibbs en su trabajo sobre fenómenos superficiales, asumió que el volumen de exceso es nulo, es decir, definió una superficie hipotética donde el número de moles de exceso de uno de los compuestos también es nulo. Esta es conocida como la superficie de Gibbs. Para un proceso isotérmico, la ec. 2.59 se transforma en:

$$dG^\sigma = \sigma dA + \sum_{i=1} \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.60)$$

Integrando en una trayectoria de temperatura y excesos superficiales constantes:

$$G^\sigma = \sigma A + \sum_{i=1} \mu_i n_i^\sigma \quad (2.61)$$

Derivando y restando la ec 2.60 obtenemos:

$$A d\sigma + \sum_{i=1} n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (2.62)$$

Esta es la de Gibbs-Duhem superficial. Dividiendo esta ecuación entre el área obtenemos:

$$d\sigma = - \sum_{i=1} \Gamma_i d\mu_i \quad (2.63)$$

Donde, $\Gamma_i = n_i^\sigma / A$ es la concentración superficial. Esta ecuación es fundamental para describir el fenómeno de adsorción. La adsorción es el cambio de la concentración de un soluto en la interfaz.

Tomando como referencia el potencial químico de la solución ideal (ec. 2.47), la ec. 2.63 se transforma en:

$$- \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right)_{T,p,i \neq k} = \Gamma_i \frac{RT}{x_i} \quad (2.65)$$

O en su forma análoga:

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln x_i} \right)_{T,p,i \neq k} \quad (2.66)$$

Esta ecuación es conocido como la **isoterma de adsorción de Gibbs**. La adsorción, como ya se mencionó en la introducción, es el fenómeno de acumulación de moléculas en la interfaz. La ec 2.66 muestra el comportamiento que tiene la tensión superficial a medida que aumenta la concentración de soluto en la interfase. Esta dice que la tensión superficial baja a medida que la concentración aumenta. Los compuestos que presentan este fenómeno son conocidos como tensoactivos.

La isoterma de adsorción de Gibbs solo establece la relación entre composición y tensión superficial. Hay varias propuestas para modelar la adsorción como por ejemplo el **modelo de Langmuir** y

modelo de la **isoterma BET**. En este trabajo usaremos una ecuación de estado superficial para modelar la adsorción de un tensoactivo en la superficie.

Las mezclas que estudiar en este trabajo serán mezclas binarias agua-tensoactivo. Para terminar el capítulo hay que destacar que ambos fenómenos, adsorción y micelización, ocurren en una solución de tensoactivo.

2.6 Referencias

- [1] Medeiros, M. *Equilibrio de Fases y Químico*. (2016) 1ª Edición. UNAM. México.
- [2] Castellan, G.W. *Physical Chemistry*. (1983) 3rd Edition. Addison-Wisley Publishing Co. USA.
- [3] Smith, J.M. Van Ness, H.C. Abbott, M.M. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. (2007) 7ª Edición. McGraw-Hill. México.
- [4] Prausnitz, J.M. Pauling, B.E. O'Connell, J.P. *Properties of Gases and Liquids*. (2001). 5th Edition. McGraw-Hill. USA.
- [5] Medeiros, M. Marcos, X. Velasco Medina, A. Perez Casas, S. Gracia Fadrique, J. *Micellization and Adsorption Modeling of Single and Mixed Nonionic Surfactants*. *Colloids and Surfaces A* 556 (2018) 81-92.

3. Modelo Matemático – Micelización y Adsorción

En el presente capítulo se presenta el desarrollo teórico del modelo que correlaciona las curvas experimentales de tensión superficial, que contempla múltiples equilibrios químicos de formación de micelas de diferentes tamaños y adsorción. El modelo permitirá el cálculo de la concentración de los anfifilos libres, x_A , el tamaño promedio de las micelas y la concentración micelar crítica, **cmc**. Posteriormente, usando la ecuación virial en 2D, se relacionará la concentración de anfifilos libres con la tensión superficial. La parte final del capítulo se enfoca al análisis para el cálculo de los parámetros del modelo.

3.1 Equilibrio en la Disolución

Como se mencionó en la introducción, los anfifilos o moléculas individuales de tensoactivo están presentes en tres formas distintas dentro de la disolución. Estas son: el anfifilo libre, el anfifilo en la micela de tamaño s y el anfifilo adsorbido en la superficie. Tradicionalmente el análisis termodinámico de los sistemas de tensoactivo se hace a través de la ley de acción de masas para la formación de la micela de un solo tamaño (monodispersa). Sin embargo, experimentalmente se observa que hay una distribución de tamaños de las micelas; para predecir este comportamiento se requiere cambiar de enfoque. Como la concentración molar de tensoactivo en las disoluciones está en el régimen diluido y son disoluciones de un solo tensoactivo, se puede considerar la disolución como disolución ideal. Esta suposición desprecia las interacciones entre micelas y anfifilos. Los equilibrios presentes en la disolución son:

- El equilibrio entre los anfifilos en disolución y en las micelas de tamaño s .
- El equilibrio entre los anfifilos en disolución y los anfifilos en la superficie.

Las reacciones químicas de equilibrio entre anfifilos libres y micelas se describen como:



Donde S_A es el anfifilo libre y M_s la micela de tamaño s . La constante de equilibrio que rige este equilibrio es la siguiente:

$$K_S = \frac{x_S^{1/s}}{x_A} \quad (3.2)$$

A partir de esta ecuación, se puede relacionar la concentración del anfífilo individual y la concentración total de tensoactivo, z . Para el régimen de concentraciones que se estudió, donde la cantidad de agua es mucho mayor que la de anfífilos, la cantidad total de anfífilos en solución está dada por

$$z = x_A + \sum_{s=2}^{\infty} s x_S = x_A + \sum_{s=2}^{\infty} s (K_S x_A)^s \quad (3.3)$$

Para poder resolver esta ecuación para x_A , es necesario conocer la constante de equilibrio K_S o la energía de Gibbs de micelización. La estequiometría de la reacción de equilibrio 3.1, indica que esta última está dada por

$$\Delta g_S^0 = \frac{g_S^0}{s} - g_A^0 \quad (3.4)$$

donde el superíndice 0 hace alusión al estado de referencia de la ley de Henry. La constante de equilibrio entonces será

$$K_S = \exp\left(-\frac{\Delta g_S^0}{RT}\right) \quad (3.5)$$

Para evaluar g_S^0/s en la ecuación 3.4, se tomó en cuenta los trabajos de Medeiros, et al[1] y Puvvada, et al[2] que relaciona esta magnitud con las contribuciones energéticas del anfífilo en diferentes posiciones en la micela. No es objeto de estudio de este trabajo, describir microscópicamente en detalle el proceso de micelización, pero Puvvada y Blankstein [2], ahondan en el tema.

De acuerdo con Negarajaan y Ruckenstein [3], a medida que la micela crece, usualmente a partir de micelas con más de 10 anfífilos, se cambia de una geometría esférica a una esfero-cilíndrica. Así, las contribuciones energéticas corresponden a las dos partes de la micela, el cuerpo cilíndrico y las tapas semiesféricas. Esto queda expresado en la siguiente ecuación, donde m es el número de anfífilos en las tapas semiesféricas de la micela:

$$\frac{g_S^0}{s} = g_{cyl} + \frac{m}{s} (g_{sp} - g_{cyl}) \quad (3.6)$$

donde los subíndices *sp* y *cyl* hacen referencia a las contribuciones a la energía de Gibbs de los anfifilos en las tapas semiesféricas y cuerpo cilíndrico, respectivamente. Cuando $m=s$, la micela es esférica y cuando s tiende a infinito, la única contribución es la cilíndrica. Sustituyendo la ec 3.6 en la ec 3.4 y reagrupando los valores, obtenemos la fórmula propuesta por Medeiros, et al [1] para la energía de Gibbs molar de micelización:

$$\Delta g_S^0 = (g_{cyl} - g_A^0) + \frac{m}{s}(g_{sp} - g_{cyl}) = g_a + \frac{g_b}{s} \quad (3.7)$$

La ec 3.7 indica que la energía de micelización de un tensoactivo puede ser caracterizada por dos parámetros g_a y g_b . Estos parámetros, pueden ser estimados usando termodinámica estadística (Nagarajan et. al [3], Gelbart, et al [5]). En primera instancia, usaremos valores reportados (Medeiros, et al [1]) para validar el modelo. Para simplificar la suma del lado derecho de la ecuación 3.3, se definen las variables auxiliares K_a , K_b y y , que están dadas por

$$K_S = K_a K_b^{1/s} \quad (3.8)$$

$$\left. \begin{aligned} K_a &= \exp\left(-\frac{g_a}{RT}\right) \\ K_b &= \exp\left(-\frac{g_b}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

$$y = K_a x_A \quad (3.10)$$

Se puede demostrar que y siempre es menor que 1 [1]. La ec 3.3, el balance de materia, se transforma en:

$$z = \frac{y}{K_a} + K_b \sum_{s=2}^{\infty} s y^s \quad (3.11)$$

La suma infinita del lado derecho es convergente y puede determinarse por

$$\sum_{s=2}^{\infty} s y^s = \frac{y}{(1-y)^2} - y \quad (3.12)$$

Sustituyendo la ec 3.12 en la ec. 3.11.

$$z = \frac{y}{K_a} + K_b \left[\frac{y}{(1-y)^2} - y \right] \quad (3.13)$$

Sea

$$K = \frac{1}{K_a} - K_b \quad (3.14)$$

Entonces, la ec. 3.13 se transforma en una ecuación cúbica con solución analítica para y .

$$y^3 - \left(\frac{z}{K} + 2\right)y^2 + \left(1 + \frac{K_b + 2z}{K}\right)y - \frac{z}{K} = 0 \quad (3.15)$$

De esta forma se puede calcular la concentración molar de los anfifilos libres en la disolución, conocidos los valores de g_a y g_b , que es el primer paso del modelado. A partir del conocimiento de x_A será posible también la determinación de la distribución de tamaños de las micelas, a partir de la ec. 3.2, bien como de la cmc. Este último cálculo se detallará posteriormente en este trabajo.

Según la teoría de micelización de Nagarajan y Ruckenstein [4], la naturaleza de los tensoactivos es adsorberse o existir como anfifilos libres hasta una cierta concentración, la **cmc** o concentración micelar crítica. Pasando ese límite, los anfifilos se agruparán en micelas en solución. Esta es de las principales razones por las que modelar las disoluciones de tensoactivos es relevante. Como se puede observar en la figura 3.1, la tensión superficial se mantiene aproximadamente constante a partir de una concentración de tensoactivo cercana a 1.45×10^{-4} (fracción mol). Este comportamiento de una propiedad después de la cmc es el descrito por Nagarajan, et al [4]. Sin embargo, la predicción de este fenómeno sólo es posible si se puede relacionar la tensión superficial con la concentración de anfifilos libres. Esto lleva a la siguiente parte del trabajo, la determinación de la isoterma de adsorción.

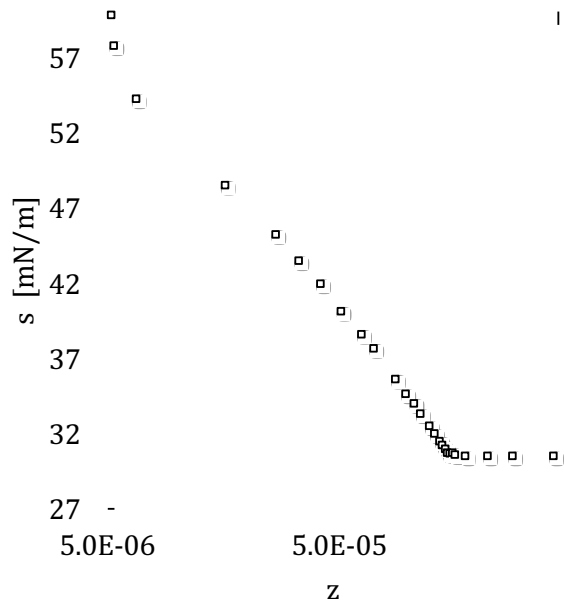


Figura 3.1. Datos experimentales de tensión superficial (σ) vs Concentración de Tensoactivo (z) para el C8E4.

3.2 Isoterma de Adsorción

La adsorción, el otro fenómeno presente en soluciones de tensoactivos, da como resultado cambios en las propiedades fisicoquímicas de la solución, cuando comparadas a las del disolvente puro. Una de estas propiedades es la tensión superficial. La tensión superficial de la interfaz aire-solvente será la propiedad que modelar. Partimos de la relación demostrada en el capítulo 2, la ecuación fundamental para los excesos superficiales en condiciones isotérmicas:

$$dG^\sigma = \sigma dA + \sum_{i=1} \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.60)$$

Las energías de Gibbs y de Helmholtz están relacionadas, $G=F+pV$. Como el volumen de exceso superficial es nulo, entonces

$$dF^\sigma = \sigma dA + \sum_{i=1} \mu_i dn_i^\sigma \quad (3.16)$$

De una relación de Maxwell inmediata de la ec. 3.16, en una trayectoria con excesos superficiales constantes, se llega a

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial n_i^\sigma} \right)_{T, n_{j \neq i}} dA = - \left(\frac{\partial \pi}{\partial n_i^\sigma} \right)_{T, n_{j \neq i}} dA \quad (3.17)$$

donde π es la presión superficial definida como la diferencia entre la tensión superficial de la solución y del disolvente puro $\pi = \sigma - \sigma_0$. El comportamiento de las superficies diluidas se puede describir a través de la aproximación gaseosa, donde los anfífilos adsorbidos se comportan como discos en un continuo compuesto por el disolvente. Si el "gas" 2D es ideal, $\pi A = n^\sigma RT$. En caso contrario, se debe establecer una ecuación de estado superficial, que en este trabajo será la ecuación virial 2D truncada al segundo término

$$A = \frac{n^\sigma RT}{\pi} + n^\sigma b \quad (3.18)$$

El subíndice i se omite, considerando que trabajaremos con mezclas binarias y que el exceso del disolvente es nulo. Sustituyendo la ec 3.22 en la ec. 3.21:

$$d\mu = -RT \left[\frac{A}{(A - n^\sigma b)^2} \right] dA \quad (3.19)$$

El límite inferior para la integración será la superficie a dilución infinita, notado por el superíndice ∞ , cuando se considera que la superficie se comporta idealmente

$$\int_{\mu^\infty}^{\mu} d\mu = -RT \int_{A^\infty}^A \left[\frac{A}{(A - n^\sigma b)^2} \right] dA \quad (3.20)$$

De esta manera, integrando obtenemos la siguiente ecuación.

$$\frac{\mu - \mu^\infty}{RT} = b \left[\frac{n^{\sigma\infty}}{bn^{\sigma\infty} - A^\infty} - \frac{n^\sigma}{bn^\sigma - A} \right] + \ln \frac{A^\infty - bn^{\sigma\infty}}{A - bn^\sigma} \quad (3.21)$$

Aplicando la ec. 3.21 obtenemos:

$$\frac{\mu - \mu^\infty}{RT} = \frac{b}{RT} (\pi - \pi^\infty) + \ln \frac{\pi}{\pi^\infty} \quad (3.22)$$

π^∞ es la presión superficial correspondiente a un sistema en dilución infinita. Tiene un valor arbitrario y puede ser ajustado dependiendo de las mediciones experimentales. Al menos que se indique lo contrario, en este trabajo $\pi^\infty = 0.01$ mN/m.

El lado izquierdo de la ec. 3.27 es la diferencia de potenciales entre un anfífilo en solución y un anfífilo adsorbido en una monocapa en una superficie ideal. Considerando que la solución es ideal en el sentido de la ley de Henry, podemos cambiar el lado izquierdo de la ec. 3.27 a:

$$\frac{\mu - \mu^\infty}{RT} = \ln \frac{x_A}{x^\infty} \quad (3.23)$$

De este modo, relacionamos la concentración de anfífilos en la solución con el fenómeno de adsorción con la siguiente ecuación.

$$\ln x_A = \frac{b}{RT} (\pi - \pi^\infty) + \ln \frac{\pi}{\pi^\infty} + \ln x^\infty \quad (3.24)$$

La ec. 3.29 describe la isoterma de adsorción, dada la concentración de anfífilos libres en solución se puede calcular la presión superficial y, en seguida, la tensión superficial. La ec. 3.29 agrega dos parámetros característicos de cada tensoactivo, a saber: la concentración a disolución infinita x^∞ y el segundo coeficiente virial b .

3.3 Cálculo de la Concentración Micelar Crítica y de la Distribución de Tamaños

Como ya se mencionó, a partir de la cmc el comportamiento de algunas propiedades de la solución de tensoactivo cambia drásticamente. Entonces, el cálculo de esta propiedad es de primordial importancia. Estrictamente hablando, no hay una definición termodinámica precisa de la cmc, sino más bien se denota como la concentración en la cual sucede un cambio brusco en algunas de las propiedades fisicoquímicas de una solución de tensoactivo (Nagarajan, et al [4]). Gráficamente la podemos estimar como el punto de se presenta un cambio brusco en alguna propiedad observable, como se ejemplifica en la figura 3.2, una isoterma de adsorción típica de una solución de C8E4. Desgraciadamente, depender de una interpretación gráfica dificulta el cálculo de propiedades. Por eso, varios autores sugieren el uso de una definición operacional. Esta especifica que, en la cmc, la concentración de anfífilos debe de ser una fracción arbitraria de la concentración total de tensoactivos libres. Gelbert, et al [5] sugiere que x_A esté en un intervalo de entre 0.9z y 0.99z. En este trabajo será la cmc corresponderá a $x_A = 0.9z$ y se designará por cmc_{90} .

En cuanto a la distribución de tamaños micelares, la gran mayoría de tensoactivos siguen procesos de micelización complejos donde coexisten micelas de diversos tamaños. La concentración de las micelas de tamaño ms puede determinarse a través de

$$x_S = (K_S x_A)^S = \left[\left(K_a K_b^{1/S} \right) x_A \right]^S \quad (3.25)$$

El tamaño micelar promedio, entonces, puede ser calculado por

$$\bar{s} = \frac{\sum_{s=2}^{\infty} s^2 x_S}{\sum_{s=2}^{\infty} s x_S} \quad (3.26)$$

y la variancia de la distribución por

$$v = \frac{\sum_{s=2}^{\infty} (s - \bar{s})^2 x_S}{\sum_{s=2}^{\infty} s x_S} \quad (3.27)$$

La determinación de estos valores para los tensoactivos aquí estudiados se presentan en el siguiente capítulo.

3.4 Referencias

- [1] Medeiros, M. Marcos, X. Velasco Medina, A. Perez Casas, S. Gracia Fadrique, J. *Micellization and Adsorption Modeling of Single and Mixed Nonionic Surfactants*. Colloids and Surfaces A 556 (2018) 81-92.
- [2] Puvvada, S. Blankschtein, D. *Molecular-thermodynamic Approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micelar solutions. I. Application to nonionic surfactants*. J. Chem Phys. 92 3710 (1990) 3710-3724.
- [3] Nagarajan, R. Ruckenstein E. *Theory of Surfactant Self-Assembly. A Predictive Molecular-Thermodynamic Approach*. Langmuir 7 (1991) 2934-2969
- [4] Nagarajan, R. Ruckenstein E. *Notes on Critical Concentrations in Micellar Solutions*. J. Colloid and Interface Science Vol. 57 N. 2 (1976) 388-390
- [5] Gelbart, W.M., Ben Shaul, A. Roux, D. *Partially Ordered Systems. Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*. 1st Edition (1994) Chapter 1. ISBN-13:978-1-4613-8391-8
- [6] Brun, T.S., Hoiland, H. Vikingstand, E. *Partial Molal Volumes and Isentropic Partial Molal Compressibilities of Surface-Active Agents in Aqueous Solutions*. J. Colloid and Interface Science Vol. 63, N. 1 (1978) 89-96

4. Resultados y Discusiones

En este capítulo presentaremos los cálculos de la isoterma de adsorción con los parámetros de bibliografía. Se hará una discusión de los valores de tensión superficial y del error obtenido al compararlos con datos experimentales. Posteriormente se presentará el desarrollo mediante el cual se encontraron las correlaciones entre los parámetros del modelo y el tamaño de la cola hidrofóbica de cada tensoactivo. Se hará una breve discusión de las gráficas de relación, con las cuales se obtuvieron los parámetros calculados en este trabajo. La última parte del capítulo presenta los nuevos cálculos de la concentración de anfifilos libres y de tensión superficial, así como las isotermas de adsorción resultantes de los cálculos nuevos. Finalmente, se hace una discusión de las diferencias entre los cálculos hechos con parámetros propuestos y bibliográficos.

4.1 Validación del Modelo de Micelización

Definimos como validación la elaboración de las rutinas de cálculo para determinar la curva de tensión superficial contra concentración con los parámetros publicados en literatura, y la comparación de los resultados con los datos experimentales. Las ecuaciones 3.15 y 3.24 permiten el cálculo de la concentración de anfifilos libres x_A como función de la concentración total de tensoactivo y de la presión superficial como función de x_A , respectivamente. Y como cualquier modelo termodinámico, el primer paso para generalizar su uso en un sistema seleccionado es validar sus resultados con datos medidos experimentalmente. Además, para validar el modelo se calcularon de la cmc en su definición operativa (cmc90) y la isoterma de adsorción a 298.15 K en una solución de tensoactivos en agua desionizada. Para estos primeros cálculos, usamos los valores de los parámetros g_a , g_b , x^∞ y b para cada tensoactivo, proveniente de la referencia [1], que se presentan en la Tabla 4.1. Se hicieron los cálculos para las soluciones binarias de agua con los siguientes tensoactivos.

- C8E4
- C10E8
- C10E4
- C12E8

- C12E6
- C14E8
- C14E6

Los datos experimentales fueron obtenidos de las referencias [1,2,3].

Tabla 4.1. Parámetros del modelo termodinámico para la familia de los alcoholes polietoxilados [1].

	$g_a / \text{kJ.mol}^{-1}$	x^∞	$g_b / \text{kJ.mol}^{-1}$	$b / \text{m}^2.\text{mol}^{-1}$
C8E4	-21.99	1.07E-09	36.50	2.03E+05
C10E8	-27.08	2.71E-11	63.40	3.55E+05
C10E4	-28.16	8.86E-11	57.21	2.00E+05
C12E8	-32.96	4.38E-12	63.33	3.24E+05
C12E6	-33.50	4.12E-12	56.30	2.81E+05
C14E8	-39.13	1.62E-12	67.77	2.03E+05
C14E6	-40.40	1.05E-12	54.79	1.79E+05

4.1.1 Cálculo de la concentración de anfifilos libres x_A

La ecuación 3.15, como se mencionó en el capítulo anterior, es una ecuación cúbica. Esto hace que la variable y , definida en la ec. 3.10, sea el resultado de una solución analítica de la ecuación. Para la resolución de la ecuación se usó el método de Cardano (Apéndice A). Este método arroja todas las posibles raíces, por lo que cuando existen tres raíces reales hay que discriminar la que tiene significado físico. Tomando en cuenta la forma de la ec. A.2, los coeficientes para el método son:

$$B = -\left(\frac{z}{K} + 2\right) \quad (4.1)$$

$$C = 1 + \frac{K_b + 2z}{K} \quad (4.2)$$

$$D = -\frac{z}{K} \quad (4.3)$$

Sustituyendo las expresiones de las ecs. 4.1, 4.2 y 4.3 en la ec. A.2, podemos generalizar el cálculo de x_A para cada valor de fracción molar de tensoactivo, z . Se usó una hoja de cálculo de Excel para resolver la ec. 3.15 para cada valor de z . Además, el cálculo debe ser generalizado para el caso de raíz real única o tres raíces reales. Así, hay que usar una función lógica para diferenciar cada caso.

Esto se logra a partir del valor del determinante R (ec. A.7). Para obtener el valor de y , se usó la función lógica de Excel para seleccionar la raíz que cumpliera con la definición de la ec. 3.10. Las raíces de la ecuación se calcularon de la siguiente manera:

- La raíz correspondiente a la región de una raíz real única la definimos como $RAIZ0$. Se calculó con la ec. A10. Las raíces de la región de tres raíces reales son $RAIZ1$, $RAIZ2$ y $RAIZ3$ respectivamente. Estas se calcularon las ecs. A.12-A.14.
- $y = IF (R > 0, RAIZ0, IF (RAIZ1 > 1, IF (RAIZ2 > 1, RAIZ3, RAIZ2), RAIZ1))$

La siguiente grafica muestra el comportamiento de la ecuación 3.15 a distintos valores de concentración total de tensoactivo.

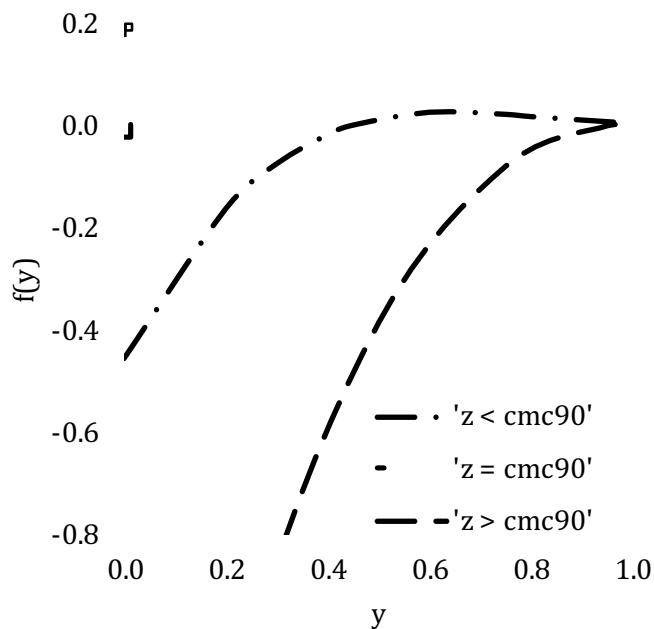
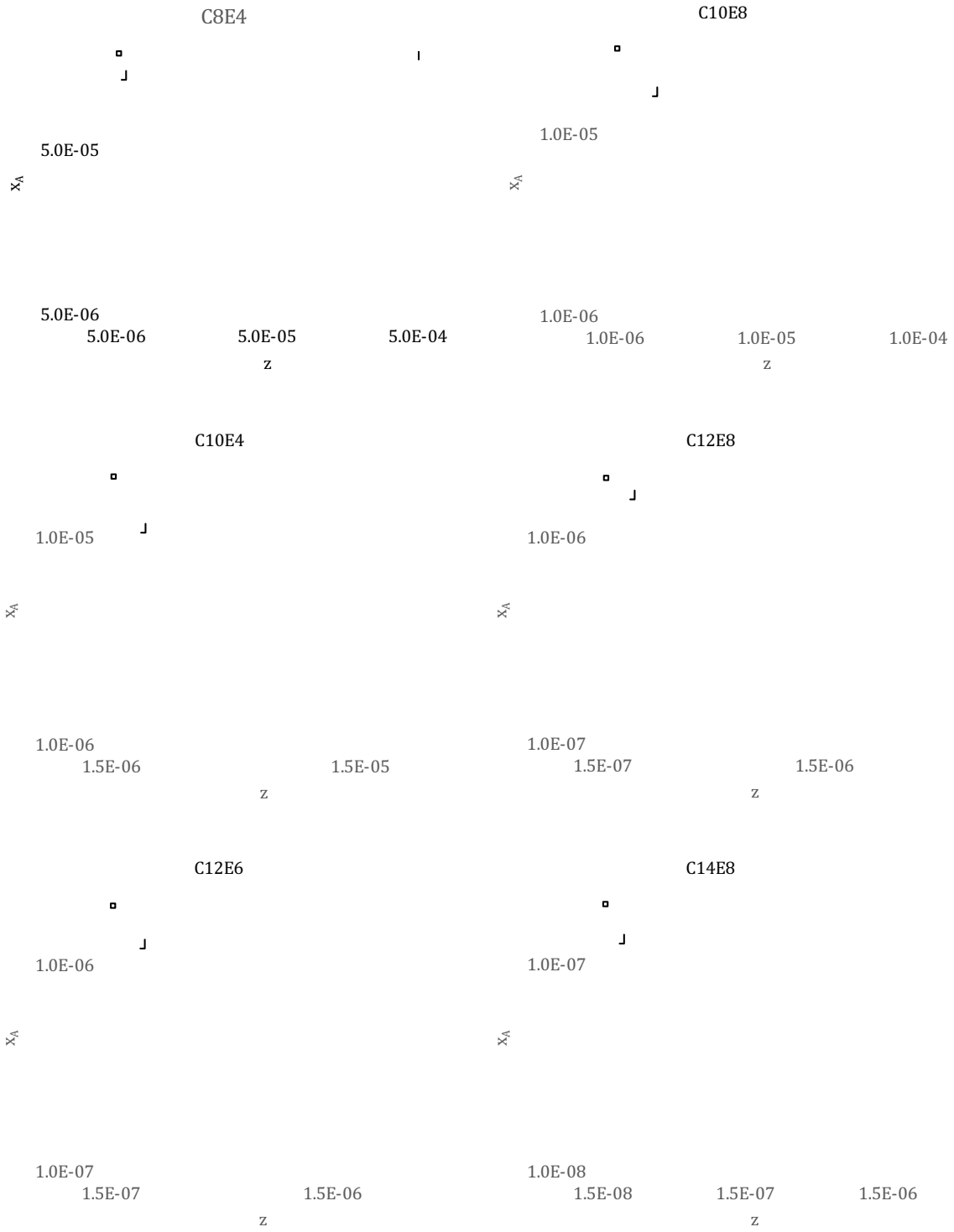


Figura 4.1. Comportamiento de la Ec. 3.15 a distintos valores de y para el C8E4 a 298.15 K. línea continua, $z = 6.39E-05$. línea punteada, $z = 1.31E-04$. Línea discontinua, $z = 2.87E-04$. Datos experimentales de [1,2,3].

Esto demuestra que los cálculos hechos están de acuerdo con lo demostrado en [1], que establece que la ecuación 3.15 tendrá siempre una solución menor a 1. Por lo tanto, la concentración de anfífilos libres calculados está de acuerdo con los supuestos en el modelo. En la figura 4.2, se presentan las concentraciones de anfífilos libres calculadas para los distintos tensoactivos modelados. Obsérvese el cambio brusco de pendiente en la cmc.



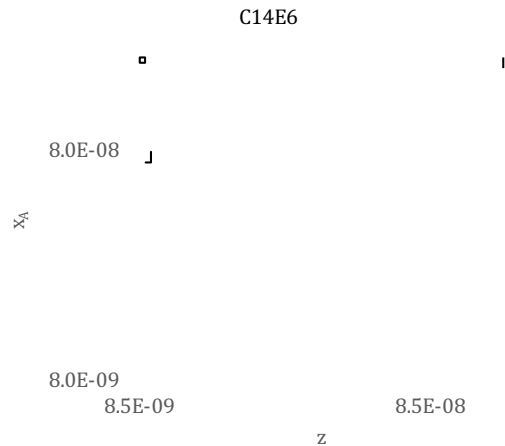


Figura 4.2. Concentración de anfifilos libres calculada contra concentración total de tensoactivo para distintos tensoactivos de la familia de los alcoholes polietoxilados en disolución acuosa a 298.15 K.

4.1.2 Isoterma de Adsorción

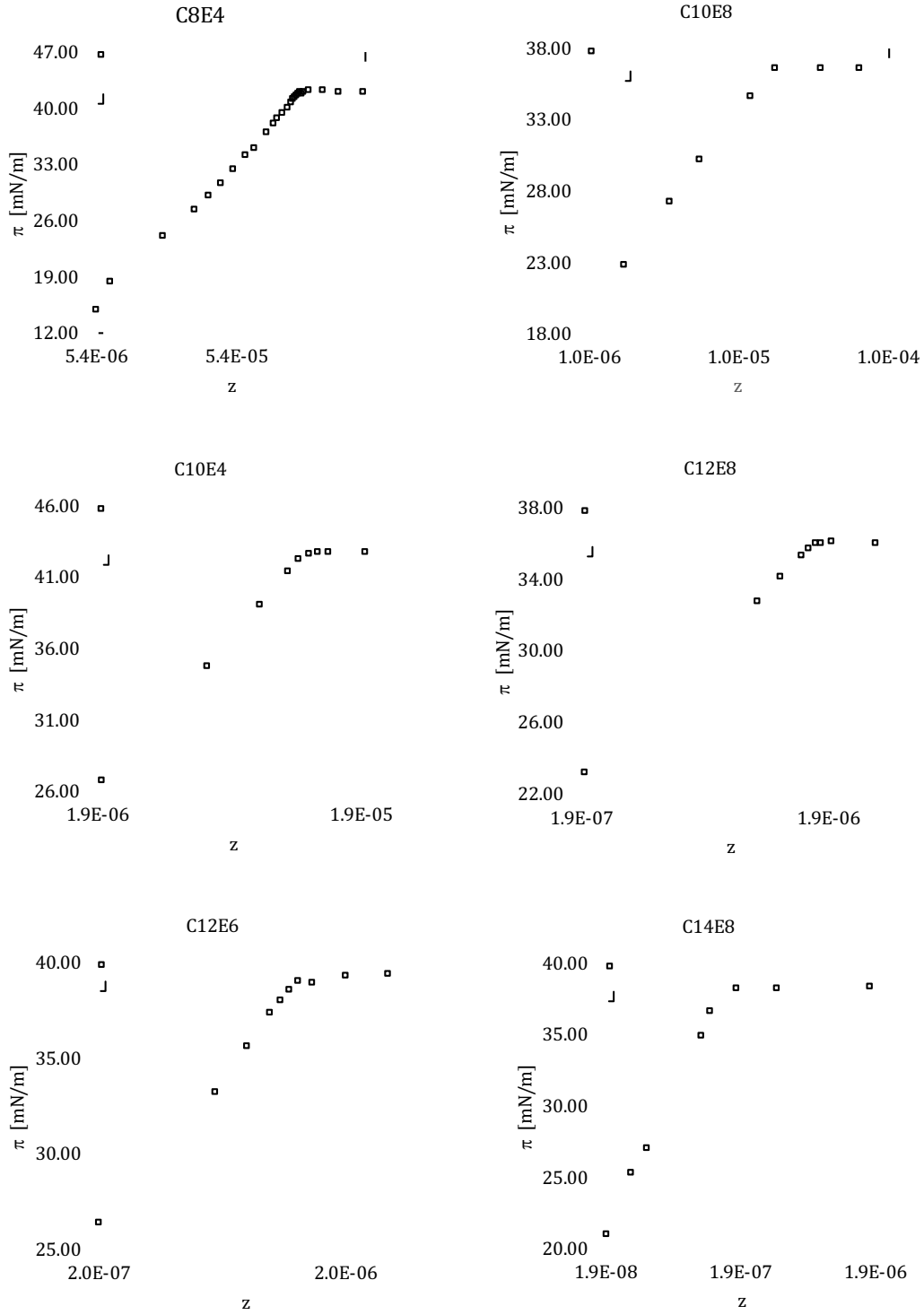
Una vez calculados las concentraciones de anfifilos libres, proseguiremos con el cálculo de la presión superficial. La ecuación 3.24 es una ecuación no lineal en términos de la presión superficial. Además, la presión superficial aparece implícita. Por esta razón, la solución de la ecuación es encontrada de manera numérica. Para esto se usó el método de Newton-Raphson (Apendice A). La función que evaluar es una forma análoga a la ec. 3.24. Esa función es la siguiente:

$$f(\pi) = \ln \frac{\pi}{\pi^\infty} + \frac{b_i}{RT} (\pi - \pi^\infty) + \ln \frac{x^\infty}{x_A} \quad (4.4)$$

Y la derivada de la función:

$$f'(\pi) = \frac{1}{\pi} + \frac{b_i}{RT} \quad (4.5)$$

Por lo tanto, al resolver la ecuación 4.5 se obtiene un valor de presión superficial diferente para cada valor de x_A obtenido con la ec. 3.15. La tensión superficial se relaciona con la presión superficial de a través de la ec. 3.17. Por lo tanto, obtenemos valores de tensión superficial para cada valor de concentración molar total de tensoactivo, z . En la Figura 4.3 mostramos las isotermas de adsorción para cada tensoactivo, comparadas con los datos experimentales.



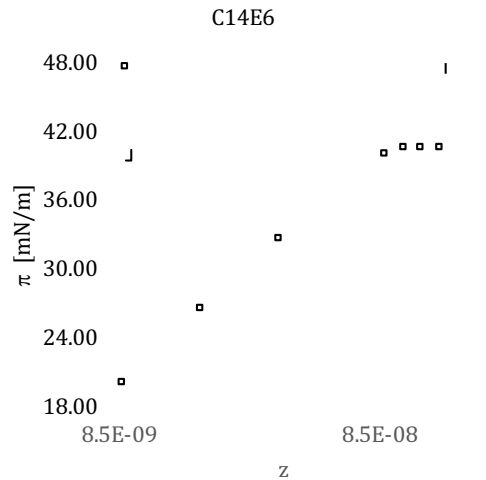


Figura 4.3. Isotermas de adsorción para soluciones acuosas de alcoholes polietoxilados a 298.15 K. Puntos: datos experimentales [1,2,3]. Línea: Valores calculados.

Como podemos observar, el modelo seleccionado calcula la tensión superficial correctamente y predice con exactitud la **cmc**. Ambas las Figuras 4.2 y 4.3 muestran el comportamiento esperado en una solución de tensoactivos y, gráficamente, se puede observar el valor de la cmc calculada con el modelo.

Un análisis numérico del error relativo entre el valor de presión superficial calculada y la experimental confirma esto. Los errores relativos están reportados en la Tabla 4.2 y fueron calculados con

$$ERROR = \frac{100}{\# \text{ datos}} \sum \left| \frac{\pi_{exp} - \pi_{calc}}{\pi_{exp}} \right| \quad (4.6)$$

Tabla 4.2. Error relativo promedio entre datos experimentales y valores calculados con la ec. 3.24 para la familia de los alcoholes polietoxilados.

Error Relativo Promedio	
C8E4	1.8%
C10E8	0.81%
C10E4	0.40%
C12E8	0.47%
C12E6	0.57%
C14E8	0.65%
C14E6	0.31%

Como se puede observar, el error relativo promedio en todos los casos es inferior al 2%. Con esto podemos concluir que el modelo es válido para modelar la tensión superficial en la interfaz aire-solución a bajas concentraciones para la familia de alcoholes polietoxilados

4.1.3 Cálculo de la cmc90 y dispersión micelar.

Se empleó la definición operacional de la cmc como la fracción molar total de tensoactivo a la que la concentración de anfifilos libres será el 90% de la concentración total de tensoactivo.

$$x_{A(cmc90)} = 0.9z \quad (4.7)$$

Para encontrar esta concentración, se usó la herramienta SOLVER de Excel, restringiendo el dominio de la variable ($z > 0$). De esta manera se modificó el valor de z , para que la x_A alcanzara el valor establecido en la relación 4.7. Así, se calcularon los valores de cmc90 para los 7 tensoactivos. La siguiente gráfica muestra el punto (cmc90, π) en la isoterma de adsorción del C10E8.

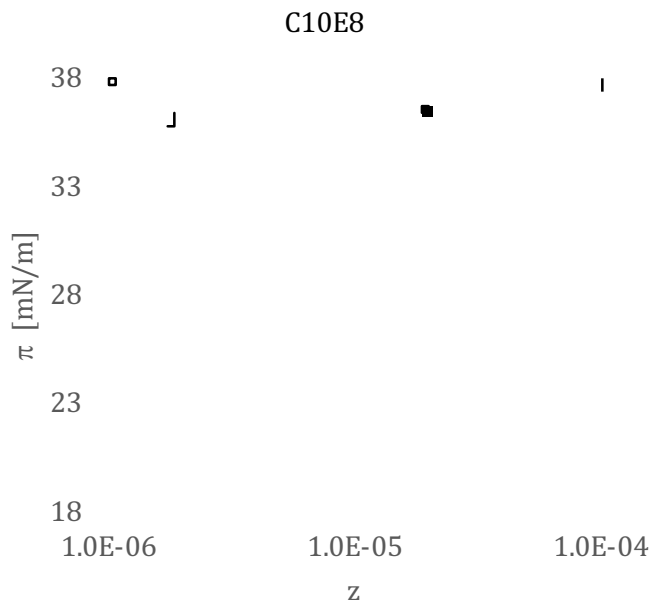
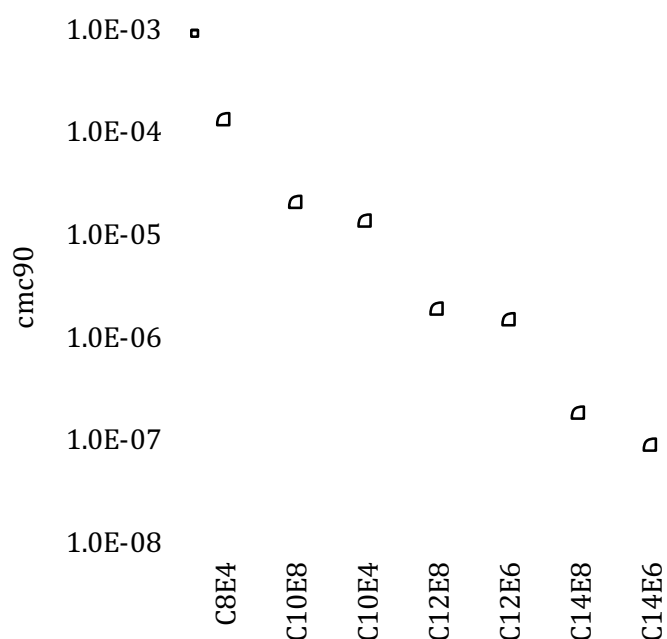


Figura 4.4. Isoterma de adsorción del C10E8 a 298.15K. El valor de presión superficial correspondiente a la cmc90 está resaltado y es igual a 1.997×10^{-5} fracción mol.

La Figura 5 muestra que la cmc calculada cumple con la definición de Nagarajan [5], ya que es la composición a la cual ocurre un cambio drástico de la tensión superficial de la solución. Los valores de cmc90 de los demás tensoactivos analizados están en la Tabla 4.3. Además, se comparan los valores de estos en la Figura 4.4.

Tabla 4.3. Valores de cmc90 para los tensoactivos de la familia CiEj.

Tensoactivo	cmc90
C8E4	1.312E-04
C10E8	1.997E-05
C10E4	1.283E-05
C12E8	1.855E-06
C12E6	1.480E-06
C14E8	1.780E-07
C14E6	8.470E-08

**Figura 4.5. Valores cmc90 en disoluciones acuosas a 298.15 K para la familia de los alcoholes polietoxilados.**

Como podemos observar en la figura 4.5, la cmc90 en las soluciones disminuye a medida que la cadena hidrofóbica aumenta en tamaño. Se observó también que el tamaño de la cabeza hidrofílica no afecta de manera significativa el valor de la cmc90. También se observa que los valores más bajos de la cmc90 entre tensoactivos con la misma porción hidrofóbica corresponden a las moléculas con la cabeza hidrofílica de menor tamaño.

Otra característica importante de cada tensoactivo es la dispersión micelar. Como la constante micelización depende de la concentración de anfífilos libres, se calculará la dispersión micelar en la

cmc90, porque después de esta, la concentración de anfifilos se mantiene constante. Y la dispersión no cambiara después de esta y por lo tanto es independiente a la concentración total de tensoactivo. Por lo tanto, la concentración de micela de tamaño s , ec. 3.25 se calcula con la concentración de anfifilos libres en la cmc.

Y resolviendo las ecs. 3.26 y 3.27 desde el tamaño de micela 2, hasta el 100, se calcularon las dispersiones de tamaño micelar para los distintos tensoactivos. Los resultados de la ec. 3.26 para cada tensoactivo están expuestos en la siguiente tabla. Además, se exponen las curvas de dispersión para algunos tensoactivos.

Tabla 4.4. Número de agregación micelar promedio y valores de dispersión de los distintos tensoactivos en disoluciones acuosas a 298.15 K.

	S_w	v
C8E4	12	10
C10E8	66	23
C10E4	62	26
C12E8	63	25
C12E6	49	33
C14E8	64	25
C14E6	14	12

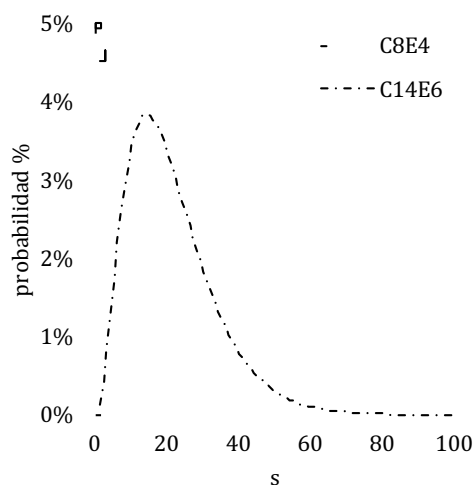


Figura 4.6. Dispersión de tamaño micelar para distintos tensoactivos en solución acuosa a 298.15 K.

La gráfica anterior muestra que la buena parte de las micelas son mayores que en el pico, la distribución es asimétrica, lo que sugiere que ocurre un crecimiento cilíndrico. Por lo tanto, la contribución energética más importante a la energía de micelización es el parámetro correspondiente a la parte cilíndrica de la micela.

4.2 Análisis Cualitativo de los Parámetros

Una vez validado el modelo termodinámico, es importante discutir el significado físico de los parámetros y relacionarlos con alguna característica inherente de los tensoactivos. Son cuatro los parámetros del modelo, g_a , g_b , b y x^∞ . Los primeros dos son contribuciones energéticas a la micelización. El tercero es el coeficiente virial, que está asociado a las interacciones entre los anfifilos en la superficie. Por último, x^∞ es la concentración de anfifilos a disolución infinita que corresponde a un valor arbitrario de presión superficial, y está relacionado con la energía de adsorción a partir de la siguiente relación:

$$\Delta\mu_{ads} = RT \ln x_i^\infty \quad (4.8)$$

Se puede considerar la energía de adsorción como la contraparte a la energía de micelización. Esta energía es más fácil de comprender físicamente que el parámetro x^∞ , ya que representa un cambio energético entre los anfifilos en la solución y en la superficie.

El segundo coeficiente virial, al igual que cuando aplicado para el modelado de gases, está relacionado a las interacciones entre las moléculas de tensoactivo en la superficie. Una primera interpretación del signo de b , positivo, es que predomina la repulsión entre las mismas en la interfaz, consecuencia de la repulsión entre las cabezas hidrofílicas.

Uno de los objetivos del trabajo fue encontrar una correlación entre los parámetros y las características del tensoactivo. Para esta correlación hay dos enfoques posibles, a saber: (i) encontrar correlaciones con otras propiedades termodinámicas del tensoactivo; por ejemplo, podemos partir del enfoque molecular donde se toma en cuenta la energía individual de los anfifilos (Puvvada [6] o Ruckenstein [7]) o tomar propiedades macroscópicas como entalpías de vaporización; (ii) encontrar correlaciones con propiedades estructurales del tensoactivo, tal como el tamaño de los tensoactivos; en este trabajo buscamos correlaciones con el tamaño de la cola hidrofóbica. Esto debido a la naturaleza del proceso de micelización; las micelas son agregados con una superficie polar, similar al agua en interacciones moleculares y un núcleo no polar. La diferencia

energética entre las colas en el núcleo de la micela fuera de la misma es la contribución energética más relevante. Para encontrar las correlaciones primero se compararon valores bibliográficos [1] de los parámetros con los tamaños de la sección hidrofóbica.

Para esto planteamos una primera hipótesis: suponemos que la porción de la micela que contribuye en mayor medida a la energía de micelización es la parte cilíndrica. Y a medida que cadena de hidrocarburo que compone la cola hidrofóbica va creciendo, la diferencia de energía entre el anfífilo libre y en la micela debe aumentar. Entonces, el valor absoluto de g_a debe crecer con el tamaño de la cola. La figura 4.7 muestra que la tendencia observada en este parámetro es la esperada.

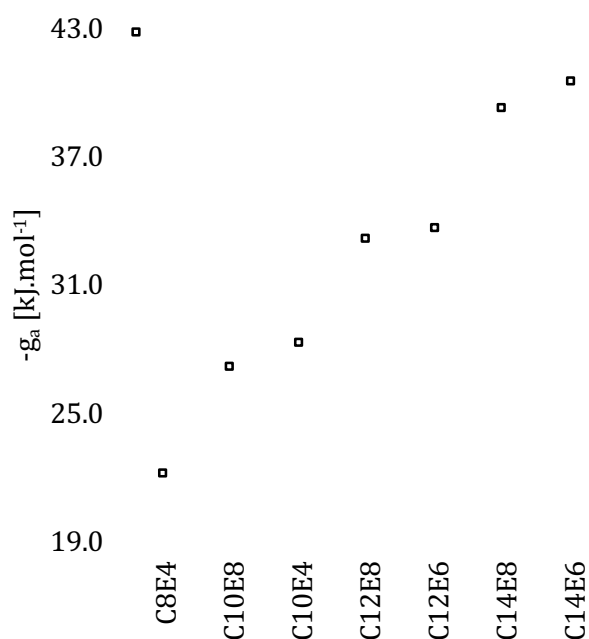


Figura 4.7. Valores g_a de los distintos alcoholes de la familia C_iE_j . Medeiros, et al. [1].

Por otra parte, tomando como referencia los parámetros obtenidos por Medeiros [1], se comparan los valores de las energías de adsorción y micelización, $\Delta\mu_{ads}$ y g_a , para encontrar una tendencia observable de esos dos parámetros. La figura 4.8 muestra que hay una correlación clara entre estos dos parámetros. Ambos son cambios energéticos correspondientes al estado de un anfífilo libre a otro estado, ya sea asociado con la superficie o asociado a otros anfífilos.

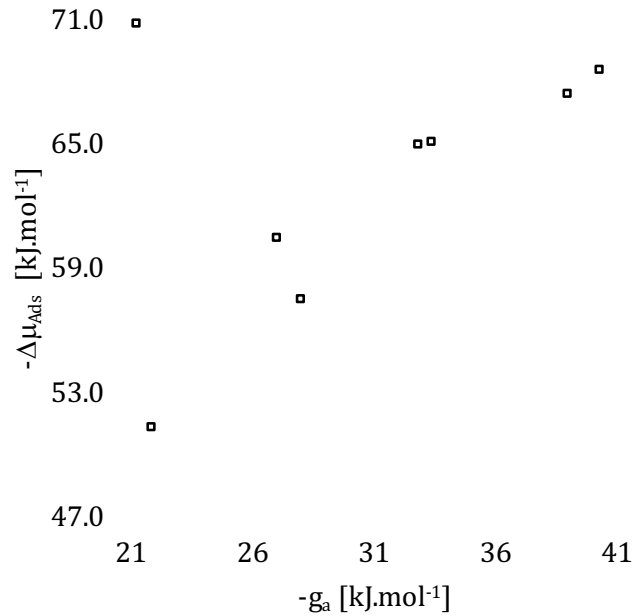


Figura 4.8. $-\Delta\mu_{Ads}$ vs $-g_a$ para la familia de alcoholes polietoxilados.

Por lo tanto, resulta fácil concluir que existe alguna relación entre el parámetro g_a y x_i^∞ .

$$g_a \propto RT \ln x_i^\infty \quad (4.9)$$

Observemos ahora el otro parámetro energético de la micelización. El valor de g_b está relacionado a la diferencia en las energías entre los anfifilos en las partes esféricas de la micela y en el cuerpo. Antes de aventurarnos a intentar poner esta contribución como función de alguna propiedad, analicemos si hay alguna relación con entre los parámetros g_a y g_b , ya que ambos son contribuciones energéticas a la micelización. Partiendo de la misma hipótesis que para la contribución cilíndrica, observemos los valores en relación con el tamaño de cola hidrofóbica del tensoactivo. Como podemos ver en la Figura 4.8, no se observa una relación entre g_b y el tamaño de la cola hidrofóbica.

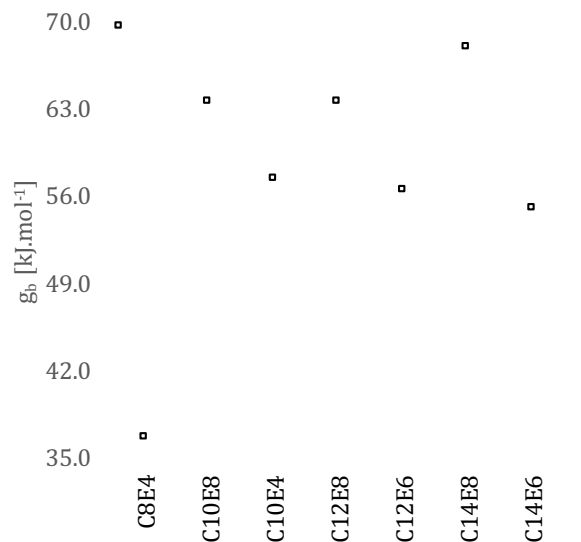


Figura 4.9. Valores de g_b de la familia C_iE_j . Datos de Medeiros [1].

El último parámetro por analizar es el segundo coeficiente virial. Este tiene un significado físico fácil de entender y está relacionado a la cabeza hidrofílica y no de la cola hidrofóbica. Eso se confirma al comparar los valores de este con respecto al tamaño del tensoactivo; no se encontró relación alguna. Esto lo podemos observar en la Figura 4.10.

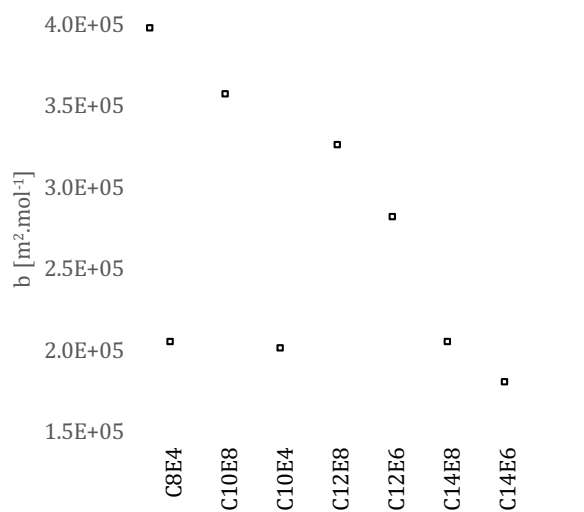


Figura 4.10. Valores de b para la familia C_iE_j . Datos de Medeiros [1].

Estas observaciones nos hacen limitar el alcance del trabajo a encontrar una relación la energía de micelización, en especial el parámetro g_a y el tamaño de la cadena de hidrocarburo de la sección

hidrofóbica. Y como la adsorción está en equilibrio con la micelización, buscaremos relacionar $\Delta\mu_{Ads}$ con g_a y posteriormente determinar x^∞ .

Otra posibilidad explorada en este trabajo es la correlación de la energía de micelización total, tal cual definida en la ec. 3.7, determinada al número de agregación promedio de la distribución de tamaños micelares. La energía de micelización es una de las propiedades que más se ha estudiado en los trabajos relacionados con el modelado de sistemas agua-tensoactivo. Diversos enfoques ([1], [6], [7] y [8]) han sido desarrollados para calcular de alguna forma la energía de micelización y que esta pueda ser generalizada para las distintas geometrías en las que los tensoactivos forman micelas.

Tomando en primera instancia el trabajo de Puvvada et al [6], se estipuló por primera vez que la energía de micelización es análoga a una entalpía de cambio de fase. Esto debido a la naturaleza de las micelas, en las que existe una interfase de agregados polares que interactúan con el agua y un núcleo micelar compuesto de un hidrocarburo *quasi*-puro. Esta afirmación toma en cuenta que el núcleo de la micela tiene propiedades semejantes a las de un alcano líquido en estado puro (Bruhn, [9]). En su trabajo Puvvada, et al [6] separa las contribuciones que tiene la cola hidrofóbica de la cabeza compuesta por agregados hidrofílicos. La cola hidrofóbica, compuesta por una cadena lineal de CH_2 's tiene que pasar de un entorno acuoso a un entorno no polar. Una vez que se introdujo la cola en el núcleo de micela, la micela irá creciendo en tamaño. Nagarajan, et al [7] propone entonces lo que se definió en el capítulo anterior, que la micela adopta diferentes geometrías dependiendo de su tamaño. De este modo, Puvvada, et. al. [6] estableció una relación entre el tamaño micelar, el radio de la micela (que es dependiente del tamaño de la cola hidrofóbica) y la energía de micelización. No es competencia de este trabajo desglosar el desarrollo de termodinámica estadística para el modelo propuesto por Puvvada, et. al [6] o Nagarajan, et. al [7] sino simplemente tomar como base la idea central, que la micelización es análoga al cambio de fase del alcano correspondiente a la cadena hidrofóbica.

$$\Delta g_S \propto \Delta h_{\text{Cambio de fase}} \quad (4.10)$$

Analizando el trabajo de Ben-Shaul, et al. [8], se retoma la idea de tomar al núcleo micelar como una gota de hidrocarburo puro. Debido a que la parte hidrofóbica pasa de un entorno donde se

encuentra muy denso como lo es el núcleo de la micela a otro donde está muy diluido, el cambio de fase seleccionado para hacer la comparación es vaporización.

Como la correlación que buscamos es entre un valor de entalpía de vaporización y la energía de micelización y adsorción. Como se mencionó anteriormente, hay micelas una infinidad de tamaños. Tomando el número de micelización promedio presentado en la Tabla 4.4, obtuvimos los valores de energía de micelización presentados en la Tabla 4.5. La Tabla 4.6 muestra los valores de x^∞ y de $\Delta\mu_{Ads}$ calculados con la Ec. 4.8 para los tensoactivos polietoxilados.

Tabla 4.5. Energía de micelización para los alcoholes polietoxilados, determinada al tamaño promedio de la distribución micelar.

	Tamaño promedio	$g_a / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta g_s / \text{kJ.mol}^{-1}$
C8E4	12	-21.99	-18.95
C10E8	66	-27.08	-26.12
C10E4	62	-28.16	-27.24
C12E8	63	-32.96	-31.95
C12E6	49	-33.50	-32.35
C14E8	64	-39.13	-38.07
C14E6	14	-40.40	-36.49

Tabla 4.6. Energía de adsorción a 298.15 K para la familia de alcoholes polietoxilados.

	x^∞	$-\Delta\mu_{Ads} / \text{kJ.mol}^{-1}$
C8E4	1.07E-09	-51.20
C10E8	2.71E-11	-60.31
C10E4	8.86E-11	-57.38
C12E8	4.38E-12	-64.83
C12E6	4.12E-12	-64.98
C14E8	1.62E-12	-67.30
C14E6	1.05E-12	-68.37

Un intento fallido, pero que vale la pena mencionar, fue cambiar el valor arbitrario de π^∞ para linealizar o suavizar la gráfica de la Figura 4.7 que relaciona g_a y $\Delta\mu_{ads}$. Los resultados están

reportados en la Tabla 4.7 y en la Figura 4.11. Como se observa, esto no tuvo el efecto deseado. En la Figura 4.11 podemos ver como sólo se pudo desplazar la gráfica, sin linealizar la relación entre g_a y $\Delta\mu_{Ads}$.

Tabla 4.7. Concentración de anfifilos en la superficie a disolución infinita y energía de adsorción a distintas presiones superficiales de referencia (T = 298.15 K).

	$\pi^\infty = 0.02 \text{ mN.m}^{-1}$		$\pi^\infty = 0.005 \text{ mN.m}^{-1}$	
	x^∞	$-\Delta\mu_{Ads} / \text{kJ.mol}^{-1}$	x^∞	$-\Delta\mu_{Ads} / \text{kJ.mol}^{-1}$
C8E4	2.14E-09	-49.48	5.35E-10	-52.92
C10E8	5.54E-11	-58.54	1.32E-11	-62.10
C10E4	1.74E-10	-55.70	4.35E-11	-59.14
C12E8	8.53E-12	-63.18	2.13E-12	-66.62
C12E6	8.06E-12	-63.32	2.01E-12	-66.76
C14E8	3.19E-12	-65.62	7.96E-13	-69.06
C14E6	2.18E-12	-66.56	5.21E-13	-70.11

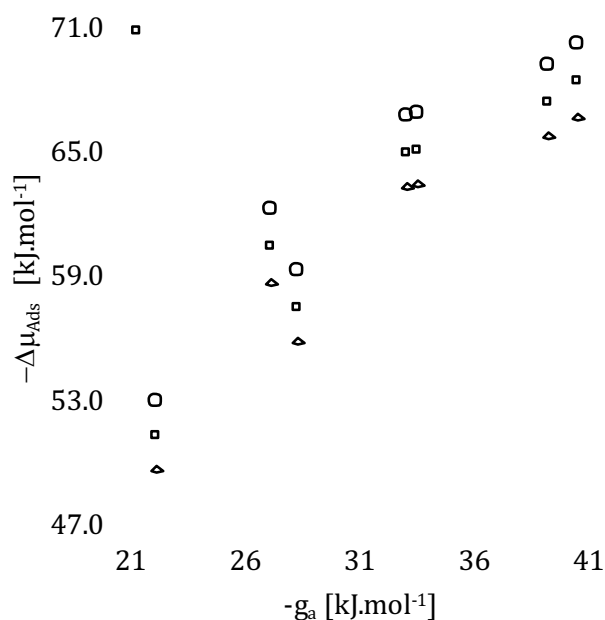


Figura 4.11. $-\Delta\mu_{Ads}$ contra $-g_a$ para la familia de los alcoholes polietoxilados. Círculos $\pi^\infty = 0.005 \text{ mN.m}^{-1}$. Cuadrados $\pi^\infty = 0.01 \text{ mN.m}^{-1}$. Rombos $\pi^\infty = 0.02 \text{ mN.m}^{-1}$.

Por lo tanto, las correlaciones con las que se hará el trabajo de correlación son las mostradas en la figura 4.8 y representadas por las siguientes ecuaciones:

$$g_a \propto \Delta h_{vap} \quad (4.12)$$

$$\Delta\mu_{Ads} \propto \Delta h_{vap} \quad (4.13)$$

4.3 Cálculo de Nuevos Parámetros

Como ya se mencionó anteriormente, la micelización y la adsorción son fenómenos similares al cambio de fase de un hidrocarburo puro. La cola hidrofóbica del anfifilo, al momento de adsorberse en la superficie está lo suficientemente diluida en el aire como para que el comportamiento y las propiedades se asemejen a los de un gas. En el caso de micelización ocurre lo mismo, en el núcleo la cola hidrofóbica se encuentra en un ambiente donde está en un estado de líquido *quasi*-puro y en la disolución se encuentra diluido, interaccionando solamente con moléculas de agua. Por lo tanto, se espera que exista una relación entre el calor de vaporización y la energía de adsorción y micelización. De hecho, se observó estas relaciones, como mostradas en la Figuras 4.12 y 4.13.

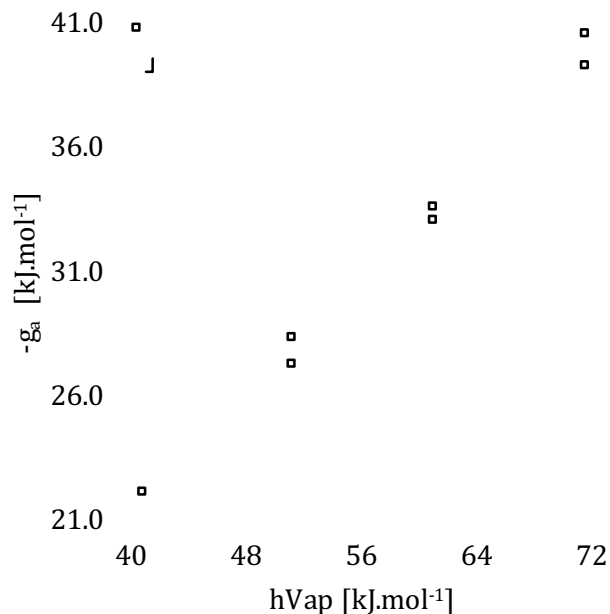


Figura 4.12. -g_a contra entalpía de vaporización para la familia de alcoholes polietoxilados. Puntos, datos bibliográficos de Medeiros [1], NIST [4].

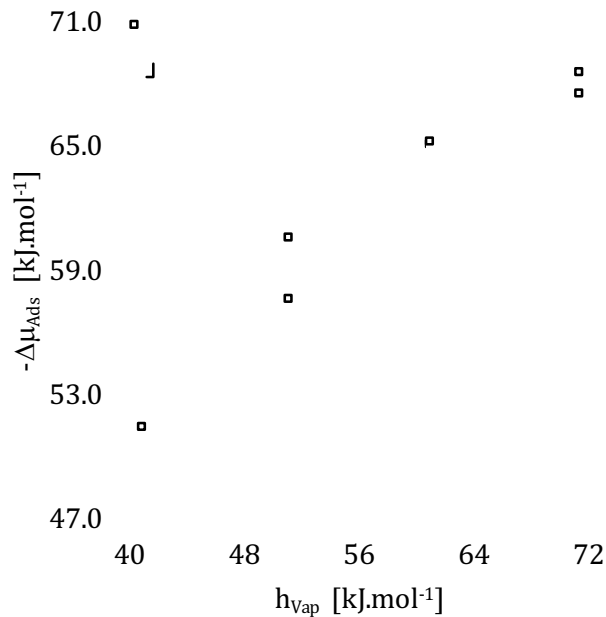


Figura 4.13. $-\Delta\mu_{Ads}$ contra entalpía de vaporización para la familia de alcoholes polietoxilados. Puntos, datos bibliográficos de Medeiros [1], NIST [4].

Las gráficas muestran que la hipótesis que existe una relación se cumple. Por lo tanto, se puede hacer una regresión lineal de modo que el parámetro g_a y la energía de adsorción sean función del calor de vaporización del hidrocarburo análogo a la sección hidrofóbica del tensoactivo. Haciendo la regresión lineal con las funciones LINEST e INTERCEPT de Excel podemos generalizar una expresión para el cálculo de los parámetros de la manera siguiente:

$$-g_a = K_1 \Delta h_{vap} + K_2 \quad (4.14)$$

$$-\Delta\mu_{Ads} = K_3 \Delta h_{vap} + K_4 \quad (4.15)$$

Las constantes K_1 , K_2 , K_3 y K_4 están reportadas en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Constantes de las ecs 4.9 y 4.10.

K_1	$K_2 / \text{kJ.mol}^{-1}$	K_3	$K_4 / \text{kJ.mol}^{-1}$
5.8441E-01	-2.2578E+00	5.2488E-01	3.1385E+01

En el caso de la energía de adsorción, usando la ec. 4.8 se obtiene el nuevo valor de x^∞ . Los nuevos parámetros para cada tensoactivo son los siguientes. Aquí es importante notar que los tensoactivos con el tamaño de su cola hidrofóbica del mismo tamaño tienen el mismo valor de g_a y x^∞ . El efecto de esto será discutido en la siguiente sección. Se modificó el valor del segundo coeficiente virial para

que los valores calculados ajustaran mejor con los datos experimentales. Para eso, se minimizo, usando la herramienta SOLVER, una función error. La función error definida fue la siguiente.

$$ERROR2 = \sum (\pi_{Exp} - \pi_{Calc})^2 \quad (4.16)$$

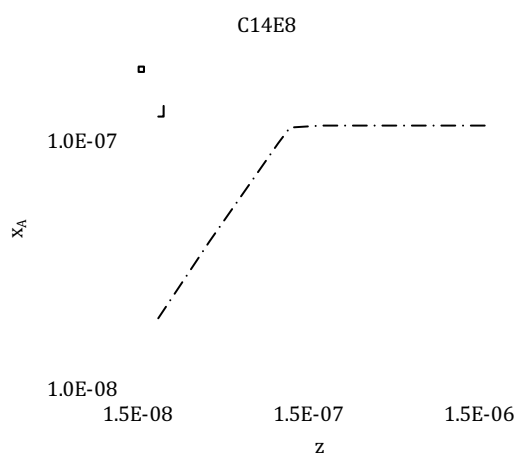
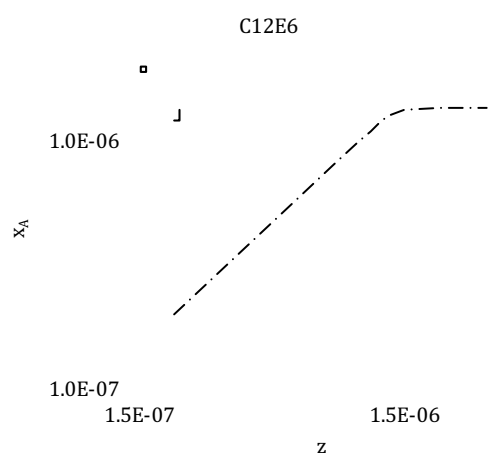
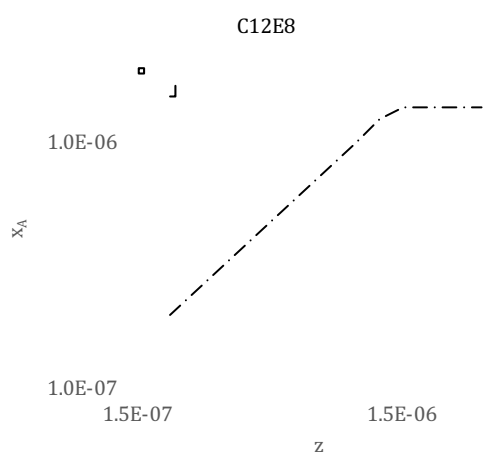
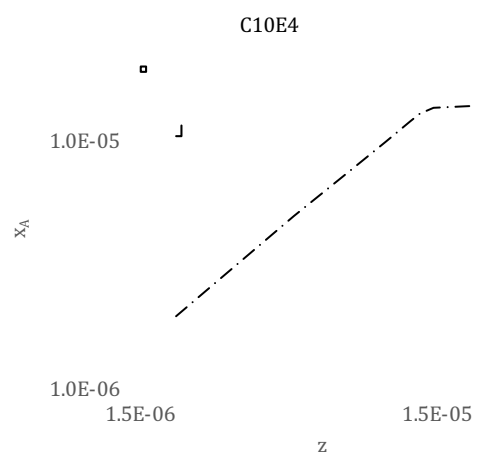
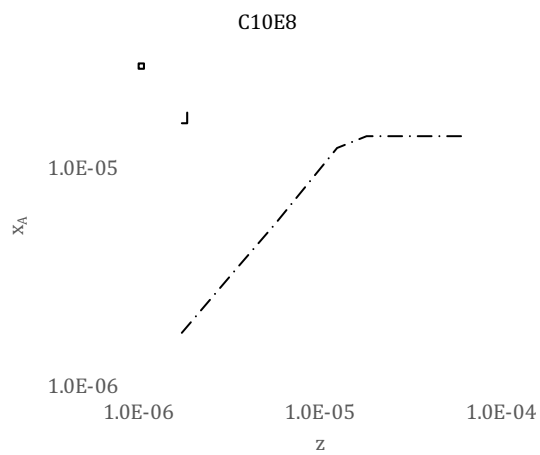
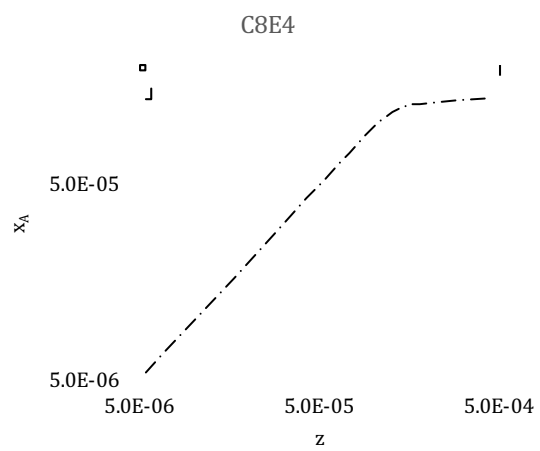
Finalmente, en la Tabla 4.9 están los parámetros propuestos en este trabajo.

Tabla 4.9. Parámetros de las ecs 3.15 y 3.29 obtenidos mediante correlación con la entalpía de vaporización del hidrocarburo correspondiente a la cola hidrofóbica. Entre paréntesis, el valor de los parámetros publicados en [1].

	$g_a / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta\mu_{Ads} / \text{kJ.mol}^{-1}$	x^∞	$b / \text{m}^2.\text{mol}^{-1}$
C8E4	-21.70(-21.99)	-52.91(-51.20)	5.38E-10(1.07E-09)	255209(202900)
C10E8	-27.72(-27.08)	-58.31(-60.31)	6.08E-11(2.71E-11)	301750(355000)
C10E4	-27.72(-28.16)	-58.31(-57.38)	6.08E-11(8.86E-11)	240120(200100)
C12E8	-33.45(-32.96)	-63.46(-64.83)	7.63E-12(4.38E-12)	259200(324000)
C12E6	-33.45(-33.50)	-63.46(-64.98)	7.63E-12(4.12E-12)	224560(280700)
C14E8	-39.59(-39.13)	-68.97(-67.30)	8.26E-13(1.62E-12)	256284(203400)
C14E6	-39.59(-40.40)	-68.97(-68.37)	8.26E-13(1.05E-12)	214800(179000)

4.4 Recálculo de la Tensión Superficial

De la misma manera en la que se validó el modelo termodinámico, es necesario validar los nuevos parámetros, es decir, comparar las predicciones con los datos experimentales. En la figura 4.14 se presentan los nuevos valores de x_A calculados con los parámetros g_a originados a partir de la correlación con la entalpía de vaporización.



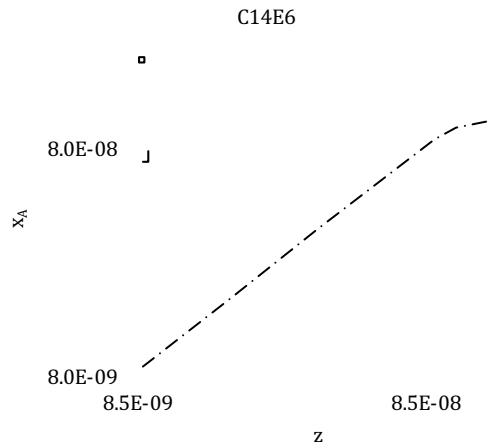
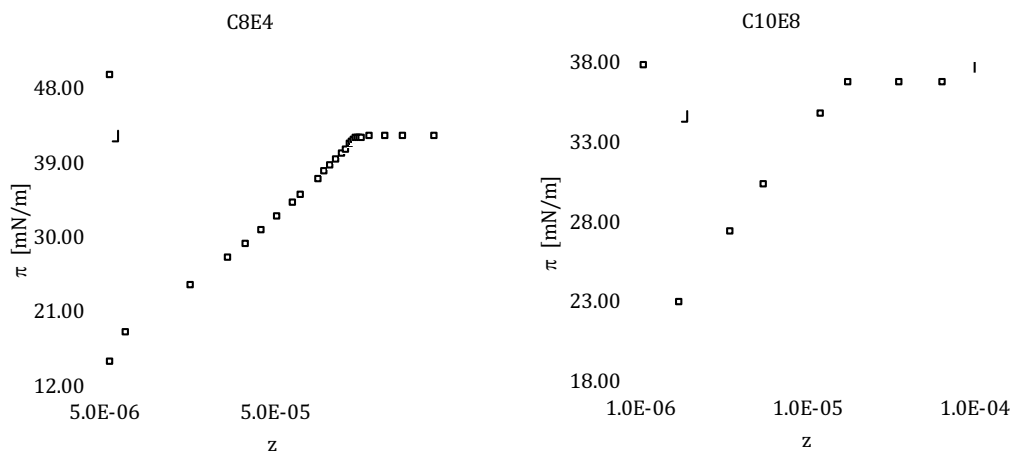


Figura 4.14. Concentración de anfifilos libres contra concentración total de tensoactivo en soluciones acuosas a 298.15 K. Los valores calculados con parámetros de bibliografía [1] están representados por línea continua. Valores calculados con g_a correlacionado con la entalpía de vaporización están indicados por la línea punteada.

Como se puede observar, los valores calculados en la región donde predominan los anfifilos libres en la solución, antes de la cmc, coinciden al usar ambos conjuntos de parámetros. Pero a medida que nos acercamos al valor de la cmc, el valor obtenido cambia y difiere del valor validado. Con los nuevos parámetros, el modelo pierde el poder de predicción de las propiedades después de la cmc. A continuación en la figura 4.15 vemos las isotermas recalculadas, usando los nuevos valores x_A producto del valor de g_a de la correlación 4.14



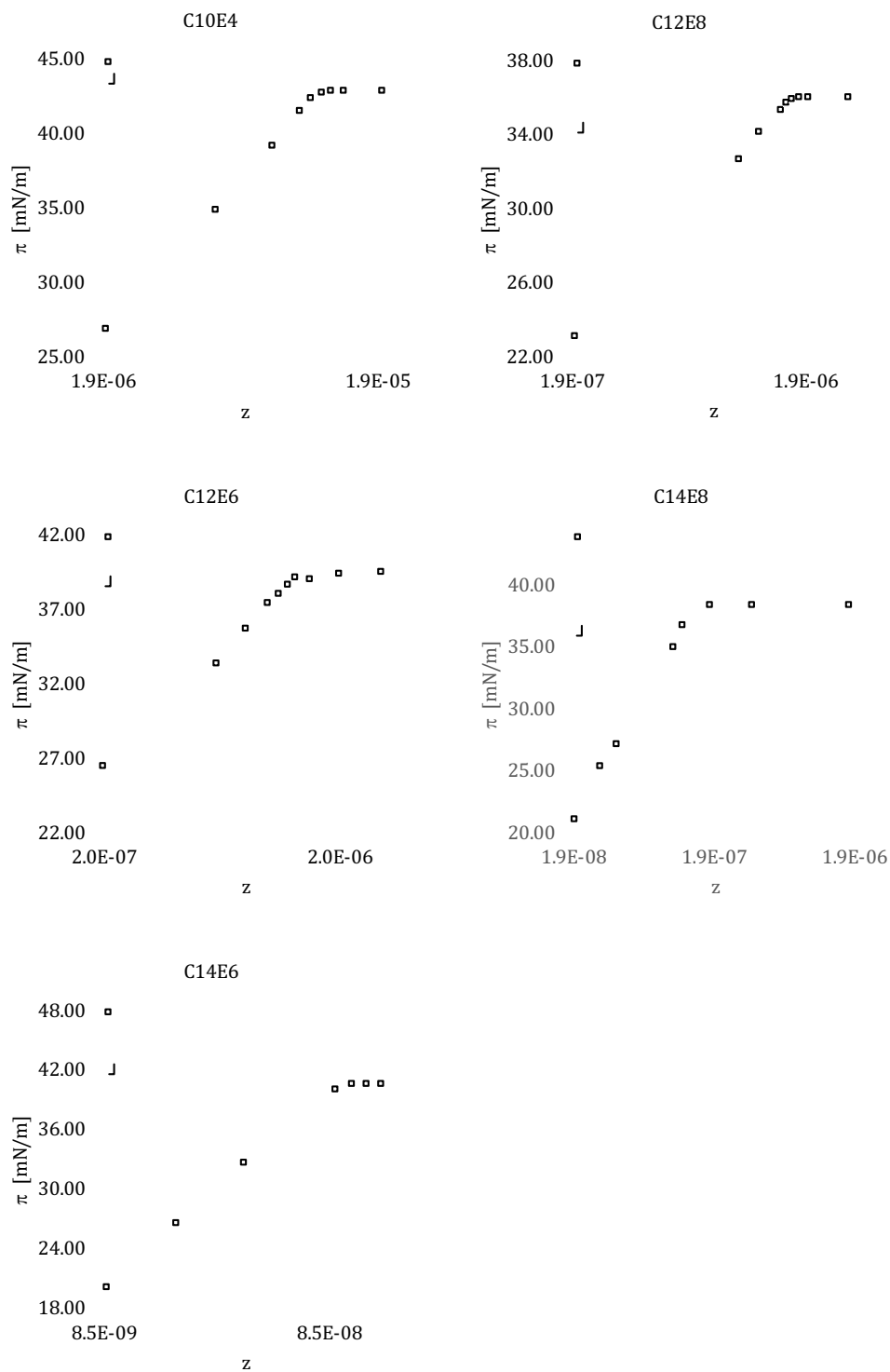
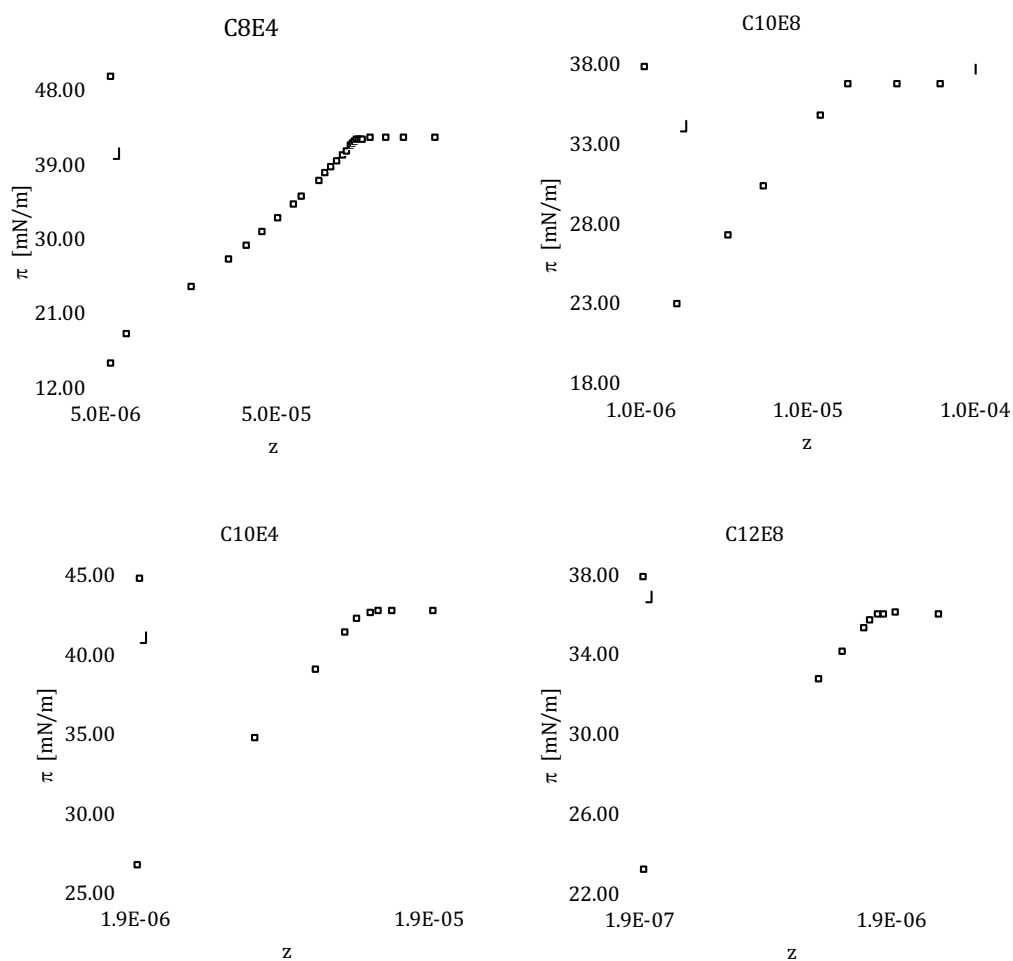


Figura 4.15. Isotherma de adsorción para soluciones acuosas de alcoholes polietoxilados a 298.15 K. Valores presión superficial calculados con nuevos valores de x_A (ec. 4.14). Puntos: Datos experimentales [1,2,3]. Línea: Valores calculados.

Como se puede observar en la Figura 4.15, el modelado de la tensión superficial es preciso antes de la *cmc*; el valor de la concentración de anfífilos libres no varía mucho usando el valor de g_a obtenido con la correlación con la entalpía de vaporización. El error sistemático que ocurre después de la *cmc* se debe a que la ecuación pierde su exactitud en la predicción de la *cmc*.

En la figura 4.16 se presentan las nuevas isotermas calculadas con los valores de g_a y x_a^∞ calculados a partir de las correlaciones con la entalpía de vaporización, obtenidos con la ec. 4.13.



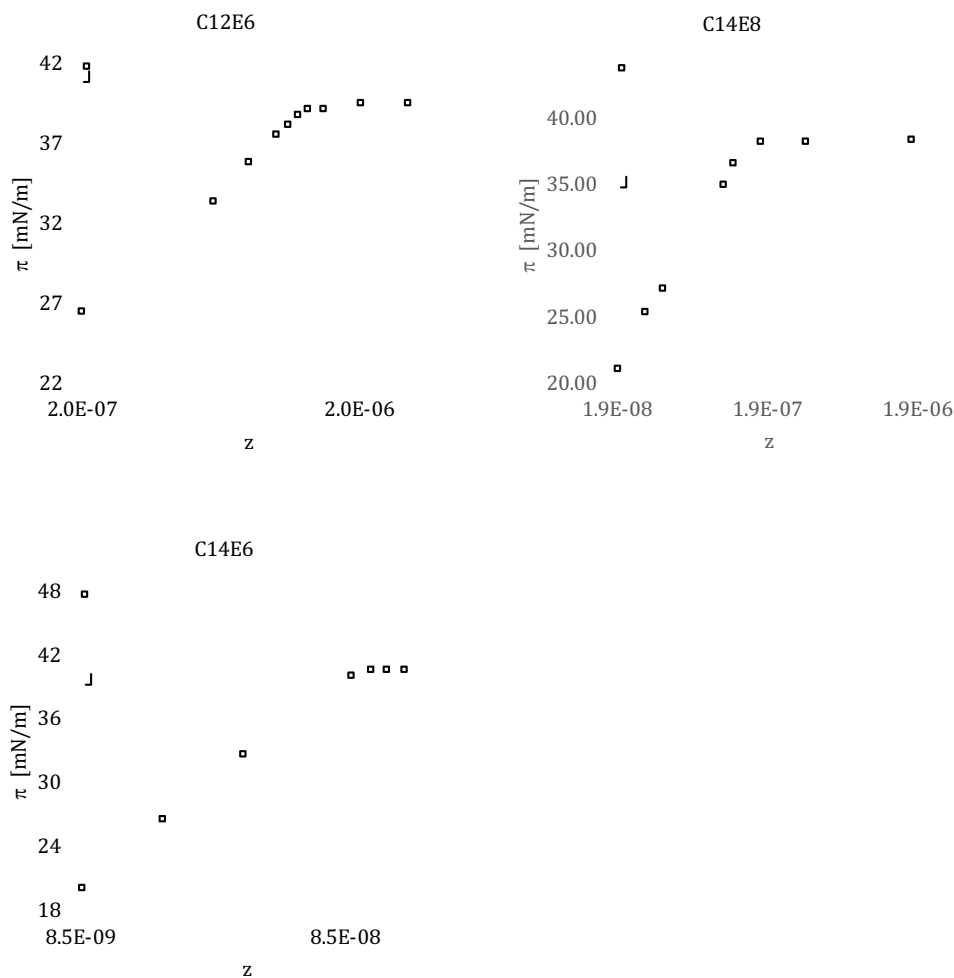


Figura 4.16. Isoterma de adsorción para soluciones acuosas de alcoholes polietoxilados a 298.15 K. Valores presión superficial calculados con nuevos parámetros (ec. 4.14 y 4.15). Puntos: Datos experimentales [1,2,3]. Línea: Valores calculados.

Estas isotermas tienen varios puntos a destacar. El primero es que el cambio brusco en el comportamiento de la tensión superficial después de la cmc ocurre aproximadamente en el mismo valor de concentración que usando parámetros bibliográficos. Esto se observa también con las pocas diferencias que hay entre los valores de x_A obtenidos con los diferentes parámetros, de acuerdo con la figura 4.14. Sin embargo, por la forma de la ec. 3.24 el cambio en el valor de x^∞ , hace que cambie el valor del término independiente. Esta es la causa del desplazamiento de la isoterma. Otro factor para considerar es que la nueva parametrización no toma en consideración la diferencia que hay entre dos tensoactivos con la misma sección hidrofóbica pero distintas secciones hidrofílicas. Esta falta de consideración es más notoria en los tensoactivos derivados del decano

(C10E8, C10E4) ya que la isoterma en uno, el C10E4, está por encima de los valores reales de tensión superficial y en el otro los valores están por debajo de los valores reales. Aunque no tan notorio, los otros dos tensoactivos relacionados muestran desplazamientos distintos.

Como podemos observar gráficamente, los resultados obtenidos cambiando únicamente g_a son superiores a los obtenidos al cambiar los 3 parámetros del modelo. Esto debido a que este parámetro tiene una tendencia más clara a estar relacionado con la entalpía de vaporización, como se puede observar en la figura 4.12. Por lo tanto, al no estar acarreado un error numérico en el cálculo de la energía de adsorción y por lo tanto en el parámetro x^∞ , la exactitud de los cálculos usando sólo g_a obtenido mediante la correlación 4.14 es mayor.

Vale la pena resaltar que los valores de los segundos coeficientes virales fueron recalculados (ec. 4.16) para el modelado presentado en la figura 4.16, y se presentan en la Tabla 4.10. Por último, esta tabla también muestra el error relativo promedio en el cálculo de presiones superficiales usando los parámetros propuestos.

Tabla 4.10. Segundo coeficiente virial recalculado y error de relativo al cambiar los parámetros g_a , x^∞ y b . Segundo coeficiente virial de [1] entre paréntesis.

	$b / \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	Error Relativo Promedio
C8E4	255209(202900)	2.77%
C10E8	301750(355000)	4.53%
C10E4	240120(200100)	4.02%
C12E8	259200(324000)	3.67%
C12E6	224560(280700)	4.32%
C14E8	256284(203400)	4.10%
C14E6	214800(179000)	0.31%

Un análisis más detallado de la relación de los parámetros con la sección hidrofílica de la molécula del tensoactivo debe ser objeto de estudio para trabajos posteriores.

4.5 Referencias

[1] Medeiros, M. Marcos, X. Velasco Medina, A. Perez Casas, S. Gracia Fadrique, J. *Micellization and Adsorption Modeling of Single and Mixed Nonionic Surfactants*. Colloids and Surfaces A 556 (2018) 81-92.

- [2] Nikas, Y. J. Puvvada, S. Blankschtein, D. *Surface Tensions of Aqueous Nonionic Surfactant Mixtures*. Langmuir 8 (1992) 26680-2689
- [3] Lucaseen, J. Giles, D. *Dynamic Surface Properties Of Nonionic Surfactant Solutions*. J. Chemical Society. Faraday Trans 1 (171) (1975) 217-232
- [4] NIST, recuperado de <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/> el 20 de noviembre de 2019
- [5] Nagarajan, R. Ruckenstein E. *Notes on Critical Concentrations in Micellar Solutions*. J. Colloid and Interface Science Vol. 57 N. 2 (1976) 388-390
- [6] Puvvada, S. Blankschtein, D. *Molecular-thermodynamic Approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micellar solutions. I. Application to nonionic surfactants*. J. Chem Phys. 92 3710 (1990) 3710-3724.
- [7] Nagarajan, R. Ruckenstein E. *Theory of Surfactant Self-Assembly. A Predictive Molecular-Thermodynamic Approach*. Langmuir 7 (1991) 2934-2969
- [8] Gelbart, W.M., Ben Shaul, A. Roux, D. *Partially Ordered Systems. Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*. 1st Edition (1994) Chapter 1. ISBN-13:978-1-4613-8391-8
- [9] Brun, T.S., Hoiland, H. Vikingstad, E. *Partial Molal Volumes and Isentropic Partial Molal Compressibilities of Surface-Active Agents in Aqueous Solutions*. J. Colloid and Interface Science Vol. 63, N. 1 (1978) 89-9

5. Conclusiones y recomendaciones

El modelado de la tensión superficial de soluciones de tensoactivos sigue dos pasos fundamentales: (i) determinación de una expresión que prediga la concentración de los anfifilos libres, que definirá cuantas moléculas de tensoactivo van a estar presentes en micelas; (ii) desarrollo de una expresión que describa el comportamiento en la superficie, que se observará a través de la tensión superficial. Como se pudo observar en las magnitudes de las energías de micelización y adsorción, ambos fenómenos no solo están relacionados como son similares.

Con la comparación entre los valores de la concentración micelar crítica de los tensoactivos modelados se puede concluir lo siguiente:

- La síntesis de tensoactivos no iónicos como los alcoholes polietoxilados ha creado tensoactivos que tiene efectos considerables en la tensión superficial ($p > 30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) a concentraciones increíblemente bajas ($\text{cmc}_{90} < 2\text{E}-04$ en fracción mol).
- De igual modo, este trabajo nos permite concluir que la parte del tensoactivo que más efecto tiene en sus cualidades es la longitud de la cadena de CH_2 's de la cola hidrofóbica, al menos para los tensoactivos de alcoholes polietoxilados. Este efecto no se vio solamente en el valor de las cmc 's de cada tensoactivo, sino también en que el valor de la energía de micelización que disminuye a medida que crece la cola hidrofóbica.

Relativo a los parámetros del modelo, hay tres conclusiones relevantes:

- Aunque ya se mencionó que el tamaño de la cola hidrofóbica es la que tiene la principal contribución energética, tampoco se puede despreciar la contribución del agregado polar. Este, que es lo que conforma la cabeza hidrofílica, también debe ser considerado para la estimación de un valor numérico de los parámetros. Esto se puede observar en las isotermas calculadas con los parámetros propuestos en este trabajo.
- A pesar de observar que hay una relación clara entre los parámetros g_a y $\Delta\mu_{Ads}$ no se logró, a partir de las características de los diversos tensoactivos, determinar una expresión para expresar uno como función del otro. Los intentos con correlaciones de la longitud de la cola

hidrofóbica no fueron suficientes para la obtención de una expresión. Son necesarios estudios adicionales, tal vez incorporando las características de la porción hidrofílica.

- El modelo predice con mayor exactitud la tensión superficial si sólo el parámetro g_a , referente a la energía de micelización, es correlacionado con la energía de vaporización de la parte hidrofóbica.

Simbología

z	Fracción de tensoactivo
π	Presión superficial [mN.m ⁻¹]
T	Temperatura [K]
g	Energía de Gibbs molar
s	Numero de micelización
μ	Potencial químico
h	Entalpía molar
F^σ	Energía de Helmotz de la superficie
R	Constante Universal de los gases
x_A	Fracción mol de anfifilos
x_s	Fracción mol de la micela de tamaño s
γ	Tensión superficial
b	Segundo Coeficiente virial
π^∞	Presión superficial de referencia (Dilución infinita)
x^∞	Concentración de anfifilos en la superficie a dilución infinita
$\Delta\mu_{Ads}$	Energía de adsorción molar
Δg_s	Energía de micelización molar

Abreviaturas

cmc90 Concentración Micelar Crítica

Apéndice A

Herramientas Matemáticas

A.1 Método de Cardano para la resolución de ecuaciones cúbicas.

Una ecuación cubica o una ecuación de tercer grado es una ecuación donde existe un término algebraico elevado al cubo, también llamado termino de tercer grado. Dicho esto, el teorema general del algebra (Swokowski, pp. 245 [1]) dice que una ecuación de grado 3 debe tener tres raíces (soluciones que hagan cero a la ecuación) reales o complejas. La fórmula general de la ecuación de tercer grado es la siguiente.

$$Ax^3 + Bx^2 + Cx + D = 0 \quad (A.1)$$

Donde A, B y C son los coeficientes de los términos algebraicos y D es el termino independiente. De modo que, si A, B, C, D son números reales existen dos conjuntos característicos de soluciones. Uno, donde las tres raíces de la ecuación son números reales. El otro conjunto de soluciones es donde existe solo una raíz real y un par de raíces complejas conjugadas. Recordemos que, un par de complejos conjugados es aquel donde el termino imaginario tiene el mismo valor absoluto, pero diferente signo (Swokowski, pp. 90 [1]).

Debido a esto, resulta complejo hacer un desarrollo en el cual se encuentre las tres raíces de forma directa. Así que, se usa el método Cardano para la solución de ecuaciones cubicas. Este método, publicado en el siglo XVI es el más usado para resolver analíticamente una ecuación de grado 3.

Sea $f(x)$ un polinomio de grado 3 de la forma siguiente (Mathworks [2]). O sea, $A=1$.

$$x^3 + Bx^2 + Cx + D = 0 \quad (A.2)$$

De este modo, podemos cambiar la variable a la siguiente forma, con el fin de desaparecer el termino de segundo grado.

$$y = x - \frac{1}{3}B \quad (A.3)$$

De este modo podemos escribir la ecuación cubica de la siguiente manera:

$$x^3 + px - q = 0 \quad (A.4)$$

Donde los parámetros p , q y R quedan definidos de la siguiente manera:

$$p = \frac{3C - B^2}{3} \quad (A.5)$$

$$-q = \frac{9BC - 27D - 2B^3}{27} \quad (A.6)$$

$$R = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2 \quad (A.7)$$

R es la discriminante de la ecuación. Es decir, si $R > 0$, la ecuación solo tiene una raíz real. Esta es calculada de la siguiente manera (Mathworks [2]).

$$S = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{R}} \quad (A.8)$$

$$T = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{R}} \quad (A.9)$$

$$x = S + T - \frac{B}{3} \quad (A.10)$$

Si $R < 0$, entonces la solución está dada por el siguiente desarrollo (Mathworks [2]).

$$\theta = \cos^{-1} \sqrt{-\frac{27q^2}{4p^3}} \quad (A.11)$$

$$x_1 = -2 \frac{|q|}{q} \sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{B}{3} \quad (A.12)$$

$$x_2 = -2 \frac{|q|}{q} \sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) - \frac{B}{3} \quad (A.13)$$

$$x_3 = -2 \frac{|q|}{q} \sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) - \frac{B}{3} \quad (A.14)$$

A.2 Método de Newton-Raphson para la resolución de ecuaciones no-lineales.

El mundo de las funciones es infinito y existen muchas funciones donde la variable está implícita dentro de la función o es muy difícil el trabajo matemático para poder encontrar una solución analítica. Debido a esto, un campo dentro de las matemáticas, son los métodos numéricos. Estos son algoritmos de solución que encuentran un valor de la variable de una función $f(x)$ que soluciones una ecuación. Es decir, encontrar los *ceros* de la función. (Mathworks [3])

$$f(x_n) = 0 \quad (A.15)$$

Uno de los métodos más comunes para las ecuaciones no lineales es el método de Newton-Raphson. Desarrollado por Issac Newton, este método descompone la función en su serie de Taylor.

$$f(x_n) \approx f(x_0) + f'(x_0)(x_n - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x_n - x_0)^2 + \dots \quad (A.16)$$

Tomando solo los términos lineales tenemos

$$0 \approx f(x_0) + f'(x_0)(x_n - x_0) \quad (A.17)$$

De este modo la ec. A.17 es tangencial a la curva $f(x)$ en el punto $(x_1, f(x_1))$, por lo tanto, estimar la distancia entre nuestro punto inicial y el primer estimado de la raíz.

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad (A.18)$$

Repitiendo este proceso iterativamente obtenemos:

$$x_n = x_{n-1} - \frac{f(x_{n-1})}{f'(x_{n-1})} \quad (A.19)$$

De esta forma, el método de Newton-Raphson queda definido de la siguiente manera (Yau, et. al.[4]):

1. Fije un punto inicial x_0 . Por lo descrito anteriormente, se recomienda que el punto x_0 este cercano a la raíz x .
2. Sustituya x_0 en $f(x)$ y $f'(x)$ para obtener f_0 y f'_0 .
3. Sustituya f_0 y f'_0 en la ec. para obtener x_1 .

4. Sustituya x_1 en $f(x)$ y $f'(x)$ y sustituya en ec para obtener x_2 .
5. Si $|x_2 - x_1| < ERROR$, x_2 será la raíz x
6. En caso contrario repetir hasta que $|x_n - x_{n-1}| < ERROR$, donde x_n será la raíz x .
(Normalmente el valor del error es del orden de 10^{-6} .)

Cabe destacar si la región de la función en donde se encuentra la raíz está cerca de un punto crítico o cerca de una asíntota, el método de Newton-Raphson deja de ser efectivo.

Otro aspecto a destacar es la convergencia. Tomando en cuenta la k -ésima iteración donde $f'(x_k)$ es diferente de cero, obtenemos (Mathworks [3]):

$$\varepsilon_k = x_k - x_{k-1} \quad (A.20)$$

$$f(x_k) = f(x_{k-1}) + f'(x_{k-1})\varepsilon_k + \frac{1}{2}f''(x_{k-1})\varepsilon_k^2 + \dots \quad (A.21)$$

$$f'(x_k) = f'(x_{k-1}) + f''(x_{k-1})\varepsilon_k + \dots \quad (A.22)$$

De esta forma el término $k+1$ queda definido así:

$$\varepsilon_{k+1} = \varepsilon_k + (x_{k+1} - x_k) \quad (A.23)$$

$$\varepsilon_{k+1} = \varepsilon_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)} \quad (A.24)$$

$$\varepsilon_{k+1} \approx \varepsilon_k - \frac{f'(x_{k-1})\varepsilon_k + \frac{1}{2}f''(x_{k-1})\varepsilon_k^2}{f'(x_{k-1}) + f''(x_{k-1})\varepsilon_k} \quad (A.25)$$

Y podemos desprestigiar algunos términos y queda la siguiente expresión:

$$\varepsilon_{k+1} \approx \frac{f''(x_{k-1})}{2f'(x_{k-1})} \varepsilon_k^2 \quad (A.26)$$

Esta última expresión demuestra que la convergencia del método de Newton es una convergencia cuadrática.

A.3 Convergencia de Series.

Como se observó en la ec. A.16 una función puede ser representada por una serie infinita. Una serie infinita es la suma de los elementos de una sucesión infinita. Una sucesión queda definida de la siguiente manera (Spivak, pp. 613 [5]):

$$\{a_n\} = a_1 + a_2 + \dots + a_i + a_{i+1} + \dots \quad (\text{A. 27})$$

Por lo tanto, una serie infinita queda definida de la siguiente forma:

$$S_n = \sum_{i=0}^{\infty} s_n = s_0 + s_1 + \dots + s_k + s_{k+1} + \dots \quad (\text{A. 28})$$

Tomando en cuenta que una serie infinita es la suma de términos infinitos, esta no puede tener un valor fijo a menos que se limite el número de términos a tomar en cuenta, como en el caso de la serie de Taylor o que a medida que vaya avanzando la serie, los términos respeten el criterio de Cauchy (Spivak, pp. 643 [5]):

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} a_{n+1} + \dots + a_m = 0 \quad (\text{A. 29})$$

Concluyendo, una serie infinita debe de cumplir los siguientes puntos para que converja en un valor específico (Spivak, pps. 644-652 [5]).

1. Condición del Resto:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0 \quad (\text{A. 30})$$

2. Prueba del Cociente:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_{n+1}}{a_n} = r < 1 \quad (\text{A. 31})$$

De este modo, podemos analizar una serie infinita de primordial importancia, la **serie geométrica**.

$$S_R = \sum_{n=0}^{\infty} r^n = 1 + r + r^2 + \dots \quad (\text{A. 32})$$

Esta por lo tanto será convergente si $r < 1$ (Spivak, pp. 645 [5]). Y su valor está dado por la siguiente expresión:

$$S_R = \frac{1}{1 - r} \quad (\text{A. 33})$$

A.3.1 Caso Particular. Ecuación 3.12

Una vez definido el concepto de una serie convergente y considerando el parecido de la ec. 3.12 con la serie geométrica, presentamos el desarrollo que llevo al valor concreto de la serie usado en la ec. 3.12 (*Elaboración propia*).

$$S_y = \sum_{s=2}^{\infty} sy^s \quad (A.34)$$

Desarrollando los primeros dos términos de la serie.

$$S_y = 2y^2 + 3y^3 + y^2 \sum_{s=2}^{\infty} (s+2)y^s \quad (A.35)$$

Agrupando las series en el lado izquierdo.

$$\sum_{s=2}^{\infty} sy^s - y^2 \sum_{s=2}^{\infty} (s+2)y^s = 2y^2 + 3y^3 \quad (A.36)$$

Agrupando términos semejantes.

$$(1 - y^2) \sum_{s=2}^{\infty} sy^s - 2y^2 \sum_{s=2}^{\infty} y^s = 2y^2 + 3y^3 \quad (A.37)$$

Desarrollando la segunda serie.

$$\sum_{s=2}^{\infty} y^s = y^2 + y^3 + y^2 \sum_{s=2}^{\infty} y^s \quad (A.38)$$

Agrupando las series del lado izquierdo de la ecuación.

$$(1 - y^2) \sum_{s=2}^{\infty} y^s = y^2 + y^3 \quad (A.39)$$

Despejando la serie geométrica desde $s=2$, obtenemos:

$$\sum_{s=2}^{\infty} y^s = \frac{y^2 + y^3}{1 - y^2} \quad (A.40)$$

Sustituyendo la ec. A.40 en la ec. A.37 obtenemos:

$$(1 - y^2)S_y - 2y^2 \left(\frac{y^2 + y^3}{1 - y^2} \right) = 2y^2 + 3y^3 \quad (\text{A.41})$$

Despejando S_y y agrupando los términos independientes del lado derecho.

$$S_y = \frac{1}{(1 - y^2)} \left(2y^2 + 3y^3 + \frac{2y^4}{1 - y} \right) \quad (\text{A.42})$$

Desarrollando a la mínima expresión, obtenemos la ecuación 3.12.

$$S_y = \sum_{s=2}^{\infty} sy^s = \frac{y}{(1 - y)^2} - y \quad (\text{3.12})$$

A.4 Referencias

- [1] Swokowski, Earl W., Cole, Jeffery A. *Algebra y Trigonometría con Geometría Analítica*. Decimotercera edición (2011), Cengage Learning, México.
- [2] Weisstein Eric W., *Cubic Formula*, Wolfram MathWorld. Recuperado de <http://mathworld.wolfram.com/CubicFormula.html> el 20 de enero de 2020.
- [3] Weisstein, Eric W., *Newton's Method*, Wolfram MathWorld. Recuperado de <http://mathworld.wolfram.com/NewtonsMethod.html> el 20 de enero de 2020.
- [4] Yau, Lily. Ben-Israel, Adi. *The Newton and Halley Methods for Complex Roots*. The American Mathematical Monthly, 105. (1998), 806-818.
- [5] Spivak, Michael. *Calculo Infinitesimal*. Segunda Edición (1993), Reverté Ediciones, México