



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELADO TERMODINÁMICO DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE SOLUCIONES ACUOSAS DE
NONILFENOL CON 12 MOLES DE ÓXIDO DE ETILENO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Luis Gerardo Torres Martínez

CDMX

2022





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA
VOCAL: Profesor: MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA
SECRETARIO: Profesor: JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES
1er. SUPLENTE: Profesor: GERMAN BASURTO GARCÍA
2° SUPLENTE: Profesor: ABRAHAM OCHOA GUERRERO

DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira _____(firma)

SUSTENTANTE (S):

Luis Gerardo Torres Martínez (firma) _____(firma)

- **Agradecimientos.**

A mi asesor Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira por su comprensión, apoyo y paciencia a lo largo de este trabajo, por compartir de su tiempo para que tanto yo como muchos otros compañeros cumplamos el objetivo de ser mejores personas académica y profesionalmente, siendo de igual manera un ejemplo en vida de cómo ser una mejor persona.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme de la educación desde la Preparatoria No.1 Gabino Barreda hasta la Facultad de Química, donde conocí a grandes amigos y profesores con los cuales viví innumerables experiencias que llenan mi corazón y mi alma.

A mis padres, Leticia Martínez Ureña y José Luis Torres Castro, por proveerme de los valores, enseñanzas y recursos para poder llegar hasta este momento, por ser mi norte para guiarme, darme dirección y mostrarme el camino de los bienaventurados. A mi hermano, Eduardo Torres Martínez, por ser la fuerza motriz para que me permite seguir adelante todos los días y ser mi ejemplo de disciplina y rigor. A mi abuela, Isabel Castro, al ser uno de los pilares clave en mis primeros años de vida, tu bondad se convirtió en la mía Chavela. A mis abuelos, Ester Ureña Franco y Cleto Martínez, ustedes son también un gran pilar de mi formación en mis primeros días, sépase que sus enseñanzas, así como sus muestras de afecto (muy a su manera), son hoy en día parte de mí. A mis tíos, empezando por Francisco Martínez Ureña que me enseñó que nunca es tarde para cumplir tus objetivos personales y que siempre estamos aprendiendo, también a Guillermo Martínez Ureña que sin su apoyo que me brindo muy probablemente no estaría escribiendo esto en este momento, siendo él la definición en vida de lo que significa la palabra apoyar y, por último, pero no por eso menor importantes, es imperativo mencionar a Laura Torres Castro y Alfredo Soto , que me dieron mi primera oportunidad laboral, mostrándome así el costo de ganarse el pan a diario, siendo también el ejemplo de jamás rendirse y trabajo duro.

A mis amigos, aquellos que me acompañaron en la miel y en la hiel de esta existencia, que me ayudaron académicamente, laboralmente y personalmente, hablo de David, Italia, Andrés, Diego, Alexis, Víctor, Karen, Alfonso, Ariel, Ana, así como Amaranta que no estuvo desde el inicio, pero desde que te conozco sé que puedo contar contigo y a mis “amigos mi” Karina, Ale y Toño que fueron el soporte en la última etapa de mi carrera, pero desde entonces sé que también cuento con ustedes.

▪ Índice

▪ Objetivo

1. Introducción	6
1.1. Tensoactivos	6
1.2. Micelas	9
2. Fundamentos Teóricos	14
2.1. Conceptos Básicos	14
2.2. Teoría de Gibbs	16
2.2.1. Superficie hipotética	17
2.2.2. Excesos superficiales	18
2.3. Micelización	26
2.4. La isoterma de adsorción. Ecuación Virial 2D	29
2.5. Dependencia con temperatura de los parámetros de micelización / adsorción	31
2.6. Referencias	35
3. Metodología	36
3.1. El sistema de ecuaciones no lineales.	37
3.2. Las propiedades características de la disolución de NF12.	39
3.3. Referencias	40
4. Resultados y discusiones.	41
4.1. Tensiones superficiales	41
4.2. Propiedades características de la disolución acuosa de NF12.	46
4.2.1. Parámetro g_a	46
4.2.2. Parámetro g_b	47
4.2.3. Segundo coeficiente virial 2D, parámetro b	49
4.2.4. Parámetro x^∞	50

4.3. Análisis de los resultados.	51
4.4. Referencias	55
5. Conclusiones	56
6. Bibliografía	57
7. Anexos.	58

- **Objetivo**

Determinar la tensión superficial y la entalpia de micelización de una disolución acuosa de nonil fenol con doce moles de óxido de etileno en función de la temperatura, concentración y fracción de monómero mediante el modelo presentado por Medeiros M. y colaboradores (Colloids Surf. A 556, 81-92, 2018).

1. Introducción

Una de las tareas más importantes dentro de las ciencias exactas, como lo son la física y la química, es la capacidad de predecir el comportamiento de un fenómeno dado, para que en consecuencia se determine si es posible controlarlo o no. Si es posible el control del fenómeno estudiado se llegará, a medida que el tiempo avance, a una aplicación para la vida diaria, forjando así el desarrollo de la ingeniería y la tecnología. Pero si no es posible llegar a dicho punto de desarrollo, el siguiente paso es buscar un nuevo modelo que logre ajustarse al fenómeno encontrado en el laboratorio o descubierto de forma experimental, permitiendo así su posterior aplicación. Este trabajo tiene como propósito entender mejor el comportamiento del NF12 en disolución, esperando que los resultados obtenidos sean de ayuda para posteriores trabajos de investigación teórico y aplicado. En el caso de los nonilfenoles polietoxilados su aplicación más común está en la industria de textiles, cueros, papel y formulación de pesticidas, así como en la industria de desengrasantes, emulsificantes y estabilizantes.

1.1. Tensoactivos

En 1917 William Draper Hawkins e Irving Langmuir hicieron el descubrimiento de la existencia de sustancias sintéticas similares a los jabones, con la propiedad de acumularse de forma preferente en la superficie, actualmente conocido como adsorción. Una vez descubiertas, estas nuevas sustancias se clasificaron a partir de sus estructuras. Básicamente, estos compuestos se conforman de dos partes de naturaleza opuesta, una polar y otra no polar. Esta estructura proporciona la antes mencionada propiedad de adsorberse en las superficies. En un inicio, a estos compuestos se les llamó agentes de superficie, pero con el tiempo fueron denominados surfactantes o tensoactivos. El término surfactante surge del anglicismo de la palabra surfactant que a su vez es una abreviación de SURFace ACTive AgeNT [1,2].

Como ya se mencionó, los tensoactivos tienen una estructura característica que les permite adsorberse en la superficie; además, en ciertas condiciones, forman agregados y se auto asocian en soluciones acuosas. La parte polar de la molécula puede tener carga positiva, negativa o neutra, y esta parte es la que define al tensoactivo dentro de la clasificación como aniónico (carga negativa), catiónico (carga positiva) o neutro. Los tensoactivos neutros, o los que no tienen carga en la parte hidrofílica, también se conocen como no iónicos. La parte no polar o hidrofóbica de la molécula generalmente suele ser una cadena longitudinal de hidrocarburos. La figura 1.1 representa un esquema simple de una molécula de tensoactivo típico [1].

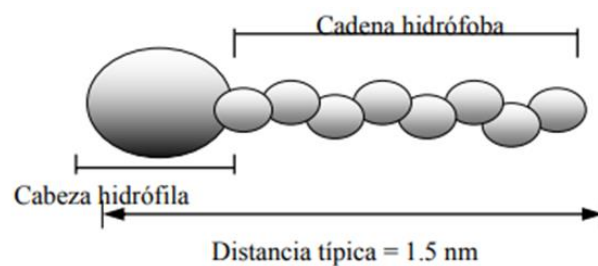


Figura 1.1. Modelo básico del surfactante.

Un ejemplo general de la aplicación de los agentes surfactantes dentro de un sistema emulsionado es garantizar la estabilidad adecuada, así como originar una reducción significativa de la tensión superficial de la solución. De forma más particular, ciertos tensoactivos son capaces también de bajar la viscosidad del petróleo contenido en el reservorio, así como de mantener compuestos finos y arcillas en suspensión [3].

Como ya se mencionó, es posible clasificar a los agentes tensoactivos en función de la naturaleza iónica de la "cabeza" [1,4]:

i) Aniónicos: Son aquellos tensoactivos en donde se puede encontrar carga negativa en la parte polar. Es importante puntualizar que estos surfactantes poseen un contra ion positivo que suele ser Na^+ . Una de las aplicaciones más comunes de este tipo de tensoactivo es la fabricación de detergentes, de los cuales los más utilizados son los alquilbencenos sulfonatos lineales (LAS), los alcoholes etoxilados sulfatos (AES) y los alquil sulfatos (AS). Otro importante representante de este tipo de tensoactivo son los ácidos alquil-aril-sulfónicos por su capacidad de detergencia dispersante [1,5].

ii) Catiónicos: Estos agentes tienen una carga positiva en la cabeza, como el ion trimetil amonio $N(CH_3)_3^+$ por ejemplo, y contra iones negativos como bromuro (Br^-) para el HTBA y DBTA, así como, Cloruro (Cl^-) en el trimetil-tetradecil amonio. Un ejemplo de este tipo de tensoactivos los encontramos en los esterquats; este particular tipo de compuesto está conformado por sales de amonio cuaternarios en su estructura, que se caracterizan por una doble cadena grasa ($C_{16}-C_{18}$) con dos grupos éster, débilmente enlazado al grupo amino de la cabeza. Algunas de las aplicaciones más comunes de este surfactante están en el campo de la formulación de detergentes suavizantes ya que se caracterizan por su estabilidad química, facilidad de procesado y bajo costo de fabricación, entre otras características. La inclusión de la función éster en las cadenas alifáticas mejora significativamente la cinética de biodegradación de esta clase de tensoactivos catiónicos, lo que confiere una baja toxicidad al medio ambiente [1-3].

iii) No iónicos: Los surfactantes no iónicos carecen de grupos polares en la cabeza, pero posee grupos como los etoxilatos $-(O-CH_2-CH_2)_m-OH$ los cuales poseen una gran afinidad con el medio acuoso por sus interacciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno. En este tipo de surfactante destacan los nonilfenoles, con sus distintos grados de etoxilación, así como alcoholes y amina etoxil propoxilados. Esta clase de surfactante también es una buena opción para solubilizar contaminantes hidrofóbicos, pues presentan valores de CMC menores que los tensoactivos iónicos. Además, son menos tóxicos a los microorganismos que sus pares catiónicos e iónicos. El Tween 80 es un ejemplo de tensoactivo no iónico [1].

Con lo anterior en mente, en este trabajo se busca modelar un sistema conformado por una disolución acuosa de un tensoactivo no iónico, el nonilfenol con doce moles de óxido de etileno (NF12) incluyendo los efectos de temperatura; esto permitiría hacer predicciones sobre la tensión superficial a diferentes temperaturas. Por otro lado, también se buscará encontrar los parámetros del modelo que están relacionados a las propiedades termodinámicas del NF12, como son la energía de Gibbs y la entalpia de micelización, por ejemplo.

Básicamente el presente escrito está soportado en dos pilares teóricos. El primero es modelo de la superficie hipotética de Gibbs; este modelo data del año de 1878 y ha sido utilizado como un modelo confiable desde entonces. El segundo es el modelo de formación de micelas de un solo surfactante. Este modelo de micelización ya ha sido empleado en disoluciones acuosas de octilo- β -D-glucopiranososa (C_8G_1) y tetraetilenglicol monoocil éter (C_8E_4) por mencionar algunos ejemplos [6].

El nonilfenol con doce moles de óxido de etileno es un tensoactivo no iónico que tiene la estructura presentada en la figura 1.2:

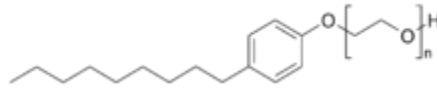


Figura 1.2. Estructura general del nonilfenol etoxilado

Donde n es doce en este caso.

1.2. Micelas

En disolución, cuando la concentración de los anfifilos se eleva lo suficiente, estos comienzan a asociarse en agregados llamados micelas; la concentración a la que las micelas se forman es distintivo del surfactante empleado y se le llama concentración micelar crítica (cmc). Estos agregados pueden auto asociarse en diversas formas y tamaños, como función de la concentración y naturaleza del tensoactivo. Una forma clásica en la que los surfactantes se asocian es dejando la parte hidrocarbonada en el interior de la micela y la cabeza polar queda hacia afuera de la disolución. Los valores de tamaño relativo de micela y la cmc dependen de la energía de Gibbs de micelización [1]. Para micelas formadas en solución acuosa, esta energía está relacionada con las fuerzas atractivas y repulsivas entre las partes hidrofóbicas e hidrofílicas entre sí y con el disolvente. También es importante mencionar que las micelas tienden a tener forma elipsoidal cuando predominan las fuerzas de la parte hidrofóbica, mientras que el tamaño de la micela depende solo de la energía libre por el área de contacto [7]. En este trabajo se empleará la hipótesis que las micelas tienen una forma cilíndrica con tapas semiesféricas [6].

La auto asociación de los surfactantes puede resultar en distintas estructuras, propias del surfactante. A continuación, se mencionan las formas más comunes de micelas.

- a) Las micelas esféricas con su interior compuesto por las cadenas de hidrocarburos y las cabezas polares en contacto con el medio acuoso. Las micelas esféricas se caracterizan por un número bajo de surfactantes que conforman la micela. El centro con cadenas de hidrocarburo tiene un radio cercano a la distancia de la cadena de hidrocarburos.

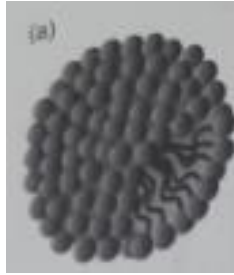


Figura 2.1.: Micela Esférica

- b) Las micelas cilíndricas con un centro compuesto de cadenas de hidrocarburo y las cabezas polares en el exterior en contacto al medio acuoso. La sección transversal del centro formado por hidrocarburos es similar al de la micela esférica. El tamaño de estas micelas es altamente variable, son polidispersas.

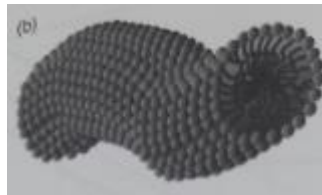


Figura 2.2.: Micela Cilíndrica

- c) Hay surfactantes que forman agregados en bicapas, constituidos como un cristal líquido laminar, los cuales tienen un centro formado por las cadenas de hidrocarburo con un grosor cercano al 80% de dos veces la distancia de la cadena hidrofóbica del anfifilo.

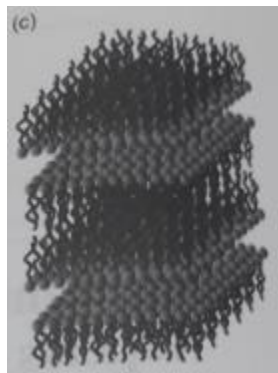


Figura. 2.3.: Micela en bicapa

- d) La micela "Invertida" tiene como núcleo una pequeña porción de agua atrapada por las cabezas polares. Las cadenas hidrofóbicas, junto con el disolvente orgánico, forman el medio exterior. Así como las micelas "normales" estas micelas invertidas pueden crecer como esferas o como cilindros.

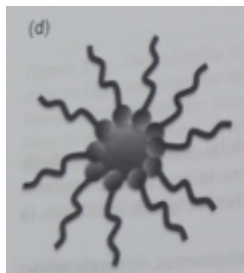


Figura 2.4.: Micela Invertida

- e) Micelas con estructuras bi-continua, con moléculas de surfactante agregados en capas conectadas, que se caracterizan a su vez por tener dos curvaturas en sentidos opuestos (cruzados). La curvatura de la micela (cero para una estructura superficial) es mínima.

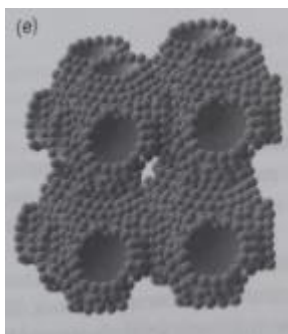


Figura 2.5.: Micela con estructura bi-continua.

- f) Las vesículas son formadas a partir de bicapas similares a una fase laminar y se caracterizan por dos compartimentos acuosos, uno formado en el núcleo y el otro se encuentra en el medio continuo. Las vesículas tienen formas variables y también pueden existir vesículas “invertidas”.

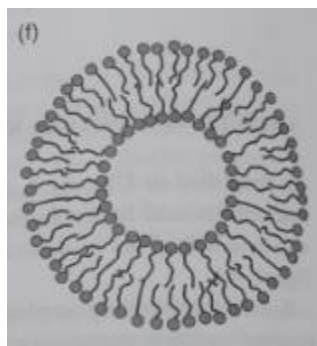


Figura 2.6.: Micela con estructura vesicular

Es importante mencionar que las distintas estructuras propician distintos cambios en las propiedades fisicoquímicas del sistema. Por lo tanto, en el uso práctico del surfactante tiene que existir obligadamente un control sobre la estructura. Para las cadenas relativamente cortas, C₈ a C₁₀, la variación es baja en sus propiedades regularmente. Un comportamiento más frecuentemente encontrado para surfactantes de cadena larga, como C₁₄ en adelante, es que algunas propiedades, como la viscosidad, por ejemplo, empiezan a incrementarse rápidamente. Normalmente el crecimiento de las micelas es un proceso en una sola dimensión, formando agregados circulares (normalmente) hacia el sentido transversal [8].

El crecimiento micelar es un fenómeno muy común. Para el tipo iónico sigue las siguientes tendencias de crecimiento [8]:

1. La tendencia de crecimiento incrementa fuertemente con respecto a lo largo de la cadena de hidrocarburo y el crecimiento es mucho menor para aquellas cadenas que son más cortas.
2. El crecimiento micelar depende fuertemente de la temperatura y este es promovido por un decremento en la temperatura.
3. Mientras que la cmc solo depende ligeramente del tipo de contraión, el crecimiento micelar muestra una fuerte variación. Sin embargo, la dependencia del crecimiento de la micela a partir del contraión es bastante diferente según la cabeza hidrofílica que contenga el surfactante.
4. En el caso del crecimiento micelar, el tamaño de la micela incrementa fuertemente con la concentración del surfactante en la disolución.

Referencias

- [1] Araberri, I. B. (2006). Elaboracion y caracterizacion de emulsiones estabilizados por polimeros y agentes tensoactivos. *Revista iberoamericana de polimeros* , 211-231.
- [2] Calero, N. A. (2010). Transiciones micromoleculares inducidas por cizalla en sistemas acuosos de un tensoactivo cationico tipo esterquat. *Afinidad*, 545.

- [3] Ramos, Y. C. (2007). Estudio de la obtencion de emulsificantes cationicos a partir del aceite de coco en la formulación de fluidos para la estimulación ácida de pozos de petroleo. *Ciencia Ergo Sum*, 2.
- [4] Moreno Medina, C. U. (2011). Incremento de la solubilización de percloroetilo con un tensoactivo no iónico. *Interciencia*, 3.
- [5] Muñoz, J. S. (2012). Fotocatalisis heterogenea para el abatimiento de tensoactivos anionics en aguas residuales. *Produccion Limpia*, 2.
- [6] Medeiros M., M. X. (2018). Micellization an adsorption modeling of single and mixed nonionic surfactants. *Colloids and Surfactants A*, 82-92.
- [7] Tanford, C. (1974). Theory of micelle formation in aqueous solution . *The Journal of Physical Chemistry No. 78*, 24.
- [8] Bengt Kronberg, K. H. (2014). *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*. John Wiley & Sons.

2. Fundamentos Teóricos

A continuación, se presentarán los cimientos teóricos de donde se parte para comprender de dónde vienen las ecuaciones utilizadas en este trabajo y con las cuales se obtuvieron los resultados para su posterior análisis.

2.1. Conceptos Básicos

En un sistema compuesto por la fase α y β (Figura 2.1) las moléculas que se encuentran en la zona de contacto entre estas fases o muy próximas a ella, tienen claramente entorno molecular distinto al de las moléculas que se encuentran en el interior de cada una de las fases. La región tridimensional de contacto entre las fases α y β en la cual las moléculas interactúan con moléculas de ambas fases se denomina capa interfacial, capa superficial o interfase. El espesor de esta región es de unas pocas moléculas, normalmente la distancia uniforme entre dos fases es del orden submicroscópica y usualmente oscila entre los 10^{-6} y 10^{-7} m, siempre que no existan iones presentes [1]. El término interfaz se refiere a la superficie geométrica, aparentemente bidimensional, que separa las dos fases.

La capa interfacial es una zona de transición entre las fases α y β , y no es homogénea. Es decir, sus propiedades varían desde aquellas que corresponden a la fase α hasta las que caracterizan la fase β . Debido a las diferencias en las interacciones intermoleculares, las moléculas de la interfase tienen una energía promedio de interacción intermolecular distinta a la de las moléculas que se encuentran en el interior de cada fase. Por tanto, un cambio adiabático en el área de la superficie interfacial existente entre α y β cambiaría la energía interna U del sistema.

Consideremos un líquido en equilibrio con su vapor (Figura 2.1). Se sabe que las interacciones intermoleculares atractivas en un líquido disminuyen su energía interna. Las moléculas situadas en la superficie del líquido experimentan menos atracciones por parte de otras moléculas del líquido que las moléculas que se encuentran en el interior de la fase líquida, por lo que presentan una energía media superior a la de las moléculas en el seno de la fase líquida. La concentración de moléculas en la fase vapor es tan baja que podemos ignorar las interacciones entre moléculas de la fase vapor y moléculas en la superficie del líquido.

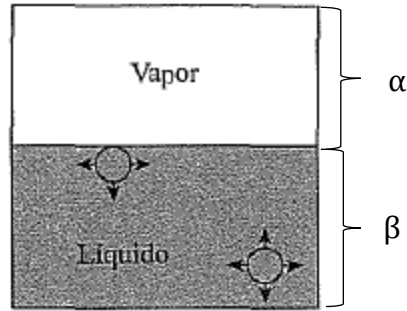


Figura 2.1. Sistema líquido en interacción con su vapor

En el caso de que se busque aumentar el área de la superficie es necesario realizar trabajo en la interfase líquido-vapor de la Figura 2.1, ya que dicho aumento implica la existencia de menos moléculas en el interior de la fase líquida y de más moléculas en la capa superficial. Normalmente, el trabajo que se invierte en aumentar el área de la superficie entre dos fases es positivo. Por este motivo, el sistema tiende a adoptar una configuración en la que se presente un área superficial mínima. Así, una gota aislada de líquido es esférica, ya que la esfera es la forma tridimensional con menor relación superficie/volumen.

Sea A el área de la interfase comprendida entre la fase α y β . El número de moléculas contenidas en la región interfacial es proporcional a A . Sea el proceso reversible que aumenta el área de la superficie en dA . El aumento en el número de moléculas en la región de la interfase es proporcional a dA , por lo que el trabajo necesario para aumentar el área interfacial es proporcional a dA . En este caso se empleará como constante de proporcionalidad el símbolo $\gamma^{\alpha\beta}$, donde los superíndices indican que el valor de esta constante depende de la naturaleza de las fases en contacto. El trabajo reversible necesario para aumentar el área interfacial es entonces $\gamma^{\alpha\beta}dA$. La magnitud de $\gamma^{\alpha\beta}$ se denomina tensión interfacial o tensión superficial según sea el caso. Cuando existe una interacción entre una mezcla líquida y su vapor, el término “tensión superficial” es el que se usa con mayor frecuencia. Como es necesario un trabajo positivo para aumentar A , el valor de $\gamma^{\alpha\beta}$ es positivo. Cuanto mayores son las interacciones intermoleculares en un líquido, mayor es el trabajo necesario para trasladar las moléculas desde el interior del líquido hasta la superficie, por lo que el valor de $\gamma^{\alpha\beta}$ es también mayor.

Además del trabajo $\gamma^{\alpha\beta}dA$ necesario para cambiar la interfase, existe un trabajo $-pdV$ asociado con cualquier cambio de volumen, siendo p la presión en el interior de cada fase y V el volumen total del sistema. Por tanto, el trabajo realizado sobre un sistema cerrado formado por las fases α y β es

$$dw_{rev} = -pdV + \gamma^{\alpha\beta}dA \quad (2.1)$$

Se tomará la ec. (2.1) como definición de $\gamma^{\alpha\beta}$ para un sistema bifásico cerrado con una interfase plana. Las tensiones superficiales de los líquidos se miden normalmente en presencia de aire. Cuando la fase β es un gas inerte a una presión baja o moderada, el vapor de $\gamma^{\alpha\beta}$ es casi independiente de la composición de β .

Como se va a considerar un sistema con una sola interfase, de aquí en adelante vamos a simbolizar $\gamma^{\alpha\beta}$ simplemente mediante γ . La tensión superficial γ tiene unidades de trabajo (o energía) por unidad de área. Las unidades para γ en el sistema cegesimal son erg.cm^{-2} , o lo que es lo mismo, dyn.cm^{-1} . La unidad del SI para γ es N.m^{-1} .

Para la mayoría de los líquidos orgánicos e inorgánicos, los valores de γ a temperatura ambiente se encuentran comprendidos entre 15 y 50 dyn.cm^{-1} . Para el agua, γ tiene un valor muy alto, 73 dyn.cm^{-1} a 20 °C, debido a la intensidad de las fuerzas intermoleculares asociadas con el enlace de hidrógeno.

Desde un punto de vista mecánico, la tensión superficial γ es la fuerza por unidad de longitud, porque el sistema se comporta como si las dos fases estuvieran separadas por una membrana delgada tensa. Este es el origen del nombre “tensión superficial” [2].

2.2. Teoría de Gibbs

Existen dos aproximaciones diferentes a la termodinámica de los sistemas cuyos efectos superficiales son significativos. En 1940, Guggenheim consideró la capa interfacial como una fase termodinámica tridimensional con un cierto volumen, energía interna, entropía, etc. En 1878, Gibbs considero un sistema hipotético en el que se introduce la presencia de la interfase por medio de una fase superficial bidimensional con volumen nulo, pero con valores distintos de cero para el resto de las propiedades termodinámicas. Comparado con el modelo de Gibbs, el método de Guggenheim es más sencillo de visualizar y más próximo a la situación física real. Sin embargo, el método de Gibbs es más extenso, y es el que vamos a adoptar aquí.

2.2.1. Superficie hipotética

De acuerdo con la aproximación de Gibbs, el sistema real presentado en la figura 2.2 (a) se sustituye por el modelo de la figura 2.2 (b). En el modelo, las fases α y β se encuentran separadas por una superficie de espesor nulo, la superficie divisoria de Gibbs o también conocida como la superficie geométrica de Gibbs. Las fases α y β que se encuentran a cada lado de la superficie divisoria se definen de tal forma que tengan las mismas propiedades intensivas que existen en el interior de las fases α y β del sistema real. La localización de la superficie divisoria en el modelo es en cierto sentido arbitraria, pero normalmente se sitúa en el interior o muy cerca de la interfase del sistema real. Las magnitudes medibles experimentalmente deben ser independientes de la localización de la superficie divisoria que se elija, ya que esta es solo una abstracción mental.

El modelo de Gibbs asigna a la superficie divisoria los valores de las propiedades termodinámicas que sean necesarios para hacer que el modelo hipotético tenga un volumen total, energía interna, entropía y cantidades de los componentes iguales que los que existen en el sistema real. Se utilizará el superíndice σ (sigma minúscula) para indicar las propiedades termodinámicas de la superficie divisoria. Es importante recordar que la superficie divisoria tiene un espesor y volumen nulo $V^\sigma=0$. Si V es el volumen del sistema real y V^α y V^β son los volúmenes de las fases volumétricas es necesario que

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

Es decir

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (2.3)$$

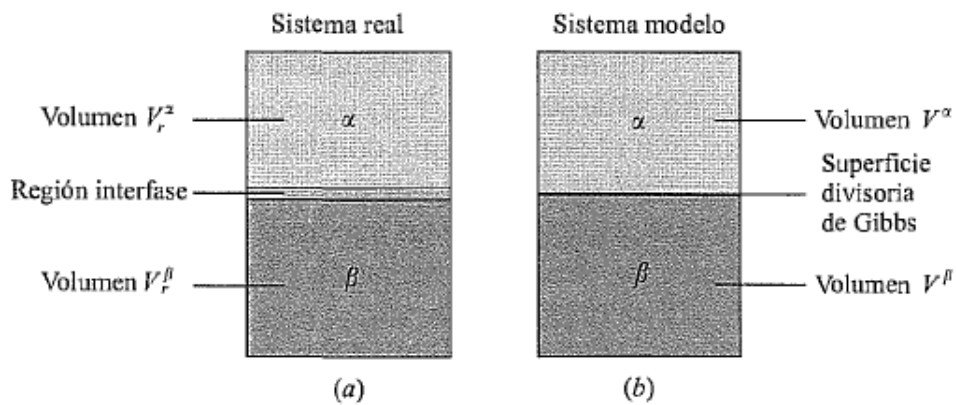


Figura 2.2.

2.2.2. Excesos superficiales

Sean U_r^α y V_r^α la energía y el volumen de la fase α del sistema real. El cociente U_r^α / V_r^α es la energía por unidad de volumen (densidad de energía) en el interior de la fase α . Por definición la densidad de energía en la fase α del modelo de Gibbs es igual a la densidad de energía en el interior de la fase α del sistema real. Como la fase α del modelo tiene un volumen V^α , la energía U^α de la fase α del modelo es

$$U^\alpha = \left(\frac{U_r^\alpha}{V_r^\alpha} \right) V^\alpha \quad (2.4)$$

Con una ecuación similar para la energía U^β de la fase β del modelo. La energía interna total para el modelo es

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

Donde, U^σ (la energía interna de exceso superficial) es la energía interna asociada a la superficie divisoria. Por definición, la energía total debe ser igual a la energía interna total del sistema real:

$$U^\sigma = U - U^\alpha - U^\beta \quad (2.5.1)$$

Los mismos razonamientos se pueden aplicar a la entropía, resultando

$$S^\alpha = \left(\frac{S_r^\alpha}{V_r^\alpha} \right) V^\alpha \quad (2.6)$$

$$S^\beta = \left(\frac{S_r^\beta}{V_r^\beta} \right) V^\beta \quad (2.7)$$

$$S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta \quad (2.8)$$

donde S es la entropía.

Aplicando estos mismos argumentos a la cantidad de componente i se obtiene

$$n_i^\alpha = c_i^\alpha V^\alpha \quad (2.9)$$

$$n_i^\beta = c_i^\beta V^\beta \quad (2.10)$$

$$n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta \quad (2.11)$$

Donde c_i^α es la concentración molar del componente i en el interior de la fase α del sistema real (y por definición, en la fase α del modelo), n_i^α y n_i^β son los números de moles del componente i en las

fases α y β del modelo, n_i^σ es el número de moles del componente i en la superficie divisoria y n_i es el número total de moles en el sistema real (y del modelo). La magnitud n_i^σ , denominada cantidad de exceso superficial del componente i , puede ser positiva, negativa o cero. La definición

$$n_i^\sigma \equiv n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta) = n_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta) \quad (2.12)$$

establece que la cantidad de exceso superficial n_i^σ es la diferencia entre la cantidad de i en el sistema real y la cantidad que existiría en el sistema si la homogeneidad de las fases α y β se extendiera hasta la superficie divisoria.

El valor de n_i^σ depende de la posición de la superficie divisoria. Supongamos que la concentración c_i en el sistema real varía con la coordenada z de la forma que indica la curva $c_i(z)$ de la figura 2.3. La interfaz se encuentra localizada entre z_1 y z_2 , y la superficie divisoria se ha situado en z_0 .

Se considera que el sistema (que comienza $z = 0$ y se extiende hasta $z = b$) se divide en secciones de espesor infinitesimal paralelas a la superficie interfacial plana. Se supondrá que una de las secciones contiene dn_i moles del componente i y tiene espesor dz , área transversal A y volumen $dV=Adz$. En estas condiciones

$$c_i = \frac{dn_i}{dV} = \frac{dn_i}{(Adz)} \quad (2.13)$$

$$dn_i = c_i Adz \quad (2.14)$$

El número de moles n_i del componente i en el sistema se obtiene sumando las contribuciones infinitesimales dn_i de las infinitas secciones en las que se ha dividido el sistema. Esta suma es, por definición, la integral definida desde 0 hasta b de $dn_i = c_i Adz$ y

$$n_i = A \int_0^b c_i dz \quad (2.15)$$

La integral de la Ec. 2.15 es el área contenida bajo la curva del trazo continuo de la figura 2.3.

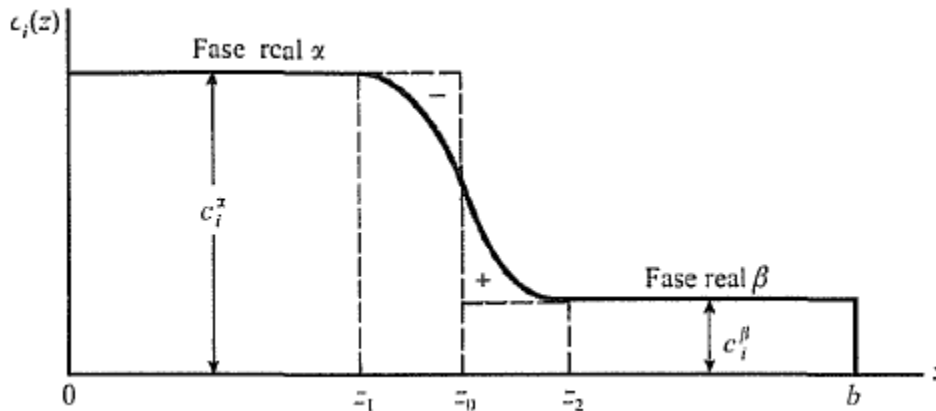


Figura 2.3. Diagrama de la interfase real e hipotética de Gibbs [2]

Si la homogeneidad de las fases α y β se mantuviera hasta la superficie divisoria situada en z_0 , la concentración de i vendría dada por la línea horizontal superior a la izquierda de z_0 y por la línea horizontal inferior a la derecha de z_0 . Utilizando los mismos argumentos empleados para demostrar la Ec. 2.15, se deduce que las magnitudes n_i^α y n_i^β del modelo que aparecen en (2.12) son iguales a A veces el área contenida bajo las líneas horizontales superior e inferior, respectivamente. Por lo tanto, la cantidad de exceso superficial n_i^σ de (2.12) es igual a A veces la diferencia entre el área contenida bajo la curva $c_i(z)$ y las áreas que se encuentran bajo las líneas c_i^α y c_i^β . Esta diferencia de áreas es igual a la región sombreada situada a la derecha de z_0 , en la figura 2.3, menos el área sombreada a la izquierda de z_0 . En la figura 2.3, las áreas positivas y negativas son aproximadamente iguales, y, por lo tanto, n_i^σ es igual a cero para la elección de la superficie divisoria. Si la superficie divisoria de la figura 2.3 se desplaza hacia la derecha, el área negativa se haría mayor que el área positiva, y n_i^σ se hace positiva.

A partir de un razonamiento semejante al anteriormente expuesto, se demuestra que U^σ y S^σ dependen también de la posición de la superficie divisoria. Dado que n_i^σ , U^σ y S^σ dependen de la localización de la superficie divisoria, estas magnitudes no se pueden medir físicamente en la mayoría de los casos. También tiene que quedar claro que la superficie divisoria es una identidad hipotética y que no pretende representar a la interfase real.

La primera ley de la termodinámica establece para un sistema cerrado:

$$dU = dq + dw \quad (2.16)$$

Para un proceso reversible, $dq = TdS$. En un sistema bifásico, la ec. (2.16) queda:

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA \quad (2.17)$$

Esta ecuación es válida para sistemas de una fase, en equilibrio mecánico y térmico, sólo en trabajo P-V:

$$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \quad (2.18)$$

siendo μ_i^α , μ_i^β y μ_i^σ los potenciales químicos de i en las fases. En el equilibrio $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma$. Sea μ_i el potencial químico de i en cualquier punto del sistema. La ec. (2.18) pasa a ser, en el equilibrio:

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma = \sum_i \mu_i d(n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma) = \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.19)$$

Donde se ha utilizado la ec. (2.11). Entonces, para un sistema bifásico en equilibrio:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.20)$$

La presencia de la interfase conduce al termino adicional γdA . Para las fases volumétricas, las ecuaciones fundamentales son:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha \quad (2.21)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \quad (2.22)$$

Combinando las ec. (2.20), (2.21) y (2.22) junto con $dS^\sigma = dS - dS^\alpha - dS^\beta$, $dV = dV^\alpha + dV^\beta$ y

$dn_i^\sigma = dn_i - dn_i^\alpha - dn_i^\beta$ resulta en

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.23)$$

que es la ecuación fundamental para los excesos superficiales. A continuación, se integra la ec. (2.23) para un proceso en el que el tamaño del sistema modelo aumenta manteniendo constante p , T y las concentraciones de las fases, pasando de un estado 1 a un estado 2. En estas condiciones, las variables intensivas T , γ y los potenciales químicos son constantes, y pueden salir de las integrales.

Por tanto:

$$\int_1^2 dU^\sigma = T \int_1^2 dS^\sigma + \gamma \int_1^2 dA + \sum_i \mu_i \int_1^2 dn_i^\sigma \quad (2.24)$$

$$U_2^\sigma - U_1^\sigma = T(S_2^\sigma - S_1^\sigma) + \gamma(A_2 - A_1) + \sum_i \mu_i(n_2^\sigma - n_1^\sigma) \quad (2.25)$$

Suponiendo que el estado 1 corresponde al límite al que se llega cuando el tamaño del sistema en el modelo tiende a cero, todas las propiedades extensivas son cero en este estado, por lo que los términos con el subíndice 1 desaparecen. Mientras que el estado 2 es un estado genérico, y suprimiendo el subíndice 2, nos queda:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.26)$$

La ec. (2.26) es válida para procesos cuasi estáticos. La diferencial total de la ec. (2.26) es:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (2.27)$$

Igualando el segundo término de las ec. (1.24) y (1.26) entonces se tiene:

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (2.28)$$

La ec. (2.28) es análoga a la ecuación de Gibbs-Duhem que es útil para la obtención de los coeficientes de actividad de solutos no volátiles a partir de datos de presiones de vapor; en este caso es aplicado para la fase superficial hipotética del sistema de Gibbs. A temperatura constante la ec. (2.28) pasa a ser:

$$Ad\gamma = -\sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (2.29)$$

que se denomina isoterma de adsorción de Gibbs. Si la concentración superficial (exceso) Γ_i^σ del componente i es definida como

$$\Gamma_i^\sigma \equiv \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (2.30)$$

la isoterma de adsorción de Gibbs se transforma en

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad (2.31)$$

Como ya se mencionó, los valores de n_i^σ (y por tanto de Γ_i^σ) dependen de la elección de la superficie divisoria y no son magnitudes observables experimentalmente. Para fines de obtener magnitudes con significado físico, se escoge una superficie divisoria en concreto en donde referimos a Γ_i^σ con esa superficie. Con n_1^σ (así como Γ_1^σ) igual a cero, siendo el componente 1 el disolvente, $\Gamma_{i(1)}^\sigma$ (denominado adsorción relativa del componente i respecto al componente 1) el valor de la concentración de exceso de la substancia 1 para la superficie divisoria con $n_1^\sigma = 0$. Esta concentración es función de las concentraciones de los compuestos, el volumen y el área de contacto de la interfase. $\Gamma_{i(1)}^\sigma$ se puede estimar experimentalmente.

Para la superficie divisoria que hace n_1 y Γ_1^σ cero, la isoterma de adsorción de Gibbs toma la siguiente forma:

$$d\gamma = -\sum_{i \neq 1} \Gamma_{i(1)}^\sigma d\mu_i \quad (2.32)$$

Las aplicaciones más frecuentes de la isoterma de adsorción de Gibbs se centran en los sistemas bifásicos en los cuales las concentraciones volumétricas de los componentes 1 e i en la fase β son mucho menores que las existentes en la fase α , es decir, $c_1^\beta \ll c_1^\alpha$ y $c_i^\beta \ll c_i^\alpha$. Ejemplos de estos sistemas pueden ser: (a) un sistema líquido-vapor en el que la presión de vapor es baja o moderada, de forma que las concentraciones en la fase vapor son mucho menores que las correspondientes concentraciones en fase líquida; (b) un sistema líquido-líquido en el que el disolvente 1 y el soluto i de la fase α son prácticamente insolubles en la fase β ; (c) un sistema sólido-líquido en el cual el disolvente 1 y el soluto i son insolubles en el sólido (este caso es importante en electroquímica). Para estos sistemas se tiene que:

$$\Gamma_{i(1)}^\sigma = \frac{n_1^\sigma}{A} \left(\frac{n_i^\sigma}{n_1^\sigma} - \frac{n_{i,r}^\alpha}{n_{1,r}^\alpha} \right) \quad (2.33)$$

Donde n_i^σ y n_1^σ son el número de moles de las sustancias en la interfase y $n_{i,r}^\alpha$ y $n_{1,r}^\alpha$ son el número de moles de i y de 1 en la fase α . Cuando la adsorción relativa $\Gamma_{i(1)}$ del soluto i es positiva, la relación entre las cantidades de soluto y disolvente n_i^σ/n_1^σ en la interfase del sistema es mayor que la relación correspondiente $n_{i,r}^\alpha/n_{1,r}^\alpha$ de la fase α , y se dice que el componente i está adsorbido (positivamente) en la interfase. Cuando $\Gamma_{i(1)}$ es negativo, i se encuentra adsorbido negativamente en la interfase. La adsorción consiste en el enriquecimiento de un componente en la interfase en la comparación con el interior de la fase.

Después de haber introducido el significado de $\Gamma_{i(1)}$ se volverá a la isoterma de adsorción de Gibbs. Para un sistema de dos componentes; la ec. (2.32) indica:

$$d\gamma = -\Gamma_{2(1)} d\mu_2 \quad (2.34)$$

a T constante, para un sistema binario. Al menos una de las dos fases debe ser un sólido o un líquido; dicha fase será llamada fase α . El potencial químico del soluto puede escribirse como

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2^\alpha \quad (2.35)$$

Cuando se trata de una disolución ideal encontramos que la actividad (a) es igual a la fracción molar ($a_2 = x_2$). El potencial químico del estado de referencia no depende de la presión (la presión del estado de referencia es arbitraria). Por tanto, a T constante, podemos considerar:

$$d\mu_2 = d \ln a_2^\alpha \quad (2.36)$$

La ec. (2.34) y (2.36) en conjunto se transforman en:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{\partial \ln a_2^\alpha} \right)_T \quad (2.37)$$

Si se emplean unidades de concentración molar (c) para el soluto 2, su actividad en la fase α es $a_2^\alpha = \gamma_{c,2}^\alpha c_2^\alpha / c^\circ$. Si la fase α está lo suficientemente diluida como para poder considerarla ideal, entonces $a_2^\alpha = c_2^\alpha / c^\circ$ (donde $c^\circ = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$), y la ec. (2.37) se transforma en:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln(c_2^\alpha / c^\circ)} \right)_T \quad (2.38)$$

Entonces, la pendiente de la gráfica de la tensión superficial (γ) de la disolución frente a $\ln(c_2^\alpha / c^\circ)$ a una temperatura dada es igual a $-RT\Gamma_{2(1)}$, lo que permite el cálculo de $\Gamma_{2(1)}$.

La ec. (2.38) establece que $\Gamma_{2(1)}$ es positiva cuando la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración de soluto, y es negativa si γ aumenta al aumentar la concentración de soluto en la fase α (c_2^α). El comportamiento observado para los solutos en disolución acuosa se puede clasificar en tres tipos. Los solutos de tipo I dan lugar a un ligero aumento de γ cuando aumenta su concentración; entre ellos se encuentran la mayoría de las sales inorgánicas y la sacarosa. El aumento de γ en las disoluciones salinas se puede explicar observando que las atracciones entre iones de distinto signo son más probables en el interior de la fase que en la capa superficial, por lo que el número de iones en la capa superficial disminuye y esta adsorción negativa provoca un aumento de γ . Los solutos de tipo II dan lugar a un descenso continuo y pronunciado de γ cuando su concentración aumenta; a este tipo de solutos pertenecen la mayor parte de los compuestos orgánicos con una cierta solubilidad en agua. Los compuestos orgánicos solubles en agua suelen contener una parte polar (por ejemplo, un grupo OH o COOH) y una parte hidrocarbonada no polar. Estas moléculas tienden a acumularse en la capa superficial, donde se orientan con sus grupos polares dirigidos hacia las moléculas polares de agua de la disolución, interaccionando con ellas, mientras que la parte no polar intenta evitar la disolución. La adsorción positiva resultante provoca aun disminución de γ . En los solutos tipo III, γ inicia un descenso muy pronunciado y a continuación adquiere bruscamente un valor constante cuando se aumenta la concentración. Son ejemplos las sales de los ácidos orgánicos con cadenas de longitud media (jabones, RCOO-Na^+), sales de sulfatos de alquilo (ROSO-Na^+), sales de aminas cuaternarias $[(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+\text{Cl}^-]$ y compuestos de polioxietileno $[\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}]$, donde n

está comprendido entre 5 y 15]. Los solutos tipo III se adsorben fuertemente en la interfaz. El valor constante de γ se observa en la concentración micelar crítica.

Se dice que un soluto es un agente tensoactivo o surfactante cuando da lugar a un descenso significativo de la tensión superficial. Los solutos de tipo III actúan como detergentes y son surfactantes destacados. El descenso de γ facilita la eliminación de las partículas grasientas de suciedad de las superficies sólidas [2].

Como ya se mencionó, el término tensión superficial surge a partir de una perspectiva mecánica de la superficie, considerándola como una membrana tensa [2]. Con el concepto de tensión superficial sobre la mesa ahora se puede definir la presión superficial, el cual está dada por la diferencia entre la tensión superficial de una disolución acuosa sin surfactante y la tensión superficial de una disolución acuosa con surfactante:

$$\Pi = \sigma_{\text{Agua}} - \sigma \quad (2.41)$$

2.3. Micelización

A continuación, se describe el modelo que considera a la micelización como un equilibrio químico múltiple entre los agregados y los monómeros. En esta aproximación, la solución se asume como ideal en el sentido de la Ley de Henry, donde se establece que la fugacidad del soluto i es proporcional a su fracción molar en disolución [2], o que la actividad es igual a la concentración. Por lo tanto, en este trabajo se asume que las interacciones monómero-monómero, monómero-micela e inter-micela son despreciables. Las concentraciones de los solutos, anfifilos y micelas, son bajas lo suficiente para que esta aproximación sea válida. Se asume que la micela de tamaño “ s ” es una especie química en equilibrio con monómeros libres en solución, de acuerdo con la reacción [5]



Donde S_A es el surfactante A en forma de monómero y M_s representa agregados que contienen “ s ” anfífilos. La actividad química es igual a las concentraciones; la condición de equilibrio químico está dado por:

$$K_s = \frac{x_s^{1/s}}{x_A} \quad (2.43)$$

Donde x_s es la fracción molar de la micela de tamaño s , mientras que $x_A = x_1$ es la fracción molar de monómero libre [5]. La constante de equilibrio de esta reacción química está relacionada a la energía de Gibbs de micelización

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta g_s^0}{RT}\right) \quad (2.44)$$

A través de la estequiometría, esta energía está dada por:

$$\Delta g_s^0 = \frac{1}{s} g_s^0 - g_1^0 \quad (2.45)$$

En este punto es importante aclarar que se está asumiendo que el crecimiento de las micelas es de forma esférica a esfero-cilíndrica, es decir, cuerpo cilíndrico con tapas semiesféricas. El superíndice 0 indica el estado de referencia de la ley de Henry, es decir, fluidos hipotéticos puros formados por agregados de tamaño s y g_1^0 es la energía de Gibbs molar de un monómero en solución infinita. Sea g_{cil} y g_{esf} las energías de Gibbs del anfífilo en el cuerpo cilíndrico y en las tapas semiesféricas de la micela, respectivamente. La energía de Gibbs molar de la micela de tamaño s por anfífilo, según Medeiros et. al [5], puede ser aproximada por:

$$\frac{g_s^0}{s} = g_{cil} + \frac{m}{s}(g_{esf} - g_{cil}) \quad (2.45)$$

Donde m es el número de anfífilos presentes en las tapas semiesféricas. Sustituyendo la ec. (2.45) en (2.44):

$$\Delta g_s^0 = (g_{cil} - g_1^0) + \frac{m}{s}(g_{esf} - g_{cil}) = g_A + \frac{g_B}{s} \quad (2.46)$$

En la ec. (2.46) se define a g_A y g_B como:

$$g_A = (g_{cil} - g_1^0) \quad (2.47)$$

$$g_B = m(g_{esf} - g_{cil}) \quad (2.48)$$

Dado un tensoactivo, g_A y g_B son los parámetros necesarios para el cálculo de las constantes de equilibrio de micelización; uno de los objetivos de este trabajo es determinarlos para el NF12. En paralelo también se puede definir:

$$K_A = e^{-g_A/RT} \quad (2.51)$$

$$K_B = e^{-g_B/RT} \quad (2.52)$$

$$K = \frac{1}{K_A} - K_B \quad (2.53)$$

Estas constantes serán necesarias para la evaluación de la concentración de monómero libre al equilibrio. A continuación, se propone un balance de materia para relacionar la fracción molar total de surfactante (z) y la cantidad de anfifilos libres en solución (x_1). Para soluciones muy diluidas, las cantidades molares de anfifilos y micelas son aproximadamente iguales a sus fracciones molares por mol de solución. Entonces:

$$z = \sum_{s=1}^{\infty} s x_s = x_1 + \sum_{s=2}^{\infty} s (K_s x_1)^s \quad (2.54)$$

La suma del segundo término del lado derecho de la ec. (2.54) es la cantidad de surfactante asociado a un sistema micelar. Sea y una variable auxiliar que se define como $y = K_A x_1$. El valor de y siempre será menor a 1, ya que corresponde a la concentración de micela con tamaño infinito cuando $\Delta g_n^0 = g_A$. Entonces, la ec. (2.54) se transforma en:

$$z = \frac{y}{K_A} + K_B \sum_{n=2}^{\infty} n y^n \quad (2.55)$$

La suma de la ec. (2.55) ahora es una serie aritmética-geométrica:

$$\sum_{n=2}^{\infty} ny^n = \frac{y}{(1-y)^2} - y \quad (2.56)$$

Así la ec. (2.55) puede ser transformado en una ecuación cubica con una solución analítica para x_1

$$y^3 - \left(\frac{z}{K} + 2\right)y^2 + \left(1 + \frac{K_B + 2z}{K}\right)y - \frac{z}{K} = 0 \quad (2.57)$$

Esta ecuación será usada en la determinación de la fracción de monómeros libres cuando es conocida la concentración total de anfifilos.

2.4. La isoterma de adsorción. Ecuación Virial 2D

Habiendo definido una solución analítica para x_1 , se busca encontrar un modelo adecuado para representar el equilibrio entre monómeros libres y adsorbidos en la superficie. Utilizando la ecuación fundamental en términos de cantidades de exceso:

$$dF^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma dA + \sum_{i=2} \mu_i d\eta_i \quad (2.59)$$

Donde F^σ es el exceso de energía de Helmholtz, S^σ es el exceso de entropía, γ es la tensión superficial y $\eta_i = n_i^\sigma$ es el exceso superficial de la sustancia i . A partir de esta ecuación, las relaciones de Maxwell [5] que relacionan el potencial químico con la tensión superficial están dadas por:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial A}\right)_{T,\eta} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \eta_i}\right)_{T,A,\eta_i} \quad (2.60)$$

En términos de presión superficial Π :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial A}\right)_{T,\eta} = -\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \eta_i}\right)_{T,A,\eta_i} \quad (2.61)$$

Se integra con T y η constantes:

$$\mu_i - \mu_i^\infty = - \int_{A^\infty}^A \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \eta_i} \right)_{T, A, \eta_{j \neq i}} dA \quad (2.62)$$

El superíndice ∞ indica dilución infinita. Para la evaluación de la derivada del lado derecho de 2.62, se supone que el exceso superficial del soluto obedece una ecuación de tipo virial truncada en el segundo término para la presión superficial [3]:

$$A = \frac{\eta RT}{\Pi} + \eta b \quad (2.63)$$

$$\Pi = \frac{\eta RT}{A - \eta b} \quad (2.64)$$

Donde η son las cantidades de exceso totales del sistema, Π es la presión superficial y b es el segundo coeficiente virial bidimensional [5]. Por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \eta_i} \right)_{T, A, \eta_j} = \frac{RT}{A - \eta b} + \frac{\eta RT}{(A - \eta b)^2} \left(\frac{\partial}{\partial \eta} \eta b \right)_{T, \eta, i} = \frac{RT}{A - \eta b} + \frac{\eta RT}{(A - \eta b)^2} b'_i \quad (2.65)$$

El lado derecho de la ecuación depende de la regla de mezclado para b [5]. Al sustituir en la ec. (2.62) e integrar:

$$\frac{\mu_i - \mu_i^\infty}{RT} = \ln(A - \eta b) + \frac{\eta b'_i}{A - \eta b} - \ln(A^\infty - \eta b) - \frac{\eta b'_i}{A^\infty - \eta b} \quad (2.66)$$

Despejando la ec. (2.63):

$$A - \eta b = \frac{\eta RT}{\Pi} \quad (2.67)$$

Sustituyendo la ec. (2.67) en (2.66):

$$\frac{\mu_i - \mu_i^\infty}{RT} = \ln \frac{\Pi}{\Pi^\infty} + \frac{b'_i}{RT} (\Pi - \Pi^\infty) \quad (2.68)$$

El valor de Π^∞ se escoge arbitrariamente de tal forma a que cumpla la condición de una superficie ideal con un valor lo suficientemente bajo [5]. Bajo la hipótesis que la fase volumétrica obedece a la ley de Henry para los solutos, se obtiene la ecuación que relaciona la tensión superficial con las concentraciones de los surfactantes libres en el seno de la disolución [5].

$$\ln \frac{x_{1i}}{x_{1i}^\infty} = \ln \frac{\Pi}{\Pi^\infty} + \frac{b'_i}{RT} (\Pi - \Pi^\infty) \quad (2.69)$$

Para un sistema de un solo surfactante la ec. (2.69) se escribe como:

$$\ln x_1 = \ln \frac{\Pi}{\Pi^\infty} + \frac{b}{RT} (\Pi - \Pi^\infty) + \ln(x_1^\infty) \quad (2.70)$$

Esta ecuación también puede ser deducida a través de la isoterma de adsorción de Gibbs. Es importante mencionar que x_1^∞ corresponde al valor donde la presión superficial también está a dilución infinita (Π^∞).

2.5. Dependencia con temperatura de los parámetros de micelización / adsorción

Los parámetros del modelo de micelización y adsorción son g_A , g_B , b y x^∞ . A continuación, partiendo de sus significados físicos, analizaremos sus dependencias con temperatura. Empecemos con los parámetros relacionados a la energía de Gibbs de micelización. Como definidos anteriormente

$$\Delta g_s = g_A + \frac{g_B}{s} \quad (2.71)$$

$$g_A = (g_{cil} - g_1^0) \quad (2.72)$$

$$g_B = n_{esf} (g_{esf} - g_{cil}) = m (g_{esf} - g_{cil}) \quad (2.73)$$

Bajo la hipótesis de que la entalpia de un anfifilo en el cuerpo cilíndrico es igual que en la tapa esférica y usando la relación de Gibbs-Helmholtz, tenemos:

$$\frac{d}{dT} \frac{g_A}{RT} = -\frac{h_{cil}}{RT^2} + \frac{h_1^0}{RT^2} = \frac{h_{cil} - h_1^0}{RT^2} \quad (2.74)$$

$$\frac{d}{dT} \frac{g_B}{RT} = -\frac{m}{RT^2} (h_{esf} - h_{cil}) = 0 \quad (2.75)$$

De esta última relación se llega que $\frac{g_B}{RT} = cte$ y, por lo tanto:

$$\frac{g_B(T)}{T} = \frac{g_B(T_0)}{T_0} \quad (2.76)$$

Despejando $g_B(T)$ de la ec. (2.76):

$$g_B(T) = \frac{T}{T_0} g_B(T_0) \quad (2.77)$$

Por otra parte, la entalpia de micelización está dada por

$$\Delta h_s = \frac{h_s}{s} - h_1^0 = h_{cil} - h_1^0 = \Delta h \quad (2.78)$$

La ec. (2.78) no depende del número de anfifilos en la micela (s). La relación con la energía de micelización es:

$$\frac{d}{dT} \frac{\Delta g_s}{RT} = \frac{d}{dT} \frac{g_A}{RT^2} \quad (2.79)$$

Si Δh es constante con respecto a T , entonces tenemos:

$$\frac{g_A(T)}{RT} = \frac{g_A(T_0)}{RT_0} + \frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.80)$$

lo que lleva a

$$g_A(T) = \frac{T}{T_0} g_A(T_0) + \frac{\Delta h}{R} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \quad (2.81)$$

Ahora analicemos los parámetros de adsorción. Como ya se mencionó, b es el segundo coeficiente virial en dos dimensiones [4], el cual aparece en la ec. (2.63) y puede ser analizado a partir de sus dos contribuciones, atractiva y repulsiva:

$$b = b_{at} + b_{rep} \quad (2.82)$$

La contribución repulsiva es la que predomina, puesto que, como veremos en los resultados, b tiene un valor muy positivo. Si se considera que las cabezas hidrofílicas interaccionan como discos duros:

$$b_{rep} = 2\pi r^2 = \frac{\pi\sigma^2}{2} \quad (2.83)$$

Donde r es el radio del disco duro y σ el diámetro para esta sección exclusivamente. Esta contribución es poco afectada por la temperatura.

La contribución atractiva está dada por la siguiente integral:

$$b_{at} = \int_{\sigma}^{\infty} \left[1 - e^{\left(\frac{\varepsilon(x)}{RT} \right)} \right] x dx \quad (2.84)$$

donde $\varepsilon(x)$ es la energía inter-discos como función de la distancia x (esta definición de x solo será válida de la ec. [2.84] a la ec. [2.90]). Expandiendo la integral en series de Taylor podemos encontrar que:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2}x^2 \dots \quad (2.85)$$

Si $RT \gg \mu(x)$ entonces podemos inferir que $e^{-\frac{\mu}{RT}} \sim 1 - \frac{\mu}{RT}$:

$$b_{at} = \int_{\sigma}^{\infty} \frac{\mu}{RT} x dx = \frac{1}{RT} \int_{\sigma}^{\infty} \mu(x) x dx = \frac{Cte}{RT} \quad (2.86)$$

La ec. (2.86) nos indica que la contribución atractiva debe ser inversamente proporcional a la temperatura. Evaluando numéricamente la integral, teniendo como parámetro ajustable una energía de interacción de la forma:

$$\mu(x) = -\frac{\xi}{x^5} \quad (2.87)$$

Donde ξ es la energía de interacción. La serie de Taylor queda como:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{6}x^3 + \dots \quad (2.88)$$

$$1 - e^{-\frac{\mu}{RT}} = \frac{\mu}{RT} - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu}{RT} \right)^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{\mu}{RT} \right)^3 \dots \quad (2.89)$$

$$\begin{aligned} b_{at} &= \int_{\sigma}^{\infty} \frac{\mu(x)}{RT} x dx - \frac{1}{2} \int_{\sigma}^{\infty} \left(\frac{\mu(x)}{RT} \right)^2 x dx - \frac{1}{6} \int_{\sigma}^{\infty} \left(\frac{\mu(x)}{RT} \right)^3 x dx \\ &= \frac{1}{RT} \int_{\sigma}^{\infty} \xi \frac{dx}{x^4} - \frac{1}{2(RT)^2} \int_{\sigma}^{\infty} \xi^2 \frac{dx}{x^9} + \frac{1}{6(RT)^3} \int_{\sigma}^{\infty} \xi^3 \frac{dx}{x^{14}} \\ &= -\frac{\xi}{RT} \frac{1}{3\sigma^3} - \frac{1}{2} \left(\frac{\xi}{RT} \right)^2 \frac{1}{8\sigma^8} - \frac{1}{6} \left(\frac{\xi}{RT} \right)^3 \frac{1}{13\sigma^{13}} \end{aligned} \quad (2.90)$$

$$b_{at} = -\frac{\xi}{3RT\sigma^3} - \frac{1}{16\sigma^8} \left(\frac{\xi}{RT} \right)^2 - \frac{1}{78\sigma^{13}} \left(\frac{\xi}{RT} \right)^3 \quad (2.91)$$

Sustituyendo (2.83) y (2.91) en (2.82):

$$b = \frac{\pi\sigma^2}{2} - \frac{\xi}{3RT\sigma^3} - \frac{1}{16\sigma^8} \left(\frac{\xi}{RT} \right)^2 - \frac{1}{78\sigma^{13}} \left(\frac{\xi}{RT} \right)^3 \quad (2.92)$$

Por los valores encontrados (ver Resultados y Discusión) observamos que la expansión en serie sólo es importante hasta el segundo término, es decir, la ecuación (2.92) se considera como:

$$b = \frac{\pi\sigma^2}{2} - \frac{\xi}{3\sigma^3} \frac{1}{RT} \quad (2.93)$$

Por último, la definición de x^∞ es:

$$\ln x^\infty = \frac{\mu_i^\infty - g_1^\circ}{RT} = \frac{\Delta g_{Adsorción}}{RT} \quad (2.94)$$

Donde μ_i^∞ es el potencial químico del compuesto i a dilución infinita.

$$\frac{d}{dT} \ln x^\infty = \frac{d}{dT} \frac{\Delta g_{Ads}}{RT} = -\frac{d}{dT} \frac{\Delta h_{Ads}}{RT} \quad (2.95)$$

$$\ln \frac{x^\infty(T)}{x^\infty(T_0)} = -\frac{\Delta h_{Ads}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.96)$$

Despejando $\ln x^\infty(T)$ de (2.95):

$$\ln x^\infty(T) = \ln x^\infty(T_0) - \frac{\Delta h_{Ads}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.97)$$

$$x^\infty(T) = x^\infty(T_0) - e^{-\frac{\Delta h_{Ads}}{RT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (2.98)$$

La entalpia de adsorción y de micelización deben ser similares porque su principal contribución es la eliminación de la parte hidrofóbica presente en los monómeros libres en solución. Por tanto:

$$x^\infty(T) = x^\infty(T_0) - e^{-\frac{\Delta h}{RT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (2.99)$$

Al final, para representar las isotermas de adsorción a través del modelo aquí empleado, es necesaria la determinación de los parámetros $g_A(T_0)$, $g_B(T_0)$, Δh , s , ξ , $x^\infty(T_0)$.

2.6. Referencias

- [1] E.A. Guggenheim, M. S. (1967). *Thermodynamics*. Elsevier Science Publisher.
- [2] Levine, Ira, N. (2004). *Fisicoquímica*. Aravaca, España: MacGrawhill/Interamerica de España, S. A. U.
- [3] Adamson, A. W. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley and Son.
- [4] Medeiros M, M. X. (2008). Micellization and adsorption modeling of single and mixed nonionic surfactants. *Colloids and Surfactants A*. 82-92.
- [5] Aranberri, I., Binks, B. P., Clint, J. H., & Fletcher, P. D. I. (2006). Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. *Revista iberoamericana de polímeros*, 7(3), 211-231.
- [6] Tanford, C. (1974). Theory of micelle formation in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(24), 2469-2479.
- [7] Kronberg, B., Holmberg, K., & Lindman, B. (2014). *Surface chemistry of surfactants and polymers*. John Wiley & Sons.

3. Metodología

Con la información y conceptos básicos recabados para este trabajo, en este capítulo se expone la información base de donde se partió para posteriormente hacerles el tratamiento pertinente con las ecuaciones ya expuestas. También se expondrá explícitamente los métodos numéricos empleados que sirvieron como una forma auxiliar para obtener resultados concretos, esto nos llevará a exponer como se determinó el error en los resultados obtenidos.

La información base que se utilizó se obtuvo de la tesis “Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de actividad a dilución infinita para un tensoactivo no iónico en disolución acuosa” de Víctor Manuel Bautista Toledano [1]. Más específicamente se utilizaron los datos experimentales reportados, información que se presenta en la Tabla 3.1 (solo se reportan los datos que se emplearon para este trabajo).

Tabla 3.1 Datos de concentración total (expresada en fracción mol) y tensión superficial del NF12 diferentes temperaturas [1]

20°C		30°C		40°C		50°C	
$z \times 10^{-6}$	$\gamma / \text{mN.m}^{-1}$	$z \times 10^{-6}$	$\gamma / \text{mN.m}^{-1}$	$z \times 10^{-6}$	$\gamma / \text{mN.m}^{-1}$	$z \times 10^{-6}$	$\gamma / \text{mN.m}^{-1}$
0.00	72.88	0.00	71.4	0.00	69.92	0.00	68.44
0.18	51.1	0.18	48.1	0.18	46.3	0.04	54.1
0.36	44.9	0.36	42.7	0.36	40.2	0.12	48.3
0.54	41.7	0.54	39.4	0.54	38.0	0.19	45.4
0.72	39.6	0.72	37.1	0.72	34.5	0.39	38.9
0.90	37.8	0.90	35.5	0.90	33.4	0.58	34.5
1.1	37.0	1.1	34.3	1.1	31.7	0.8	32.0
1.3	36.2	1.3	33.3	1.3	31.4	1.0	30.7
1.4	35.1	1.4	32.4	1.4	31.4	1.2	30.4
1.6	34.3	1.6	32.3	1.6	31.4	1.3	30.3
1.8	34.3	1.8	32.4	1.8	31.4	1.5	30.3
2.2	34.0	2.2	32.4	2.2	31.4	1.7	30.3
2.5	33.9	2.5	32.3	2.5	31.4		
2.9	33.8						
3.2	33.8						
3.6	33.8						

Los valores iniciales de las propiedades características de nuestro sistema a 293.15 K que se utilizaron para la primera parte de los cálculos se presentan a continuación [2]:

$$g_a = -21,923.55 \text{ J/mol}$$

$$g_b = 39,987.72 \text{ J/mol}$$

$$b = 253,845.6 \text{ m}^2/\text{mol}$$

$$x^\infty = 5.5294016 \times 10^{-10}$$

$$\Pi^\infty = 1 \times 10^{-5}$$

3.1. El sistema de ecuaciones no lineales.

Uno de los objetivos de este trabajo es correlacionar los datos experimentales con el modelo descrito. Una vez con los parámetros, se espera que el modelo refleje de forma similar el comportamiento de los datos experimentales. Eso evidenciará si el modelo propuesto es el adecuado para el sistema NF12 en disolución acuosa. Para lograr este objetivo, el sistema de ecuaciones simultáneas que debe ser solucionado contiene las ecuaciones descritas en el capítulo anterior. Conocidos los parámetros g_a , g_b , b y x^∞ , el procedimiento para la determinación de la tensión interfacial es:

- (i) Determinar la concentración de anfifilos libres x_1 , a partir de la concentración total z , a partir de las ecuaciones:

$$y^3 - \left(\frac{z}{K} + 2\right)y^2 + \left(1 + \frac{K_B + 2z}{K}\right)y - \frac{z}{K} = 0 \quad (2.57)$$

$$x_1 = \frac{y}{K_A} \quad (3.1)$$

Las constantes K , K_A y K_B están definidas en el capítulo anterior.

- (ii) Con el valor de x_1 determinado, encontrar el valor de la presión superficial Π que satisfaga la isoterma de adsorción

$$\ln \frac{\Pi}{\Pi^\infty} + \frac{b}{RT}(\Pi - \Pi^\infty) + \ln(x_1^\infty) - \ln x_1 = 0 \quad (3.2)$$

Para resolver lo anteriormente presentado se empleó la herramienta Solver disponible en Microsoft Excel. Esta herramienta es utilizada para resolver problemas de solución de ecuaciones lineales o no lineales. Es importante mencionar que para el uso más eficiente de esta herramienta se deben tener bien organizados los datos que se van a emplear para no perder registro de los pasos de cálculo.

Para la ec. (2.57), que es una ecuación no lineal, Solver emplea un algoritmo llamado Gradiente Reducido Generalizado (GRG [3]). A partir de una solución factible conocida por un estimado inicial, el algoritmo intentará moverse a través del modelo impuesto hacia una región factible para que el valor de la función objetivo se acerque a cero. Así opera el algoritmo de un factor mejorado a otro hasta que ya no se encuentre una dirección factible para seguir mejorando el valor del objetivo. Con lo anterior en mente es importante mencionar que la solución obtenida en este punto es un óptimo local que no necesariamente es el óptimo global [2]; en el caso de este trabajo se emplearon diversos datos a distintas concentraciones de tensoactivo a distintas temperaturas para obtener resultados lo más generales posibles para el modelo empleado.

Con lo anterior ya establecido el dato de la fracción total de nonilfenol en disolución (z) será el valor que se ingresará en la ec (2.57) junto a un estimado de 0.1 para el valor de y (la variable auxiliar). Esta información es ingresada a la ec. (2.57) para generar un valor numérico; como el valor de y es solo un estimado el resultado no será cero. Esta a su vez será nuestra celda objetivo. Ahora Solver buscará con nuestro estimado el valor que hace con que la función objetivo sea igual a 0. Más adelante (en el siguiente capítulo) se podrá apreciar que los valores que Solver encontró para la función objetivo son del orden de 1×10^{-8} por lo que se puede considerar un valor muy aproximado a cero.

Una vez con la condición de la ec (2.57) cumplida, se obtiene el valor de la fracción de monómeros libres en disolución x_1 . El siguiente paso es resolver la ec. (2.70) para la presión superficial (Π) que, al igual que en la ecuación anterior, se tendrá que estimar para la solución numérica. Así se obtiene el valor de la presión superficial bajo las condiciones del modelo. Se sabe que los valores de la presión superficial son del orden de 0.01 N/m, aproximadamente. Se tomó este valor como estimado inicial. Determinado Π , la tensión superficial se determina directamente a partir de

$$\gamma = \gamma_0 - \Pi \tag{3.3}$$

La serie de pasos anteriormente explicados determina γ para un solo dato de fracción de NF12 a una dada temperatura. Usando las tensiones superficiales a distintos valores de z se elaboró una gráfica de tensión superficial contra la concentración de NF12, la cual se empató con los valores experimentales base [1].

El paso siguiente es determinar los parámetros g_a , g_b , b y x^∞ que mejor representen a la isoterma. Para disminuir al mínimo posible la diferencia entre valores calculados y datos experimentales, se buscan los parámetros que minimizan la función error que son la suma de las desviaciones al cuadrado:

$$Error = \sum (x_{NF_{Experimental}} - x_{NF_{Calculado}})^2 \quad (3.4)$$

Esta ecuación también es adicionada al sistema de ecuaciones programadas en el Solver, teniendo como celada objetivo la suma de los “errores” de todos los datos experimentales.

3.2. Las propiedades características de la disolución de NF12.

Con el modelo y el método ya expuestos es momento de presentar la forma en la que se calcularon las propiedades intensivas que son propias de la disolución de NF12, estas propiedades son g_a , g_b , x^∞ y b , mientras que Δh es el mismo para todas las temperaturas presentadas en este trabajo.

Hasta este punto se ha trabajado con valores reportados por Medeiros (2008) [2], omitiendo el hecho de que sus magnitudes también varían con respecto a la temperatura como se presentó en las ecuaciones (2.76), (2.80), (2.92) y (2.96). Antes de obtener los nuevos valores de dichas propiedades que corresponden a cada temperatura es necesario integrar una restricción más a solver que corresponde a un factor auxiliar que cuantifique el efecto de la temperatura en los valores de g_a , g_b , x^∞ y b . El factor propuesto es:

$$factor = \frac{propiedad_{modificada}}{propiedad_{inicial}} \quad (3.5)$$

En un inicio el “factor” tendrá el valor de 1, estableciendo así que la propiedad inicial y la modificada son iguales. Una vez iniciada el proceso de optimización de solver el “factor” mostrara cuanto cambio la propiedad modificada.

Una vez con las propiedades modificadas es momento de trazar una gráfica para cada propiedad con las ecuaciones (2.76), (2.80), (2.93) y (2.96) respectivamente, que a su vez corresponden a graficas de línea recta, también se mostrara la ecuación que representa la línea de tendencia. Con cada ecuación representativa de la línea de tendencia para cada propiedad se obtendrán nuevos valores de estos a las diferentes temperaturas con las que se trabajó (20, 30, 40 y 50°C). Con los nuevos valores de las propiedades extensivas se volverá a correr el algoritmo de solver previamente programado con dichos valores para cada una de las temperaturas. Así mismo se determinó con la pendiente de la ec. (2.80) obtener la entalpia de nuestro sistema:

$$\frac{g_A(T)}{RT} = \frac{g_A(T_0)}{RT_0} + \frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.80)$$

Siendo la pendiente:

$$m = \frac{\Delta h}{R} \quad (3.6)$$

$$\Delta h = mR \quad (3.7)$$

Es de esta manera como se obtuvieron las propiedades extensivas características g_a , g_b , x^∞ y b , para cada temperatura reportada, así como la entalpia del sistema NF12 por lo que solo resta presentar los valores obtenidos y discutir si son concordantes las cifras.

3.3. Referencias

- [1] Bautista Toledano Manuel (2012). Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de actividad a dilusion infinita para un tensoactivo no ionico en disolucion acuosa. UNAM, CDMX, Mexico.
- [2] Medeiros M, M. X. (2008). Micellization and adsorption modeling of single and mixed nonionic surfactants. *Colloids and Surfactants A*. 82-92.
- [3] Ramos, Y. C. (2007). Estudio de la obtencion de emulsificantes cationicos a partir del aceite de coco en la formulación de fluidos para la estimulación ácida de pozos de petroleo. *Ciencia Ergo Sum*, 2.

4. Resultados y discusión.

En base a la teoría y el modelo teórico descrito se comparará el comportamiento experimental de la tensión superficial del NF12 en disolución acuosa con los resultados obtenidos con el modelo. A continuación, se presentan los resultados tanto del modelo como del método empleado para el tratamiento de los expuestos al inicio del capítulo anterior. De esta manera se podrá comparar ambas series de datos, tanto la calculada como los experimentales, abriendo así el análisis de que tan fiable es o no la forma de ver el sistema NF12 en disolución acuosa de manera teórica.

4.1. Tensiones superficiales

A continuación, se presentan los datos de las tensiones superficiales a cinco temperaturas diferentes (20, 30, 40 y 50°C) tanto los consultados [1], como los calculados. Se podrá apreciar en varias comparaciones en las tablas que las cifras de la tensión superficial calculada y experimental son similares, pero conforme se aumenta la concentración de tensoactivo y a temperaturas más altas encontramos valores de tensión superficial calculado y experimental son iguales; esto es porque se presentaron hasta un número de 3 cifras significativas. Se incluyen el cálculo del error para cada dato. Junto a la tabla correspondiente a cada temperatura, se presentará la gráfica (Figura 4.1-4.4) que representa la isoterma de Gibbs a 20, 30, 40 y 50°C, en términos de la concentración total (z) y de la tensión superficial (γ), mostrando de una manera más clara el parecido entre los datos experimentales y los calculados.

Tabla 4.1. Datos de tensión superficial a 20°C

20°C			
$x \times 10^{-6}$	γ Exp. (mN/m)	γ Calc. (mN/m)	Error
0.18	51.1	50.3	6.6E-01
0.36	44.9	45.2	9.7E-02
0.54	41.7	42.1	1.7E-01
0.72	39.6	39.9	6.7E-02
0.9	37.8	38.1	9.0E-02
1.1	37.0	36.5	2.2E-01
1.3	36.2	35.3	7.3E-01
1.4	35.1	34.9	2.8E-02
1.6	34.3	34.5	3.1E-02
1.8	34.3	34.3	4.1E-04
2.2	34.0	34.1	1.3E-02
2.5	33.9	34.1	2.4E-02
2.9	33.8	34.0	4.1E-02
3.2	33.8	34.0	3.2E-02
3.6	33.8	34.0	2.3E-02

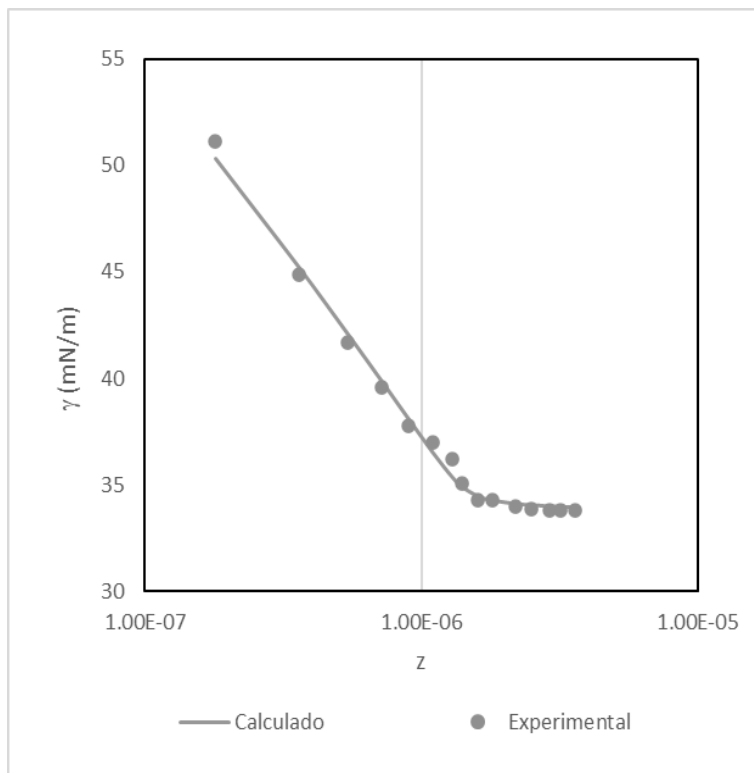


Figura 4.1. Isoterma de Gibbs a 20°C

Tabla 4.2. Datos de tensión superficial a 30°C

30°C			
$x \text{ nf} * 10^{-6}$	γ Exp. (mN/m)	γ Calc. (mN/m)	Error
0.18	48.1	47.3	6.89E-01
0.36	42.7	42.4	6.96E-02
0.54	39.4	39.5	1.31E-02
0.72	37.1	37.4	9.31E-02
0.90	35.5	35.7	6.25E-02
1.10	34.3	34.2	2.69E-03
1.30	33.3	32.3	9.28E-01
1.40	32.4	32.4	1.75E-03
1.60	32.3	32.3	2.43E-03
1.80	32.4	32.3	2.98E-03
2.20	32.4	32.3	4.81E-03
2.50	32.3	32.3	9.95E-04

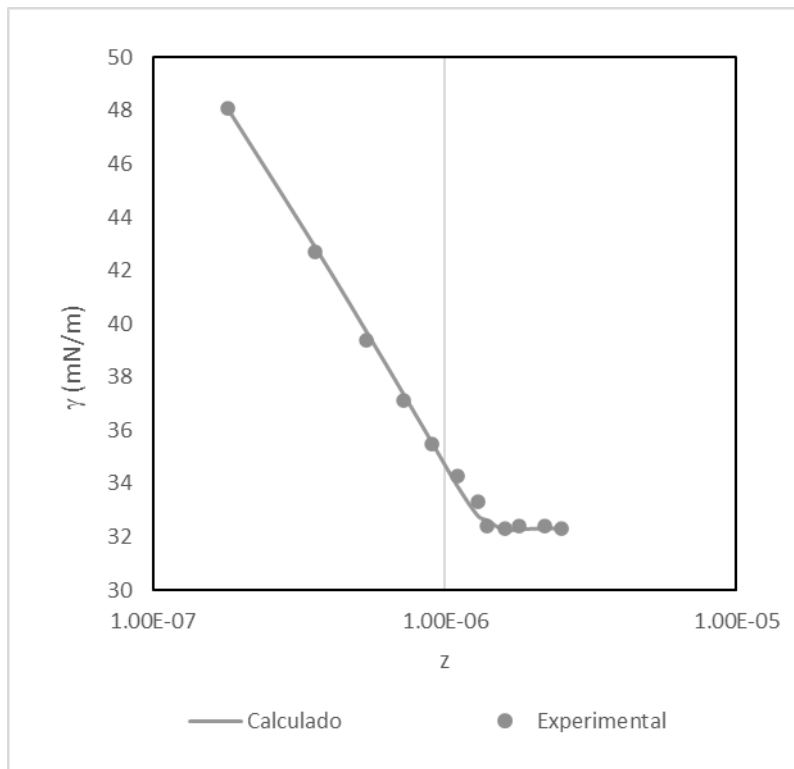


Figura 4.2. Isoterma a 30°C

Tabla 4.3. Datos de tensión superficial a 40°C

40°C			
$x \text{ nf} * 10^{-6}$	$\gamma_{\text{Exp.}} \text{ (mN/m)}$	$\gamma_{\text{Calc.}} \text{ (mN/m)}$	Error
0.18	46.3	46.1	3.39E-02
0.36	40.2	40.7	2.49E-01
0.54	38	37.4	3.47E-01
0.72	34.5	35.0	2.83E-01
0.9	33.4	33.2	5.47E-02
1.1	31.7	31.6	4.29E-03
1.3	31.4	31.5	2.67E-03
1.4	31.4	31.4	1.23E-03
1.6	31.4	31.4	3.34E-04
1.8	31.4	31.4	8.64E-05
2.2	31.4	31.3	6.16E-03
2.5	31.4	31.4	2.54E-05

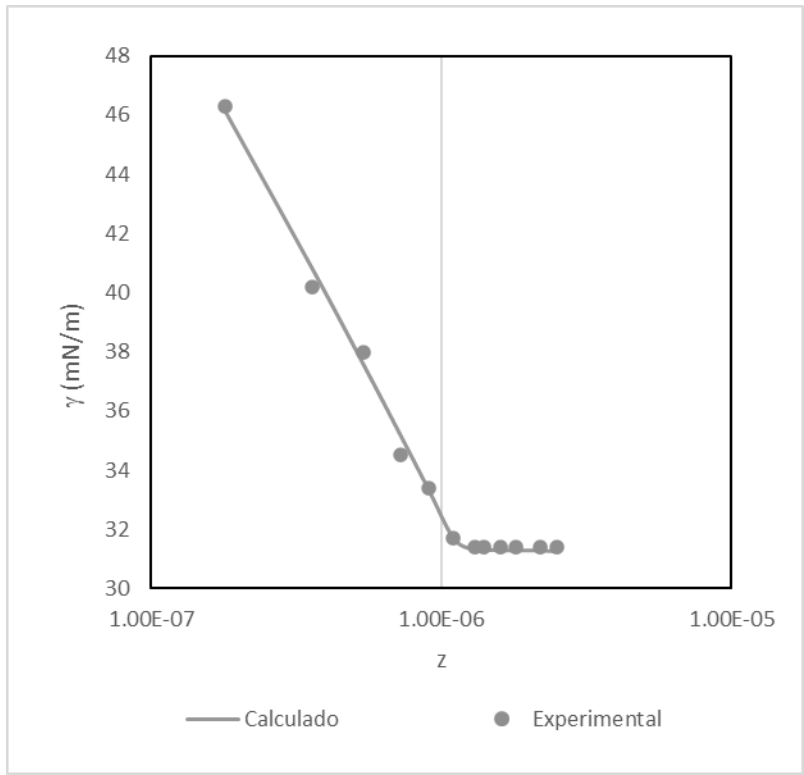


Figura 4.3. Isoterma a 40°C

Tabla 4.4. Datos de tensión superficial a 50°C

50°C			
$x \text{ nf} * 10^{-6}$	$\gamma \text{ Exp. (mN/m)}$	$\gamma \text{ Calc. (mN/m)}$	Error
0.04	54.1	55.5	2.03E+00
0.12	48.3	47.6	4.96E-01
0.19	45.4	44.1	1.74E+00
0.39	38.9	38.3	3.25E-01
0.58	34.5	35.0	2.99E-01
0.8	32	32.7	4.38E-01
1	30.7	30.8	7.29E-03
1.2	30.4	30.3	4.99E-03
1.3	30.3	30.3	7.04E-04
1.5	30.3	30.3	5.65E-04
1.7	30.3	30.3	4.99E-04

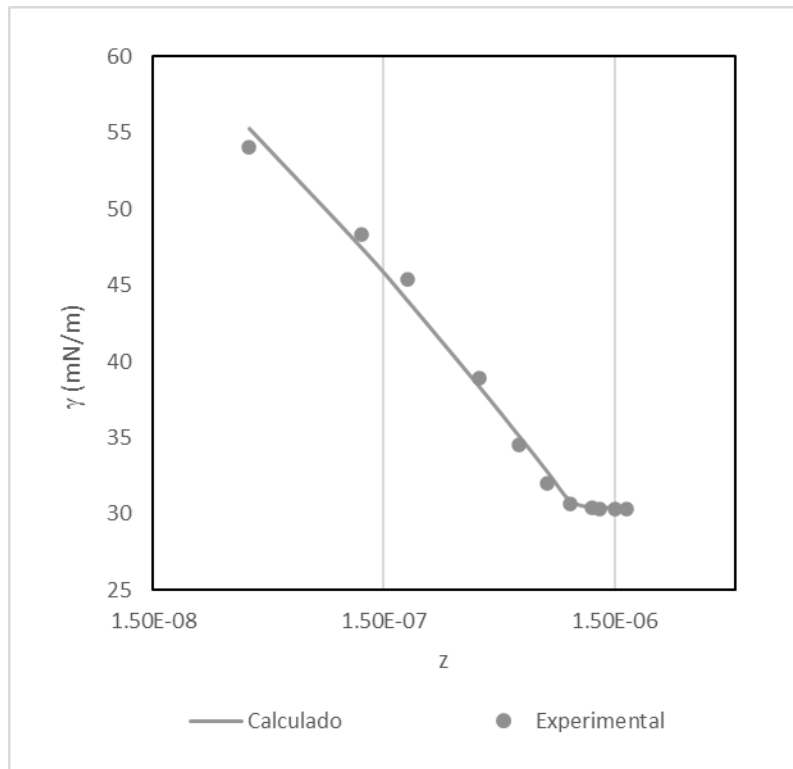


Figura4.4. Isoterma 50°C.

Los resultados muestran que no hay una diferencia significativa del modelo planteado y los datos experimentales. Los parámetros fueron ajustados a los diferentes conjuntos de datos. En la siguiente sección se analiza el comportamiento de los parámetros ajustados con la temperatura.

4.2. Propiedades características de la disolución acuosa de NF12.

En esta sección se mostrarán como las constantes características del sistema se comportan con respecto a la temperatura. En resumen, cada tabla indica los valores de los parámetros ajustados directamente a los datos experimentales y correlacionados con la temperatura de acuerdo con la curva de tendencia esperada, tal como explicado en el capítulo anterior.

4.2.1. Parámetro g_a

La ec. 2.80 establece el comportamiento esperado para g_a como función de la temperatura:

$$\frac{g_a(T)}{RT} = \frac{g_a(T_0)}{RT_0} + \frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.80)$$

Para fines de graficar la ecuación (2.80) se opta por la siguiente forma:

$$\frac{g_a(T)}{RT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta h}{R} + \frac{g_a(T_0) - \Delta h}{RT_0} \quad (4.1)$$

Donde $\Delta h/R$ es la pendiente y $(g_a(T_0) - \Delta h)/RT_0$ es la ordenada al origen. Los valores de g_a de Tabla 4.5 se obtuvieron de la ecuación (4.1); estos valores son representados en Figura 4.5.

Tabla 4.5. g_a determinado a 20, 30, 40 y 50°C

T(°C)	g_a (J/mol)	
	ajustado $\times 10^{-4}$	tendencia $\times 10^{-4}$
20	-3.26	-3.26
30	-3.41	-3.41
40	-3.56	-3.56
50	-3.71	-3.71

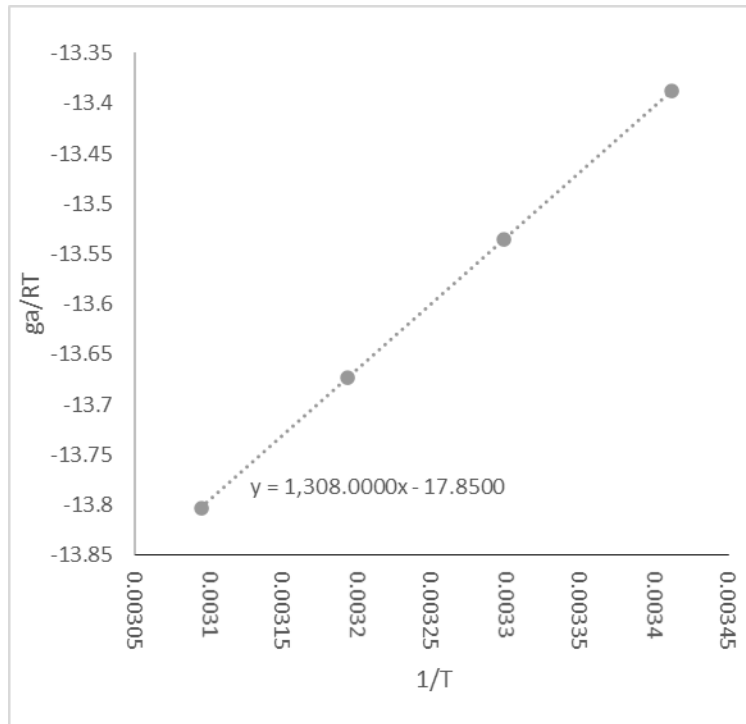


Figura 4.5. Parámetro g_a contra el inverso de la temperatura. Símbolos: valores ajustados a los datos experimentales. Línea: comportamiento esperado de acuerdo con la Ec. 2.80

La figura 4.5 muestra que la dependencia de g_a con la temperatura sigue a la ec. 2.80. A partir de la pendiente y de la ordenada al origen, se determinaron los valores de $\Delta h = 10874.7 \text{ J/mol}$. Hay que recordar que esta entalpia corresponde a la formación de la micela de tamaño infinito, y $g_a(T_0) = -32630.1844 \text{ J/mol}$. Nótese que se seleccionó 293.15 K como T_0 .

4.2.2. Parámetro g_b

El comportamiento observado para g_b está dado por la ec. 2.77. Sin embargo, como mostrado en la Figura 4.6, el ajuste sin término independiente no produce buenos resultados.

$$g_b(T) = \frac{T}{T_0} g_b(T_0) \quad (2.77)$$

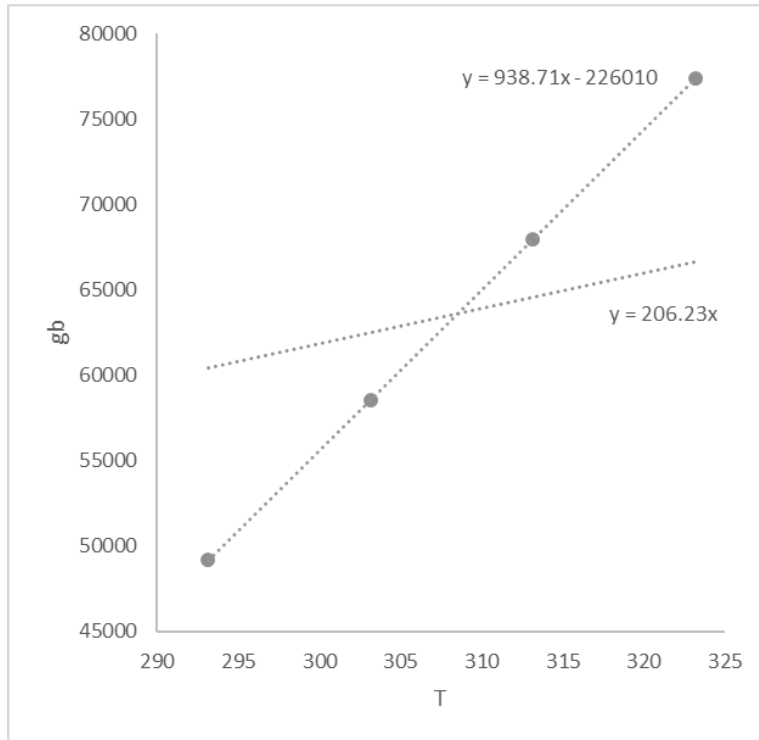


Figura 4.6. Parámetro g_b contra el inverso de la temperatura. Símbolos: valores ajustados a los datos experimentales.

Es importante mencionar que la línea de tendencia sin término independiente es lo que sugiere la ecuación (2.77). Eso no se observó. Aunque sigue una tendencia lineal, la línea recta que ajustó a los datos resultó tener un término independiente. Este comportamiento no es esperado, y revela que la suposición que la entalpia de los anfilos en las tapas esféricas y en el cuerpo cilíndrico son iguales ($h_{esf} - h_{cil} = 0$), no es correcta. El resultado muestra que probablemente dichas entalpias son diferentes.

A continuación, se presentan los valores obtenidos de g_b a partir de la correlación con término independiente.

Tabla 4.6. Datos de g_b inicial y corregido a 20, 30, 40 y 50°C

T(°C)	g_b (J/mol)	
	ajustado $\times 10^{-4}$	tendencia $\times 10^{-4}$
20	4.20	4.92
30	7.14	5.86
40	6.38	6.79
50	7.58	7.73

Al final, la línea de tendencia tiene la forma

$$g_b(T) = 938.71T - 226010 \quad (4.1)$$

Y el valor de $g_b(T_0) = 49172.8365 \text{ J/mol}$

4.2.3. Segundo coeficiente virial 2D, parámetro b

$$b = \frac{\pi\sigma^2}{2} - \frac{1}{3\sigma^3} \frac{\xi}{RT} \quad (2.93)$$

Ahora se presentan los valores del coeficiente virial, estos valores se obtienen de la ecuación (2.93). La tabla y gráfica son presentados a continuación.

Tabla 4.7. Datos de b a 20, 30, 40 y 50°C

T(°C)	$b \text{ (m}^2\text{/mol)}$	
	ajustado $\times 10^{-4}$	tendencia $\times 10^{-4}$
20	23.2329	23.2391
30	24.0037	23.9965
40	24.7118	24.7055
50	25.3643	25.3707

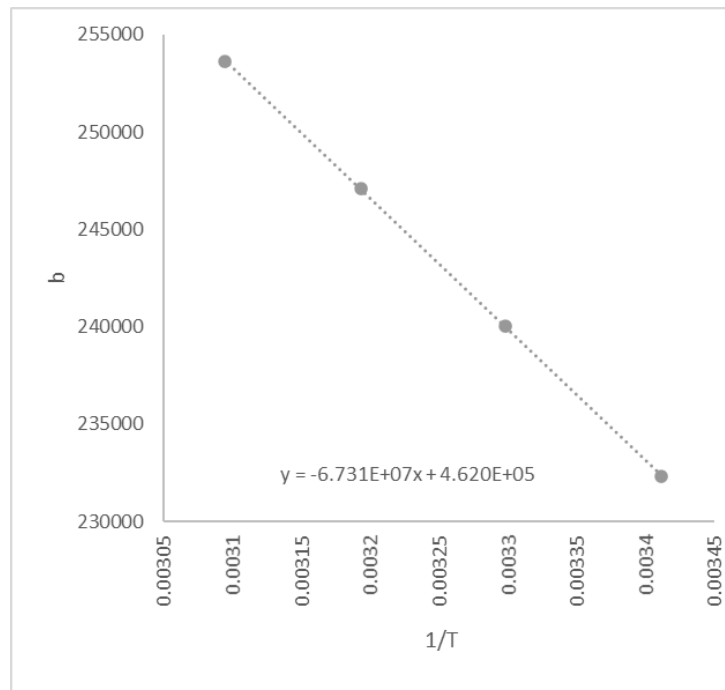


Figura 4.7. Parámetro b como función del inverso de temperatura

Con la gráfica anterior se determinó el valor numérico de σ y ξ que se presentan en la ecuación (2.93) teniendo en cuenta que se encontró un comportamiento esperado, dichos valores son:

$$\sigma = 1893.8 \text{ m}^2/\text{mol}$$

$$\xi = 2.6822 \times 10^{20} \text{ J} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$$

$$b(T_0) = 232329.41 \text{ m}^2/\text{mol}$$

Recordemos que σ es el diámetro de discos hipotéticos en la micela con unidades de área sobre mol. Mientras que ξ es energía asociada a las interacciones de los anfífilos en la superficie.

4.2.4. Parámetro x^∞

En esta sección se presentan los resultados del parámetro x^∞ presentados en la tabla 4.8, estos valores provienen de la ecuación (2.97), a partir de esta se genera la gráfica 4.8.

$$\ln x^\infty(T) = \ln x^\infty(T_0) - \frac{\Delta h_{Ads}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.97)$$

Tabla 4.8. Datos de x^∞ a 20, 30, 40 y 50°C

T(°C)	x^∞	
	ajustado $\times 10^{-12}$	tendencia $\times 10^{-12}$
20	10.2	10.1
30	7.53	7.63
40	5.81	5.89
50	4.69	4.62

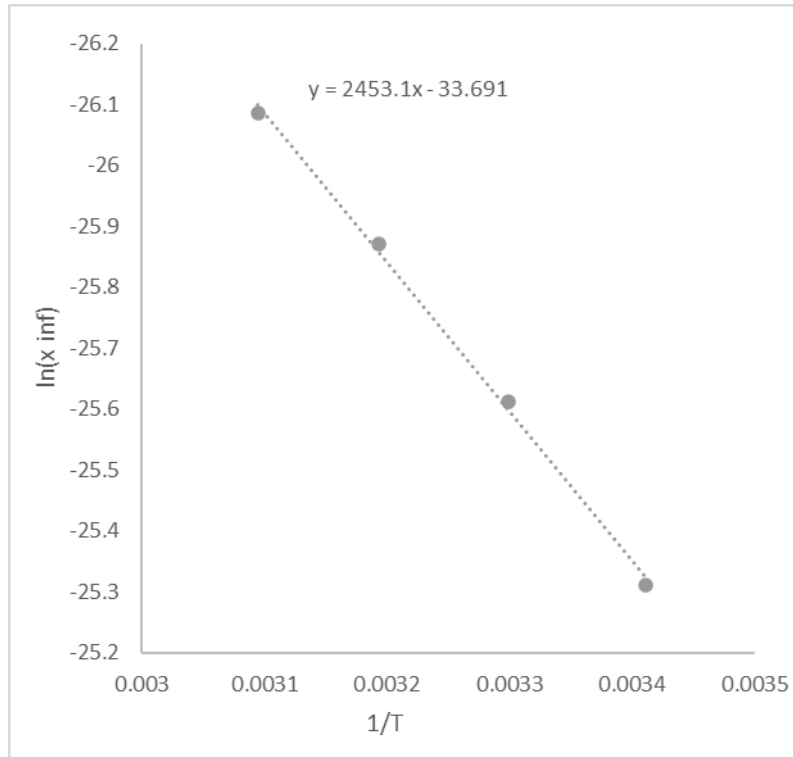


Figura 4.8. Parámetro x^∞ como función del inverso de temperatura

A partir de la pendiente de la ecuación (2.97) y la ecuación de tendencia de la figura 4.8 se determinó el valor del Δh_{ads} :

$$\Delta h_{ads} = -20395.1 \text{ J/mol}$$

$$x^\infty(T_0) = 1.01 \cdot 10^{-11}$$

4.3. Análisis de los resultados.

En resumen, las ecuaciones que se presentan a continuación permiten el cálculo de los parámetros necesarios para la descripción de la isoterma de adsorción en un rango de temperatura de 20 a 50 °C.

$$g_a(T) = -17.85.RT + 1308.R$$

$$g_b(T) = 938.71T - 226010$$

$$b(T) = 4.621 \times 10^5 - \frac{6.731 \times 10^7}{T}$$

$$\ln x^\infty(T) = \frac{2453.1}{T} - 33.691$$

Las correlaciones que se hicieron entre los parámetros y la temperatura también tuvieron repercusiones en los valores calculados de la tensión superficial, los cuales serán reportados en los anexos de este trabajo. Con lo anterior en mente, se reportará a continuación las isotermas calculadas con los parámetros determinados a partir de sus dependencias con temperatura.

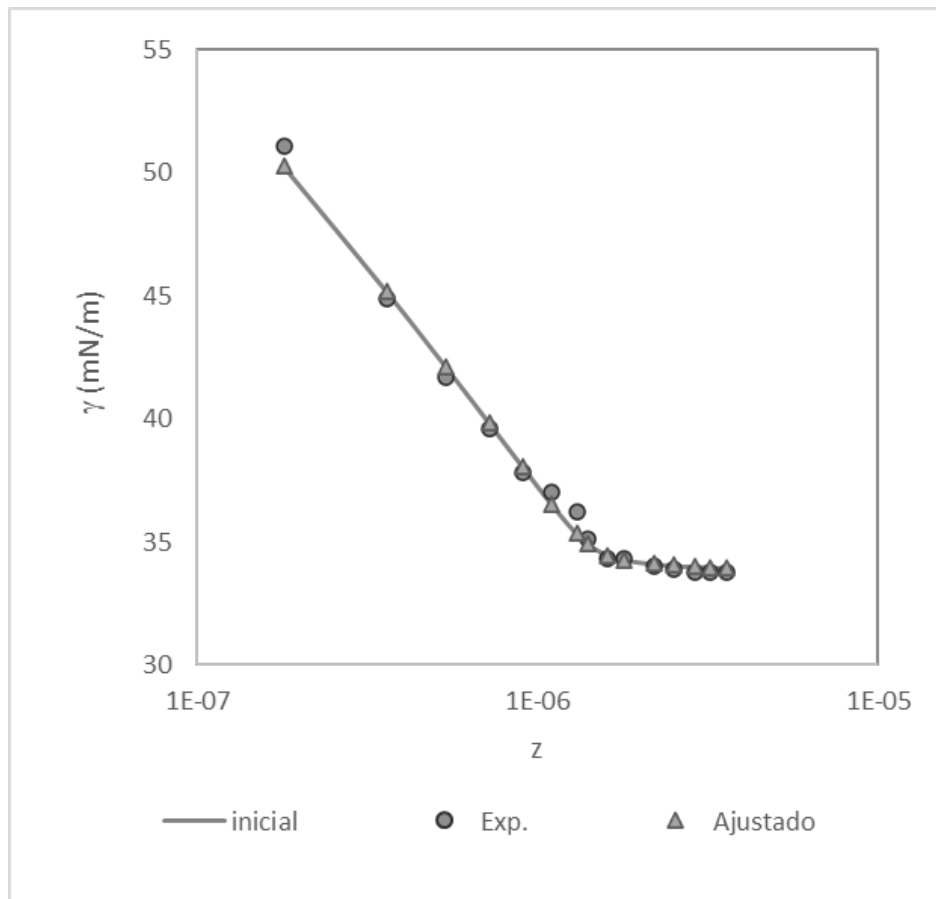


Figura 4.9. Comparativo de las tres series de datos obtenidos: Experimental(círculo), inicial (línea) y ajustado (triángulo) a 20 °C

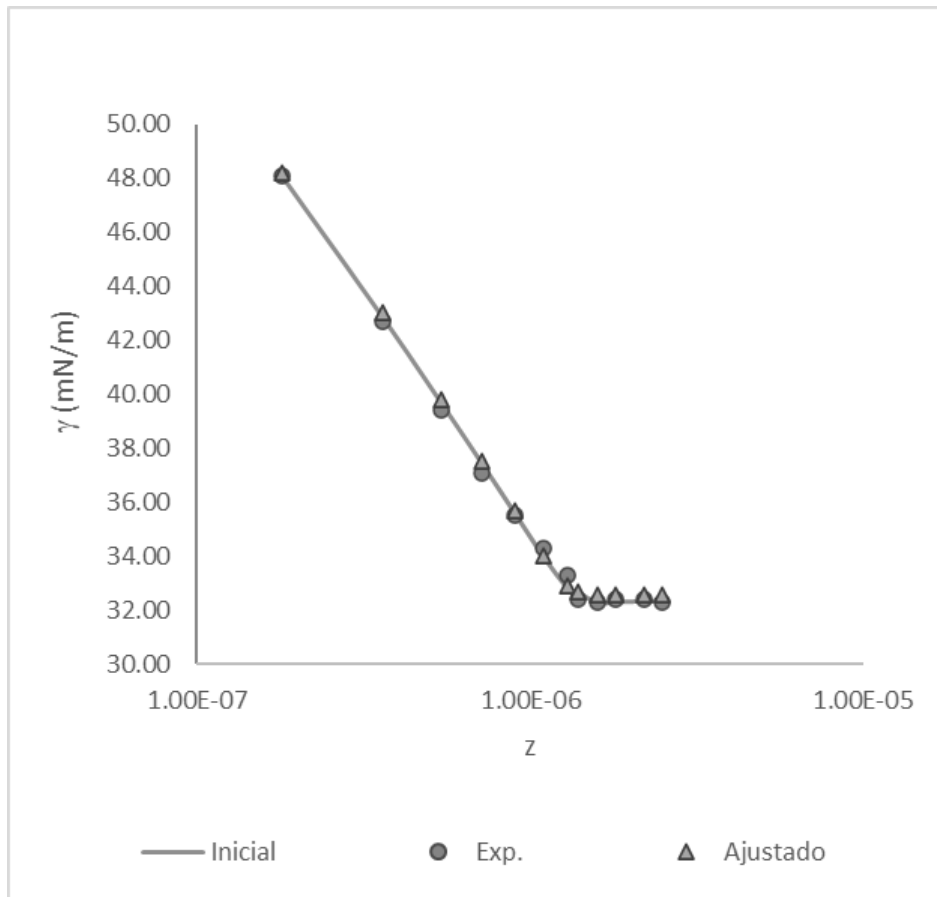


Figura 4.10. Comparativo de las tres series de datos obtenidos: Experimental(circulo), inicial (línea) y ajustado (triangulo) a 30 °C

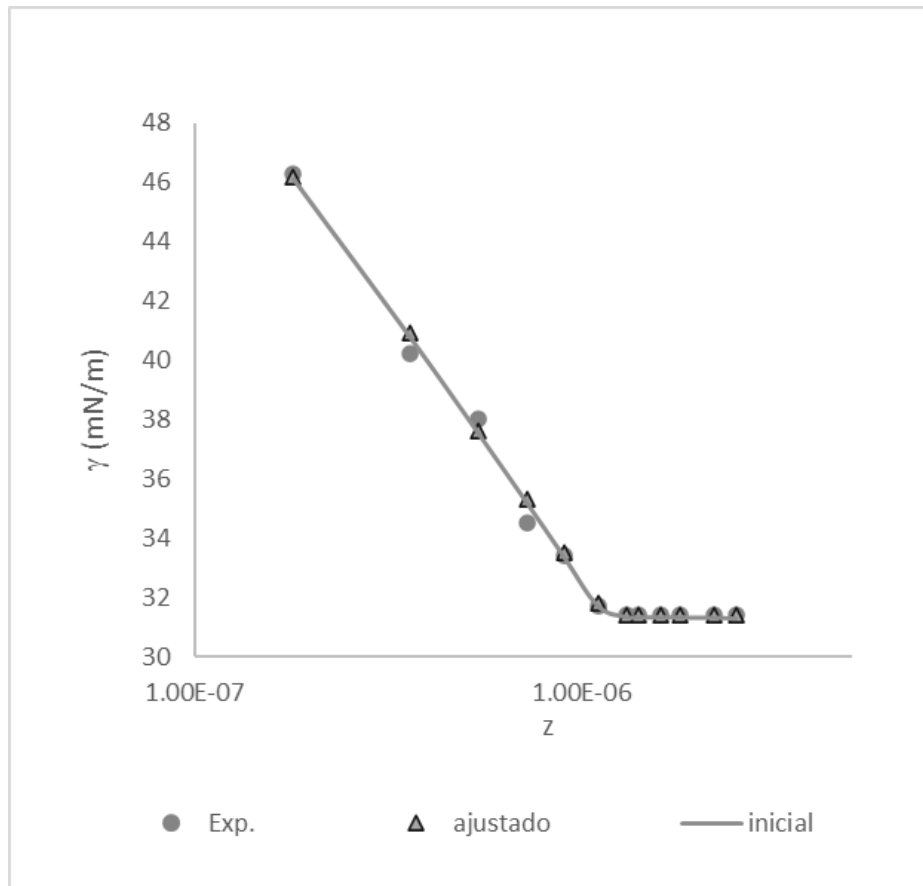


Figura 4.11. Comparativo de las tres series de datos obtenidos: Experimental (circulo), inicial (línea) y ajustado (triangulo) a 40 °C

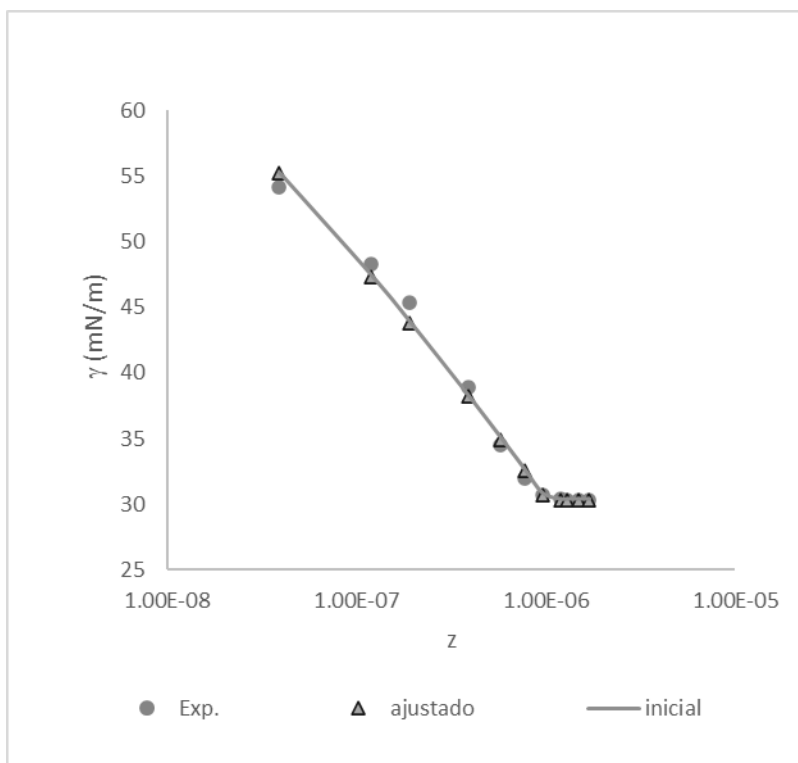


Figura 4.12. Comparativo de las tres series de datos obtenidos: Experimental (círculo), inicial (línea) y ajustado (triángulo) a 50 °C

En las Figuras 4.9 a 4.12 es posible apreciar que las correlaciones generales producen prácticamente las mismas isothermas ajustadas a los datos individualmente. El modelo ahora es predictivo, se pueden producir isothermas en un rango de temperatura de 20 a 50 °C.

Es así como podemos tener en cuenta que con el modelo empleado es lo suficientemente eficiente para aproximarse a los valores medibles experimentalmente, también podemos decir que el método para calcular las propiedades que caracterizan a las soluciones acuosas de NF12 son suficientes para obtener resultados concordantes con lo que se puede ver en el laboratorio.

4.4. Referencias

[1] Bautista Toledano Víctor M. (2012). *Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de actividad a dilución infinita para un tensoactivo no iónico en disolución acuosa*. UNAM, CDMX, Mexico.

5. Conclusiones

Con lo ya descrito en el capítulo anterior se puede decir que el objetivo general fue alcanzado con ayuda de los modelos escogidos para el sistema de NF12 en disolución acuosa, en paralelo a como fueron adaptados las ecuaciones y en conjunto a las herramientas de cálculo, para generar un método que reflejara valores lo suficientemente cercanos a los resultados obtenidos en el laboratorio.

Las conclusiones más relevantes de este trabajo fueron:

- El modelo termodinámico para micelización y adsorción de tensoactivos en la superficie fueron capaces de describir de forma bastante adecuada las isothermas medidas experimentalmente.
- Todos los parámetros, excepto g_b , tienen el comportamiento esperado con respecto a cambios de temperatura. Eso permitió el cálculo de variables termodinámicas importantes, que son las entalpías de micelización y adsorción, sin la necesidad de experimentos calorimétricos.
- Aunque el comportamiento del parámetro g_b no fue el esperado, su dependencia con la temperatura es marcadamente lineal. Eso indica que la hipótesis de igualdad de entalpías de los anfifilos en las tapas semiesféricas y en el cuerpo cilíndrico no es adecuada.

Otro aspecto importante de este trabajo es que se logró el desarrollo de correlaciones que permiten la predicción segura de isothermas de adsorción para el NF12 a cualquier temperatura entre 20 y 50 °C.

6. Bibliografía

- Adamson, A. W. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley and Son.
- Araberri, I. B. (2006). Elaboracion y caracterizacion de emulsiones estabilizados por polimeros y agentes tensoactivos. *Revista iberoamericana de polimeros* , 211-231.
- Bengt Kronberg, K. H. (2014). *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*. John Wiley & Sons.
- Calero, N. A. (2010). Transiciones micromoleculares inducidas por cizalla en sistemas acuosos de un tensoactivo cationico tipo esterquat. *Afinidad*, 545.
- E.A. Guggenheim, M. S. (1967). *Thermodynamics*. Elsevier Science Publisher.
- Bautista Toledano Víctor M. (2012). Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de actividad a dilusion infinita para un tensoactivo no ionico en disolucion acuosa. UNAM, CDMX, Mexico.
- Medeiros M., M. X. (2018). Micellization an adsorption modeling of single and mixed nonionic surfactants. *Colloids and Surfactants A*, 82-92.
- Moreno Medina, C. U. (2011). Incremento de la solubilización de percloroetilo con un tensoactivo no iónico. *Interciencia*, 3.
- Muñoz, J. S. (2012). Fotocatalisis heterogenea para el abatimiento de tensoactivos anionics en aguas residuales. *Produccion Limpia*, 2.
- Levine N. Ira (2004). *Fisicoquimica*. Aravaca, España: McGrawhill/Interamericana de España, S. A. U.
- Ramos, Y. C. (2007). Estudio de la obtencion de emulsificantes cationicos a partir del aceite de coco en la formulación de fluidos para la estimulación ácida de pozos de petroleo. *Ciencia Ergo Sum*, 2.
- Sanchez Alvarez. I., & L. (n.d.). Optimizacion con Solver. *Departamente de Economia Cuantitativa. Universidad de Oviedo España*.
- Tanford, C. (1974). Theory of micelle formation in aqueous solution . *The Journal of Physical Chemistry No. 78*, 24.

7. Anexos.

Figura 7.1. Hojas de cálculo donde se recabo los datos experimentales de tensión superficial a 20 °C y se calculó la tensión superficial (σ), así como, el cálculo de los parámetros termodinámicos g_a , g_b , b y x^∞ . También se muestra la ventana de solver con las variables involucradas.

The figure displays two Excel spreadsheets. The left spreadsheet contains the following data:

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	T (K)	293.15		σ_0 (N/m)	0.0722			
2	R (J/mol*K)	8.3144						
3							Factor	
4	g_a (J/mol)	-32630.184		K_a	651789.1		1	-32630.184
5	g_b (J/mol)	49172.8365		K_b	1.731E-09		1	49172.8365
6	b (m ² /mol)	232329.406		K	1.533E-06		1	232329.406
7	x^∞	1.0184E-11		Π^∞	0.00001		1.5138877	6.73E-12
9	z	y	Ec.33	x1	Π (N/m)	Ec.15	σ (N/m)	σ (mN/m)
10	1.80E-07	0.11728454	0.00E+00	1.79942E-07	0.0219097	1.37E-08	0.0502903	50.2902609
11	3.60E-07	0.23445724	0.00E+00	3.59713E-07	0.0269891	9.99E-09	0.0452109	45.210866
12	5.40E-07	0.35142006	0.00E+00	5.39162E-07	0.0300929	8.43E-09	0.0421071	42.107072
13	7.20E-07	0.46795103	0.00E+00	7.17949E-07	0.0323414	7.52E-09	0.0398586	39.8586045
14	9.00E-07	0.58347414	0.00E+00	8.95189E-07	0.0341005	6.91E-09	0.0380995	38.0995414
15	1.10E-06	0.70837008	0.00E+00	1.08681E-06	0.0356648	6.42E-09	0.0365352	36.535197
16	1.30E-06	0.81977553	0.00E+00	1.25773E-06	0.0368533	6.09E-09	0.0353467	35.3467355
17	1.40E-06	0.86222737	0.00E+00	1.32286E-06	0.0372661	5.98E-09	0.0349339	34.9339233
18	1.60E-06	0.91176416	0.00E+00	1.39886E-06	0.037724	5.86E-09	0.034476	34.475999
19	1.80E-06	0.93380849	0.00E+00	1.43269E-06	0.0379202	5.81E-09	0.0342798	34.2797923
20	2.20E-06	0.95278582	0.00E+00	1.4618E-06	0.0380856	5.77E-09	0.0341144	34.1143878
21	2.50E-06	0.95981921	0.00E+00	1.47259E-06	0.0381461	5.76E-09	0.0340539	34.0538821
22	2.90E-06	0.96569084	0.00E+00	1.4816E-06	0.0381963	5.75E-09	0.0340037	34.0036936

The right spreadsheet shows experimental data points:

	A	B	C	D	E	F	G	H
22	2.90E-06	0.96569084	0.00E+00	1.4816E-06	0.0381963	5.75E-09	0.0340037	34.0036936
23	3.20E-06	0.96873453	0.00E+00	1.48627E-06	0.0382222	5.74E-09	0.0339778	33.9777916
24	3.60E-06	0.97177012	0.00E+00	1.49093E-06	0.038248	5.73E-09	0.033952	33.9520357
26	Datos Exp.							
27	0.00E+00	72.88	0			SUM ERROR	2.2106717	
28	1.80E-07	51.1	0.02178	0.655677443				
29	3.60E-07	44.9	0.02798	0.096637655				
30	5.40E-07	41.7	0.03118	0.165707603				
31	7.20E-07	39.6	0.03328	0.066876292				
32	9.00E-07	37.8	0.03508	0.08972506				
33	1.10E-06	37	0.03588	0.21604184				
34	1.30E-06	36.2	0.03668	0.728060229				
35	1.40E-06	35.1	0.03778	0.027581487				
36	1.60E-06	34.3	0.03858	0.030975643				
37	1.80E-06	34	0.03858	0.000408349				
38	2.20E-06	34.3	0.03888	0.013084566				
39	2.50E-06	33.9	0.0	Área de trazado 712				
40	2.90E-06	33.8	0.03908	0.041491069				
41	3.20E-06	33.8	0.03908	0.031609845				
42	3.60E-06	33.8	0.03908	0.023114858				

Parámetros de Solver

Establecer objetivo:

Para: Máx Min Valor de:

Cambiando las celdas de variables:

Sujeto a las restricciones:

-
-

Convertir variables sin restricciones en no negativas

Método de resolución:

Método de resolución
 Seleccione el motor GRG Nonlinear para problemas de Solver no lineales suavizados. Seleccione el motor LP Simplex para problemas de Solver lineales, y seleccione el motor Evolutionary para problemas de Solver no suavizados.

Figura 7.2. Hojas de cálculo donde se recabo los datos experimentales de tensión superficial a 30 °C y se calculó la tensión superficial (σ), así como, el cálculo de los parámetros termodinámicos g_a , g_b , b y x^∞ .

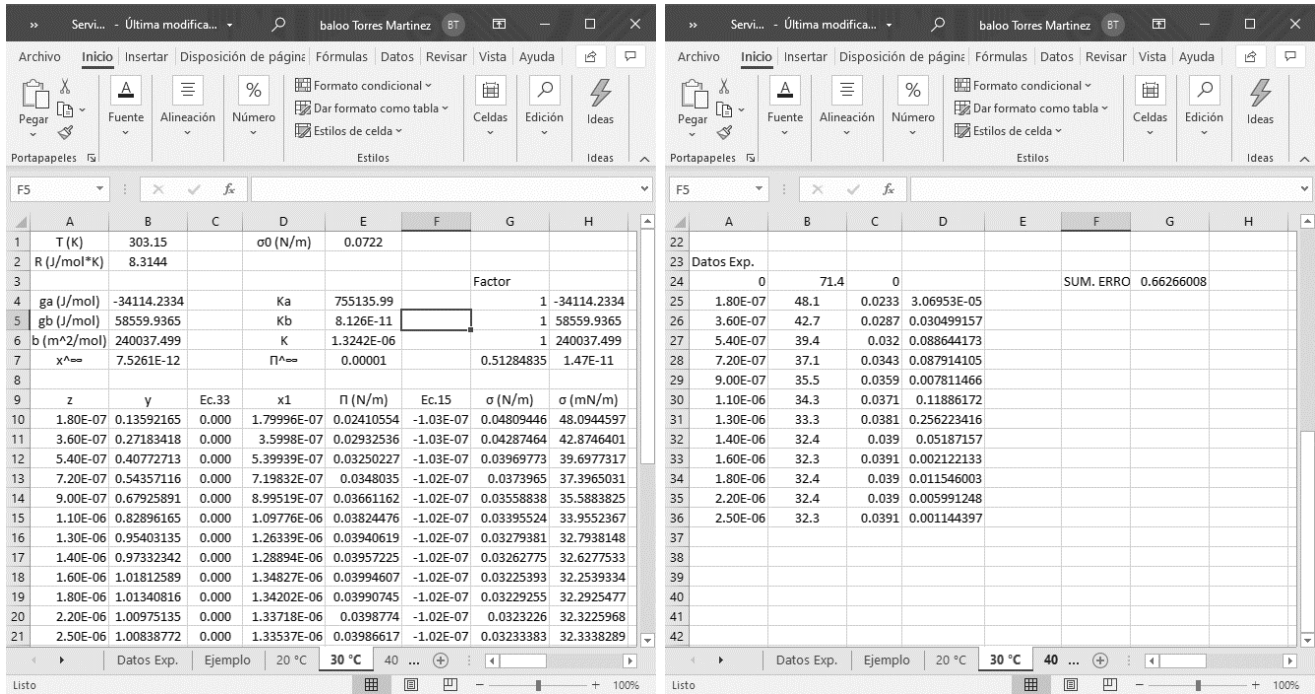


Figura 7.3. Hojas de cálculo donde se recabo los datos experimentales de tensión superficial a 40 °C y se calculó la tensión superficial (σ), así como, el cálculo de los parámetros termodinámicos g_a , g_b , b y x^∞ .

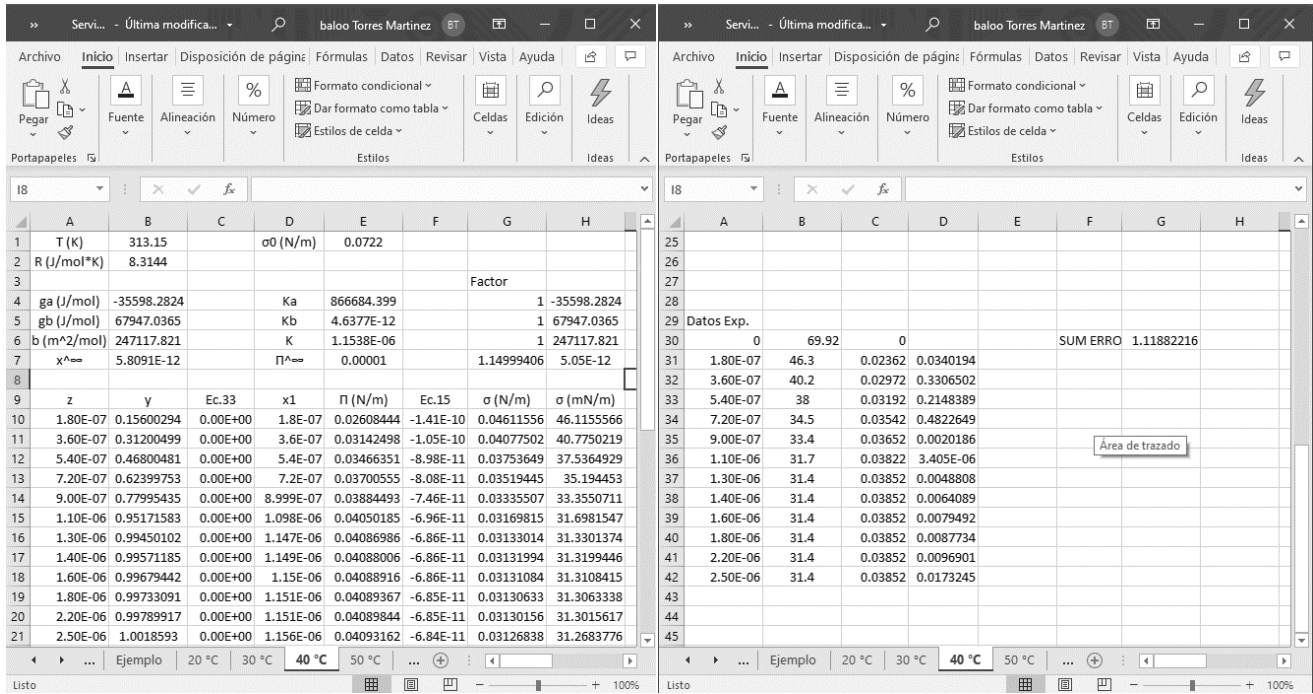


Figura 7.4. Hojas de cálculo donde se recabo los datos experimentales de tensión superficial a 50 °C y se calculó la tensión superficial (σ), así como, el cálculo de los parámetros termodinámicos g_a , g_b , b y x^∞ .

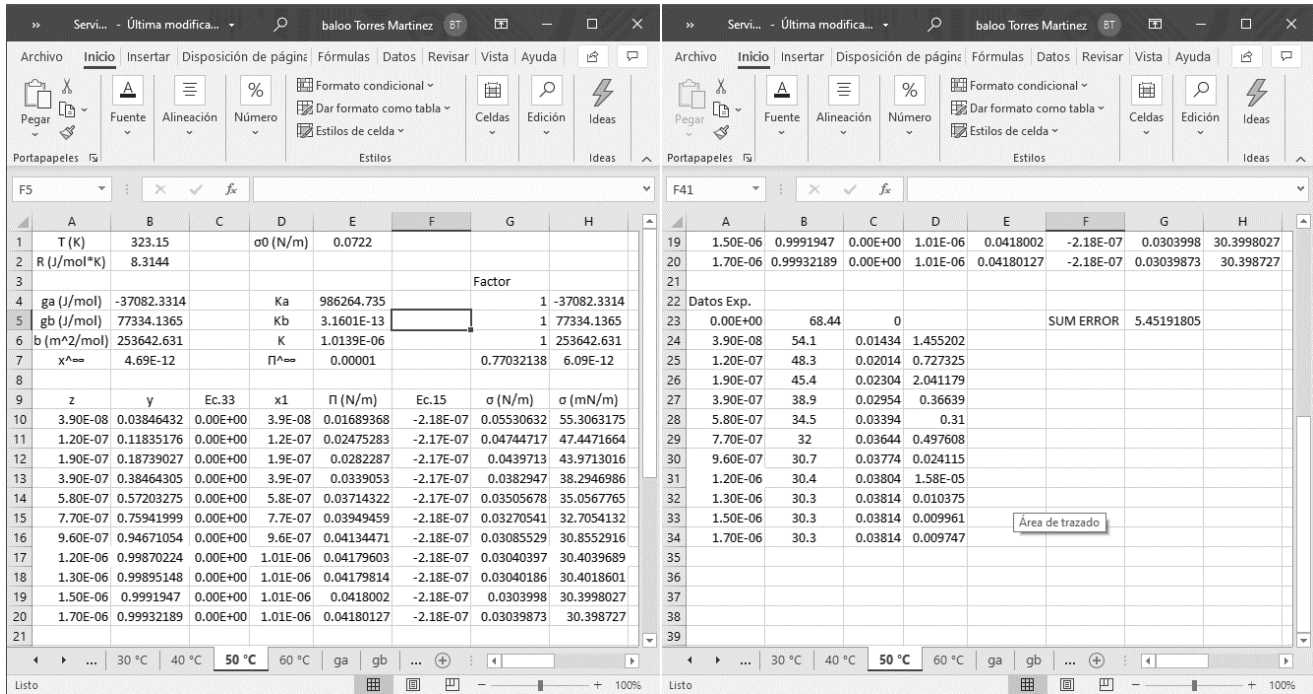


Figura 7.5. Hoja de Excel donde se llevó a cabo el cálculo de g_a proveniente de la gráfica de tendencia de la Figura 4.5. También se presenta el cálculo del Δh de formación.

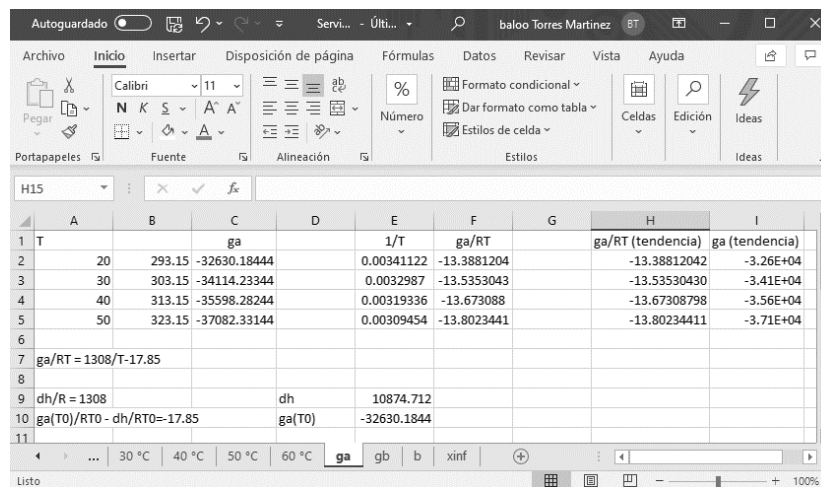


Figura 7.6. Hoja de Excel donde se llevó a cabo el cálculo de b proveniente de la gráfica de tendencia de la Figura 4.7. También se muestra el valor y calculo en solver se csi y sigma de la ecuación 2.93.

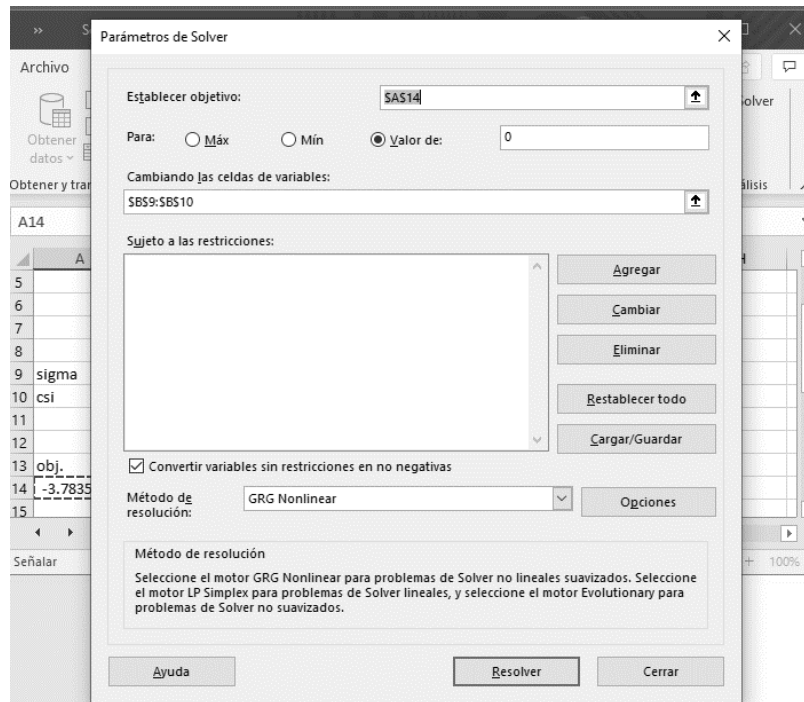
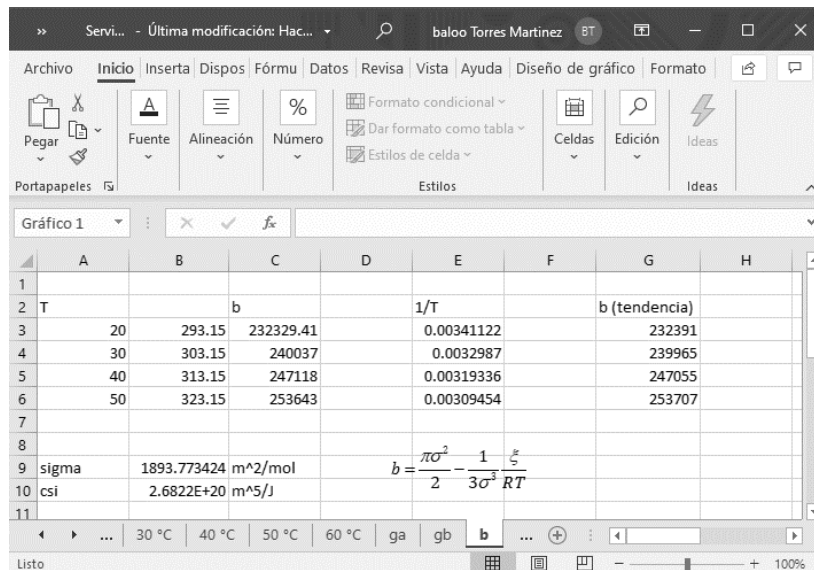


Figura 7.7. Hoja de Excel donde se llevó a cabo el cálculo de b proveniente de la gráfica de tendencia de la Figura 4.8. También se muestra el cálculo de la Δh de adsorción.

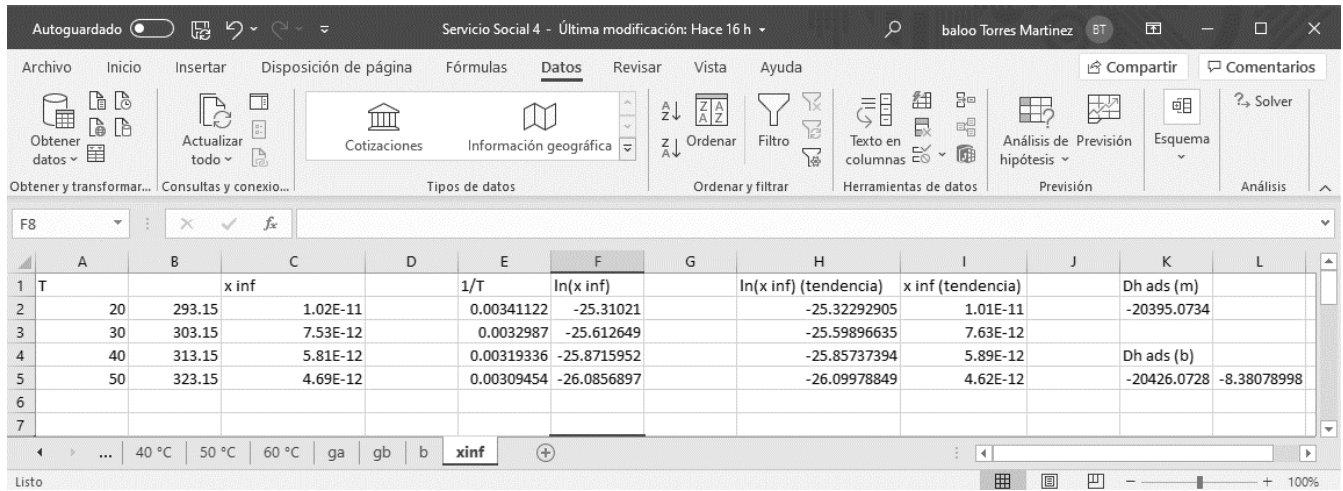


Tabla 7.1. Datos de la tensión superficial teórico, calculo inicial y calculo ajustado a 20°C presentados en la Figura 4.9.

z	γ (mN/m) (Exp.)	γ (mN/m) (inicial)	γ (mN/m) (ajustado)
1.80E-07	51.1	50.29	51.1
3.60E-07	44.9	45.21	44.9
5.40E-07	41.7	42.11	41.7
7.20E-07	39.6	39.86	39.6
9.00E-07	37.8	38.10	37.8
1.10E-06	37	36.54	37
1.30E-06	36.2	35.35	36.2
1.40E-06	35.1	34.93	35.1
1.60E-06	34.3	34.48	34.3
1.80E-06	34.3	34.28	34.3
2.20E-06	34	34.11	34
2.50E-06	33.9	34.05	33.9
2.90E-06	33.8	34.00	33.8
3.20E-06	33.8	33.98	33.8
3.60E-06	33.8	33.95	33.8

Tabla 7.2. Datos de la tensión superficial teórico, cálculo inicial y calculo ajustado a 30°C presentados en la Figura 4.10.

z	σ (mN/m) (Exp.)	σ (mN/m) (inicial)	σ (mN/m) (ajustado)
1.80E-07	48.1	48.09	48.2
3.60E-07	42.7	42.87	43
5.40E-07	39.4	39.70	39.8
7.20E-07	37.1	37.40	37.5
9.00E-07	35.5	35.59	35.7
1.10E-06	34.3	33.96	34
1.30E-06	33.3	32.79	32.9
1.40E-06	32.4	32.63	32.7
1.60E-06	32.3	32.25	32.6
1.80E-06	32.4	32.29	32.6
2.20E-06	32.4	32.32	32.6
2.50E-06	32.3	32.33	32.6

Tabla 7.3. Datos de la tensión superficial teórico, cálculo inicial y calculo ajustado a 40°C presentados en la Figura 4.11.

z	σ (mN/m) (Exp.)	σ (mN/m) (inicial)	σ (mN/m) (ajustado)
1.80E-07	46.3	46.12	46.2
3.60E-07	40.2	40.78	40.9
5.40E-07	38	37.54	37.6
7.20E-07	34.5	35.19	35.3
9.00E-07	33.4	33.36	33.5
1.10E-06	31.7	31.70	31.8
1.30E-06	31.4	31.33	31.4
1.40E-06	31.4	31.32	31.4
1.60E-06	31.4	31.31	31.4
1.80E-06	31.4	31.31	31.4
2.20E-06	31.4	31.30	31.4
2.50E-06	31.4	31.27	31.4

Tabla 7.4. Datos de la tensión superficial teórico, cálculo inicial y calculo ajustado a 50°C presentados en la Figura 4.12.

z	σ (mN/m) (Exp.)	σ (mN/m) (inicial)	σ (mN/m) (ajustado)
3.90E-08	54.1	55.31	55.2
1.20E-07	48.3	47.45	47.3
1.90E-07	45.4	43.97	43.8
3.90E-07	38.9	38.29	38.2
5.80E-07	34.5	35.06	34.9
7.70E-07	32	32.71	32.6
9.60E-07	30.7	30.86	30.7
1.20E-06	30.4	30.40	30.3
1.30E-06	30.3	30.40	30.3
1.50E-06	30.3	30.40	30.3
1.70E-06	30.3	30.40	30.3