



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

Tensión Superficial Dinámica de
Complejos de Inclusión α -Ciclodextrina +
Tensoactivo no Iónico en Medio Acuoso

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA - INGENIERÍA DE PROCESOS

P R E S E N T A:

FEDERICO DANIEL SANDOVAL IBARRA



TUTOR:

JESÚS GRACIA FADRIQUE

2011



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.

INTEGRANTES DEL JURADO

PRESIDENTE: DRA. JOSEFINA ESPERANZA VIADES TREJO
SECRETARIO: DRA. LAURA PATRICIA MARTÍNEZ PADILLA
VOCAL: DRA. SILVIA DEL SOCORRO PÉREZ CASAS
1^{er} SUPLENTE: DR. ÁNGEL PIÑEIRO GUILLÉN
2^o SUPLENTE: DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Superficies
Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Química
Ciudad Universitaria

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jesús Gracia Fadrique

Agradecimientos

Este trabajo se desarrolló gracias al apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), mediante el programa *Becas para Estudios de Posgrado*, en el cual participé con el número de registro 235332.

Agradezco también al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT, DGAPA, bajo el proyecto Agregación Molecular de Anfífilos en Solución Acuosa, IT118711, por el apoyo brindado para la adquisición de materiales.

Agradecimientos personales

Quiero agradecer a mis padres, Carmen y Federico, por haberme enseñado su forma de ver el mundo. Enseñanza que, ahora como adulto, me sirve como impulso y motivación para esforzarme cada día, me hace valorar el resultado del trabajo dedicado a cada proyecto emprendido y me enseñó a ver posibilidades de mejorar en cada uno de los fracasos. Gracias por su compañía, su amor, tiempo y apoyo. A Karly, Magui, Lucy y Angel les agradezco por todos los momentos divertidos que hemos pasado juntos. Karla gracias por permitirme compartir a tu lado muchas experiencias, gracias por tu amor y cariño y por tu inagotable paciencia (espero). Gracias por apoyarme como lo has hecho y por estar allí siempre que lo he necesitado. TAMRH (IWTLMLWY)

Gracias a la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Química, escuela tan querida en la que me formé como ingeniero y dónde elaboré este trabajo, que culmina el esfuerzo de dos años más de estudios. Espero que los excelentes profesores quienes comparten su experiencia y conocimiento con cada estudiante que decide aprovecharlo, sigan así haciéndolo y aunque no se enteren, sepan que como estudiantes les estamos agradecidos por ello. Quiero agradecer al Dr. Jesús Gracia Fadrique, quien ha sido mi asesor desde la licenciatura. Gracias por el tiempo dedicado, por compartir sus puntos de vista y sus conocimientos y por los consejos que me ha brindado.

Gracias además a la pandilla Superficial del Laboratorio 104 (Superficies).

ÍNDICE GENERAL

Resumen	1
1. Introducción	3
2. Objetivo	6
3. Marco Teórico	7
3.1. Termodinámica de superficies	7
3.1.1. Potenciales termodinámicos	7
3.1.2. Ecuación de Gibbs-Duhem	9
3.1.3. Presión superficial	9
3.1.4. Isoterma de adsorción	10
3.1.5. Ecuaciones de estado	15
3.2. Transporte de material: Difusión	26
3.3. Tensión superficial dinámica	27
3.3.1. Historia	29
3.3.2. Cinética de adsorción de tensoactivos	31
3.3.3. Coeficiente de difusión efectivo	38
4. Materiales	40
5. Equipo empleado	42
6. Técnicas experimentales	46
7. Metodología	48
8. Resultados experimentales y análisis	51
8.1. Propiedades de equilibrio	51
8.2. Propiedades cinéticas	89
Conclusiones	102
Referencias Bibliográficas y Obras Consultadas	104

Anexo	109
A. Solución asintótica de la ecuación de Ward-Tordai a tiempos largos	109

ÍNDICE DE FIGURAS

3.1.	Presión superficial π -vs- $\ln x$	12
3.2.	$\pi - vs - C$	16
3.3.	Representación de Volmer $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) - vs - \pi^*$	24
3.4.	Esquema de la difusión.	26
3.5.	Presión superficial dinámica, $\sigma(t)$ -vs- tiempo	27
3.6.	Escala temporal de técnicas para determinar tensión superficial	31
3.7.	Esquema difusión	32
3.8.	Esquema que ilustra los diferentes procesos que dominan la tensión superficial para una mezcla tensoactivo+agua.	34
3.9.	Modelo de Barrera de Energía Potencial	38
4.1.	Alcohol etoxilado, $C_{18}E_8$	40
4.2.	Agente encapsulante, α -Ciclodextrina	40
5.1.	Tensiómetro Lauda TVT 2, Volumen de gota.	42
5.2.	Unidad de control TVT 2.	43
5.3.	Unidad termostatzadora Haake GH	43
5.4.	Unidad de medición Lauda TVT 2	45
6.1.	Esquema de la formación y desprendimiento de una gota en el extremo de un capilar	47
8.1.	Detalle 1. Disoluciones C10, C9 y C8 de $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD	52
8.2.	Detalle 2. Disoluciones C10, C9 y C8 de $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD	53
8.3.	Detalle 3. Disolución C10 de $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD	53
8.4.	$\sigma(t)$ de la disolución A4	54
8.5.	$\sigma(t)$ de la disolución A7	55
8.6.	$\sigma(t)$ de la disolución A8	55
8.7.	$\sigma(t)$ de la disolución A10	56
8.8.	$\sigma(t)$ de la disolución A11	56
8.9.	$\pi(t)$ de la disolución A4	58
8.10.	$\pi(t)$ de la disolución A7	58
8.11.	$\pi(t)$ de la disolución A8	59
8.12.	$\pi(t)$ de la disolución A11	59

8.13.	$\pi_{eq} - vs - C$ correspondiente a la serie A	61
8.14.	Tensión superficial α -CD	62
8.15.	$\sigma(t)$ de la disolución B1	63
8.16.	$\sigma(t)$ de la disolución B3	63
8.17.	$\pi_{eq} - vs - C$ de la serie B	64
8.18.	$\sigma(t)$ de la disolución C1	65
8.19.	$\sigma(t)$ de la disolución C8	65
8.20.	$\pi_{eq} - vs - C$ de la serie C	66
8.21.	$\pi_{eq} - vs - \ln x$ de la serie A	68
8.22.	$\pi_{eq} - vs - \ln x$ de la serie B	68
8.23.	$\pi_{eq} - vs - \ln x$ de la serie C	69
8.24.	$\pi_{eq} - vs - \ln x$ Comparativa	70
8.25.	Esquema $\pi_{eq} - vs - \ln x$	71
8.26.	$\sigma(t)$ de $C_{18}E_8$ ($\approx 2 \times 10^{-4}$) + α -CD	74
8.27.	Ajuste del modelo de Langmuir, Serie A	75
8.28.	Ajuste del modelo de Langmuir, Serie B	76
8.29.	Ajuste del modelo de Langmuir, Serie C	76
8.30.	Representación de Volmer $\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) - vs - \pi^*$, Serie A	77
8.31.	Representación de Volmer $\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) - vs - \pi^*$, Serie B	78
8.32.	Representación de Volmer $\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) - vs - \pi^*$, Serie C	78
8.33.	Concentración micelar crítica	80
8.34.	Energía estándar de adsorción	80
8.35.	Energía estándar de micelización	81
8.36.	Complejo de inclusión ciclodextrina/ $C_{18}E_8$	83
8.37.	Concentración de superficie de la serie A.	84
8.38.	Concentración de superficie. Serie B	85
8.39.	Concentración de superficie. Serie C	86
8.40.	Concentración de superficie. Sistema $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD en medio acuoso.	88
8.41.	$\pi(t) - vs - \frac{1}{t^{1/2}}$, Disolución A7	90
8.42.	$\pi(t) - vs - \frac{1}{t^{1/2}}$, Disolución A8	91
8.43.	$\pi(t) - vs - \frac{1}{t^{1/2}}$, Disolución A11	91
8.44.	$\pi(t) - vs - \frac{1}{t^{1/2}}$, Disolución A13	92
8.45.	$\pi(t) - vs - \frac{1}{t^{1/2}}$, Disolución B1	92
8.46.	$\pi(t) - vs - \frac{1}{t^{1/2}}$, Disolución B5	93
8.47.	$\pi(t) - vs - \frac{1}{t^{1/2}}$, Disolución B6	93

8.48.	Serie A, coeficiente de difusión D	95
8.49.	Serie B, coeficiente de difusión D	96
8.50.	Serie C, coeficiente de difusión D	97
8.51.	Coeficiente de difusión D alcohol etoxilado	98
8.52.	Coeficiente de difusión D	99
A.1.	Perfil de concentración del anfifilo.	109

TABLAS

4.1.	Propiedades de la α -Ciclodextrina	41
8.1.	Presión superficial de equilibrio Serie A	60
8.2.	Presión superficial de equilibrio Serie B	64
8.3.	Presión superficial de equilibrio Serie C	66
8.4.	Presión superficial de saturación	69
8.5.	Relación molar α -CD/ $C_{18}E_8$, Serie B	72
8.6.	Relación molar α -CD/ $C_{18}E_8$, Serie C	72
8.7.	Propiedades del sistema: x_{cmc} , ΔG_{ads}^o y ΔG_{mic}^o	79
8.8.	Concentración de superficie y área superficial por molécula. Serie A	85
8.9.	Concentración de superficie y área superficial por molécula. Serie B	86
8.10.	Concentración de superficie y área superficial por molécula. Serie C	87
8.11.	Concentración de superficie en saturación	87
8.12.	Serie A, coeficiente de difusión D	94
8.13.	Serie B, coeficiente de difusión D	95
8.14.	Serie C, coeficiente de difusión D	96
8.15.	Coeficiente de difusión D de alcoholes etoxilados	97

RESUMEN

Las superficies recién formadas con disoluciones de anfifilo presentan una disminución de energía en función del tiempo, tensión superficial dinámica $\sigma(t)$, desde el valor correspondiente al disolvente puro hasta el valor de equilibrio σ_{eq} . La velocidad de cambio de la tensión superficial con el tiempo es función de dos procesos, la difusión del anfifilo desde el seno de la solución hacia la capa de líquido inmediata a la región interfacial y la adsorción de moléculas en la interfase. Para describir la cinética superficial se emplean típicamente aproximaciones de la ecuación de Ward-Tordai, ya sea a tiempos cortos $t \rightarrow 0$ o a tiempos largos $t \rightarrow \infty$.

Este trabajo busca identificar el proceso controlante en la cinética superficial de disoluciones acuosas de polioxietileno(8) mono octadecil éter puro y en presencia de α -ciclodextrina, mediante la aplicación de modelos termodinámicos que permitan conocer el efecto que tiene la presencia de estas moléculas que tienen capacidad para formar complejos de inclusión con las moléculas de anfifilo. La α -ciclodextrina es un agente acomplejante con estructura cíclica similar a un cono truncado de extremos abiertos con interior hidrofóbico y exterior hidrofílico, que está habilitada para la recepción de materiales afines en su interior. El complejo de inclusión formado tiene propiedades, en solución, distintas a las moléculas originales.

Las propiedades superficiales de los sistemas estudiados se determinaron a través de mediciones de tensión superficial dinámica con un tensiómetro Lauda TVT 2 que se basa en la técnica de volumen de gota. Los valores de tensión superficial dinámica se emplearon para calcular parámetros cinéticos y de equilibrio de las moléculas en disolución. Parámetros como son; la presión superficial de saturación, la concentración micelar crítica, las energías estándar de adsor-

ción y micelización y el coeficiente de difusión. El análisis de los parámetros cinéticos obtenidos permitió determinar que el proceso que controla el envejecimiento de la superficie, para el sistema polioxietilen(8) mono octadecil éter en medio acuoso, es un mecanismo mixto difusión-barrera de adsorción y en los sistemas polioxietilen(8) mono octadecil éter + ciclodextrina en medio acuoso, el aumento en concentración de α -ciclodextrina promueve el cambio de mecanismo hacia difusión controlante.

INTRODUCCIÓN

Las propiedades superficiales de la disolución de un agente tensoactivo no son independientes del tiempo, por el contrario la superficie evoluciona o envejece a partir del instante en que es formada hasta que sus propiedades permanecen constantes, experimentalmente este proceso se sigue mediante la determinación de la tensión superficial de la disolución como función del tiempo y por ello se denomina tensión superficial dinámica. Macroscópicamente se observa que el instante siguiente a la formación de la superficie, las propiedades son aquellas del disolvente puro y comienzan a cambiar hasta que transcurrido un periodo de tiempo conocido como *tiempo de equilibrio*, se alcanzan las propiedades de equilibrio que son características de la disolución a la temperatura de medición. El cambio de tensión superficial es provocado por el desplazamiento de moléculas de tensoactivo desde el seno de la disolución (que es la región de líquido lejos de las fronteras físicas) hacia la región interfacial y su posterior adsorción en la superficie modificando el balance de fuerzas en esa región.

El estudio de la tensión superficial es de gran interés porque revela no sólo el periodo de tiempo en que son alcanzadas las condiciones de equilibrio, sino además la dinámica de la tensión superficial en el tiempo muestra el proceso o procesos que controlan a esta propiedad en el periodo anterior a las condiciones de equilibrio. Esta información es fundamental en muchos procesos industriales y biológicos por ejemplo en la formación de películas, industria de pinturas, recubrimientos y esmaltes, en procesos de emulsificación y procesos de lavado, en la industria farmacéutica en el estudio de interacciones moleculares, en el proceso de respiración o intercambio celular, etc. Esto evidencia que la tensión superficial dinámica es un proceso importante cuyo control resulta primordial en muchas situaciones. Tradicionalmente las variables empleadas para modi-

ficar esta propiedad son temperatura y concentración, aunque existen otros mecanismos como la formación de complejos anfitrión - huésped en que se emplea un material acomplejante que incrementa la solubilidad de las moléculas de tensoactivo al permitir que se depositen en su interior.

Las ciclodextrinas son moléculas que sirven para tal fin, estas moléculas tienen estructura similar a un cono truncado con extremos abiertos, el exterior es atractivo al agua y su interior repulsivo, esto le permite captar materiales anfílicos o poco polares. Estos complejos de inclusión son de gran importancia en la industria de alimentos y farmacéutica ya que se emplean para encapsular materiales y aumentar la estabilidad en solución, incrementar la solubilidad de fármacos mejorando así su efectividad o como matriz para transporte y liberación controlada de los mismos.

La motivación del presente estudio es el entendimiento de la dinámica de envejecimiento de la superficie de disoluciones de Polioxietilén(8) mono octadecil éter ($C_{18}E_8$) y la modificación de este proceso debido a la formación del complejo de inclusión por adición de α -ciclodextrina.

En el segundo capítulo se plantea el objetivo de este estudio. El capítulo 3 describe de forma sintética la teoría empleada para el estudio de una interfase fluida en condiciones de equilibrio; abordando temas como tensión superficial y el método empleado para su determinación, presión superficial, isothermas de adsorción y ecuaciones de estado, además de describir el proceso difusivo y la tensión superficial como una función del tiempo $\sigma(t)$ mostrando que las superficies recién formadas a partir de disoluciones de tensoactivo presentan una disminución de energía en función del tiempo, desde el valor correspondiente al disolvente puro hasta alcanzar el valor de equilibrio σ_{eq} . Se señalan los procesos que determinan la velocidad de cambio de la tensión superficial con el tiempo: la difusión del material tensoactivo desde el seno de la solución hacia la región interfacial y la adsorción de las moléculas de tensoactivo en la interfase.

Los materiales objeto de este estudio son un alcohol etoxilado y el agente acomplejante α -ciclodextrina, el primero es una molécula lineal formada por una cadena hidrofóbica y una cadena atractiva al agua; mientras que el segundo es una molécula cíclica formada por 6 unidades de glucopiranosas con estructura cónica truncada, de extremos abiertos cuyo exterior es polar y soluble en agua mientras que su interior es hidrofóbico. Debido a sus estructuras es posible la interacción de ambas moléculas para formar lo que se denomina como complejo de inclusión que se forma al depositar moléculas de tensoactivo al interior de la ciclodextrina. Las propiedades físicas, así como la estructura de estos materiales, se presentan en el capítulo 4. La técnica experimental de volumen de gota que usa el equipo Lauda TVT 2 así como la descripción de éste, se presentan en los capítulos 5 y 6. La metodología empleada en la preparación de las disoluciones, así como en la determinación de la tensión superficial dinámica y de equilibrio se muestra en el capítulo 7.

El capítulo 8, Resultados experimentales y el análisis, presenta el comportamiento e interpretación de la tensión superficial de equilibrio σ_{eq} y la tensión superficial dinámica $\sigma(t)$ de disoluciones acuosas de alcohol etoxilado y de disoluciones del complejo de inclusión alcohol-ciclodextrina.

El trabajo termina con las conclusiones que se fundamentan en los objetivos planteados y el análisis hecho a los resultados de la actividad experimental.

OBJETIVO

El presente trabajo tiene como objetivo dilucidar el mecanismo controlante del proceso de envejecimiento de la superficie de acuerdo con modelos de mecanismos de adsorción superficial de tensoactivos. Para ello se comparará el comportamiento dinámico de disoluciones de polioxietilén(8) mono octadecil éter (alcohol etoxilado o $C_{18}E_8$) y disoluciones del alcohol acomplejado con α -ciclodextrina (α -CD), identificando el efecto de la formación del complejo de inclusión.

MARCO TEÓRICO

3.1. Termodinámica de superficies

Los temas presentes en este capítulo plantean los conceptos necesarios para el análisis de una superficie desde el punto de vista termodinámico[1, 20, 34, 33]. Se denomina interfase a la región límite entre dos fases A y B. La composición heterogénea de la interfase se debe al cambio de propiedades, desde las presentes en la fase A hasta aquellas correspondientes a la fase B, el espesor de esta región es típicamente de unos cuantos diámetros moleculares. Esta región límite recibe el nombre de interfase cuando las fases en contacto son dos fases fluidas y de superficie cuando están en contacto una fase líquida o sólida con vapor. En el análisis termodinámico se considera a la interfase como un plano matemático de volumen cero, en el que un cambio de área requiere el trabajo siguiente:

$$dW = \sigma da \quad (3.1)$$

Donde σ es la tensión superficial y W es el trabajo requerido para el incremento de área da .

3.1.1. Potenciales termodinámicos

Los potenciales termodinámicos para un proceso reversible están definidos por las expresiones:

$$U = Q + W \quad dU = dQ + dW \quad (3.2)$$

$$H = U + PV \quad dH = dU + PdV + VdP \quad (3.3)$$

$$A = U - TS \quad dA = dU - TdS - SdT \quad (3.4)$$

$$G = H - TS \quad dG = dH - TdS - SdT \quad (3.5)$$

Al expresar las ecuaciones en forma diferencial y simplificando términos se obtiene:

$$dU = TdS - PdV \quad (3.6)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (3.7)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (3.8)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (3.9)$$

Considerando el trabajo para una superficie plana, que en un proceso reversible es sometida a un cambio de área, ecuación 3.1, y el potencial químico de equilibrio de las especies presentes $\sum_i \mu_i dn_i$, los potenciales termodinámicos de superficie son:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (3.10)$$

$$dH^* = TdS^* - V^*dP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (3.11)$$

$$dA^* = -S^*dT - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (3.12)$$

$$dG^* = -S^*dT + V^*dP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (3.13)$$

Donde T es la temperatura; P es la presión; U^* , H^* , A^* y G^* son las propiedades

de superficie: energía interna, entalpía, energía libre de Helmholtz y energía libre de Gibbs, respectivamente.

3.1.2. Ecuación de Gibbs-Duhem

La ecuación 3.10 depende únicamente de propiedades extensivas, cuando se integra se obtiene:

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma a + \sum \mu_i n_i^* \quad (3.14)$$

Diferenciando la ecuación 3.14:

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sigma da + ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad (3.15)$$

Al igualar las ecuaciones 3.10 y 3.15 se obtiene la ecuación de Gibbs-Duhem para superficies, en la cual la temperatura, presión, tensión superficial y potencial químico no varían de manera independiente

$$0 = S^*dT - V^*dP + ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad (3.16)$$

3.1.3. Presión superficial

La presión superficial, se define como la diferencia de tensión superficial de la disolución respecto al disolvente puro

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (3.17)$$

3.1.4. Isoterma de adsorción

La expresión que relaciona la concentración del seno del líquido o bulto x de la especie que se adsorbe con su concentración superficial Γ a temperatura constante se denomina Isoterma de Adsorción.

$$\Gamma = f(x) \quad (3.18)$$

Isoterma de adsorción de Gibbs

La primera convención de Gibbs establece el volumen de la fase superficial como $V^* = 0$, pues se considera a la interfase como un plano, de acuerdo con esta convención y definiendo la concentración superficial como:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (3.19)$$

Donde n_i^* representa los moles de la especie i en la superficie y a el área superficial. Sustituyendo lo anterior en la ecuación de Gibbs-Duhem 3.16 a temperatura y presión constante se obtiene:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3.20)$$

Los subíndices 1 y 2 denotan al disolvente y al soluto, respectivamente.

Aplicando la convención de Gibbs, i.e. considerando que la sustitución de una molécula de disolvente por otra de la misma especie no produce cambios en la tensión superficial la expresión 3.20 se reduce a:

$$-d\sigma = \Gamma d\mu \quad (3.21)$$

El potencial químico ideal del seno de la disolución está definido como:

$$\mu^b = \mu^{b0} + RT \ln x \quad (3.22)$$

Donde μ^{b0} es el potencial estándar de referencia, R es la constante de los gases, T la temperatura en Kelvin y x es la fracción mol de soluto en la disolución. Derivando la expresión anterior y sustituyendo el resultado en la ecuación 3.21 se obtiene la forma más común de la isoterma de adsorción:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln x} \quad (3.23)$$

Que expresada en términos de presión superficial:

$$d\pi = -d\sigma \quad (3.24)$$

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{d\pi}{d \ln x} \quad (3.25)$$

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (3.26)$$

La utilidad de esta ecuación se ejemplifica observando el diagrama Presión superficial (π)-vs- $\ln(x)$ que comúnmente para disoluciones de anfifilos de alto peso molecular presenta el comportamiento siguiente:

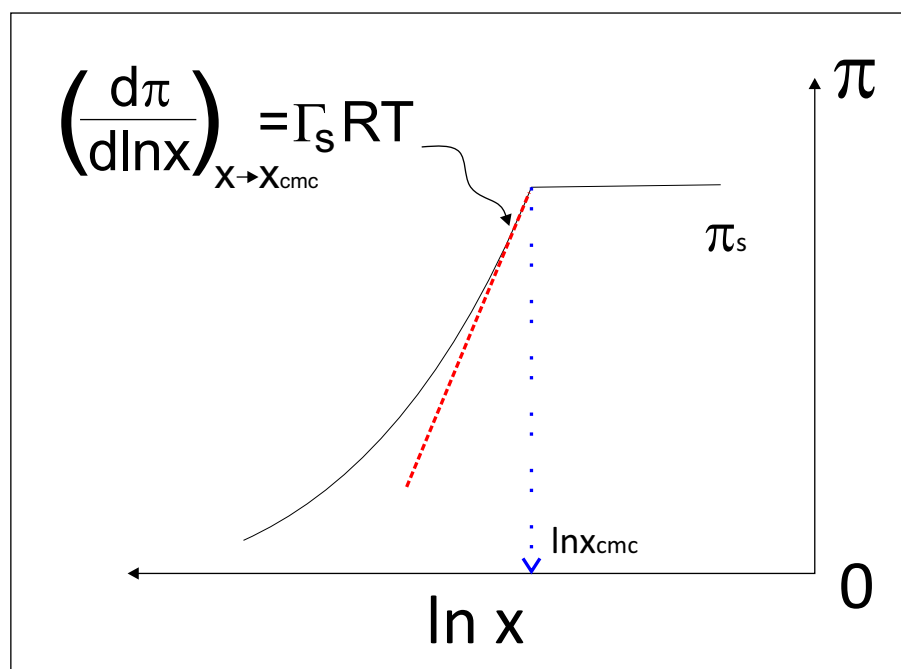


Figura 3.1: Presión superficial π -vs- $\ln x$

En esta figura la concentración aumenta conforme se recorre hacia la derecha. La primera región muestra comportamiento monótono creciente. En esta zona diluida las propiedades superficiales del sistema son muy sensibles a los cambios en la concentración del anfífilo, i.e. un ligero cambio en la concentración modifica en varias unidades la presión superficial registrada en el sistema. En las vecindades de la región de saturación (Región asintótica en que $\pi \rightarrow \pi_{sat}$) la pendiente de la recta tangente a la curva alcanza el valor máximo $\Gamma_s RT$. La región asintótica inicia cuando se alcanza la concentración micelar crítica¹ esto es, en el punto donde la relación de cambio de presión superficial con con-

¹Una propiedad característica de las moléculas anfífilas es su capacidad para formar agregados en disolución, este fenómeno depende de las propiedades de las moléculas de anfífilo y las condiciones del sistema en que éstas se encuentren. Cuando se sobrepasa una concentración específica de anfífilo en la disolución se presenta un cambio abrupto de diversas propiedades termodinámicas. El intervalo de concentración en que se presenta dicho cambio se llama concentración micelar crítica (x_{cmc}), a partir de esta concentración se presentan en la disolución agregados de moléculas que reciben el nombre de micelas.[26]

centración disminuye drásticamente debido a que el tensoactivo ha saturado la superficie. En ese punto las propiedades del sistema son $x = x_{cmc}$, $\pi = \pi_s$ y $\Gamma = \Gamma_s$ y a concentraciones mayores de anfifilo las propiedades de superficie permanecen constantes.

La recta tangente indicada en la Figura 3.1 responde a la expresión:

$$\left(\frac{d\pi}{d\ln x} \right)_{x \rightarrow x_{cmc}} = \Gamma_s RT \quad (3.27)$$

Integrando la ecuación 3.26 desde una presión superficial π y su correspondiente concentración en bulto x hasta la presión de saturación π_s cuando $x = x_{cmc}$, es decir, en las cercanías de la concentración micelar crítica se obtiene[28]:

$$\pi = (\pi_s - \Gamma_s RT \ln x_{cmc}) + \Gamma_s RT \ln x \quad (3.28)$$

Dado que la concentración superficial de saturación (Γ_s), la concentración micelar crítica (x_{cmc}) y la presión de saturación (π_s) tienen valores bien definidos y constantes a una T determinada, en la ecuación anterior el primer y segundo término a la derecha de la igualdad ($\pi_s - \Gamma_s RT \ln x_{cmc}$) son la ordenada al origen y el producto $\Gamma_s RT$ es la pendiente de la recta tangente señalada en la ecuación 3.27 así, a partir de la curva de tensión superficial en las cercanías de la región de saturación es posible conocer la concentración máxima de superficie Γ_s y la concentración micelar crítica x_{cmc} .

Isoterma de Langmuir

La modificación de la tensión superficial de una solución se debe a que el tensoactivo se desplaza del seno de la disolución a la superficie, originalmente compuesta sólo por moléculas de disolvente, que progresivamente son reemplazadas por moléculas de soluto. A lo largo de este proceso se presentan dos

fenómenos en la superficie: la adsorción y la desorción del soluto.

La adsorción de material en la superficie puede ser caracterizada mediante el indicador θ , que cuantifica la fracción de superficie cubierta respecto a la máxima cobertura posible:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (3.29)$$

La velocidad de adsorción (V_{ad}) del adsorbato en la superficie es proporcional (k_{ad}) a la concentración del soluto en la solución y a la fracción de lugares disponibles para adsorción ($1 - \theta$) o espacios libres:

$$V_{ad} = k_{ad}(1 - \theta) x \quad (3.30)$$

La velocidad de desorción (V_d) es proporcional (k_d) a la fracción de espacios ocupados θ :

$$V_d = k_d \theta \quad (3.31)$$

En condiciones de equilibrio la velocidad de ambos procesos es la misma y se define al cociente de estas velocidades como el coeficiente de reparto o parámetro hidrofóbico² β , que indica la tendencia del soluto a migrar a la superficie cuando $\beta > 1$ o permanecer en el seno del líquido cuando $\beta < 1$.

² β es la razón entre la velocidad de adsorción de la molécula de anfífilo en la superficie respecto a la velocidad con que se desorbe. Si $\beta > 1$ entonces la velocidad de adsorción del material es mayor que la velocidad de desorción y por lo tanto el anfífilo presenta una menor tendencia a permanecer en el seno de la disolución, bajo esta perspectiva se puede interpretar a este parámetro como una medida de la tendencia del anfífilo a repeler el disolvente, que en la mayoría de los casos es agua y de allí que β pueda ser llamado parámetro hidrofóbico.

$$\beta = \frac{k_{ad}}{k_d} = \frac{\theta}{(1 - \theta) x} \quad (3.32)$$

Despejando el valor de θ de la ecuación anterior, se obtiene la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (3.33)$$

3.1.5. Ecuaciones de estado

Las propiedades de un sistema solución-superficie pueden interrelacionarse mediante modelos referidos como Ecuaciones de Estado Superficial, que describen a la presión superficial de la disolución de tensoactivo como una función de la concentración de bulto a una temperatura dada.

Ecuación de estado superficial Ideal Bidimensional

En la Figura 3.2 correspondiente a una disolución de material con actividad superficial se observa que en la región de alta dilución dentro de un intervalo estrecho de concentraciones, la presión superficial responde de forma lineal a cambios en la concentración de tensoactivo. Una expresión adecuada para describir π en esta región es:

$$\pi = mx \quad (3.34)$$

Donde m es la pendiente de la línea punteada.

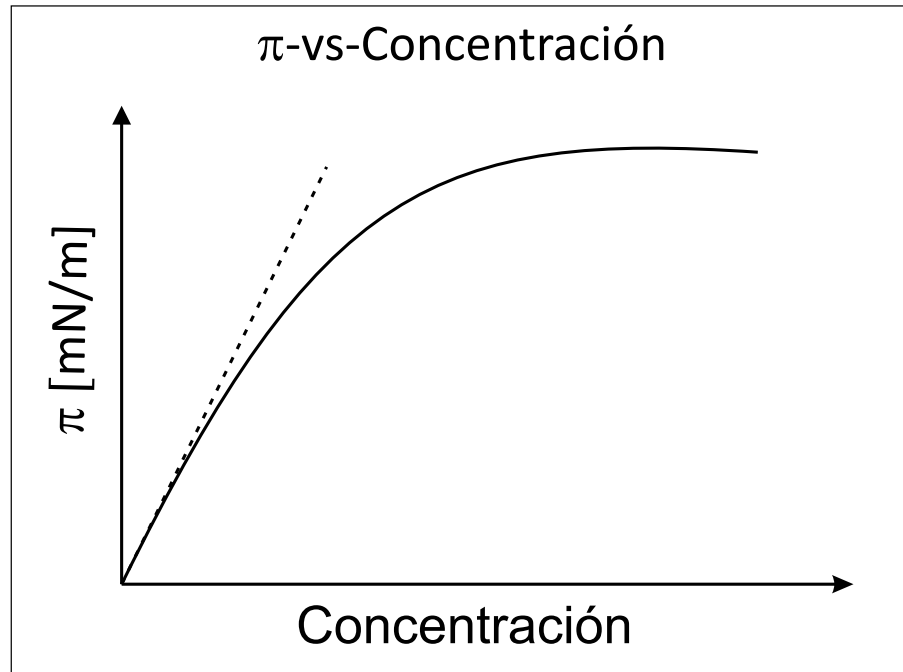


Figura 3.2: Presión superficial en función de la concentración

Si la ecuación anterior se deriva respecto a la concentración x se obtiene:

$$m = \frac{d\pi}{dx} \quad (3.35)$$

Sustituyendo la expresión anterior en la isoterma de adsorción de Gibbs (Ecuación 3.26) y reordenando los términos queda:

$$\Gamma = \frac{x}{RT} m \quad (3.36)$$

Expresando m de acuerdo con la ecuación 3.34 resulta en :

$$\frac{\pi}{\Gamma} = RT \quad (3.37)$$

El recíproco de la concentración superficial Γ es el área superficial por molécula

A que tiene unidades de $[cm^2/mol]$:

$$\frac{1}{\Gamma} = A \quad (3.38)$$

Al sustituir esta igualdad en la ecuación 3.37 se obtiene la ecuación de estado superficial ideal, análoga a la ecuación de gas ideal tridimensional, que describe la presión superficial de disoluciones a dilución infinita.

$$\pi A = RT \quad (3.39)$$

El desarrollo para obtener esta ecuación no considera interacción alguna entre las moléculas de tensoactivo adsorbidas en la superficie.

Ecuación de estado superficial de Langmuir

Este modelo fenomenológico presentado en 1916 por Irving Langmuir, busca describir la concentración de material adsorbido en la superficie como una función de la concentración del bulto considerando 3 premisas fundamentales:

- Las moléculas adsorbidas forman una monocapa molecular en la superficie.
- Los lugares disponibles para la adsorción en la superficie son energéticamente idénticos.
- No existen interacción entre las moléculas adsorbidas.

Estas consideraciones llevan al planteamiento de la isoterma de adsorción señalada en la ecuación 3.33:

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x}$$

Si se expresa la fracción de cobertura de superficie θ en forma de cociente de concentraciones superficiales de acuerdo con la ecuación 3.29 y de despeja el término de concentración superficial Γ se obtiene:

$$\Gamma = \Gamma_s \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (3.40)$$

Acoplado este término en la isoterma de adsorción de Gibbs (Ecuación 3.26) para expresar la ecuación anterior en función de cantidades medibles experimentalmente se obtiene:

$$\frac{x}{RT} \frac{d\pi}{dx} = \Gamma_s \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (3.41)$$

Reagrupando términos e integrando se llega a la ecuación de estado de superficie de Langmuir:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (3.42)$$

Ecuación que puede ser expresada en términos de la fracción cubierta de superficie, al recurrir a la ecuación 3.33.

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1 - \theta) \quad (3.43)$$

Las premisas sobre las cuales se construye este modelo hacen posible identificar la validez del mismo únicamente en el intervalo de concentración menor a la saturación, llamado comúnmente región de Langmuir. Dentro de esta región se tienen los casos extremos siguientes:

Primero, cuando la concentración del soluto es baja $x \rightarrow 0$ la ecuación 3.42

predice un comportamiento lineal de la forma:

$$\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} = \Gamma_s RT \beta \quad (3.44)$$

El valor de la pendiente ($\Gamma_s RT \beta$) de la recta anterior contiene a los parámetros de interés Γ_s y β que son la concentración superficial de saturación y el parámetro hidrofóbico respectivamente.

Segundo, cuando la concentración de soluto es cercana a la concentración micelar crítica ($x \rightarrow x_{cmc}$), ya que la región de alta concentración provee de información sobre el valor de Γ_s que se obtiene mediante el análisis siguiente.

La ecuación 3.42 se deriva con respecto a la composición del soluto:

$$\frac{d\pi}{dx} = \Gamma_s RT \beta \left(\frac{1}{1 + \beta x} \right) \quad (3.45)$$

Dado que el parámetro hidrofóbico generalmente es grande para tensoactivos ($\approx 10^4$) y se está analizando el caso en que la concentración tiende a la concentración micelar crítica, el lado izquierdo de la igualdad se puede expresar como:

$$\left(\frac{d\pi}{dx}\right)_{x \rightarrow x_{cmc}} = \frac{\Gamma_s RT}{x} \quad (3.46)$$

Si se emplea la igualdad siguiente:

$$\left(x \frac{d\pi}{dx}\right)_{x \rightarrow x_{cmc}} = \left(\frac{d\pi}{d \ln x}\right)_{x \rightarrow x_{cmc}} \quad (3.47)$$

La ecuación 3.46 queda expresada como ecuación 3.48, que es el valor de la pendiente en la región de Langmuir en las cercanías de x_{cmc} .

$$\left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{x \rightarrow x_{cmc}} = \Gamma_s RT \quad (3.48)$$

De la representación $\pi - vs - \ln x$ se ajusta una línea recta a los puntos experimentales en la región cercana a la saturación, cuya pendiente contiene a Γ_s . Igualando este valor con el resultado de la ecuación 3.44 se determina el valor de Γ_s y β .

Ecuación de estado superficial de Volmer

La ecuación de estado ideal presenta la seria limitación de ser válida únicamente en un intervalo muy estrecho en la región de baja concentración. Ante la necesidad de ecuaciones que describieran la presión superficial de sistemas en intervalos de concentración mayores y consideraran efectos no ideales como cambios en las propiedades de la superficie debida al espacio ocupado por las propias moléculas adsorbidas, en 1925 se propuso la ecuación de estado superficial de Volmer.

$$\pi (A - A_0) = RT \quad (3.49)$$

La corrección respecto a la ecuación de estado superficial ideal radica en la introducción del parámetro geométrico o entrópico A_0 llamado coárea que de forma análoga al parámetro b de la ecuación de Van der Waals, considera el área mínima que ocupan en la superficie las moléculas adsorbidas a bajas temperaturas.

$$T \rightarrow 0 \quad A \rightarrow A_0 \quad (3.50)$$

A diferencia del parámetro b que se entiende como el volumen mínimo ocupado por las moléculas a alta presión y bajas temperaturas, la coárea no puede

asociarse con un valor específico de presión superficial debido que en el caso de sistemas-bulto-superficie π no es una variable controlada mediante cambios en el volumen del sistema o cambios en el área superficial, sino que depende de la naturaleza de las moléculas que formen el sistema.

Cálculo de x_{cmc} , ΔG_{ads}^o y ΔG_{mic}^o a partir de la representación de Volmer

El siguiente modelo[43] válido para materiales tensoactivos en la región $0 \leq \pi \leq \pi_s$ puede emplearse en el cálculo de x_{cmc} , ΔG_{ads}^o y ΔG_{mic}^o .

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{\pi_s}{\Gamma_0 RT} (1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty \quad (3.51)$$

Para obtener esta ecuación se parte de la ecuación de estado superficial de Volmer que es válida para tensoactivos en el intervalo $0 \leq \pi \leq \pi_s$ y la isoterma de adsorción de Gibbs.

La ecuación de estado de Volmer 3.49 es:

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

Donde A y A_0 son área superficial por molécula adsorbida y la co-área que da idea de las propiedades geométricas de la molécula en la superficie y RT es el producto de la constante universal de los gases por la temperatura.

La isoterma de Gibbs puede ser expresada de forma general como:

$$d\pi = \Gamma d\mu^s \quad (3.52)$$

Donde Γ es la concentración superficial ($1/A$) y μ^s es el potencial químico de superficie.

La combinación de estas ecuaciones (3.49 y 3.52) mediante el término Γ e integrando posteriormente, resulta en el potencial químico de la superficie expresado como:

$$\mu^s = \mu^{0s} + RT \ln \left(\frac{\pi}{\pi_s} \right) + \frac{\pi - \pi_s}{\Gamma_0} \quad 0 \leq \pi \leq \pi_s \quad (3.53)$$

El potencial químico de bulto es:

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln \gamma^\infty x \quad x \leq x_{cmc} \quad (3.54)$$

Para un sistema en equilibrio en el que se establece el mismo estado de referencia para el bulto y la superficie. Las ecuaciones anteriores se igualan dando como resultado:

$$\ln \left(\frac{\pi}{\pi_s x} \right) = \frac{\pi - \pi_s}{\Gamma_0 RT} + \ln \gamma^\infty \quad (3.55)$$

Empleando la presión superficial reducida:

$$\pi^* = \frac{\pi}{\pi_s} \quad (3.56)$$

La ecuación 3.55 queda expresada de la manera siguiente:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{\pi_s}{\Gamma_0 RT} (1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty \quad (3.57)$$

El coeficiente del primer término a la derecha de la igualdad se conoce como factor de compresibilidad bidimensional:

$$Z_m = \frac{\pi_s}{\Gamma_0 RT} \quad (3.58)$$

Considerando el factor de compresibilidad y la proporcionalidad entre el coeficiente de actividad a dilución infinita y la concentración micelar crítica:

$$\ln \gamma^\infty = -\ln x_{cmc} \quad (3.59)$$

Se obtiene la ecuación 3.60:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = Z_m (1 - \pi^*) - \ln x_{cmc} \quad (3.60)$$

Analizando la ecuación anterior en el límite a dilución infinita cuando $x \rightarrow 0$ $\pi^* \rightarrow \pi$ se obtiene el valor del factor de compresibilidad adimensional:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = Z_m - \ln x_{cmc} \quad (3.61)$$

$$Z_m = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} + \ln x_{cmc} \quad (3.62)$$

Sustituyendo Z_m en la ecuación 3.60 y reordenando términos:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} (1 - \pi^*) - \pi^* \ln x_{cmc} \quad (3.63)$$

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \left(\left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} + \ln x_{cmc} \right) \pi^* \quad (3.64)$$

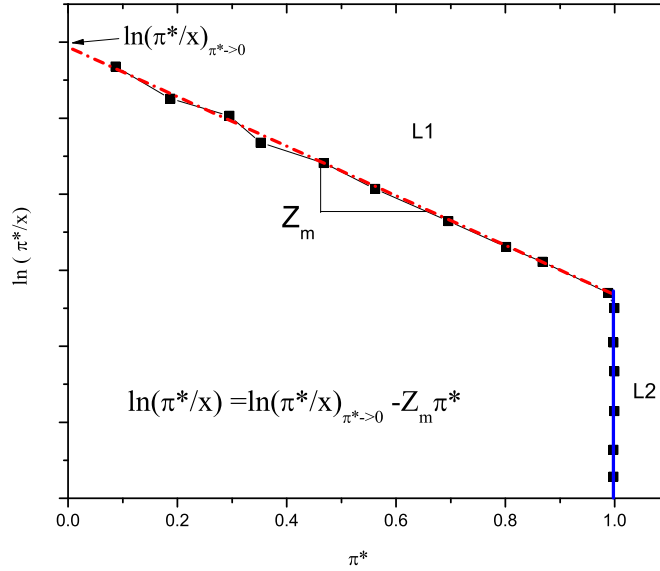


Figura 3.3: Representación de Volmer $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) - vs - \pi^*$

Al representar la información experimental en la forma $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) - vs - \pi^*$ (Figura 3.3 Representación de Volmer) se obtienen dos regiones lineales L1 y L2. La línea recta ajustada a la primera región, llamada región L1, tiene las condiciones de frontera siguientes que indican la validez de la ecuación de estado empleada en la región de concentración $0 \leq \pi^* \leq 1$:

$$\pi^* \rightarrow 0 \quad \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} \quad (3.65)$$

$$\pi^* \rightarrow 1 \quad \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = -\ln x_{cmc} \quad (3.66)$$

A partir de los valores de la ordenada al origen y la pendiente de la línea en la región L1, se calculan ΔG_{ads}^o y x_{cmc} respectivamente, ya que RT veces el valor de la ordenada al origen es igual a $-\Delta G_{ads}^o$ (ecuación 3.67) y el logaritmo de la concentración micelar crítica es la diferencia entre el valor de la pendiente Z_m (ecuación 3.62) y la ordenada al origen (ecuación 3.65). La energía estándar

de micelización se calcula con la ecuación 3.68.

$$-\Delta G_{ads}^o = RT \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (3.67)$$

$$\Delta G_{mic}^o = RT \ln x_{cmc} \quad (3.68)$$

3.2. Transporte de material: Difusión

La difusión es el transporte de sustancias de una región de alta concentración a una región de menor concentración, donde la causa del movimiento del material de una región a otra es el potencial generado por el gradiente de concentraciones[3, 39]. Este proceso ocurre en escalas de tiempo variables que dependen de la naturaleza de las sustancias en contacto.

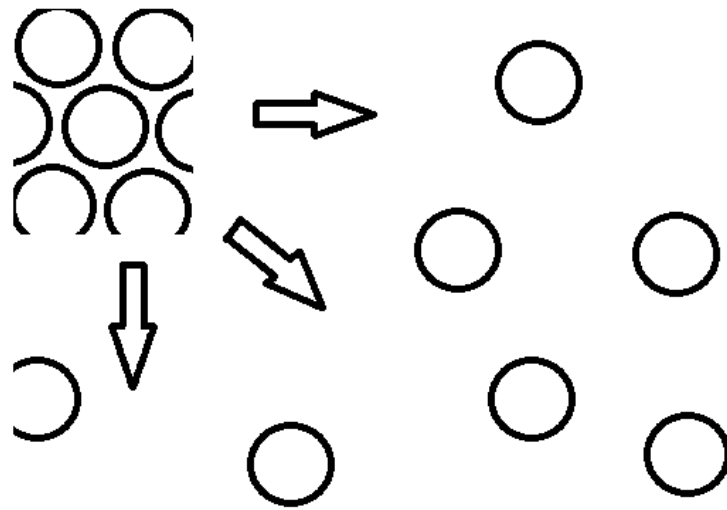


Figura 3.4: Traslado de material de regiones de alta concentración hacia regiones de baja concentración.

Este proceso es descrito por la segunda ley de difusión de Fick unidimensional:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

El cambio de concentración del material con respecto al tiempo es proporcional al gradiente de concentración en la dirección z normal a la superficie (perpendicular al plano superficial) y D es la constante de proporcionalidad que se conoce como coeficiente difusivo y depende de la naturaleza de los materiales en contacto.

3.3. Tensión superficial dinámica

La tensión superficial de una disolución de tensoactivo cambia conforme transcurre el tiempo a partir de que se forma la superficie hasta que son alcanzadas las condiciones de equilibrio[9, 10, 14, 19, 21, 31, 36, 37, 45]. Al inicio de este proceso la tensión superficial de la disolución es igual a la del disolvente puro y las moléculas de tensoactivo inicialmente en el seno de la disolución comienzan a desplazarse hasta la región interfacial y buscan la orientación adecuada para posteriormente adsorberse en la interfase. A mayor tiempo la interfase presenta un número cada vez menor de sitios libres para la adsorción, por lo que resulta más complicado el depósito de nuevas moléculas de tensoactivo y las moléculas ya adsorbidas migran de forma constante hacia el bulto alcanzándose entonces condiciones de equilibrio que establecen un valor constante de tensión superficial.

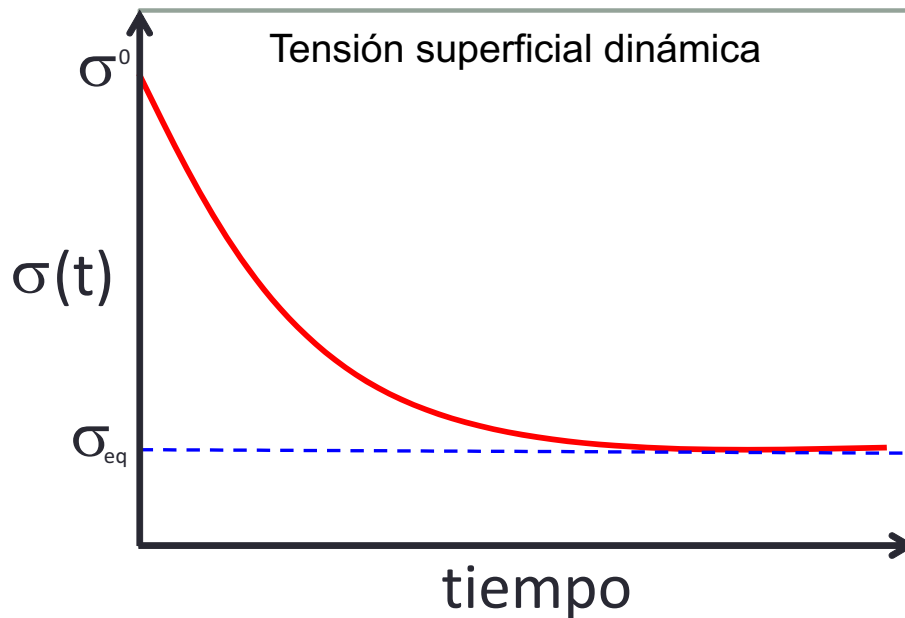


Figura 3.5: Presión superficial dinámica, $\sigma(t)$ -vs- tiempo

Para el análisis del comportamiento dinámico de la superficie nótese que el cambio de la propiedad A de un sistema por unidad de tiempo se conoce como flujo de A [3, 39]:

$$\text{flujo propiedad } A = \frac{dA}{dt}$$

El flujo de A por unidad de área se denomina flux de A y se representa con la ecuación:

$$j = \frac{d(\text{flujo})}{d(\text{area})}$$

En condiciones de equilibrio una disolución de tensoactivo tiene la concentración superficial Γ_{eq} y tanto el flux de adsorción j_{ads} como el flux de desorción j_{des} tienen la misma magnitud. Cuando el sistema sufre una perturbación que genera un incremento de área superficial la concentración de superficie desciende a $\Gamma_a < \Gamma_{eq}$ por lo que el flux $j_{ads} > j_{des}$, se ve incrementado debido al desplazamiento de material del seno de la disolución hacia la superficie, para que las condiciones de equilibrio se restablezcan. Cuando el sistema se somete a una reducción de área superficial de forma instantánea, la concentración de superficie supera la concentración de equilibrio $\Gamma_b > \Gamma_{eq}$, lo que provoca el flujo de material adsorbido hacia el seno del líquido y $j_{ads} < j_{des}$. Este proceso cinético puede ser descrito por:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = j_{ads} - j_{des}$$

El proceso de adsorción del tensoactivo puede estar controlado por diversos mecanismos[6, 10, 25, 31]. Cuando se considera la difusión de moléculas del seno de la disolución hacia la región interfacial como la etapa lenta se denomina Difusión Controlante, mientras que cuando se considera que la difusión es rápida en comparación con la transferencia de moléculas del sustrato³ hacia

³Sustrato es la región de líquido inmediata a la superficie

la superficie, el modelo se llama Cinética controlante o Barrera controlante y se asocia con la existencia de una barrera a la adsorción debida a efectos eléctricos, estéricos o interacciones entre moléculas adsorbidas y la molécula que tiende a ubicarse en la interfase.

La importancia del estudio de la tensión superficial dinámica radica en que el proceso de envejecimiento de la superficie está presente en todas las disoluciones de tensoactivos, siendo la escala de tiempo en que se alcanzan las condiciones de equilibrio la principal diferencia, ya que puede tardar desde milisegundos hasta días dependiendo de la naturaleza del tensoactivo y su concentración en la disolución. Por ejemplo, en la industria fotográfica la formulación de recubrimientos requiere altas velocidades de flujo y por ello es importante monitorear la tensión superficial dinámica con el fin de evitar defectos en la película.

3.3.1. Historia

Se presenta a continuación de forma breve el desarrollo histórico del estudio de la tensión superficial dinámica de acuerdo con literatura alusiva al tema[9, 10]. En 1869 en la publicación *Théorie Mécanique de la Chaleur*, Dupré muestra resultados del estudio de la tensión superficial de soluciones jabonosas que indican que las propiedades de la superficie recién formada son distintas a las observadas en condiciones de equilibrio. Este fenómeno fue también observado por Gibbs y Rayleigh en los estudios sobre capilaridad y dinámica de soluciones jabonosas mediante la técnica de chorro oscilante. A principios del siglo XX, como resultado de su trabajo con soluciones de oleato de sodio, Milner atribuye el cambio de la tensión superficial de las soluciones al proceso de difusión.

En las décadas siguientes la investigación en tensión superficial dinámica requirió el desarrollo de técnicas experimentales tales como la balanza de Langmuir y la medición del potencial eléctrico de superficie. Entre 1935 y 1938 las publicaciones de Adam y Shute mostraron que el mecanismo de difusión simple no explicaba los datos experimentales, ya que la difusión es un proceso de

muy corta duración que no correspondía con sus mediciones. Esto los llevó a proponer la existencia de una barrera a la adsorción que las moléculas de tensoactivo debían superar antes de poder ubicarse en la interfase. Esta barrera fue asociada a la existencia de una orientación correcta de las moléculas para poder ingresar en la interfase. A la par de estos avances fueron desarrollados diversos modelos en forma de ecuaciones de rapidez, que pretendían describir cuantitativamente la tensión superficial dinámica basándose en el modelo Difusional.

En 1946 Ward y Tordai[45, 12] propusieron el primer modelo para la descripción cuantitativa de la adsorción de tensoactivos al suponer que la dependencia de la tensión superficial con el tiempo es controlada por el transporte de moléculas hacia la interfase. Cuando la solución está libre de agentes contaminantes, que representan barreras a la adsorción, el transporte de moléculas a la interfase es controlado por la difusión y en todo momento existe equilibrio local entre la superficie y la capa inferior inmediata llamada *sustrato*. El modelo recibe el nombre de Cinética de Adsorción Controlada por Difusión, al que en este trabajo se referirá como Ecuación de Ward-Tordai (Ec.3.75). Esta contribución sentó la base para muchos trabajos sobre dinámica de adsorción. En 1990 gracias al progreso técnico que aportó nuevas técnicas para el estudio de la tensión superficial dinámica, resurge el interés en este campo del conocimiento; en la Figura 3.6 se muestran una variedad de técnicas de uso común en el estudio de la tensión superficial.

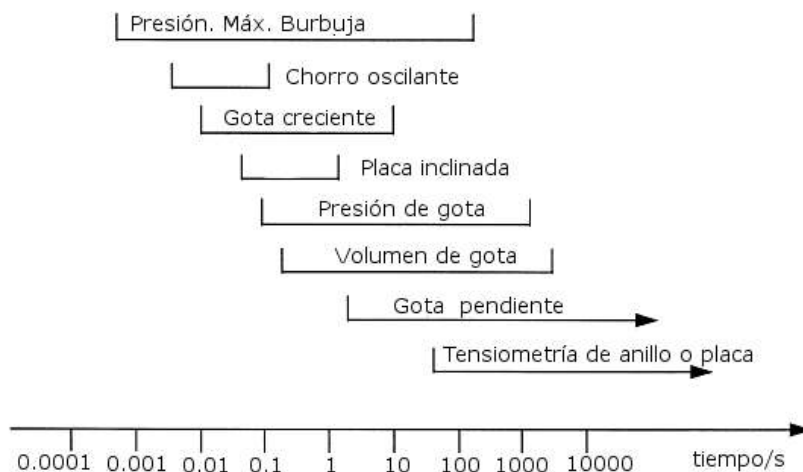


Figura 3.6: Escala temporal de técnicas para determinar tensión superficial

3.3.2. Cinética de adsorción de tensoactivos

La cinética de adsorción de tensoactivos puede estar controlada por el proceso de transporte de material del seno de la disolución hacia el sustrato (Modelo de difusión controlante), el proceso de transferencia disolución-superficie (Modelo de barrera a la adsorción) o ambos procesos simultáneamente o de forma consecutiva, estos modelos se analizan a continuación.

Modelo de difusión controlante: Ecuación de Ward y Tordai

Los modelos previos al trabajo de Ward-Tordai se construyeron según los principios de la teoría de difusión simple. Esta teoría establece que desde el momento de la formación de una nueva superficie, el anfifilo en la disolución se difunde desde su ubicación inicial en el seno del líquido hacia el sustrato, donde las moléculas de este material son adsorbidas de forma permanente en la superficie, de modo que son inhabilitadas para regresar al seno del líquido. Este enfoque ideal se presenta únicamente a tiempos cortos, por ello la ecuación de Ward-Tordai se basa en la teoría de difusión general que considera la ocurrencia de dos fenómenos en el proceso de envejecimiento de la superficie controlado por difusión: Primero, la difusión de moléculas del seno de la disolución hacia

el sustrato y segundo, la contra-difusión de las moléculas adsorbidas hacia el seno del líquido conforme la interfase se enriquece en este material. Este último representa una contribución sobresaliente respecto a los modelos de difusión simple.

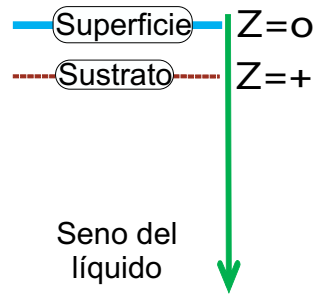


Figura 3.7: Se considera que existen 3 regiones principales en el sistema: la superficie, el sustrato y el seno del líquido.

Se plantea la existencia de 3 regiones en el sistema (figuras 3.7 y 3.8): el seno del líquido es decir líquido alejado de fronteras, la interfase o superficie y el sustrato o capa adyacente a la superficie. Al inicio del proceso el anfífilo se encuentra en el seno de la disolución y comienza a desplazarse hacia el sustrato para ser adsorbido directamente en la superficie recién formada que en esta condición dispone del máximo número de espacios vacíos. En esta primera etapa todas las moléculas que llegan al sustrato tienen la misma probabilidad de encontrar un espacio disponible para adsorción. Con base en esto es posible establecer las siguientes condiciones límite: (i) al inicio del proceso no hay moléculas de anfífilo en la interfase y en cualquier punto del seno de la disolución se tiene la misma concentración $C = C_\infty$; y (ii) la coordenada espacial z es la distancia medida desde la superficie del líquido hacia el seno de la disolución, siendo $z = 0$ la superficie. Expresado en ecuaciones se tiene:

$$C(z, 0) = 0 \quad z < 0, t = 0 \quad (3.69)$$

$$C(z, 0) = C_\infty \quad z > 0, t = 0 \quad (3.70)$$

Si la difusión inicia cuando $t = 0$, la distribución de concentración puede calcularse de forma análoga al Primer Problema de Stokes ⁴:

$$C(z, t) = \frac{C_\infty}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3.71)$$

Si no existe una barrera a la adsorción el cambio de concentración superficial con el tiempo es proporcional al gradiente de concentración [31] [9].

$$\frac{d\Gamma}{dt} = D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0}, \quad z = 0 \quad (3.72)$$

A partir de estas ecuaciones se obtiene una relación que describe la concentración superficial como función del tiempo, a tiempos cortos e ignorando el efecto contradifusivo:

$$\Gamma(t) = C_\infty \sqrt{\frac{Dt}{\Pi}} \quad (3.73)$$

A tiempos cortos la superficie de encuentra prácticamente libre de tensoactivo, esto sugiere que el sistema se comporta idealmente, por lo que es posible expresar la concentración de superficie $\Gamma(t)$, ecuación 3.73, mediante la ecuación superficial de estado ideal bidimensional 3.39 en términos de la presión superficial dinámica $\pi(t)$:

$$\pi(t) = RTC_\infty \sqrt{\frac{Dt}{\Pi}} \quad (3.74)$$

⁴El Primer Problema de Stokes estudia la difusión de cantidad de movimiento en un fluido. El tratamiento matemático en la solución a problemas de transporte de masa, energía o momentum es homólogo. La diferencia radica en la propiedad transportada y los coeficientes de difusión empleados. El desarrollo de este problema puede consultarse en la referencia [8]

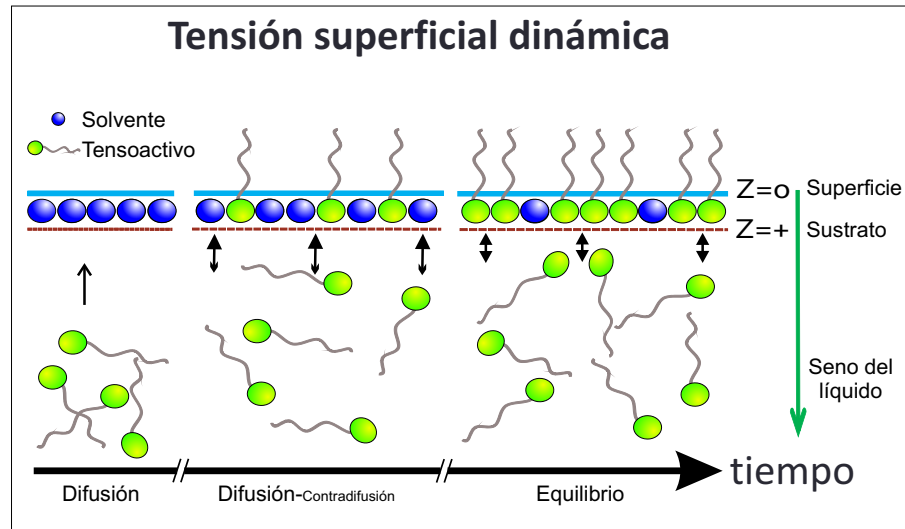


Figura 3.8: Esquema que ilustra los diferentes procesos que dominan la tensión superficial para una mezcla tensoactivo+agua.

Conforme transcurre el tiempo la superficie se ve enriquecida con material adsorbido, disminuye el número de espacios ocupables y por lo tanto la probabilidad de que las moléculas de tensoactivo que llegan al sustrato sean adsorbidas. Esto da lugar a la contra-difusión de tensoactivo (Figura 3.8). En respuesta a este problema Ward y Tordai propusieron la ecuación que considera tanto la difusión como la contradifusión, que contribuye a la disminución de la concentración superficial:

$$\Gamma(t) = 2C_{\infty}\sqrt{\frac{Dt}{\Pi}} - 2\sqrt{\frac{D}{\Pi}} \int_0^{\sqrt{t}} C(t)d(\sqrt{t-\mu}) \quad (3.75)$$

Donde $\Gamma(t)$ es concentración superficial; C_{∞} concentración de la disolución; D coeficiente de difusión; $\Pi = 3.1416$; $C(t)$ es la concentración del sustrato, que es función del tiempo, y μ representa todos los tiempos inferiores a t . El primer término contempla la difusión del seno de la disolución hacia la superficie y el término integral representa la contra-difusión o difusión de material desde la superficie hacia el seno de la disolución. Este último término tiene la forma de una integral de convolución que impide la solución directa. A pesar de

ello fueron desarrolladas aproximaciones numéricas para el análisis de datos de tensión superficial dinámica.

Soluciones asintóticas a la ecuación de Ward-Tordai

Las soluciones asintóticas a la ecuación de Ward Tordai se enfocan en la región a tiempos cortos $t \rightarrow 0$, y en la región a tiempos largos $t \rightarrow \infty$ cuando el sistema casi ha alcanzado las condiciones de equilibrio. La aproximación a tiempos cortos únicamente toma en cuenta la difusión de moléculas del seno de la disolución hacia la interfase ya que al inicio del proceso de adsorción no existe material en la interfase que impida el depósito de las moléculas que llegan al sustrato, entonces despreciando el término integral de la ecuación de Ward-Tordai se obtiene:

$$\Gamma(t) = 2C_{\infty} \sqrt{\frac{Dt}{\Pi}} \quad (3.76)$$

Por otro lado en la aproximación a tiempos largos, cuando $t \rightarrow \infty$, la concentración del sustrato tiende a la concentración del seno de la disolución $C(t) \rightarrow C_{\infty}$ lo que permite factorizar fuera de la integral a la concentración $C(t)$ en el término de contra-difusión de la ecuación de Ward-Tordai; conforme $t \rightarrow \infty$ la integral tiende al valor de \sqrt{t} con ello:

$$\Gamma(t)_{t \rightarrow \infty} = \Gamma = 2C_{\infty} \sqrt{\frac{Dt}{\Pi}} - 2C \sqrt{\frac{Dt}{\Pi}} \quad (3.77)$$

$$\Gamma = \sqrt{\frac{4Dt}{\pi}} (C_{\infty} - C)_{t \rightarrow \infty} \quad (3.78)$$

$$(C_{\infty} - C)_{t \rightarrow \infty} = \Gamma \sqrt{\frac{\pi}{4Dt}} \quad (3.79)$$

Al tomar el límite de la isoterma de adsorción de Gibbs 3.25 cuando la diferen-

cia de concentraciones tiende a cero y sustituir la diferencia de concentraciones en la expresión anterior se obtiene la solución asintótica de Ward-Tordai a tiempo largo:[4, 9, 22]

$$\pi(t)_{t \rightarrow \infty} = \pi_{eq} - \frac{\Gamma_{eq}^2 RT}{2C_\infty} \sqrt{\frac{\Pi}{D}} t^{-1/2} \quad (3.80)$$

La concentración superficial de equilibrio Γ_{eq} tiene unidades de $[\text{mol}/m^2]$, R es la constante universal de los gases $[\text{J}/\text{molK}]$, la temperatura T se expresa en $[\text{K}]$, $\Pi = 3.1416$ y el coeficiente de difusión D tiene unidades de $[\text{m}/s^2]$.

Estas expresiones sirven para describir el proceso de adsorción considerando como mecanismo controlante a la difusión debido a que surgen del modelo propuesto por Ward-Tordai.

Modelo de barrera de energía potencial

En este modelo las moléculas se difunden del seno de la disolución hacia el sustrato de acuerdo con el modelo difusional, pero no se adsorben inmediatamente hacia la interfase ya que conforme la superficie es saturada la presión superficial aumenta estableciendo una barrera de energía potencial. Sólo algunas de las moléculas que llegan al sustrato poseen energía suficiente para vencer la barrera y ser capaces de adsorberse en la superficie. Existen diversas teorías que intentan explicar este fenómeno, a continuación se presenta la idea central de cada una.

Orientación correcta para adsorción. La adsorción en superficie de una molécula que llega al sustrato o su contra-difusión para reorientarse, depende de la configuración molecular adecuada, en el caso de moléculas grandes el enorme número de configuraciones que la molécula puede adoptar en disolución es enorme, esto contribuye en la disminución de la probabilidad de que la

molécula tenga la orientación adecuada para ser adsorbida una vez que alcanza el sustrato, Figura 3.9 A.

Encontrar un espacio vacío. Conforme la superficie es enriquecida con el anfifilo, disminuye la probabilidad de que las moléculas que llegan al sustrato encuentren un espacio vacío en la superficie sobre sí, para ser adsorbidas Figura 3.9 B.

Presencia de micelas y el tiempo de ruptura. Cuando la concentración de una disolución supera la concentración micelar crítica se forman micelas que retienen al monómero, el cual eventualmente será liberando durante la ruptura y formación de una nueva micela, proceso que resulta del equilibrio monómero-micela. Durante el tiempo de estabilidad de la micela, el monómero no está disponible para adsorción lo que representa una dificultad al depósito de material en la superficie. Debido al equilibrio monómero-micela, la concentración de material que difunde hacia la superficie es igual a la CMC sin importar que tan concentrado sea el seno de la disolución, por lo que no se esperan cambios en la tensión superficial dinámica debido a incrementos en la concentración del seno de la disolución más allá de la CMC, Figura 3.9 C.

Teniendo en cuenta estas propuestas para explicar la cinética de adsorción de un sistema que no es descrito por el mecanismo difusivo, el término de Barrera de adsorción engloba cualquier fenómeno que disminuya la velocidad de transferencia de soluto del sustrato hacia la superficie.

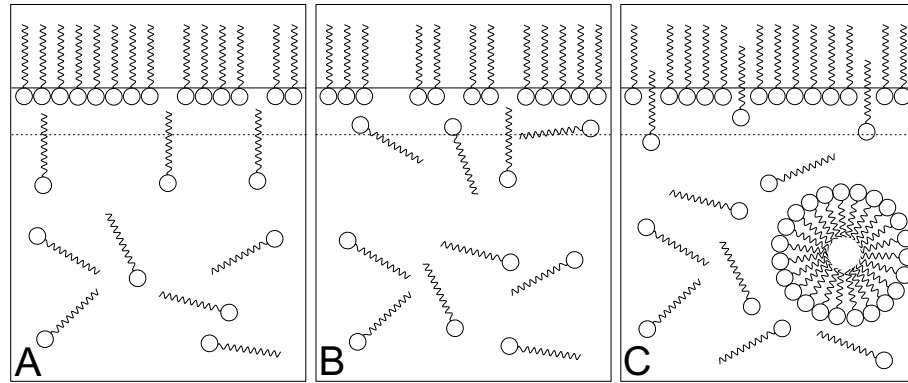


Figura 3.9: Modelo de Barrera de Energía Potencial. La línea continua representa la superficie y la línea punteada delimita al sustrato. A) Sólo las moléculas que presenten la configuración adecuada pueden ser adsorbidas en la superficie. B) Las moléculas de anfífilo en el sustrato que encuentran un espacio disponible, pueden ser adsorbidas. C) Presencia de micelas en el sistema que retienen al anfífilo evitando su difusión hacia el sustrato para ser adsorbido.

3.3.3. Coeficiente de difusión efectivo

El proceso difusivo es descrito por la segunda ley de difusión de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.81)$$

Donde la tasa cambio de concentración del material con respecto al tiempo es proporcional al gradiente de concentración en la dirección z , la proporción está dada por el coeficiente difusivo D que es constante a temperatura fija. La solución a la ecuación 3.81 deriva en la ecuación de Ward-Tordai (Ec. 3.75), presentada anteriormente, que considera al proceso difusivo como único mecanismo controlante de la cinética de adsorción de tensoactivo en una interfase.

En el estudio del proceso cinético de adsorción de un tensoactivo controlado por mecanismos distintos al difusivo, que puede ser la existencia de una barrera para la adsorción o un mecanismo mixto difusión-barrera de adsorción, diversos autores [31], [10] describen la barrera de adsorción mediante la introducción de un coeficiente de difusión efectivo tipo Arrhenius de la forma:

$$D_{eff} = D e^{-E_a/RT} \quad (3.82)$$

Donde D es el coeficiente de difusión del material, E_a la energía de activación requerida para lograr la adsorción de una molécula y RT el producto de la constante universal de los gases y la temperatura. De acuerdo a esta expresión a temperatura constante el coeficiente de difusión determinado para el sistema tiene un valor único independiente de la concentración del tensoactivo. Cuando en el sistema existe la barrera de adsorción como mecanismo controlante de la cinética de adsorción, el coeficiente de difusión tendrá un valor distinto a D , valor que dependerá de la magnitud de E_a .

$$E_a \rightarrow 0 \quad D_{eff} \rightarrow D \quad (3.83)$$

Si E_a es distinta de cero en un intervalo de valores dado, el coeficiente de difusión efectivo D_{eff} será significativamente menor que D especialmente a tiempos largos [31], porque a $t \rightarrow \infty$ la superficie se ha saturado y la barrera de adsorción se ha desarrollado completamente.

MATERIALES

Alcohol etoxilado

Polioxietilén (8) mono octadecil éter, $C_{34}H_{70}O_9$, CAS: [13149-87-6], Fluka Bio Chemika, masa molar= 622.91[g/mol] y pureza > 98%(TLC).

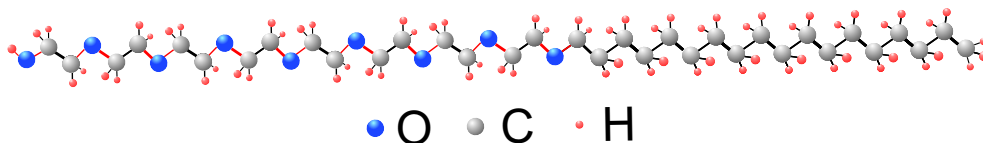


Figura 4.1: Alcohol etoxilado, $C_{18}E_8$.

Ciclodextrina nativa

α -Ciclodextrina, $C_{36}H_{60}O_{30}$, CAS: [10016-20-3] Sigma-Aldrich, masa molar= 972.84[g/mol] y pureza > 98%.

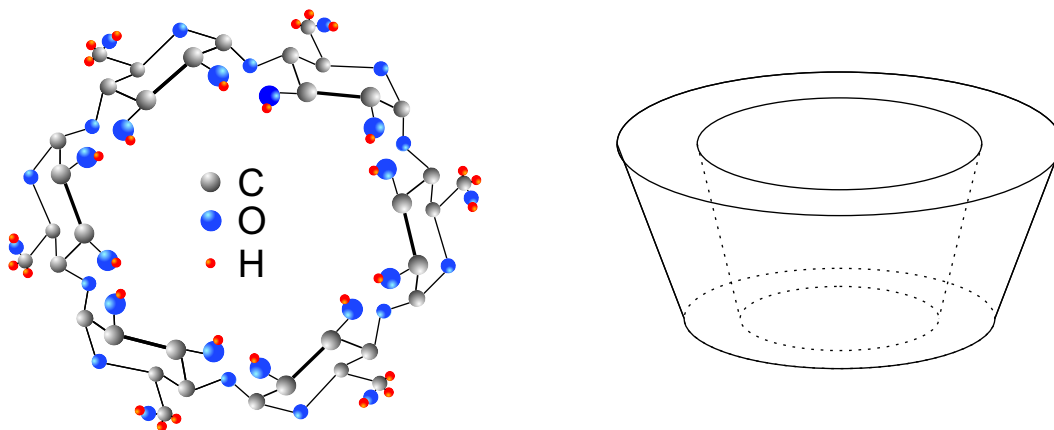


Figura 4.2: Agente encapsulante, α -Ciclodextrina

Tabla 4.1: Propiedades de la α -Ciclodextrina[38]

Propiedad	valor
Unidades de glucopiranososa	6
Solubilidad g/100ml de agua a 25[°C]	14.2
Altura del anillo	7.9±0.1 [Å]
Diámetro de la cavidad	4.7-5.3 [Å]
Diámetro exterior del anillo	14.6±0.1 [Å]
Volumen de la cavidad	174 [Å ³]

Materiales adicionales

Agua destilada con tensión superficial igual a 71.8[mN/m] a 25[°C].

2-Propanona grado Q.P. con pureza igual a 99%.

Metanol grado reactivo, marca J.T. Baker con pureza igual a 99.9%.

EQUIPO EMPLEADO

Tensiómetro Lauda TVT 2: Método de Volumen de gota

Las mediciones con la técnica de volumen de gota se llevaron a cabo con un Tensiómetro Lauda TVT 2 compuesto por:



Figura 5.1: Tensiómetro Lauda TVT 2, Volumen de gota.

Unidad de control que permite la operación y control de la barrera móvil del equipo de medición, que desplaza el émbolo de la jeringa. Esta unidad funciona de forma independiente a la unidad de procesamiento de información (PC) contiene los circuitos de detección de la celda fotoeléctrica así como indicadores luminosos de operación.



Figura 5.2: Unidad de control TVT 2.

Unidad termostatzadora marca Haake modelo GH con la unidad de control de temperatura D8.



Figura 5.3: Unidad termostatzadora Haake GH

Unidad de medición conformada por una jeringa de vidrio de 2.5 [ml] de capacidad, camisa térmica de polimetilmetaacrilato (PMMA) que posee internamente un canal de paso para fluido térmico, proveyendo así al sistema de temperatura constante; celda termostatzadora que al ser traslúcida permite ver el líquido dentro de la jeringa, para asegurar la ausencia de burbujas en el

interior, y una cánula de acero inoxidable, Kanüle SK $\frac{1}{2}$ EGZ 005 con radio interno, $r_i=1.08$ [mm] y radio externo $r_e=1.39$ [mm].

La celda de medición con control de temperatura contiene la cubeta donde se coloca el recipiente de cuarzo encargado de recibir el líquido expulsado de la jeringa. Aquí se ubica también la celda fotoeléctrica que detecta el paso de la gota de líquido cuando se interrumpe la señal luminosa. Un soporte con barrera semi-fija de operación manual, que sirve como punto de montaje para la jeringa y permite su posicionamiento en la celda de medición, y una barrera móvil de operación automática, que desplaza el émbolo de la jeringa, expulsando el líquido del interior para formar gotas.

Unidad de procesamiento de datos: es un equipo de cómputo con la instalación del software Lauda TVT 2. Esta interfaz permite seleccionar diversos modos de medición de la tensión superficial de una sustancia, entre ellos: método Estático, Dinámico y Quasi-estático, cuya principal variante es el perfil de rapidez de avance del émbolo de la jeringa que se ve reflejado como una velocidad de flujo distinta en cada caso; en el método Quasi estático se controla el volumen desplazado por el émbolo (distinto en cada medición) a una velocidad de flujo constante.

Balanza digital Shimadzu modelo AW220 con resolución de 1×10^{-4} [g].

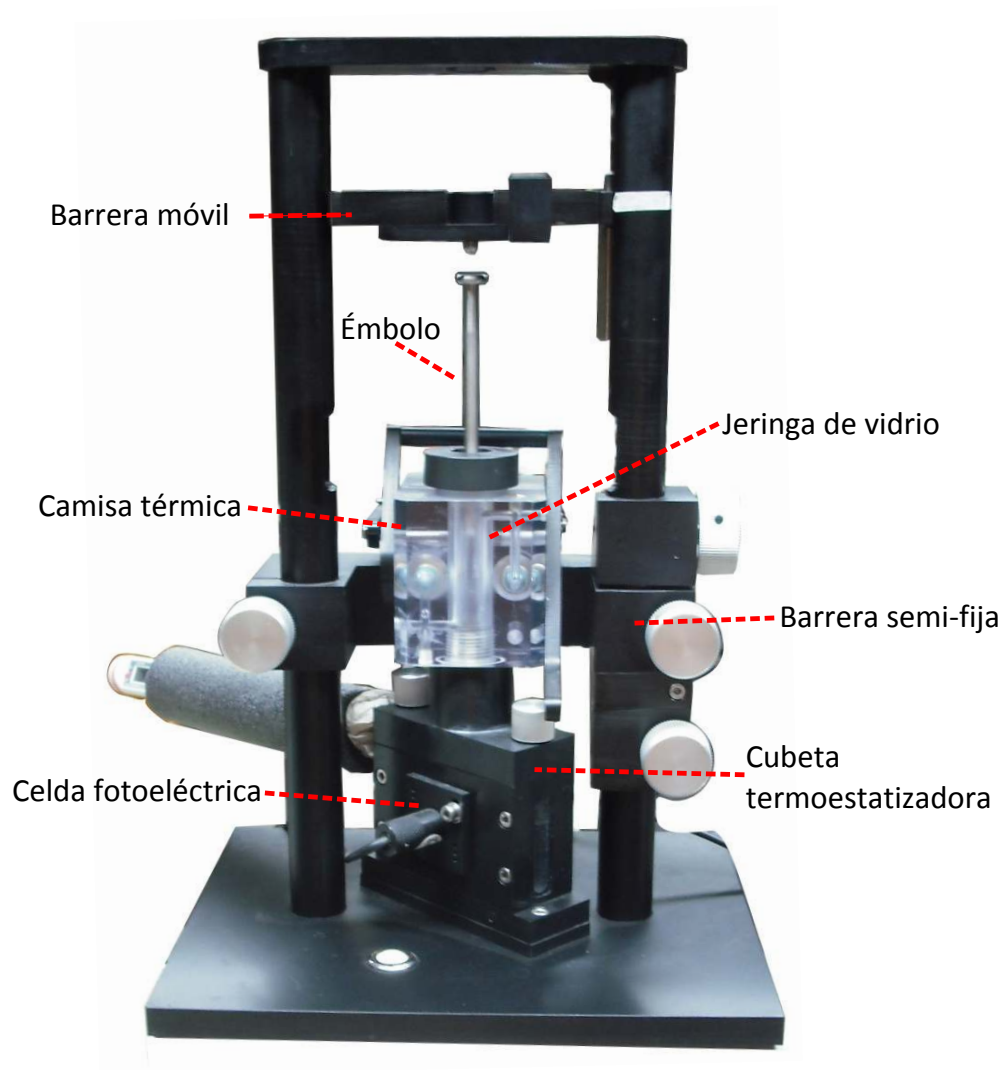


Figura 5.4: Unidad de medición Lauda TVT 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La tensión superficial fue medida empleando el método de volumen de gota. El fundamento físico para este método es el balance de fuerzas entre el peso de la gota suspendida en el extremo del capilar y la energía de adhesión que actúa en la región de contacto líquido-tubo capilar evitando el desprendimiento de la gota y que se debe a la tensión superficial de la sustancia. Se forma una gota de peso máximo W en el extremo de un tubo capilar con geometría cilíndrica (radio r); la tensión superficial actúa en la región de contacto líquido-tubo capilar ($2\pi r$); así la fuerza que mantiene a la gota suspendida debe ser igual a su peso que está dado por la ecuación:

$$W = 2\pi r\sigma \quad (6.1)$$

Para determinar la tensión superficial es necesario entonces conocer la densidad del líquido y el volumen de las gotas formadas, además de las dimensiones del capilar. La ecuación anterior representa el peso total de la gota suspendida, pero diversos experimentos demostraron que al formar una gota del volumen máximo posible, ésta se desprende parcialmente. Harkins y Brown denominaron *gota ideal* a una gota cuyo peso corresponde a la ecuación anterior y a partir de información experimental, determinaron que la fracción de gota que se desprende es una función de las dimensiones del capilar y el volumen de la gota, el peso de la gota que se desprende es:

$$W = 2\pi r\sigma f \quad (6.2)$$

Donde W es el peso del líquido que forma la gota, $2\pi r$ es el perímetro de

contacto fluido-tubo capilar de radio r y $f\left(\frac{r}{v^{\frac{1}{3}}}\right)$ es el factor de corrección que toma en cuenta tanto el radio como la constante del capilar además del volumen V de la gota.

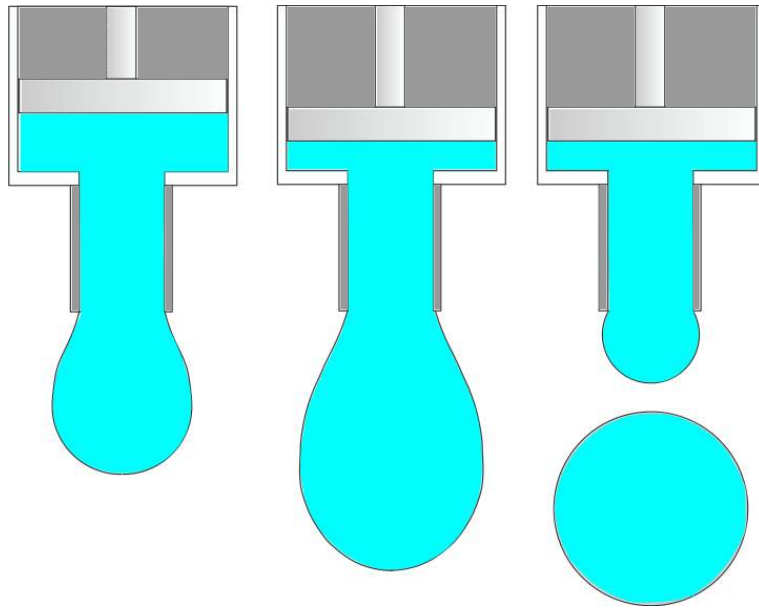


Figura 6.1: Esquema de la formación y desprendimiento de una gota en el extremo de un capilar

El proceso de formación de la gota y su desprendimiento se muestran en la Figura 6.1. La caracterización de la jeringa empleada permite calcular el volumen de líquido desplazado en función de la longitud de avance del émbolo. Esta información, además de las propiedades del líquido y las dimensiones del capilar, hace posible determinar la tensión superficial.

METODOLOGÍA

Preparación de las disoluciones

Los materiales objeto de este estudio son: alcohol etoxilado y la ciclodextrina como agente acomplejante ya que permite el depósito de la cadena hidrocarbonada del alcohol en su interior hidrofóbico formando de esta manera una estructura nueva con propiedades químicas y físicas distintas a las de las moléculas originales. Esta estructura se conoce como complejo de inclusión. Con el fin de identificar el cambio en las propiedades en disolución del complejo de inclusión respecto al tensoactivo se estudiaron dos tipos de sistemas a temperatura constante de 25[°C]: (i) disoluciones acuosas de polioxietilén(8) monooctadecil etér llamada serie A con concentración $0[M] \leq C_{C18E8} \leq 3.21 \times 10^{-5}[M]$; y (ii) disoluciones acuosas del alcohol etoxilado polioxietilén(8) monooctadecil etér + α -Ciclodextrina, series B y C con concentración de anfífilo en el intervalo $3.2 \times 10^{-4}[M] \leq C_{C18E8} \leq 7.8 \times 10^{-5}[M]$, en estas series se forma el complejo de inclusión; la concentración de ciclodextrina fue constante en todas las disoluciones que conforman a cada serie, en promedio diez disoluciones distintas.

El proceso de preparación de las muestras tipo uno (Serie A: alcohol+agua) consiste en la adición de soluto sólido (alcohol etoxilado) a un matraz en el que previamente se adicionó agua. Esto tiene como objetivo evitar la formación de geles de difícil solvatación, inconveniente que se presenta en un amplio número de tensoactivos no iónicos. Luego de la adición del $C_{18}E_8$, el líquido dentro del matraz se lleva a la marca de aforo adicionando agua destilada. Posteriormente el sistema es agitado con un agitador magnético a la vez que se suministra calentamiento hasta 45-50[°C] durante un periodo igual o mayor a 3 horas, la agitación es vigorosa para lograr la disolución del alcohol que además,

contrariamente a otros tensoactivos etoxilados ve incrementada su solubilidad a mayores temperaturas. Finalmente se suspende el calentamiento y se permite que la solución alcance la temperatura de medición 25[°C] conservando el sistema en agitación; una vez alcanzada la temperatura establecida se procede a la medición de tensión superficial. La agitación y calentamiento tienen como finalidad dos aspectos, primero, evitar la formación de geles en la región de contacto agua-soluto y segundo, solubilizar totalmente al sólido agregado.

Previo a la preparación de las disoluciones en cada una de las series B y C, se preparó la disolución que sirve como disolvente del alcohol, estas disoluciones contienen α -CD en concentraciones de 1.27×10^{-3} [M] y 2.67×10^{-3} [M] respectivamente. La preparación de estas disoluciones es similar al proceso seguido en la serie A, con la diferencia de que el calentamiento inicia 30 minutos después que la agitación del sistema para evitar que al comenzar el calentamiento la ciclodextrina sólida y el gel que la cubre asciendan al cuello del matraz y se depositen en las paredes de éste dificultando así el proceso de solubilización. Una vez que se ha disuelto la ciclodextrina esta solución se lleva a temperatura ambiente. Para los sistemas tipo dos ($C_{18}E_8$ + agua + α -CD) se empleó la disolución de α -CD en lugar de agua pura para disolver el alcohol, el proceso seguido es idéntico al indicado con anterioridad. La masa de los sólidos empleados fue medida en una balanza digital.

Determinación de tensión superficial

La tensión superficial dinámica de las disoluciones se determinó posteriormente en el tensiómetro Lauda TVT2, que emplea la técnica de volumen de gota. Se realizaron como mínimo tres mediciones para cada concentración. Antes de colocar las disoluciones en el tensiómetro Lauda se realizó la limpieza del equipo empleando una mezcla de agua destilada y acetona para remover contaminantes; para asegurar la eliminación de la disolución limpiadora se enjuagó el equipo con abundante agua destilada.

Después de la limpieza del equipo se coloca una muestra de 2.5[ml] de la disolución de interés en la jeringa, también se vierten de 1 a 2[ml] de la misma disolución dentro de la celda de medición para asegurar que las gotas formadas en el extremo del capilar estén en contacto con una atmósfera formada por el vapor de la misma disolución. El paso siguiente consiste en ensamblar el equipo. Para esto se cierra la tapa de la cubeta termostatizadora; se instala la jeringa en la camisa termostatizadora, esto a su vez en el soporte y se aseguran las piezas con los tornillos del equipo. Una vez encendido el equipo debe esperarse a que el líquido en la jeringa alcance el equilibrio térmico con el sistema y que la temperatura permanezca constante en 25[°C] el tiempo empleado para ello fueron 35 minutos.

El software del tensiómetro Lauda TVT 2 se fijó en el método de formación dinámica de gota, empleando los límites máximo y mínimo de velocidad de vertido durante todo el estudio. La medición procedió en orden creciente de concentración para cada una de las series A, B y C, evitando así la contaminación entre las distintas muestras. Con el mismo fin se realizó la limpieza del equipo después de cada medición utilizando propanol y agua destilada.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

8.1. Propiedades de equilibrio

Las disoluciones estudiadas se ordenaron en 3 series, la primera denominada serie A corresponde a disoluciones acuosas de polioxietilén(8) mono octadecil éter ($C_{18}E_8$), la serie B son disoluciones de $C_{18}E_8$ y α -ciclodextrina con concentración de α -CD igual a $1.27 \times 10^{-3}[M]$, la serie C son disoluciones de $C_{18}E_8$ y α -ciclodextrina con concentración de α -CD igual $2.67 \times 10^{-3}[M]$; en las tres series la concentración del alcohol varía desde la región diluida hasta valores superiores a la concentración micelar crítica ($3.2 \times 10^{-4}[M] \leq C_{C_{18}E_8} \leq 7.8 \times 10^{-5}[M]$).

Formación del complejo de inclusión Durante los experimentos la temperatura del sistema se mantiene constante a $25[^\circ C]$. Una vez finalizada la medición de tensión superficial se conservaron las disoluciones con fines de observación lo que permitió registrar un cambio notable en las propiedades de las disoluciones de las B y C comparadas con la serie A y las disoluciones acuosas de ciclodextrina pura que se emplearon en su preparación. Mientras que las disoluciones de alcohol puro (serie A, $C_{18}E_8$) y las disoluciones de α -CD en ausencia de alcohol tenían apariencia traslúcida a temperatura menor de $25[^\circ C]$, las disoluciones del complejo de inclusión (series B y C) presentaban cambio en su apariencia por el surgimiento de opalescencia que eventualmente condujo a la formación de una región de líquido blanquecino en la parte inferior del recipiente. En las disoluciones de mayor concentración de ambos solutos alcohol y α -CD, se observó la formación de una capa muy fina de sólido blanco

en forma de polvo en el fondo del recipiente que al ser agitado se dispersaba dando apariencia aperlada en el líquido. Otros estudios sobre interacciones ciclodextrina - tensoactivo no iónico reportadas en la literatura sugieren que el complejo de inclusión formado por estos materiales es generalmente un sólido [23], lo cual es consistente con las observaciones realizadas.

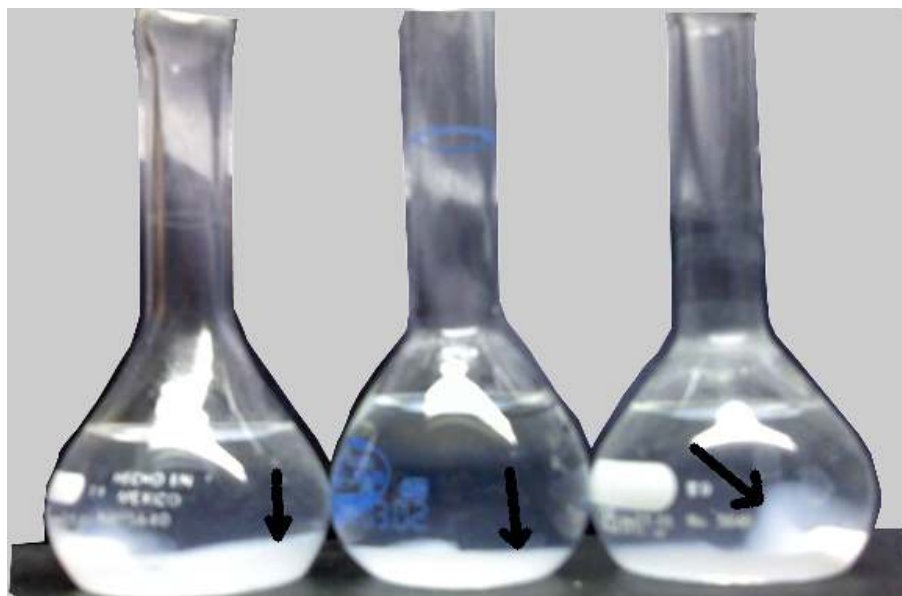


Figura 8.1: Disoluciones C10, C9 y C8, ($C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD}$) después de 1 día de reposo. Se observa una región blanquecina al fondo de cada matraz, señalada con una flecha. El tercer matraz a la derecha fue agitado para observar la disolución blanquecina.



Figura 8.2: Disoluciones C10, C9 y C8, $C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD}$ después de 1 día de reposo. Se observa una región blanquecina al fondo de cada matraz.



Figura 8.3: Disolución C10 de $C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD}$ $C_{18}E_8 = 7.83 \times 10^{-4} [M]$ y $\alpha\text{-CD} = 2.67 \times 10^{-3} [M]$. Después de agitación, presenta color blanquecino uniforme.

Determinación de las propiedades de equilibrio Caracterización de la tensión superficial dinámica $\sigma(t)$ y de equilibrio σ_{eq} del tensoactivo $C_{18}E_8$ en el intervalo de concentraciones que va desde la región diluida $3.21 \times 10^{-5}[\text{M}]$ hasta concentración mayor a la concentración micelar crítica $8.22 \times 10^{-4}[\text{M}]$ a temperatura constante de $25[^\circ\text{C}]$ mediante el tensiómetro Lauda TVT 2, las figuras a continuación ilustran el desarrollo de la tensión superficial de disoluciones de la serie A.

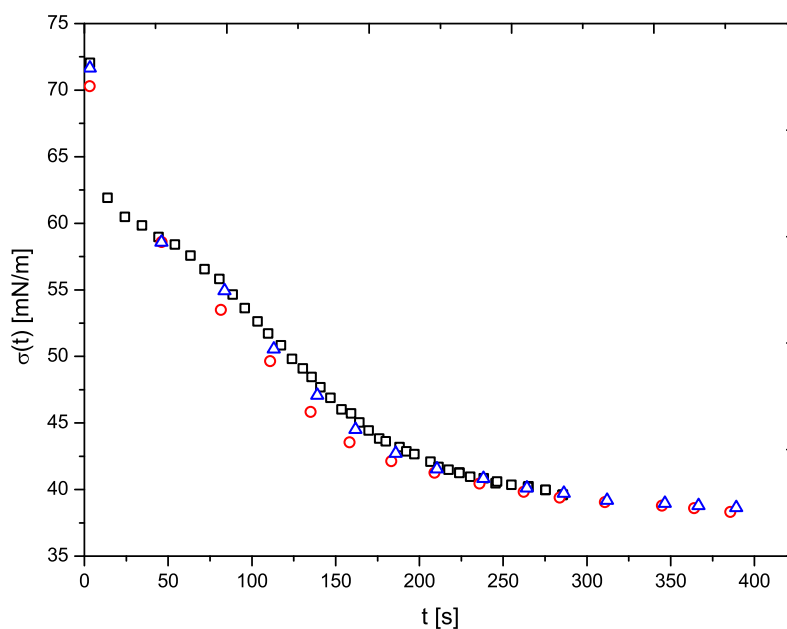


Figura 8.4: $\sigma(t)$ de la disolución A4, $C_{18}E_8 = 7.06 \times 10^{-5}[\text{M}]$, tres repeticiones a $25[^\circ\text{C}]$.

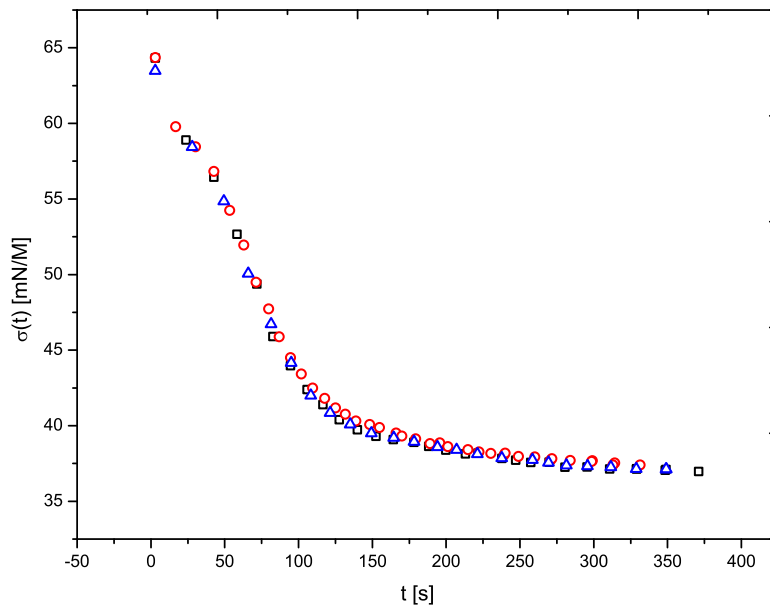


Figura 8.5: $\sigma(t)$ de la disolución A7, $C_{18}E_8 = 1.51 \times 10^{-4}$ [M], tres repeticiones a 25[°C].

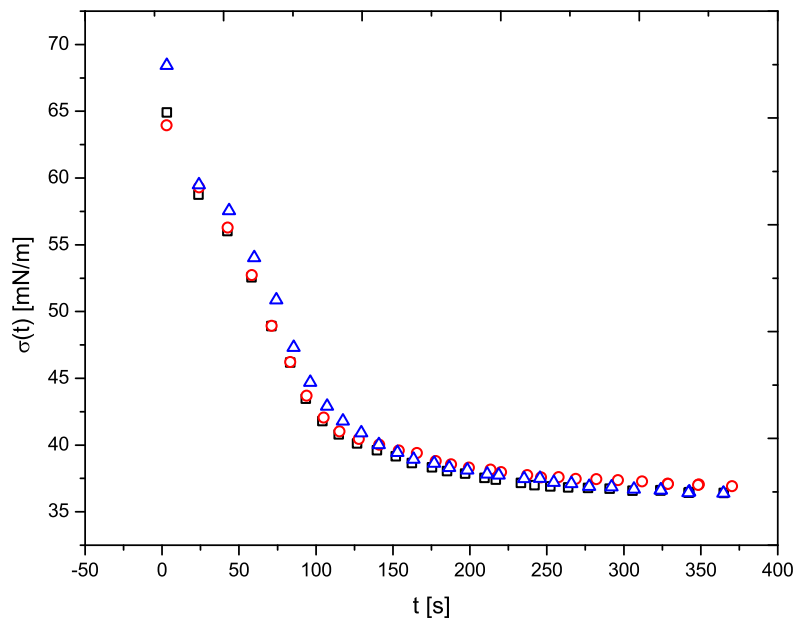


Figura 8.6: $\sigma(t)$ de la disolución A8, $C_{18}E_8 = 1.99 \times 10^{-4}$ [M], tres repeticiones a 25[°C].

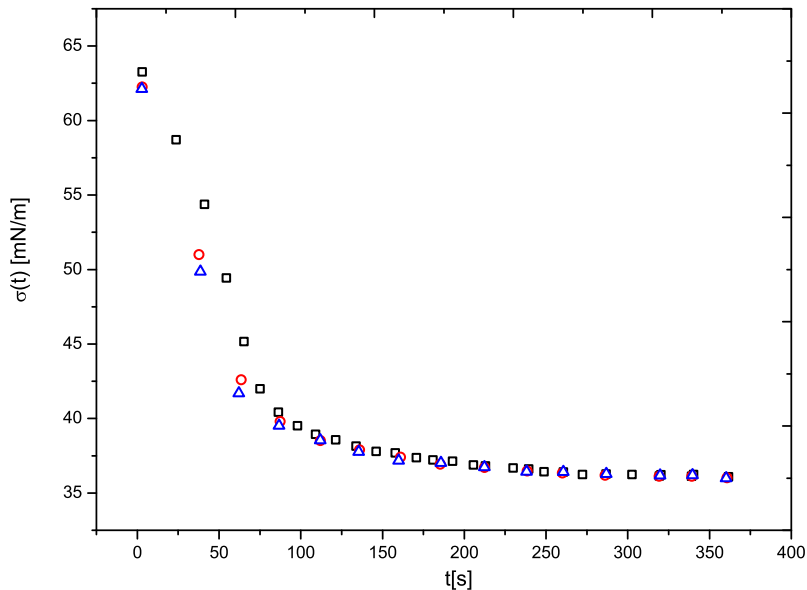


Figura 8.7: $\sigma(t)$ de la disolución A10, $C_{18}E_8 = 3.66 \times 10^{-4}[\text{M}]$, tres repeticiones a $25[^\circ\text{C}]$.

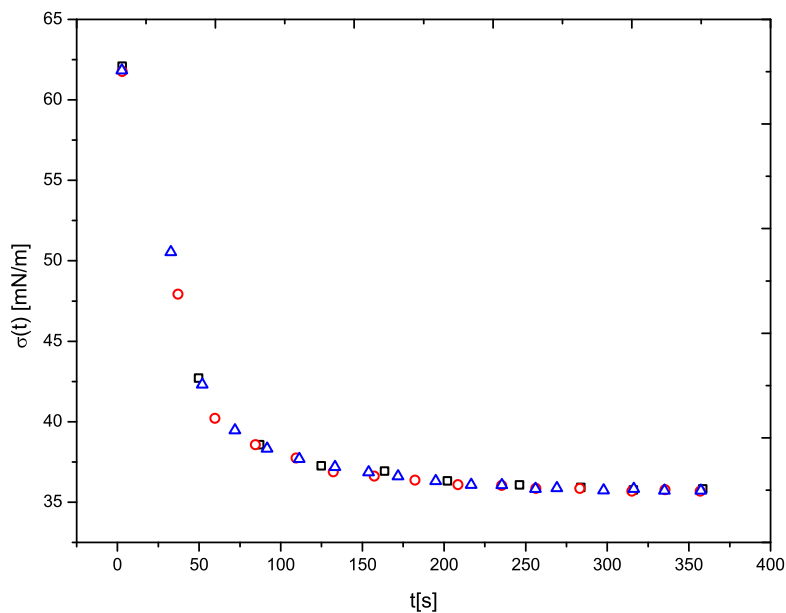


Figura 8.8: $\sigma(t)$ de la disolución A11, $C_{18}E_8 = 4.94 \times 10^{-4}[\text{M}]$, tres repeticiones a $25[^\circ\text{C}]$.

Estos gráficos muestran el desarrollo de la tensión superficial en función del tiempo a una concentración específica (indicada en la figura). Las diferentes

curvas inician en un valor de tensión superficial cercano a la tensión superficial del disolvente puro σ_a , que es agua, esto indica que inicialmente ($t \rightarrow 0$) la superficie del líquido se encuentra prácticamente libre de material tensoactivo de forma que su estructura sufre pocas alteraciones respecto al disolvente puro registrando un alto valor de tensión superficial, $\sigma \rightarrow \sigma_a$. En esta región la adsorción de moléculas de tensoactivo en la superficie provoca grandes cambios en la tensión superficial que son cada vez menores debido a la saturación de la superficie con tensoactivo. La segunda región corresponde a la meseta que indica la saturación de la superficie y es entonces cuando la tensión superficial alcanza el valor de equilibrio $\sigma = \sigma_{eq}$ a $t = t_{eq}$.

Al incrementar la concentración del tensoactivo a temperatura constante, las condiciones de equilibrio se logran en menor tiempo porque el incremento en concentración del anfifilo aumenta la probabilidad de que las moléculas de éste sean adsorbidas.

Conociendo la tensión superficial dinámica de la disolución y la tensión superficial del disolvente puro a la temperatura de medición, agua a 25[°C] con $\sigma_a = 71.8[\text{mN/m}]$ (medida experimental que corresponde con los valores publicados en la literatura [32]), se calculó la curva de presión superficial dinámica, $\pi(t)$ para cada una de las disoluciones de la serie A.

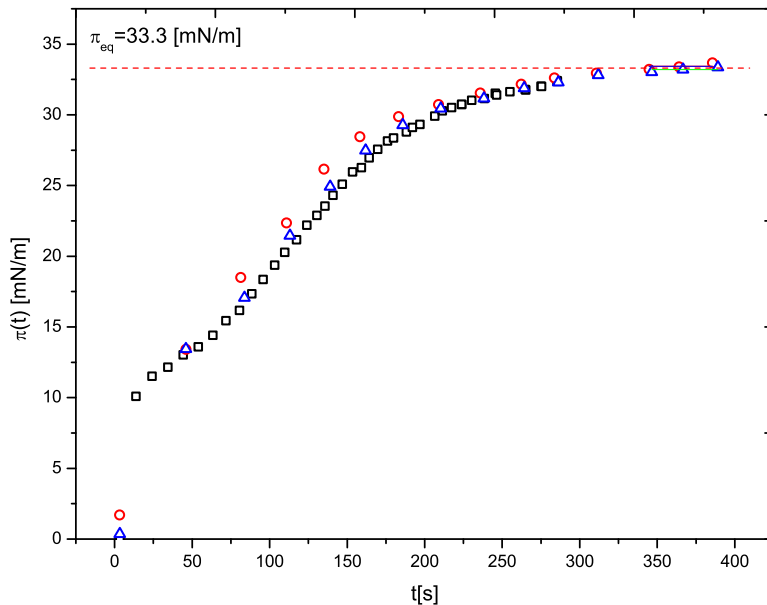


Figura 8.9: $\pi(t)$ de la disolución A4, $C_{18}E_8 = 7.06 \times 10^{-5}[\text{M}]$. Tres repeticiones a $25[^\circ\text{C}]$. Valor promedio de $\pi_{eq} = 33.3 [\text{mN/m}]$.

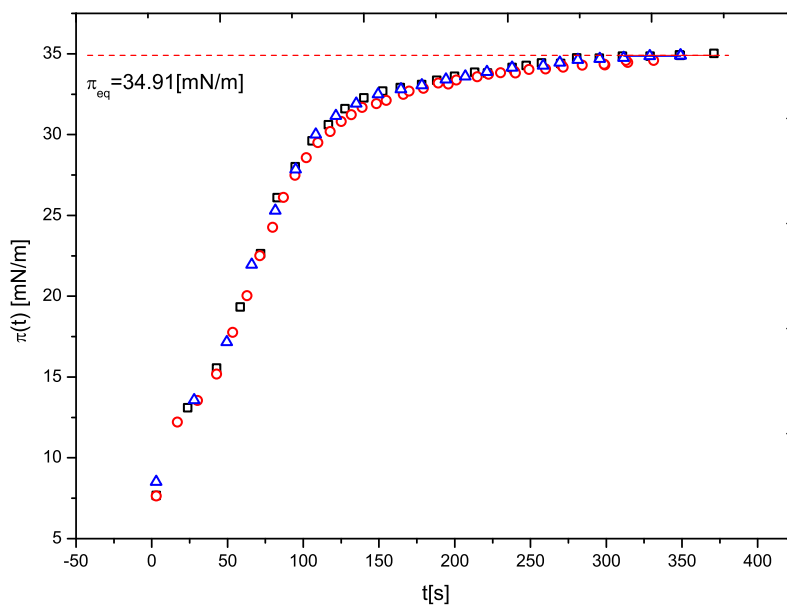


Figura 8.10: $\pi(t)$ de la disolución A7, $C_{18}E_8 = 1.51 \times 10^{-4}[\text{M}]$. Tres repeticiones a $25[^\circ\text{C}]$. Valor promedio de $\pi_{eq} = 34.9 [\text{mN/m}]$.

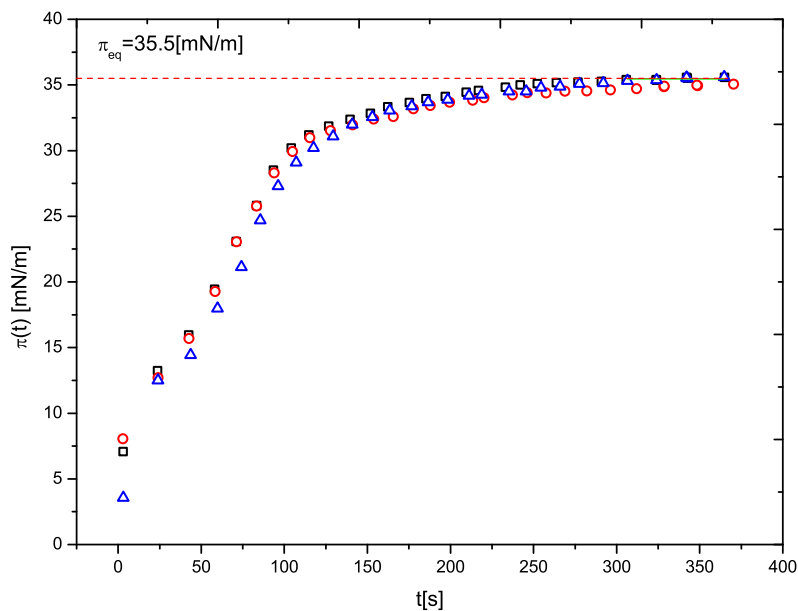


Figura 8.11: $\pi(t)$ de la disolución A8, $C_{18}E_8 = 1.99 \times 10^{-4}[M]$. Tres repeticiones a $25[^\circ C]$. Valor promedio de $\pi_{eq} = 35.5$ [mN/m].

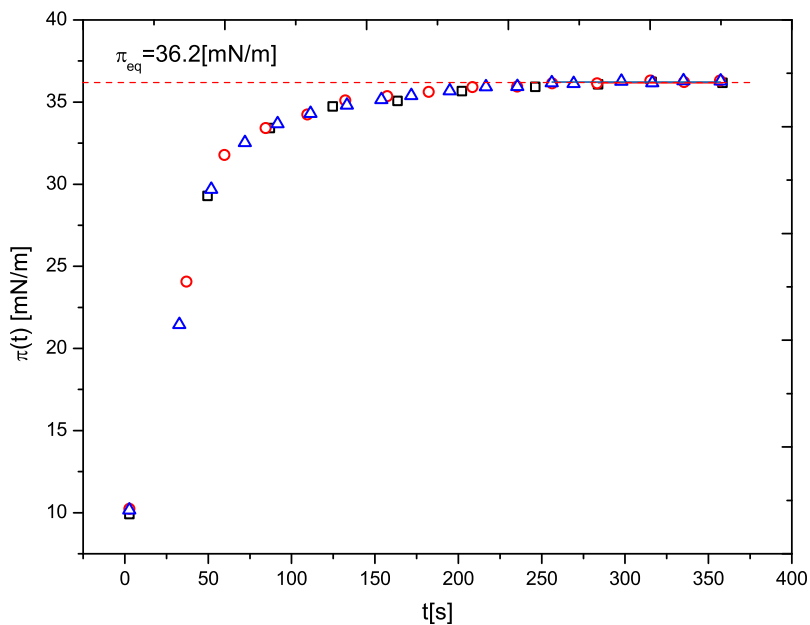


Figura 8.12: $\pi(t)$ de la disolución A11, $C_{18}E_8 = 4.94 \times 10^{-4}[M]$. Tres repeticiones a $25[^\circ C]$. Valor promedio de $\pi_{eq} = 36.2$ [mN/m].

De igual forma que en las curvas de tensión superficial, la primera región de

estas curvas corresponde al comportamiento dinámico donde las propiedades superficiales son dependientes del tiempo, la segunda región es una meseta donde la superficie alcanza condiciones de equilibrio y π es independiente del tiempo. Los puntos en la región plana se emplearon para calcular la presión superficial de equilibrio de la solución, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 8.1:

Tabla 8.1: Presión superficial de equilibrio. Serie A, C_{18E_8}

Disolución	Concentración [M]	Fracción mol x	$\ln x$	$\pi_{equilibrio}$	
				[mN/m]	\pm d.e.
A1	3.21E-05	5.78E-07	-14.36	28.13	0.67
A2	5.14E-05	9.25E-07	-13.89	32.29	0.14
A3	5.39E-05	9.71E-07	-13.85	31.15	0.16
A4	7.06E-05	1.27E-06	-13.58	33.31	0.19
A5	7.32E-05	1.32E-06	-13.54	32.52	0.04
A6	8.99E-05	1.62E-06	-13.33	33.38	0.02
A7	1.51E-04	2.72E-06	-12.82	34.88	0.13
A8	1.99E-04	3.58E-06	-12.54	35.46	0.04
A9	2.57E-04	4.62E-06	-12.28	36.25	0.04
A10	3.66E-04	6.59E-06	-11.93	35.84	0.15
A11	4.94E-04	8.90E-06	-11.63	36.20	0.13
A12	6.23E-04	1.12E-05	-11.40	36.23	0.15
A13	8.22E-04	1.48E-05	-11.12	36.38	0.10

La curva de presión superficial de equilibrio como función de la concentración, generada con el valor de π_{eq} de cada una de las disoluciones, muestra a grandes rasgos la actividad superficial del anfífilo, al observar el valor de presión de saturación alcanzado.

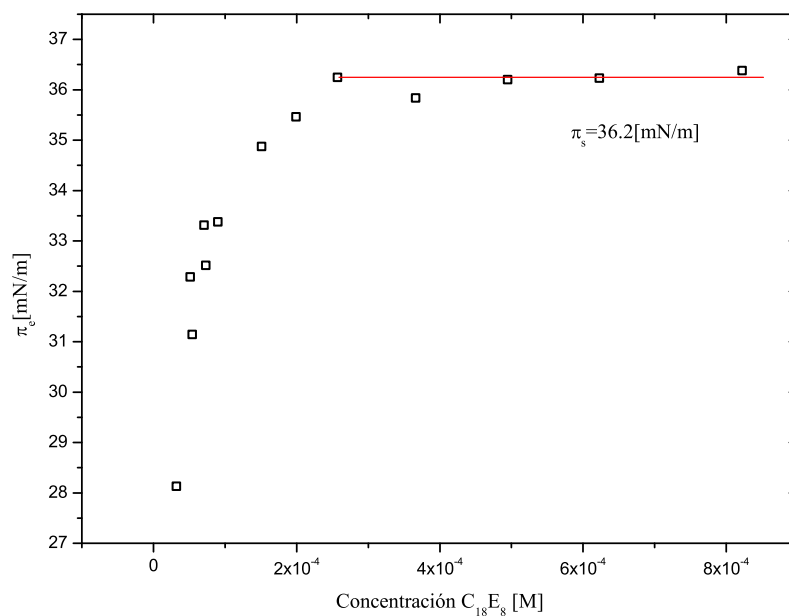


Figura 8.13: $\pi_{eq} - vs - C$ correspondiente a la serie A $C_{18}E_8$ en medio acuoso, $T=25[^\circ C]$, presión de saturación $\pi_s=36.2[mN/m]$.

Estudio de las disoluciones $C_{18}E_8 + \alpha$ -ciclodextrina, series B y C

Con el fin de asegurar que la α -ciclodextrina no provoca cambios en la tensión superficial del disolvente[17, 16], fue medida la tensión superficial dinámica de una disolución de este material con una concentración de $1.27 \times 10^{-3}[M]$. La Figura 8.14 no muestra caídas de tensión superficial. Esto certifica que la presión superficial en las series 2 y 3 no es afectada por la α -ciclodextrina.

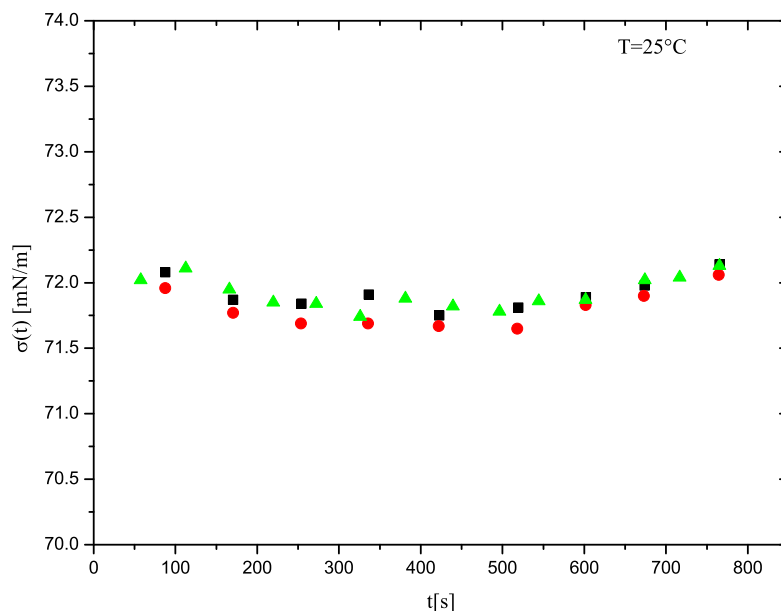


Figura 8.14: Tensión superficial de $\alpha\text{-CD } 1.27 \times 10^{-3}[\text{M}]$ en medio acuoso a 25°C , este material no modifica las propiedades de la superficie, observación que coincide con lo publicado en la literatura [17].

Para las disoluciones de las series B y C, se repitió el procedimiento comenzando con la determinación de tensión superficial en función del tiempo, el cálculo posterior de las curvas de presión superficial dinámica $\pi(t)$ y el valor de presión de equilibrio π_{eq} . Los resultados se muestran en las Tablas 8.2 y 8.3 y las Figuras 8.17 y 8.20.

Ejemplo de las curvas de tensión superficial dinámica de las disoluciones B1 y B3.

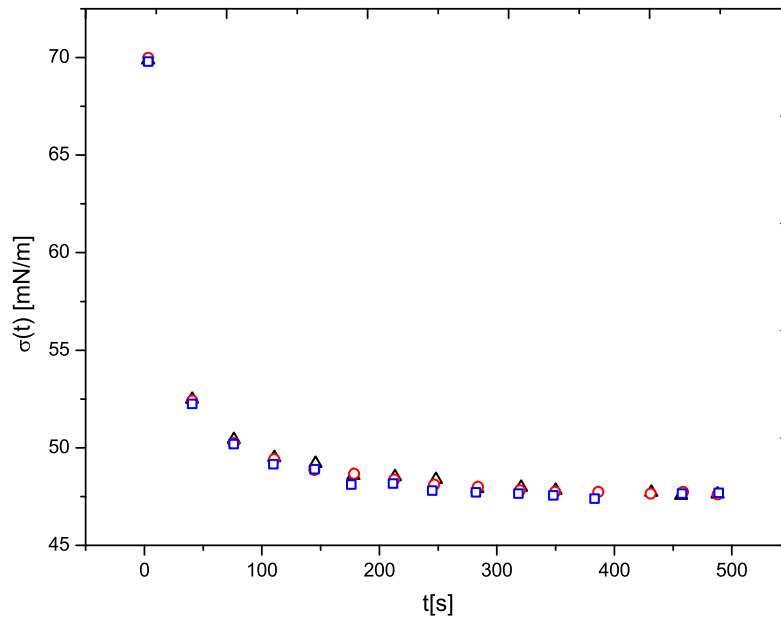


Figura 8.15: $\sigma(t)$ de la disolución B1, $\alpha - CD = 1.27 \times 10^{-3} M$ y $C_{18}E_8 = 3.85 \times 10^{-5} [M]$. Tres repeticiones a $25[^\circ C]$.

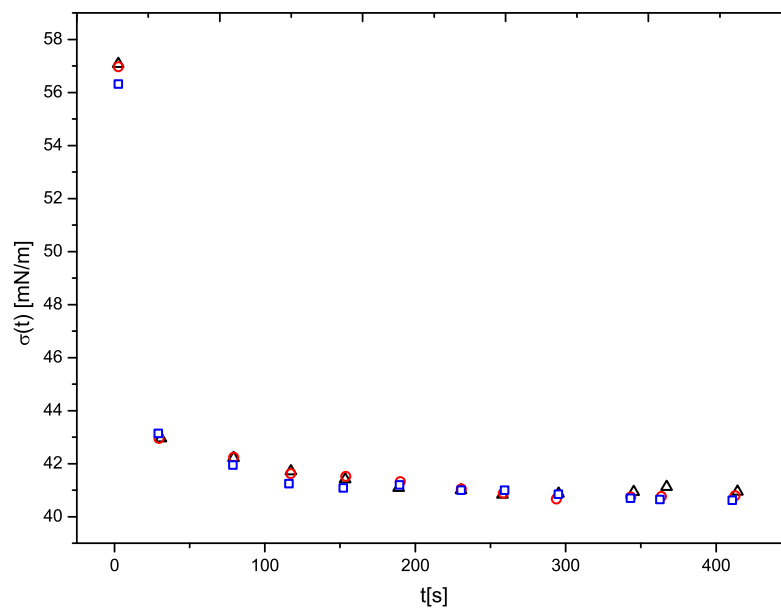
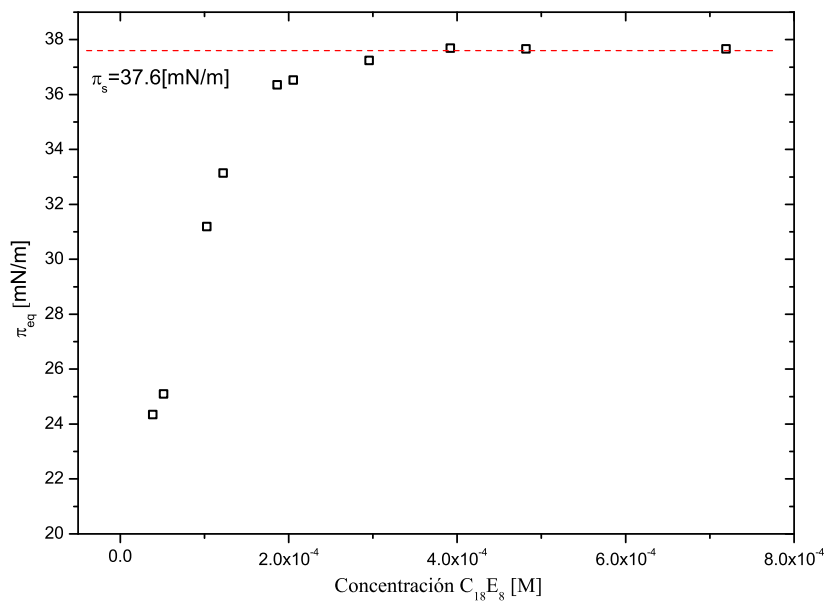


Figura 8.16: $\sigma(t)$ de la disolución B3, $\alpha - CD = 1.27 \times 10^{-3} M$ y $C_{18}E_8 = 1.03 \times 10^{-4} [M]$. Tres repeticiones a $25[^\circ C]$.

Tabla 8.2: Presión superficial de equilibrio. Serie B, $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD 1.27×10^{-3} [M]

Disolución	Concentración [M]	Fracción mol x	$\ln x$	$\pi_{equilibrio}$	
				[mN/m]	\pm d.e.
B1	3.85E-05	6.94E-07	-14.18	24.35	0.07
B2	5.14E-05	9.25E-07	-13.89	25.10	0.21
B3	1.03E-04	1.85E-06	-13.20	31.20	0.14
B4	1.22E-04	2.20E-06	-13.03	33.10	0.05
B5	1.86E-04	3.35E-06	-12.61	36.40	0.12
B6	2.05E-04	3.70E-06	-12.51	36.50	0.03
B7	2.95E-04	5.32E-06	-12.14	37.20	0.14
B8	3.92E-04	7.05E-06	-11.86	37.70	0.10
B9	4.82E-04	8.67E-06	-11.66	37.70	0.09
B10	7.19E-04	1.29E-05	-11.25	37.70	0.10

Figura 8.17: $\pi_{eq} - vs - C$ de la serie B $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (1.27×10^{-3}) a $T=25[^\circ\text{C}]$. Presión de saturación $\pi_s=37.6$ [mN/m].

Ejemplo de curvas de tensión superficial dinámica de las disoluciones C1 y C8.

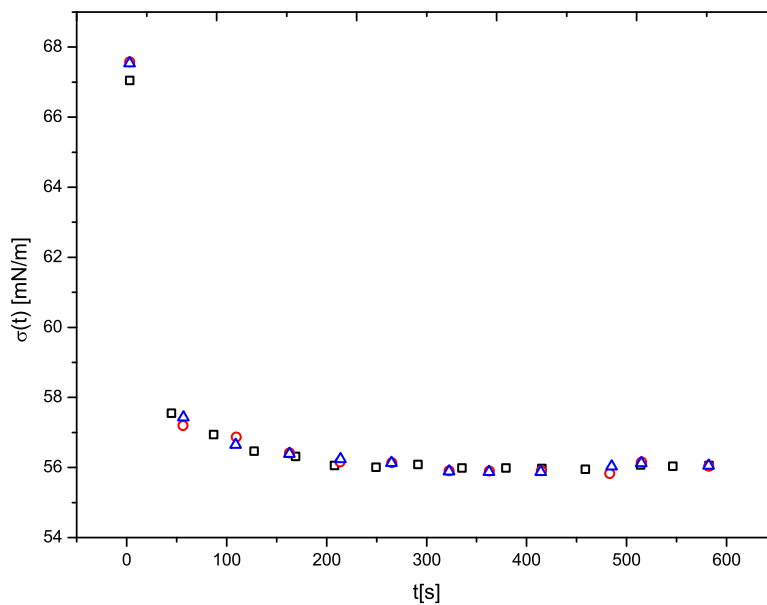


Figura 8.18: $\sigma(t)$ de la disolución C1, $\alpha - CD = 2.67 \times 10^{-3} M$ y $C_{18}E_8 = 3.21 \times 10^{-5} [M]$. Tres repeticiones a $25[^\circ C]$.

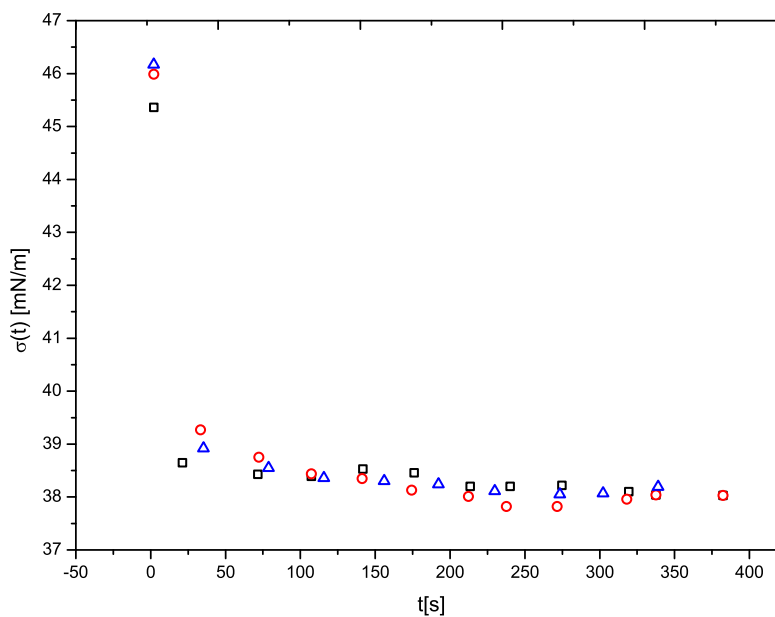


Figura 8.19: $\sigma(t)$ de la disolución C8, $\alpha - CD = 2.67 \times 10^{-3} M$ y $C_{18}E_8 = 4.30 \times 10^{-4} [M]$. Tres repeticiones a $25[^\circ C]$.

Tabla 8.3: Presión superficial de equilibrio. Serie C $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD 2.67×10^{-3} [M]

Disolución	Concentración [M]	Fracción mol x	$\ln x$	$\pi_{equilibrio}$	
				[mN/m]	\pm d.e.
C1	3.21E-05	5.78E-07	-14.36	16.02	0.03
C2	7.06E-05	1.27E-06	-13.58	16.81	0.1
C3	1.03E-04	1.85E-06	-13.20	20.98	0.09
C4	1.35E-04	2.43E-06	-12.93	22.93	0.16
C5	1.99E-04	3.58E-06	-12.54	25.28	0.06
C6	2.57E-04	4.62E-06	-12.28	29.19	0.1
C7	3.40E-04	6.13E-06	-12.00	30.80	0.05
C8	4.30E-04	7.74E-06	-11.77	33.94	0.1
C9	5.33E-04	9.59E-06	-11.55	37.34	0.1
C10	7.83E-04	1.41E-05	-11.17	37.50	0.01

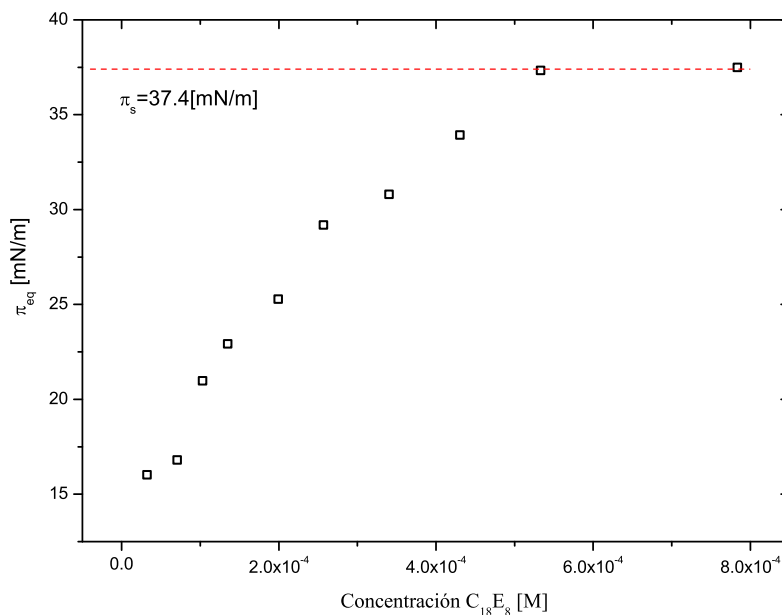


Figura 8.20: $\pi_{eq} - vs - C$ de la serie C $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (2.67×10^{-3}) a $T=25$ [°C]. Presión de saturación $\pi_s=37.4$ [mN/m].

Las curvas de tensión superficial-vs-concentración (Figuras 8.17 y 8.20) mues-

tran la actividad superficial de los complejos de inclusión ya que se sabe que la molécula de α -CD no modifica las propiedades de la superficie (Figura 8.14). Los cambios en la presión superficial de equilibrio registrados en las series B y C, comparados con la serie A, son resultado de la interacción del interior hidrofóbico de la ciclodextrina con la cadena hidrofóbica del alcohol etoxilado que provoca el depósito del $C_{18}E_8$ al interior de la estructura cónica de la ciclodextrina. Esto incrementa la solubilidad del anfifilo y reduce su actividad superficial. La formación del complejos de inclusión es factible de acuerdo con las dimensiones moleculares reportadas en la literatura[27] que señalan a la cadena hidrocarbonada con área transversal cercana a $22[\text{Å}^2/molecula]$ que corresponde un diámetro en la sección transversal igual a $5.3[\text{Å}/molecula]$, mientras que la cavidad de la α -Ciclodextrina tiene un diámetro de $5.7[\text{Å}/molecula]$ [38], al ser mayor la cavidad en la α -CD que la cadena hidrocarbonada es posible la inserción de esta última al interior de la primera.

Una representación que permite identificar la región diluida y la región de saturación es la gráfica de presión de equilibrio en función del logaritmo de la concentración(Figuras 8.21 a 8.23), la región diluida muestra un aumento monótono creciente de la presión superficial con la concentración, mientras que en la región de saturación la presión superficial es constante.

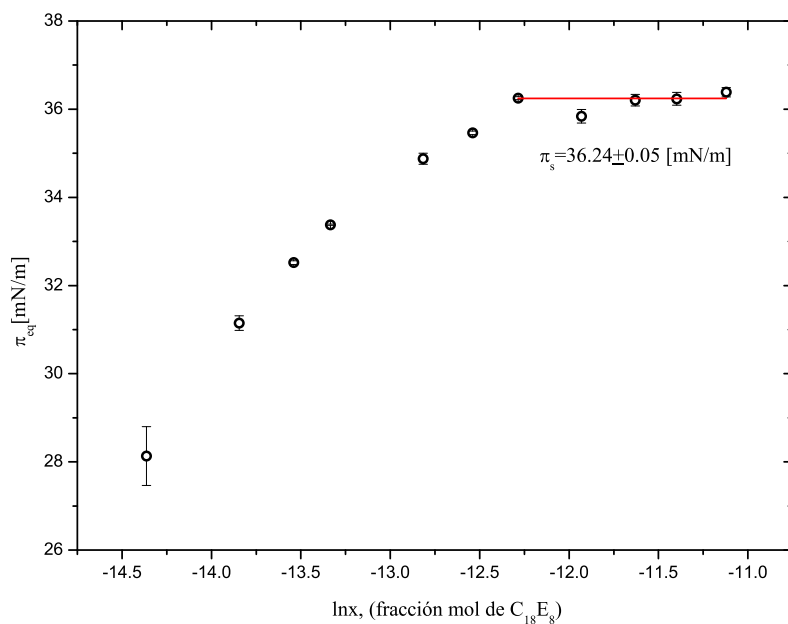


Figura 8.21: Serie A $C_{18}E_8$, Presión superficial de equilibrio a 25[°C]. Presión de saturación $\pi_s = 36.2$ [mN/m]

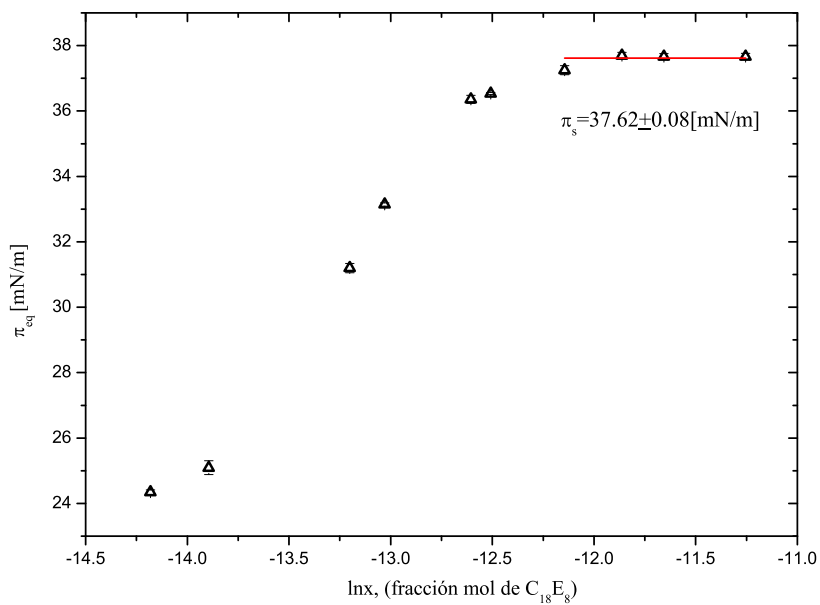


Figura 8.22: Serie B $C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD}$ (1.27×10^{-3} [M]). Presión superficial de equilibrio a 25[°C]. Presión de saturación $\pi_s = 37.6$ [mN/m]

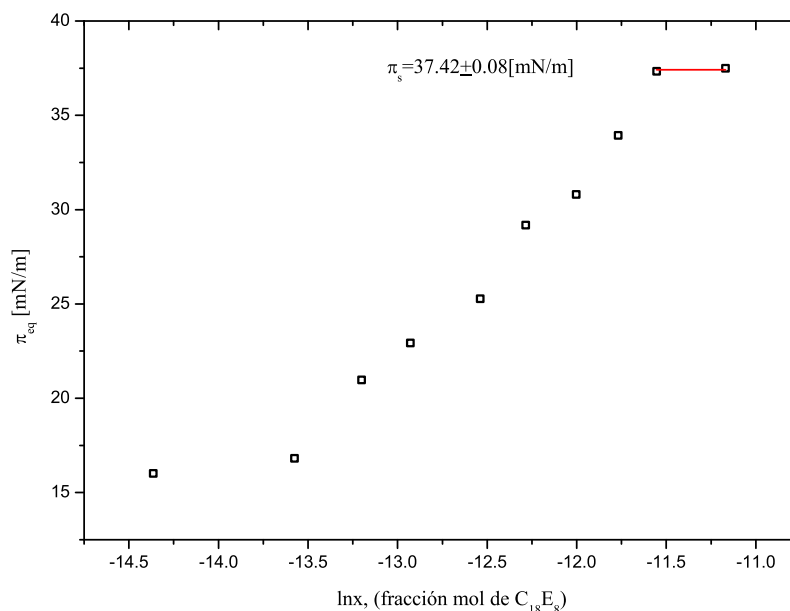


Figura 8.23: Serie C $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (2.67×10^{-3} [M]). Presión superficial de equilibrio a 25°C . Presión de saturación $\pi_s = 37.4$ [mN/m]

La presión de saturación se calcula como el promedio de los valores de equilibrio de la zona plana del gráfico $\pi_{eq} - vs - \ln x$ que se presenta para cada una de las series estudiadas, Figuras 8.21 a 8.23. El valor obtenido se presenta en la tabla siguiente:

Tabla 8.4: Presión superficial de saturación

Serie	α -CD	$\pi_{saturación}$	
	C [M]	[mN/m]	\pm d.e.
A	0	36.24	0.05
B	1.27×10^{-3}	37.62	0.08
C	2.67×10^{-3}	37.42	0.08

La curva $\pi_{eq} - vs - \ln x$ (Figura 8.24) muestra anomalías porque se esperaba que al incrementar en la solubilidad del anfifilo, debido a la la formación del complejo de inclusión, las disoluciones de alcohol+ciclodextrina alcanzaran

valores de presión de saturación al equilibrio menores que la serie A (disoluciones de alcohol + agua) y además los puntos registrados en la región diluida debían describir curvas de pendiente decreciente conforme se incrementa la concentración de la ciclodextrina; el comportamiento esperado se ilustra en la Figura 8.25:

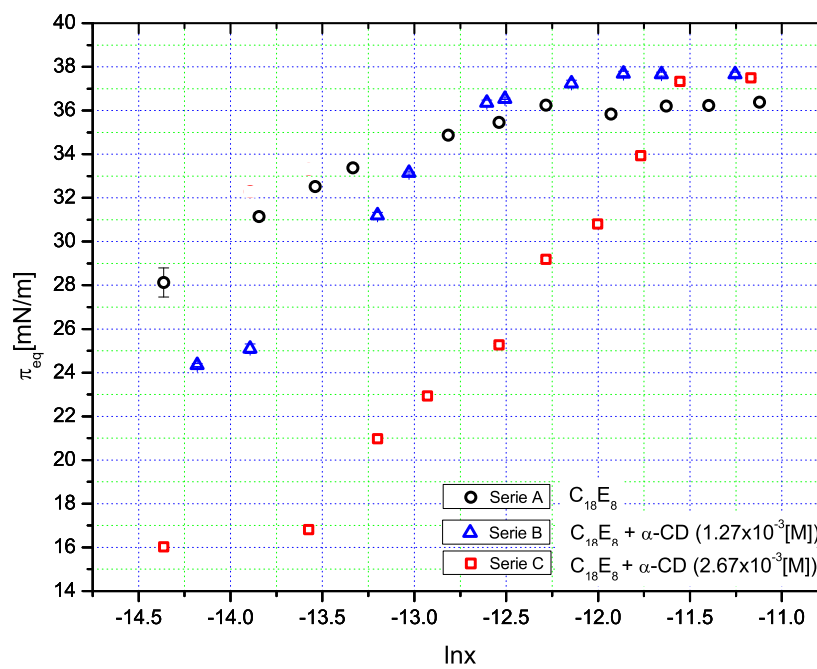


Figura 8.24: Presión superficial de equilibrio a 25[°C]. Serie A (●) $C_{18}E_8$, serie B (▲) $C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD}$ 1.27×10^{-3} [M], serie C (◻) $C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD}$ 2.67×10^{-3} [M]

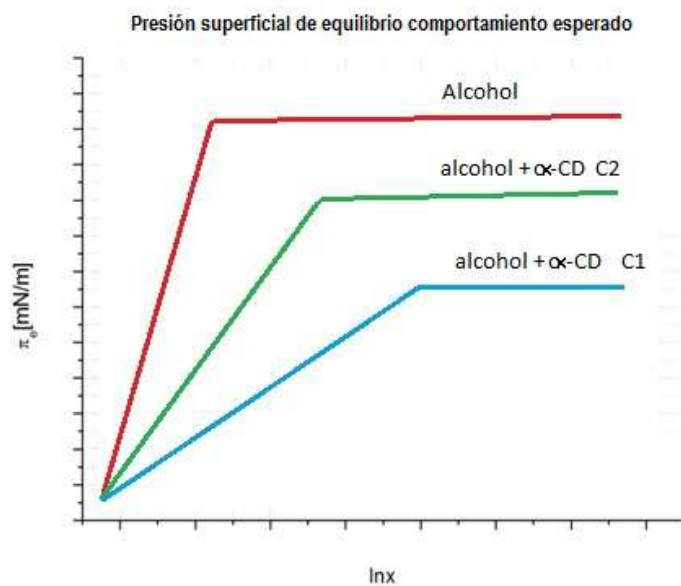


Figura 8.25: Esquema $\pi_{eq} - vs - \ln x$ muestra el comportamiento superficial de equilibrio esperado, en función de la concentración de α -CD.

La explicación de las diferencias indicadas parte del análisis de la relación molar ciclodextrina/alcohol presente en cada una de las disoluciones estudiadas, véanse las tablas 8.5 y 8.6. En la serie B la concentración de α -CD es tal que en la mayor parte del intervalo de concentración se supera la relación de 6 moléculas de ciclodextrina por cada molécula de alcohol. Este es un valor de referencia, el cual se ha reportado [36] marca el inicio de los efectos macroscópicos de la formación del complejo de inclusión alcohol-ciclodextrina, cambio que se refleja a través de la modificación de las propiedades superficiales de las moléculas del alcohol empleado. En la serie C se duplicó la concentración de ciclodextrina presente en el sistema para ver el efecto del cambio de concentración del agente acomplejante manteniendo constante la concentración del alcohol etoxilado.

Tabla 8.5: Relación molar α -CD/ $C_{18}E_8$, Serie B

Serie B, Alcohol + Ciclodextrina 1.27×10^{-3} [M]		
Disolución	Concentración $C_{18}E_8$ [M]	Relación molar CD/ $C_{18}E_8$
B1	3.85E-05	32.90
B2	5.14E-05	24.68
B3	1.03E-04	12.34
B4	1.22E-04	10.39
B5	1.86E-04	6.81
B6	2.05E-04	6.17
B7	2.95E-04	4.29
B8	3.92E-04	3.24
B9	4.82E-04	2.63
B10	7.19E-04	1.76

Tabla 8.6: Relación molar α -CD/ $C_{18}E_8$, Serie C

Serie C, Alcohol + Ciclodextrina 2.67×10^{-3} [M]		
Disolución	Concentración $C_{18}E_8$ [M]	Relación molar CD/ $C_{18}E_8$
C1	3.21E-05	83.24
C2	7.06E-05	37.84
C3	1.03E-04	26.01
C4	1.35E-04	19.82
C5	1.99E-04	13.43
C6	2.57E-04	10.40
C7	3.40E-04	7.85
C8	4.30E-04	6.21
C9	5.33E-04	5.01
C10	7.83E-04	3.41

En la región diluida se observa disminución de la presión superficial al incrementar la concentración de ciclodextrina en el sistema, figuras 8.24 y 8.26, debido a la formación del complejo de inclusión. En esta región la serie C alcanza un valor menor de presión superficial para la misma concentración de alcohol etoxilado comparado con la serie B; el mismo comportamiento se presenta al comparar la serie B ó C con la serie A.

Aunque en la región diluida el complejo de inclusión genera menor presión superficial, en la región de saturación las series B y C alcanzan el mismo valor de π_s y este valor es incluso mayor que el registrado para la serie A alrededor de 1.5 unidades, la diferencia es considerable pues supera al doble del valor de la desviación estándar determinada para la presión de equilibrio de las series B y C en la misma zona (Tabla 8.4). La presión de saturación alcanzada en el caso de las series que contienen al complejo de inclusión es resultado de la baja relación ciclodextrina alcohol que se presenta en la región concentrada en ambos experimentos, como indican la tablas 8.5 y 8.6, pues la relación molar es menor que 6 y se sabe que para valores inferiores de relación molar el efecto del acomplejamiento de las moléculas de ciclodextrina y alcohol no produce cambios en las propiedades macroscópicas de equilibrio respecto del tensoactivo puro.

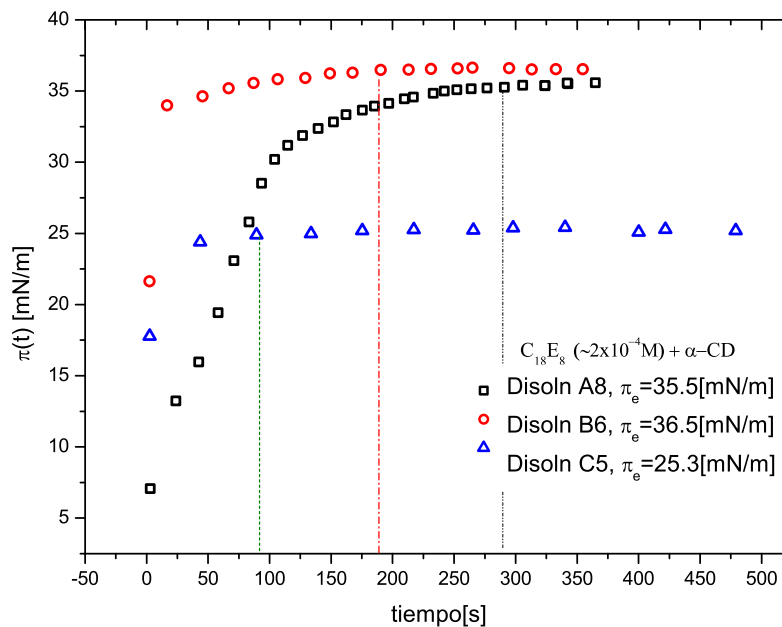


Figura 8.26: Comparativo del comportamiento dinámico de disoluciones de las series A, B y C. Disolución A8 (□) $C_{18}E_8 = 1.99 \times 10^{-4}$ [M]; disolución B6 (○) $C_{18}E_8 = 2.05 \times 10^{-4}$ [M] y disolución C5 (△) $C_{18}E_8 = 1.99 \times 10^{-4}$ [M]. La disolución A8 alcanza condiciones de equilibrio en ~ 285 [s], la disolución B6 en ~ 185 [s] y la disolución C5 requiere menos de 100 [s]

Cálculo de la concentración micelar crítica y la energía estándar de adsorción y micelización.

Los valores de presión superficial de equilibrio y de saturación determinados para cada una de las series se emplearon en la determinación, mediante modelos termodinámicos, de la actividad superficial de la molécula de alcohol y la del complejo de inclusión. Para ello se calcula la concentración micelar crítica x_{cmc} y la energía libre estándar de adsorción.

La concentración micelar crítica marca el inicio de la zona de saturación y es un indicador de la actividad superficial de la molécula, ya que a mayor actividad superficial la concentración de tensoactivo requerido para saturar la superficie será menor y viceversa. Por otra parte la energía libre estándar de

adsorción ΔG_{ad}^o es el trabajo requerido para transportar un mol de moléculas de soluto desde el seno de la disolución hacia la superficie, por lo que también es un indicador de la actividad superficial de las moléculas. En una primera aproximación se analizó la presión superficial de equilibrio mediante la ecuación de estado superficial de Langmuir (Ec. 3.42) que contiene al coeficiente β el cual es indicador de la liofobicidad del soluto, ecuación 3.42:

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

El ajuste de esta ecuación a los datos de $\pi_{eq}(x)$ en la región de Langmuir (puntos donde se observa aumento en la presión superficial) generó resultados poco confiables debido a que el modelo no describe el comportamiento observado para las tres series, esta situación es notable en el caso de la serie C como puede verse en las figuras a continuación:

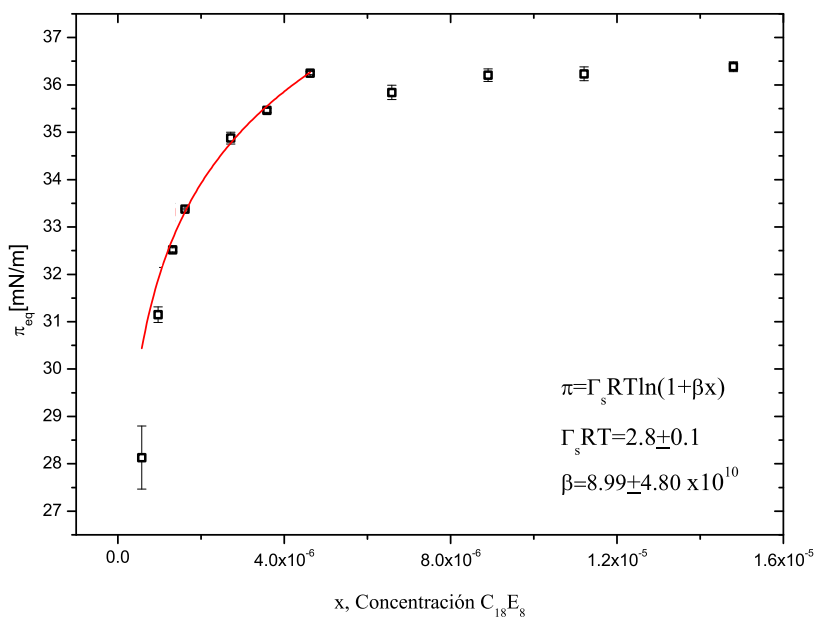


Figura 8.27: Ajuste del modelo de Langmuir. Serie A, $C_{18}E_8$.

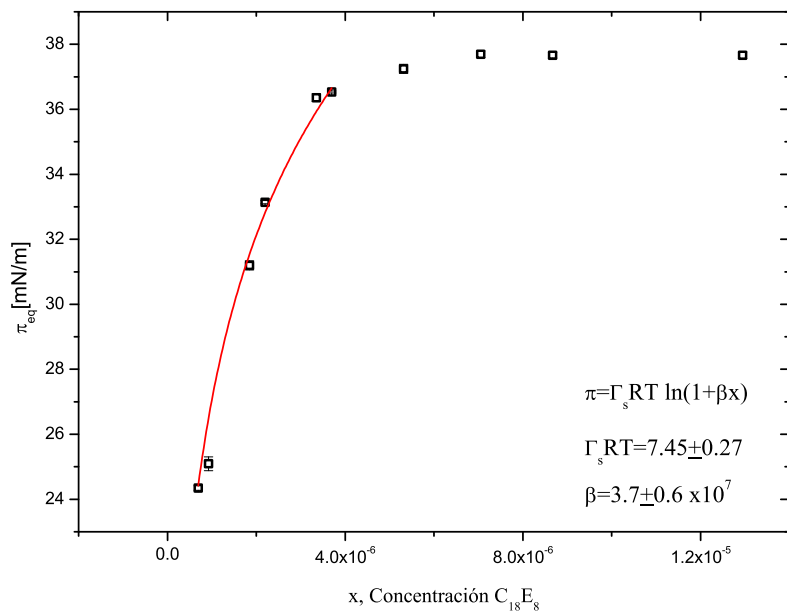


Figura 8.28: Ajuste del modelo de Langmuir, Serie B $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (1.27×10^{-3} [M])

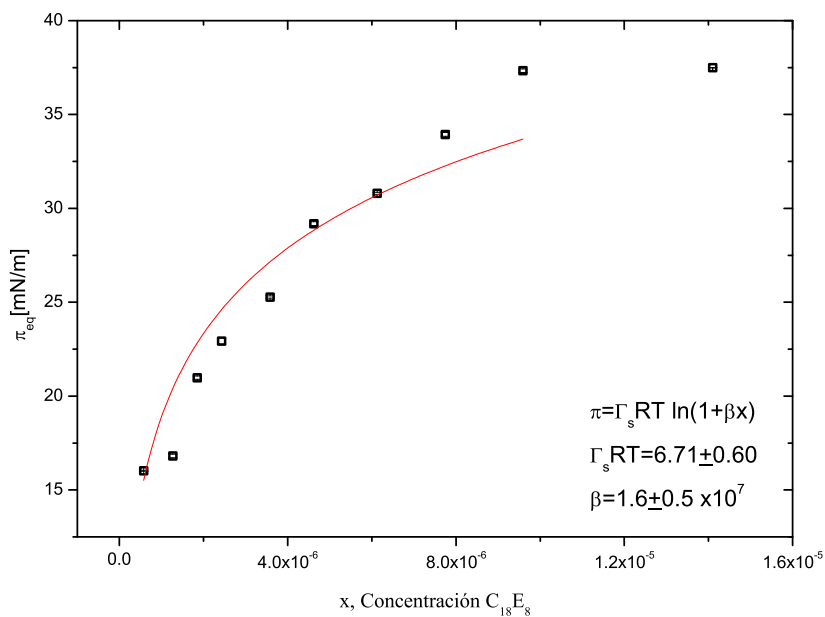


Figura 8.29: Ajuste del modelo de Langmuir, Serie C $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (2.67×10^{-3} [M])

Las desviaciones observadas sugieren que el sistema alcohol+ciclodextrina no cumple los postulados sobre los cuales se contruye el modelo de Langmuir por

lo que es probable que exista interacción entre las moléculas adsorbidas en la superficie o que el incremento en material adsorbido dificulte el depósito de material adicional.

El modelo empleado en el cálculo de x_{cmc} , ΔG_{ads}^o y ΔG_{mic}^o tiene la forma (Ecuación 3.51):

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = \frac{\pi_s}{\Gamma_0 RT} (1 - \pi^*) + \ln\gamma^\infty$$

La representación de Volmer ($\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) - vs - \pi^*$) para las series A, B y C se presenta en las Figuras siguientes (8.30 a 8.32). La ordenada al origen y la pendiente de la región L1 se emplearán para calcular el valor de ΔG_{ads}^o y x_{cmc} respectivamente.

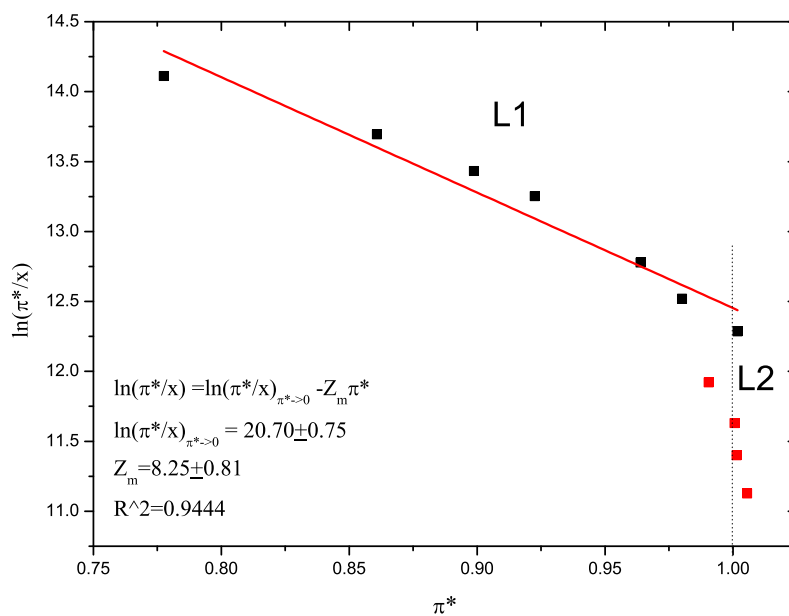


Figura 8.30: Representación de Volmer $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) - vs - \pi^*$, Serie A $C_{18}E_8$.

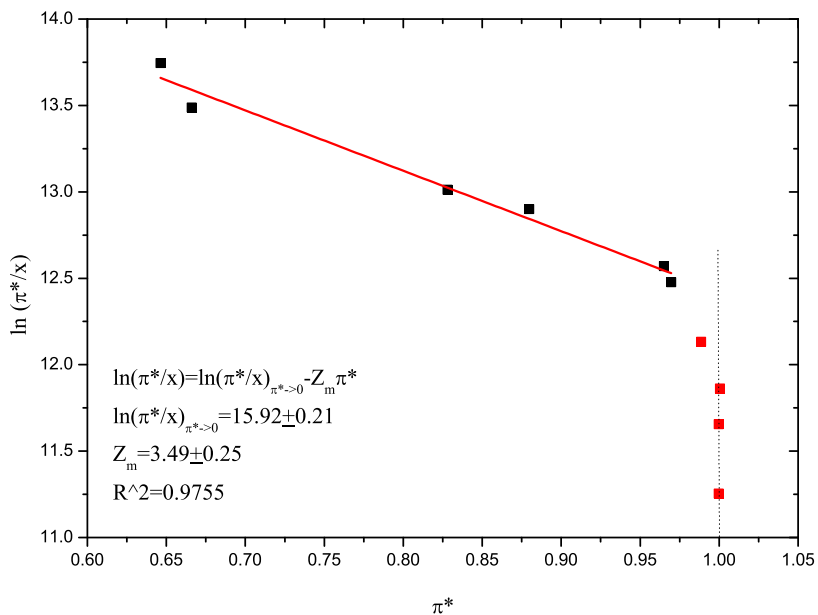


Figura 8.31: Representación de Volmer $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) - vs - \pi^*$, Serie B $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (1.27×10^{-3} [M]).

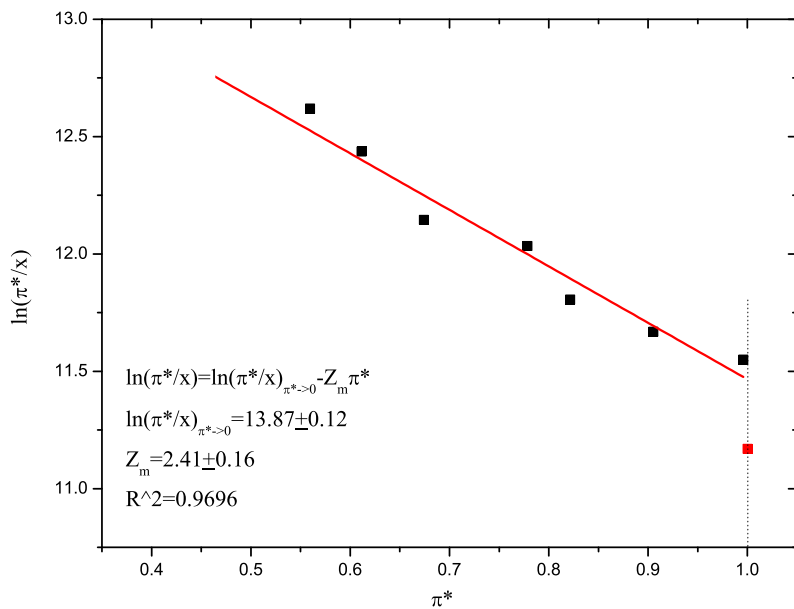


Figura 8.32: Representación de Volmer $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) - vs - \pi^*$, Serie C $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (2.67×10^{-3} [M]).

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 8.7

Tabla 8.7: Propiedades del sistema

Serie	$x_{cmc} \pm \text{d.e.}$		C_{cmc} [M]	$-\Delta G_{ads}^o \pm \text{d.e.}$ [kJ/mol]		$-\Delta G_{mic}^o \pm \text{d.e.}$ [kJ/mol]	
	A	3.90E-06		0.36E-06	2.17E-04	51.32	2.62
B	4.02E-06	0.22E-06	2.24E-04	39.46	0.72	30.80	1.60
C	1.05E-05	0.55E-06	5.82E-04	34.39	0.42	28.42	0.98

La concentración micelar crítica calculada para las disoluciones de alcohol etoxilado ($C_{18}E_8$) fue validada como correcta con información publicada en la literatura [42][41] que señala para el mismo material a 25[°C] una concentración micelar crítica de $x_{cmc} = 3.82 \times 10^{-6}$ mientras que el valor experimental calculado es $x_{cmc \text{ exp}} = 3.9 \pm 0.4 \times 10^{-6}$. El valor de la concentración micelar crítica (x_{cmc}), energía libre estándar de adsorción (ΔG_{ads}^o) y micelización (ΔG_{mic}^o) se indica en las Figuras 8.33 a 8.35 como función de la concentración de α -CD en el sistema.

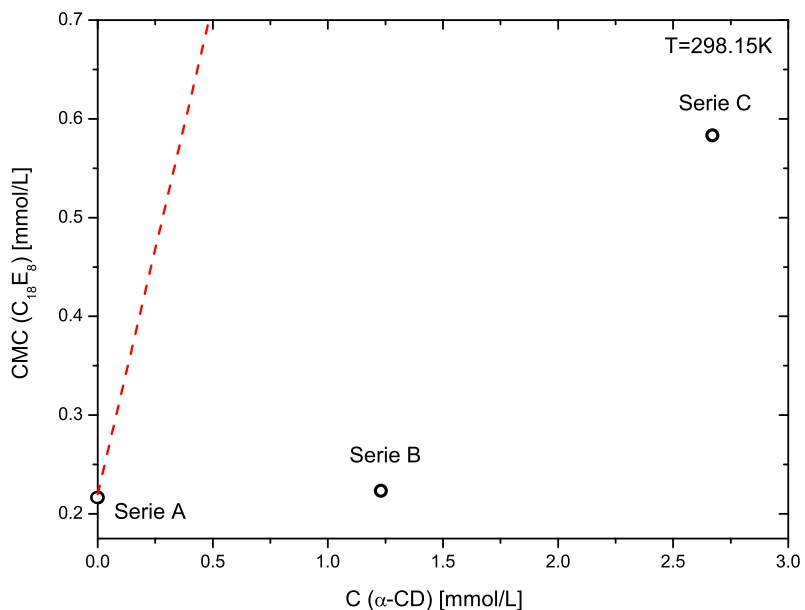


Figura 8.33: Concentración micelar crítica en función de la concentración de α -CD. La línea punteada corresponde a complejos de inclusión con estequiometría 1:1 ($C_{18}E_8:\alpha$ -CD) y la región bajo la línea señala complejos con más de una molécula de α -CD por molécula de anfífilo.

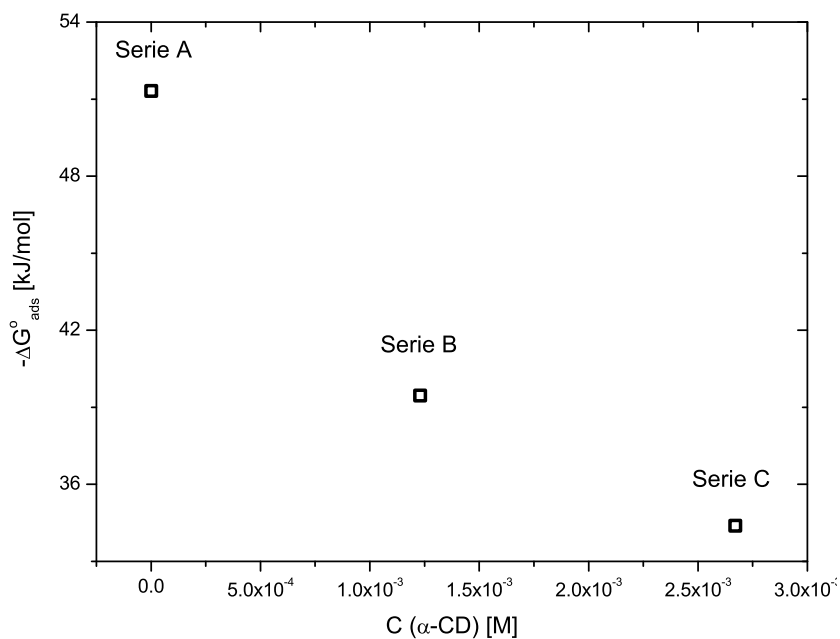


Figura 8.34: Energía estándar de adsorción en función de la concentración de α -CD.

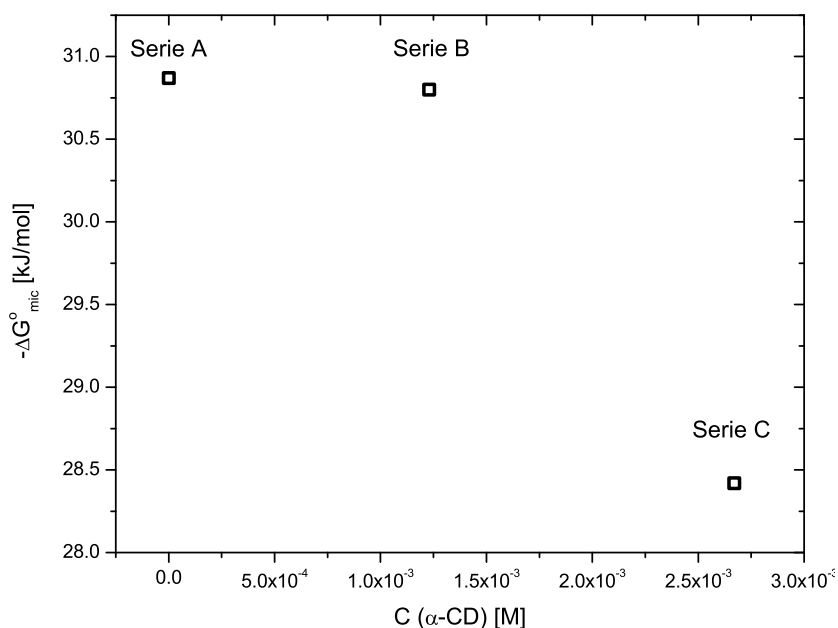


Figura 8.35: Energía estándar de micelización en función de la concentración de α -CD.

Considerando la naturaleza de las moléculas empleadas en el estudio y el complejo de inclusión formado al poner en contacto moléculas de $C_{18}E_8$ y α -CD en medio acuoso, se espera, de acuerdo a una de las hipótesis, que el valor de x_{cmc} aumente al incrementar la concentración de ciclodextrina presente en el medio; que el valor de $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ sea menor (es decir más cercano a cero) al incrementar la concentración de ciclodextrina y que el valor de $-\Delta G_{mic}^{\circ}$ disminuya al incrementar la concentración de ciclodextrina.

Los valores obtenidos para la serie A ($C_{18}E_8$) y la serie C ($C_{18}E_8 + \alpha$ -CD 2.67×10^{-3} [M]) muestran que las moléculas del complejo de inclusión en esta última tienen menor actividad superficial ya que se requiere una mayor concentración de material para alcanzar la concentración micelar crítica del sistema, además de que disminuye la energía libre estándar de adsorción lo que indica una menor tendencia del material para migrar del seno de la disolución hacia la superficie; la energía libre estándar de micelización también disminuye. La comparación entre las series A y B no muestra diferencias significativas porque aún cuando se registra el cambio de propiedades en la dirección esperada la diferen-

cia es mínima, en particular al comparar x_{cmc} y $-\Delta G_{mic}^o$, esto sugiere que la ciclodextrina a una concentración de 1.27×10^{-3} [M] no afecta el comportamiento del tensoactivo y por ello las propiedades en ambas series tienen prácticamente el mismo valor. La concentración de ciclodextrina, aunque permite formar complejos de inclusión con las moléculas de alcohol en el intervalo de concentración estudiado, no modifica de manera mensurable las propiedades de las cadenas hidrofílicas del tensoactivo en la región de saturación donde la relación molar es menor a la requerida (relación molar 6:1, Ciclodextrina/ $C_{18}E_8$ [36]) para observar cambios significativos en las propiedades de superficie.

La representación de la concentración micelar crítica en función de la concentración de α -CD (Figura 8.33) se puede emplear para determinar la estequiometría de los complejos de inclusión[29], ya que muestra el efecto de la adición de ciclodextrina sobre la concentración micelar crítica del sistema, a partir de información experimental. Sin embargo, la cantidad de datos experimentales generados en este trabajo no es suficiente para asegurar que la estequiometría determinada sea correcta. A pesar de esto se puede señalar lo siguiente. Considerando que el Polioxietilén(8) mono-octadecil éter posee una cadena de 18 átomos de carbono (que le permiten formar el complejo de inclusión) y que la relación molar 6:1 (Tablas 8.5 y 8.6) es la mínima necesaria para que los efectos de la formación del complejo en las disoluciones sean notables en las mediciones de tensión superficial. Es válido entonces suponer que en el complejo de inclusión, cada una de las moléculas de ciclodextrina ocupa 3 átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada, pero esta observación no corresponde con la literatura[18] donde se reportan complejos de inclusión del sistema α -CD+Dodecil Sulfato de Sodio (El DSS posee una cadena de 12 átomos de carbono.) con estequiometría 2:1, lo cual indica que cada ciclodextrina ocupa en promedio 6 átomos de carbono de la cadena de DSS, esto es el doble del valor estimado para el $C_{18}E_8$, en caso de que todas las moléculas de α -CD se ubiquen en la porción hidrofóbica de la molécula.

De acuerdo con las dimensiones moleculares de la α -ciclodextrina (Tabla 4.1) se requieren alrededor de 6 enlaces carbono-carbono (cada uno de longitud promedio igual a $2.626[\text{\AA}]$ [34]) para cubrir la altura del cono está.

A partir de estas observaciones, se sugiere que las moléculas de α -CD en el complejo de inclusión con $C_{18}E_8$ se encuentran tanto en la cadena hidrocarbonada como en la cadena de óxido de etileno. La formación de complejos de inclusión entre ciclodextrina y moléculas con carácter hidrofílico ha sido verificado experimentalmente y en simulaciones computacionales de dinámica molecular para sistemas α -CD + Polietilenglicol(PEG)[5, 24, 30], mostrando que la ciclodextrina acepta en su interior a la cadena de Polietilenglicol. En dichos sistemas el proceso de formación del complejo está favorecido por interacciones tipo Van der Waals y puentes de hidrógeno entre grupos polares de la cadena de PEG y los grupos hidróxilo en las caras superior e inferior de la ciclodextrina, además de interacciones del tipo puente de hidrógeno entre las moléculas ciclodextrina acomplejada-ciclodextrina libre. En los sistemas CD/PEG la estequiometría determinada varía entre 1:2 y 1:4, respectivamente, dependiendo el tamaño de la cadena de PEG.

Esto soporta la idea de la formación del complejo de inclusión α -CD/ $C_{18}E_8$ con estequiometría 6:1 que se muestra en la Figura 8.36, en que tres moléculas de ciclodextrina se ubican en la cadena hidrocarbonada y el resto en la cadena de óxido de etileno, sin embargo la verificación de esta propuesta está fuera del alcance del presente trabajo.

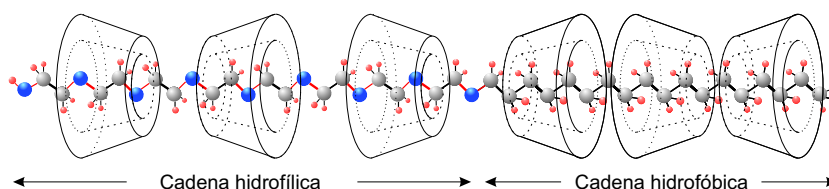


Figura 8.36: Complejo de inclusión α -CD/ $C_{18}E_8$ propuesto con estequiometría 6:1. Las moléculas de ciclodextrina se localizan en ambas cadenas.

Cálculo de la concentración de superficie y el área superficial por molécula. La linearización de los datos experimentales mediante la ecuación 3.60 permite calcular el valor del parámetro co-área A_o a partir del valor de la pendiente de esa ecuación que es el factor de compresibilidad adimensional Z_m .

$$\Gamma_0 = \frac{\pi_s}{Z_m RT} \quad (8.1)$$

El valor de Γ_0 obtenido se emplea después para calcular la concentración de superficie Γ despejando este término de la ecuación de estado de Volmer; a cada concentración de tensoactivo corresponde un valor calculado de π que se sustituye en la ecuación de estado de Volmer (ec.3.49):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_0} + \frac{RT}{\pi} \quad (8.2)$$

Los valores de Γ obtenidos se presentan a continuación:

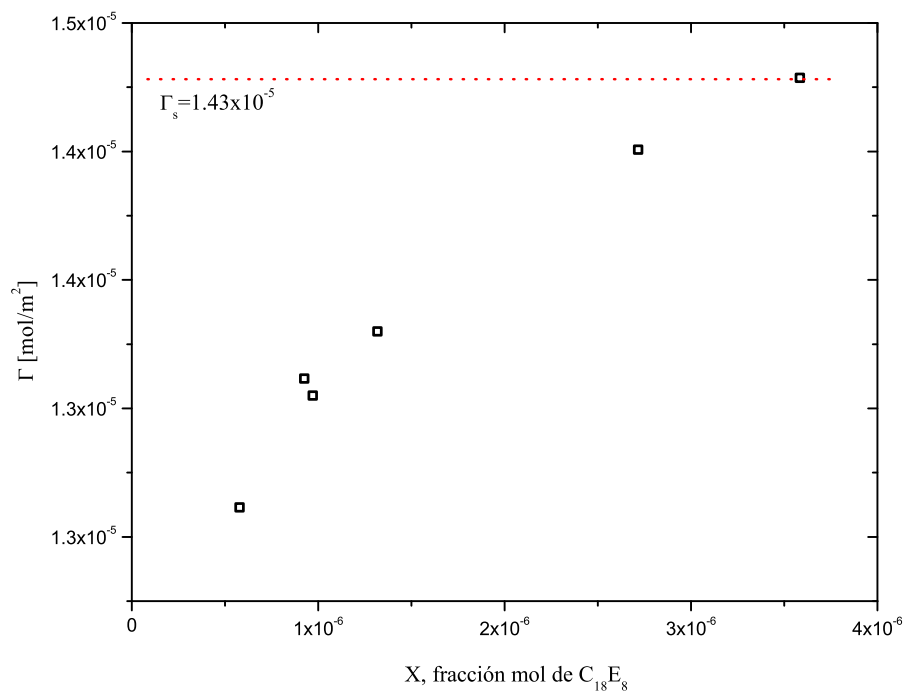


Figura 8.37: Concentración de superficie. Serie A, $C_{18}E_8$ en medio acuoso.

Tabla 8.8: Serie A, $C_{18}E_8$ en medio acuoso, concentración de superficie y área superficial por molécula.

Disolución	x	Γ [mol/m ²]	A [Å ² /molécula]
A1	5.78E-07	1.26E-05	13.16
A2	9.25E-07	1.31E-05	12.66
A3	9.71E-07	1.30E-05	12.72
A4	1.27E-06	1.39E-05	11.93
A5	1.32E-06	1.33E-05	12.48
A6	1.62E-06	1.42E-05	11.67
A7	2.72E-06	1.40E-05	11.85
A8	3.58E-06	1.43E-05	11.62

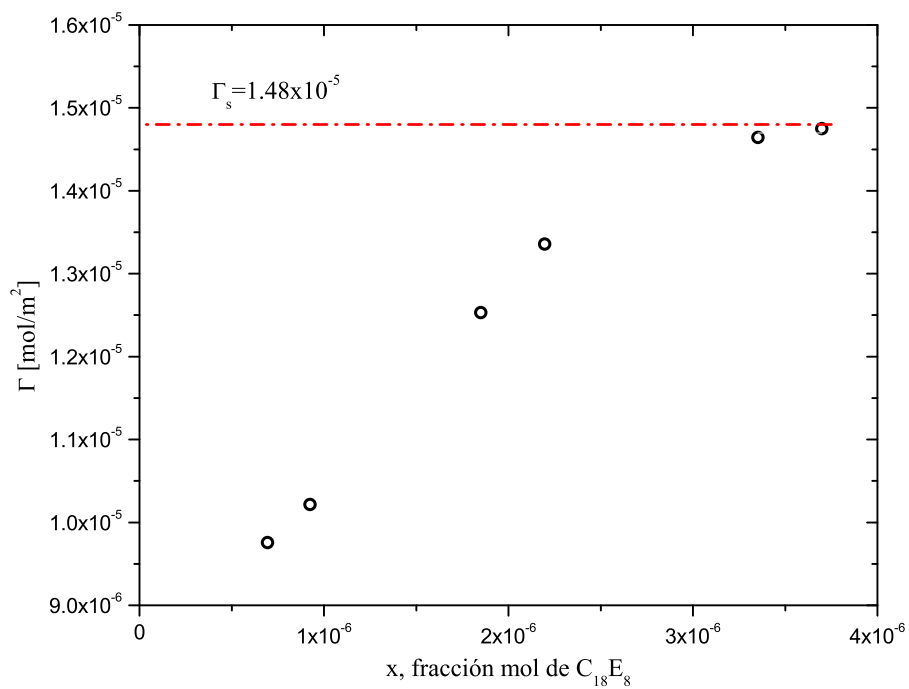


Figura 8.38: Concentración de superficie. Serie B, $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD 1.27×10^{-3} [M].

Tabla 8.9: Serie B, $C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD } 1.27 \times 10^{-3}[\text{M}]$. Concentración de superficie y área superficial por molécula.

Disolución	x	Γ [mol/m^2]	A [$\text{\AA}^2/\text{molécula}$]
B1	6.94E-07	9.76E-06	17.02
B2	9.25E-07	1.02E-05	16.25
B3	1.85E-06	1.25E-05	13.25
B4	2.20E-06	1.34E-05	12.43
B5	3.35E-06	1.46E-05	11.34
B6	3.70E-06	1.48E-05	11.26

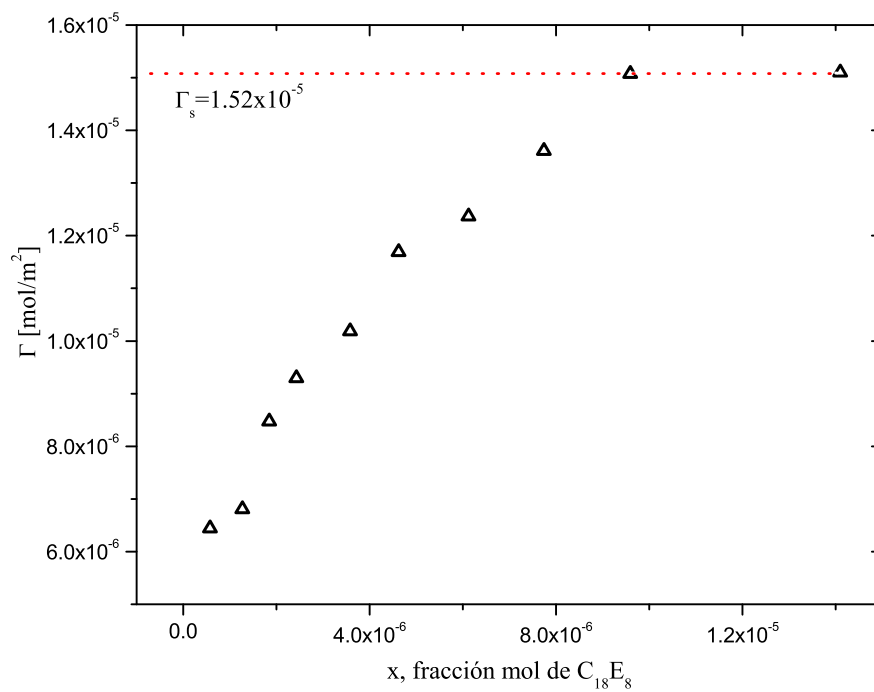


Figura 8.39: Concentración de superficie. Serie C, $C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD } 2.67 \times 10^{-3}[\text{M}]$.

Tabla 8.10: Serie C, $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD 2.67×10^{-3} [M]. Concentración de superficie y área superficial por molécula.

Disolución	x	Γ [mol/m ²]	A [Å ² /molécula]
C1	5.78E-07	6.44E-06	25.78
C2	1.27E-06	6.80E-06	24.40
C3	1.85E-06	8.47E-06	19.60
C4	2.43E-06	9.29E-06	17.87
C5	3.58E-06	1.02E-05	16.30
C6	4.62E-06	1.17E-05	14.20
C7	6.13E-06	1.24E-05	13.42
C8	7.74E-06	1.36E-05	12.20
C9	9.59E-06	1.51E-05	11.01

El ajuste lineal en las Figuras 8.37, 8.38 y 8.39, tiene como objeto determinar la concentración de superficie en condiciones de saturación para cada una de las series, este valor además del recíproco de la coárea se incluye en la tabla 8.11.

Tabla 8.11: Concentración de superficie en condiciones de saturación

Serie	Γ_0 [mol/m ²]	Γ_s [mol/m ²]
A	0.01772	1.43E-05
B	0.04344	1.48E-05
C	0.06273	1.51E-05

Las tablas 8.8, 8.9 y 8.10 muestran incrementos en el valor de concentración superficial conforme aumenta la concentración de tensoactivo en la disolución. Esto es debido a la modificación de las condiciones de equilibrio del sistema que provoca el aumento de espacios ocupados en la superficie hasta que se alcanza la zona de saturación.

Para un valor fijo de concentración de tensoactivo se observa que la forma-

ción del complejo de inclusión provoca la disminución de la presión superficial de equilibrio. El incremento de la concentración de ciclodextrina resulta en la disminución de la presión superficial alcanzada. Ya que la concentración de superficie es inversamente proporcional al área ocupada por las moléculas adsorbidas, en las disoluciones diluidas se presenta el área mayor por molécula adsorbida, área que disminuye gradualmente hasta alcanzar el valor de área mínima cuando la superficie se ha saturado de tensoactivo. La serie A en condiciones de saturación muestra una área límite de $11.62 [\text{Å}^2/\text{molécula}]$, que concuerda con los $11 [\text{Å}^2/\text{molécula}]$ reportados [27] [35] para disoluciones acuosas del tensoactivo $C_{18}E_8$.

En el caso de las disoluciones de complejo de inclusión series B y C el área superficial por molécula en condiciones de saturación es $11.26[\text{Å}^2/\text{molécula}]$ y $11[\text{Å}^2/\text{molécula}]$ esto indica que no hay diferencias significativas respecto a la serie A.

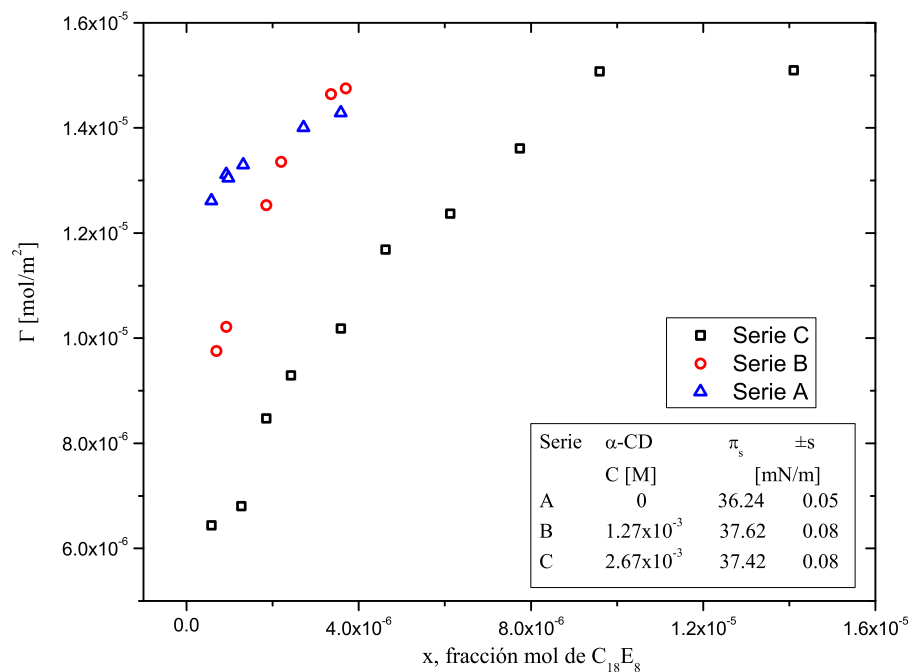


Figura 8.40: Sistema $C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD}$ en medio acuoso

8.2. Propiedades cinéticas

El coeficiente de difusión D es un indicador sobre el fenómeno dominante en el proceso de envejecimiento de la superficie, que puede ser controlado por el transporte de las moléculas desde el seno de la solución hacia la región inmediata a la superficie o controlado por el proceso de adsorción en la superficie; aunque ambos procesos se presentan en el sistema. El equipo Lauda TVT 2 emplea la técnica experimental de volumen de gota, donde cada gota formada permanece determinado tiempo en el extremo del capilar antes de desprenderse una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio, véase la Figura 6.1. La porción residual de la gota que permanece en el capilar tiene la misma concentración superficial que la gota desprendida de modo que al formar la siguiente gota la nueva superficie se encuentra contaminada con tensoactivo. Esto provoca que a tiempos cortos ($t \rightarrow 0$) las mediciones de tensión superficial en función del tiempo, muestren valores iniciales de tensión superficial inferiores al del disolvente (Figuras 8.4 a 8.8). La expresión de Ward-Tordai a tiempos cortos, ecuación 3.74, describe sistemas donde sólo se presenta difusión.

$$\pi(t) = RTC_{\infty} \sqrt{\frac{Dt}{\Pi}}$$

Esta expresión es una recta con ordenada al origen igual a cero, situación que no corresponde con los resultados experimentales. Por ello se empleó la solución asintótica de la ecuación de Ward-Tordai a tiempos largos, ecuación 3.80 (Ver Anexo A).

$$\pi(t)_{t \rightarrow \infty} = \pi_{eq} - \frac{\Gamma_{eq}^2 RT}{2C_{\infty}} \sqrt{\frac{\Pi}{D}} t^{-\frac{1}{2}}$$

Se identifica en la ecuación anterior un comportamiento lineal, donde la pen-

diente contiene al coeficiente de difusión, D :

$$m = \frac{\Gamma_{eq}^2 RT}{2C_\infty} \sqrt{\frac{\Pi}{D}} \quad (8.3)$$

$$D = \frac{\Pi \Gamma_{eq}^4}{4} \left(\frac{RT}{mC_\infty} \right)^2 \quad (8.4)$$

La presión superficial dinámica como función del recíproco de la raíz cuadrada del tiempo muestra una región lineal a tiempos largos antes de la zona de equilibrio (que forma un meseta). La pendiente del ajuste del modelo anterior contiene al coeficiente de difusión D del alcohol etoxilado en el caso de la serie A o del complejo de inclusión para las series B y C.

Los puntos empleados en el ajuste son aquellos con comportamiento lineal y pendiente distinta de cero y se descartan los puntos de equilibrio ya que el valor de presión superficial es constante, como muestran las Figuras 8.41 a 8.47.

El coeficiente de difusión fue calculado con los valores de Γ_{eq} señalados en las tablas 8.8, 8.9 y 8.10. Los resultados se presentan en las Tablas 8.12 a 8.14 y Figuras 8.48 a 8.50.

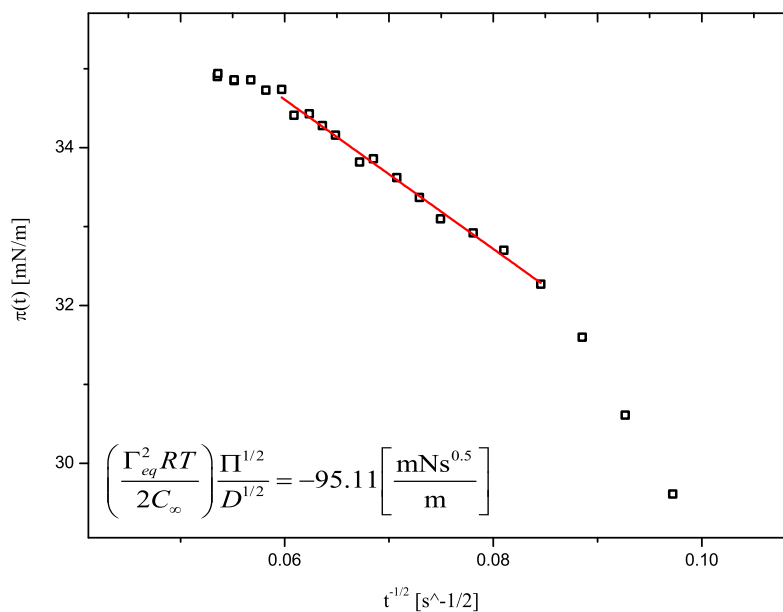


Figura 8.41: Presión superficial dinámica de la disolución A7 ($C_{18}E_8 = 1.51 \times 10^{-4}$ [M]) a tiempos largos.

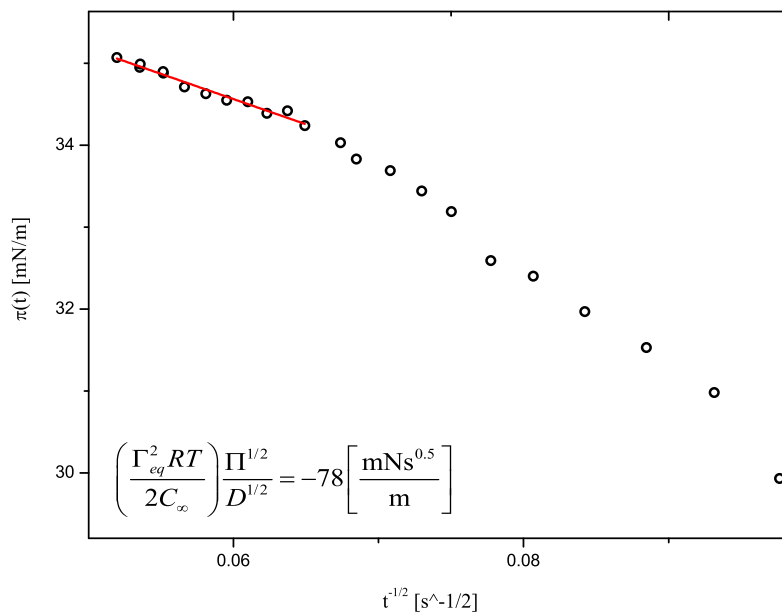


Figura 8.42: Presión superficial dinámica de la disolución A8 ($C_{18}E_8 = 1.99 \times 10^{-4}$ [M]) a tiempos largos.

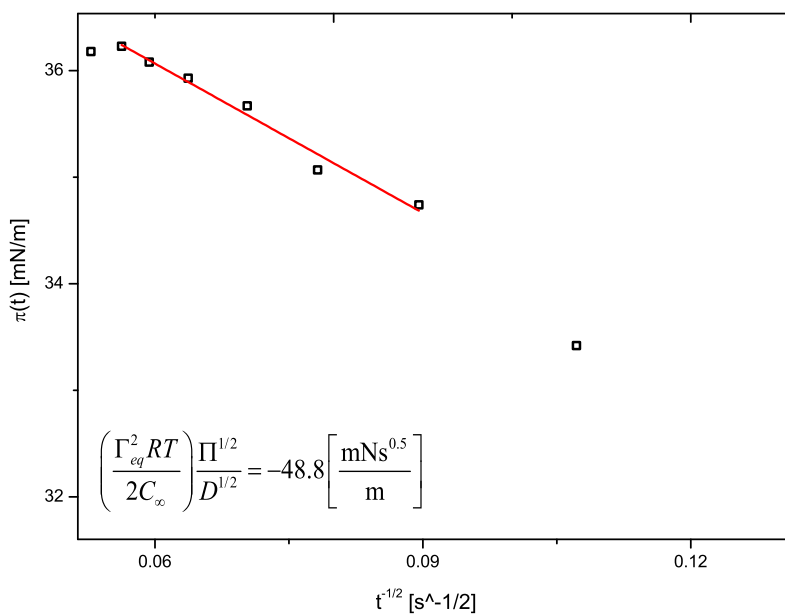


Figura 8.43: Presión superficial dinámica de la disolución A11 ($C_{18}E_8 = 4.94 \times 10^{-4}$ [M]) a tiempos largos.

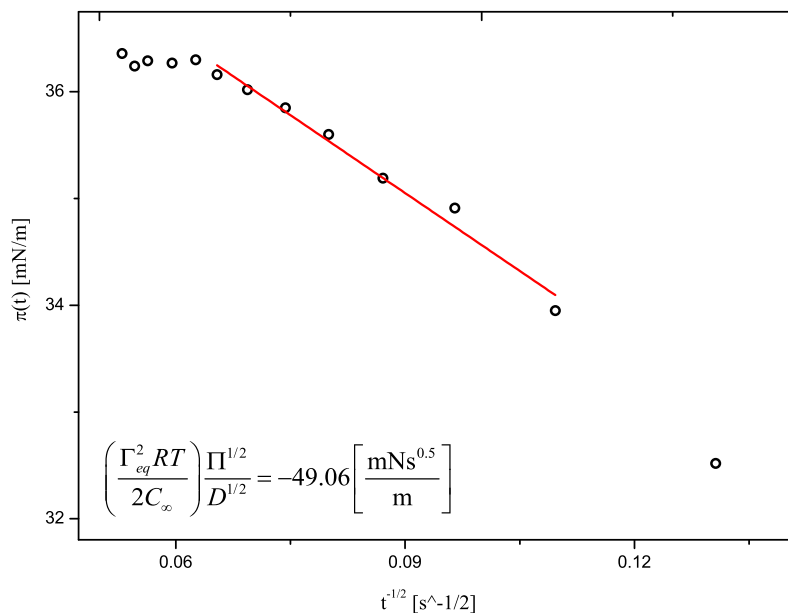


Figura 8.44: Presión superficial dinámica de la disolución A13 ($C_{18}E_8 = 8.22 \times 10^{-4}$ [M]) a tiempos largos.

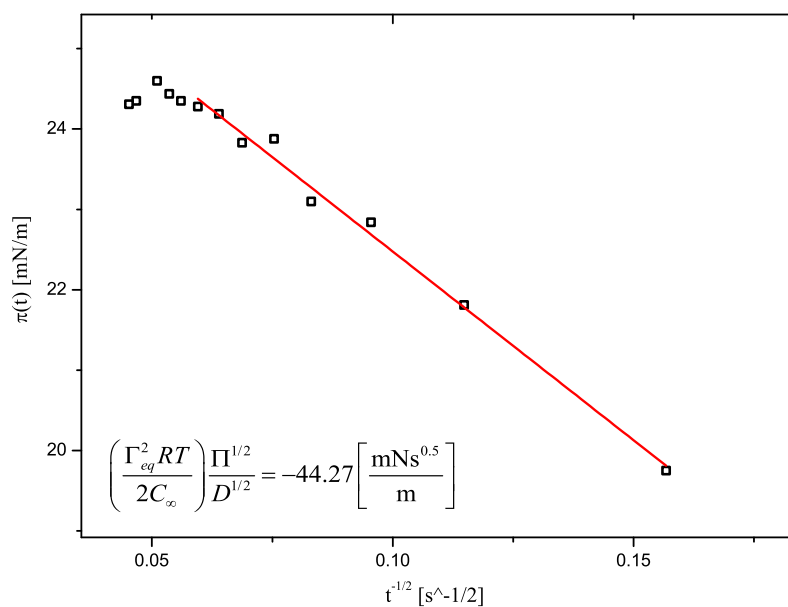


Figura 8.45: Presión superficial dinámica de la disolución B1 ($C_{18}E_8 = 3.85 \times 10^{-5}$ [M] + $\alpha - CD = 1.27 \times 10^{-3}$ M) a tiempos largos.

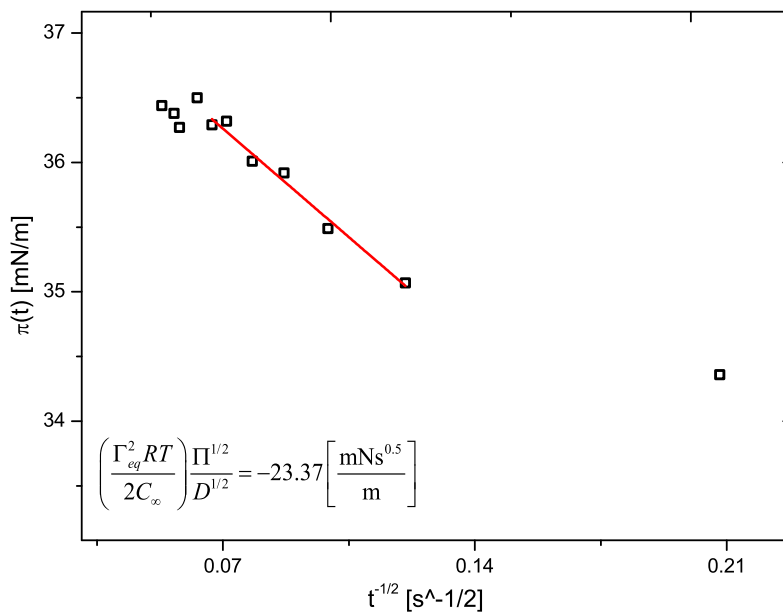


Figura 8.46: Presión superficial dinámica de la disolución B5 ($C_{18}E_8 = 1.86 \times 10^{-4}$ [M] + $\alpha - CD = 1.27 \times 10^{-3}$ M) a tiempo largos.

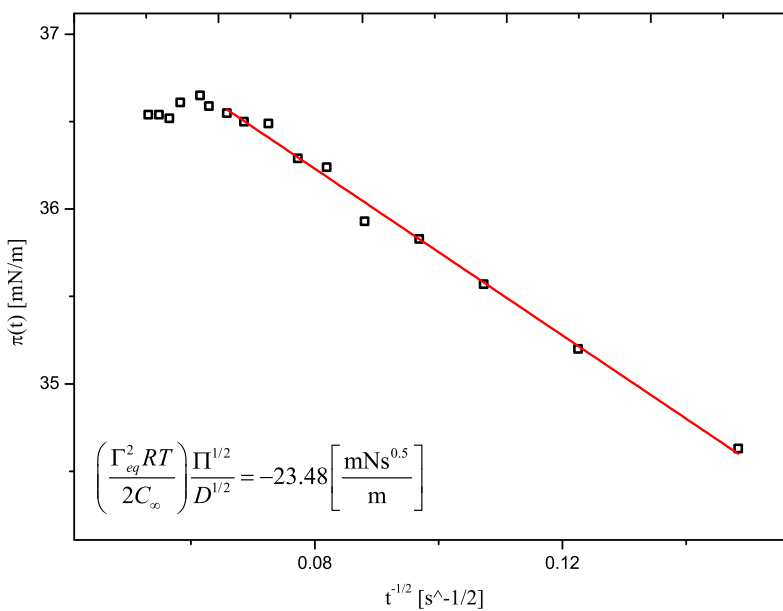


Figura 8.47: Presión superficial dinámica de la disolución B6 ($C_{18}E_8 = 2.05 \times 10^{-4}$ [M] + $\alpha - CD = 1.27 \times 10^{-3}$ M) a tiempo largos.

Tabla 8.12: Coeficiente de Difusión serie A ($C_{18}E_8$ en medio acuoso).

Disolución	Concentración $C_{18}E_8$	$D \pm \text{d.e.}$	
	[M]	[cm^2/s]	
A1	3.21E-05	11E-06	0.3E-06
A2	5.14E-05	20E-06	2.8E-06
A3	5.39E-05	13E-06	0.2E-06
A4	7.06E-05	21E-06	0.8E-06
A5	7.32E-05	11E-06	2.5E-06
A6	8.99E-05	12E-06	1.2E-06
A7	1.51E-04	9.0E-06	0.1E-06
A8	1.99E-04	8.4E-06	0.8E-06
A9	2.57E-04	6.3E-06	1.9E-06
A10	3.66E-04	3.4E-06	0.3E-06
A11	4.94E-04	4.0E-06	1.2E-06
A12	6.23E-04	1.6E-06	0.2E-06
A13	8.22E-04	1.2E-06	0.3E-07

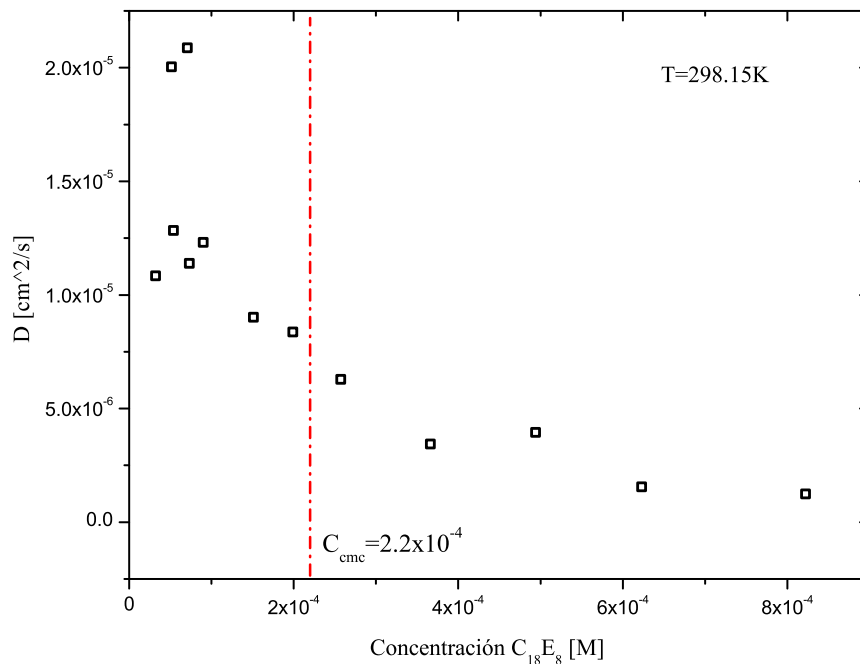


Figura 8.48: Coeficiente de difusión D , serie A $C_{18}E_8$ en medio acuoso, la línea punteada indica la concentración micelar crítica calculada (Tabla 8.7).

Tabla 8.13: Coeficiente de Difusión D , serie B $C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD}$ ($1.27 \times 10^{-3} \text{ [M]}$) en medio acuoso.

Disolución	Concentración $C_{18}E_8$ [M]	$D \pm \text{d.e.}$	
		[cm^2/s]	
B1	3.85E-05	15E-05	2.3E-05
B2	5.14E-05	22E-05	1.4E-05
B3	1.03E-04	16E-05	0.7E-05
B4	1.22E-04	14E-05	2.1E-05
B5	1.86E-04	12E-05	0.8E-05
B6	2.05E-04	9.8E-05	5.4E-06
B7	2.95E-04	8.8E-05	5.9E-06
B8	3.92E-04	5.1E-05	1.5E-05
B9	4.82E-04	6.4E-05	9.9E-06
B10	7.19E-04	3.3E-05	3.7E-06

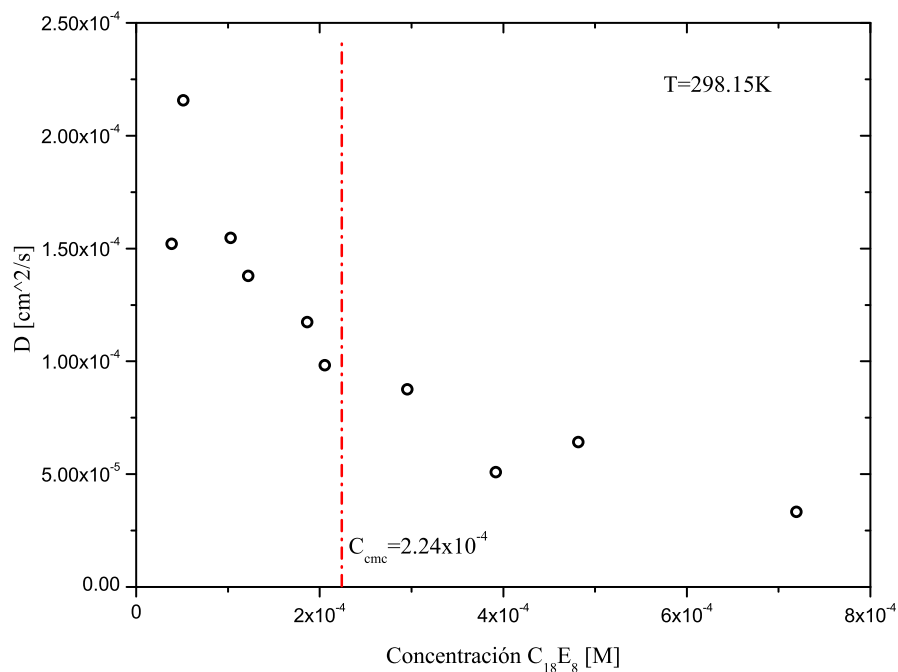


Figura 8.49: Coeficiente de difusión D , serie B $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (1.27×10^{-3})[M], la línea punteada indica la concentración micelar crítica calculada (Tabla 8.7).

Tabla 8.14: Coeficiente de Difusión D , serie C $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (2.67×10^{-3})[M] en medio acuoso.

Disolución	Concentración $C_{18}E_8$ [M]	$D \pm d.e.$	
		[cm^2/s]	
C1	3.21E-05	24.0E-05	0.2E-05
C2	7.06E-05	7.4E-05	0.8E-05
C3	1.03E-04	31.0E-05	0.9E-05
C4	1.35E-04	20.0E-05	1.3E-05
C5	1.99E-04	5.2E-05	1.8E-05
C6	2.57E-04	7.8E-05	4.1E-05
C7	3.40E-04	4.3E-05	1.2E-05
C8	4.30E-04	3.1E-05	1.4E-05
C9	5.33E-04	7.5E-05	1.4E-05
C10	7.83E-04	12.0E-05	2.2E-05

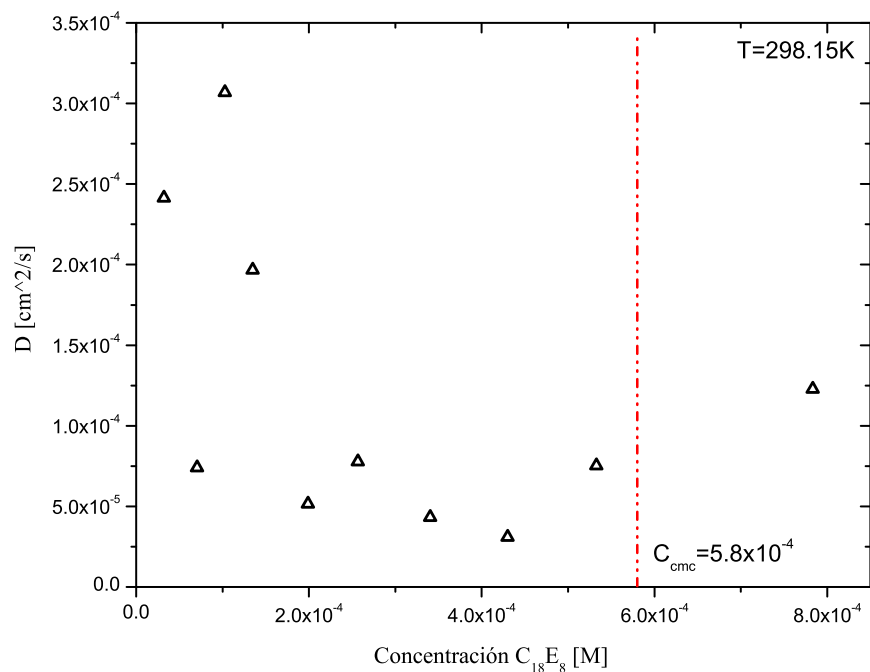


Figura 8.50: Coeficiente de difusión D , serie C $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (2.67×10^{-3} [M]), la línea punteada indica la concentración micelar crítica calculada (Tabla 8.7).

El orden de magnitud del coeficiente de difusión del alcohol etoxilado es consistente con el reportado en la literatura[37] [13] para materiales similares (Tabla 8.15 y Figura 8.51); para $C_{18}E_8$ el coeficiente de difusión se encuentra en el intervalo $2 \times 10^{-6}[cm^2/s] \leq D \leq 2 \times 10^{-5}[cm^2/s]$ (Figura 8.48).

Tabla 8.15: Coeficiente de difusión de alcoholes etoxilados

Tensoactivo	$D \times 10^6$ Ref.[37] [cm^2/s]	$D \times 10^6$ Ref. [13] [cm^2/s]
$C_{10}E_6$	3.5	-
$C_{12}E_6$	6	3.5
$C_{14}E_6$	6	-
$C_{16}E_6$	2.8	-
$C_{10}E_8$	9	4.3
$C_{12}E_8$	11	4.8
$C_{14}E_8$	9.8	-

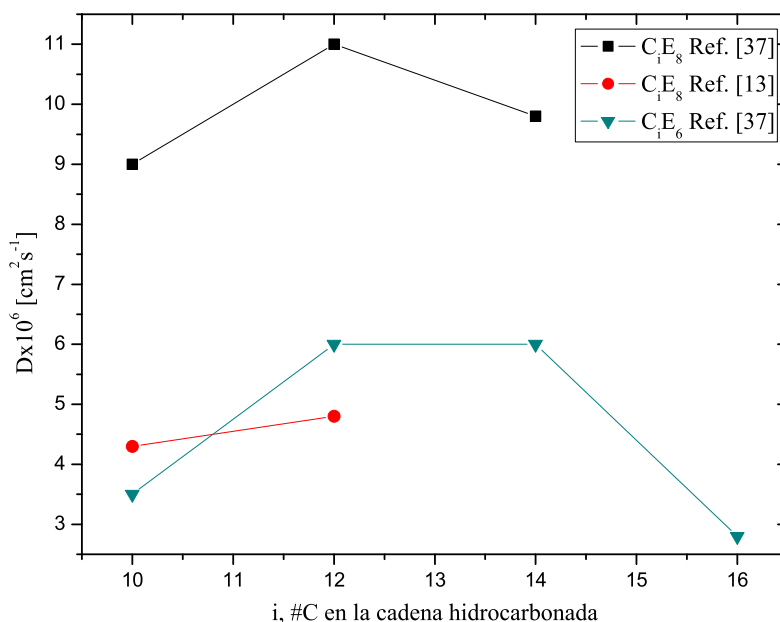


Figura 8.51: Coeficiente de difusión (D) de alcoholes etoxilados[13, 37].

Para las series A y B, la Figura 8.52 ($D - vs - C$) muestra un comportamiento similar; a concentraciones bajas el coeficiente de difusión es mayor y disminuye al aumentar la concentración de alcohol etoxilado. El coeficiente de difusión en la serie A (alcohol+agua) es menor al registrado para las series B y C donde se forma el complejo de inclusión.

En las series B y C el coeficiente de difusión es similar y hay regiones de concentración en las que las bandas de confianza (dos veces el valor de la desviación estándar) se traslapan y el coeficiente de difusión de las series alterna su magnitud, es decir, el coeficiente de difusión de alguna de las series no se establece como mayor o menor en el intervalo de concentración estudiado. La serie C (Figura 8.50) tiene la mayor concentración de ciclodextrina y el coeficiente de difusión parece ser independiente de la concentración de $C_{18}E_8$.

Se usó $C_{18}E_8$ de pureza 98 % y al ser un tensoactivo polimérico no monodisperso presenta distribución de pesos moleculares debido a la porción hidrofílica de la molécula, es decir el promedio de unidades de óxido de etileno por molécula es 8 pero existen moléculas con un número mayor o menor de óxido de etileno

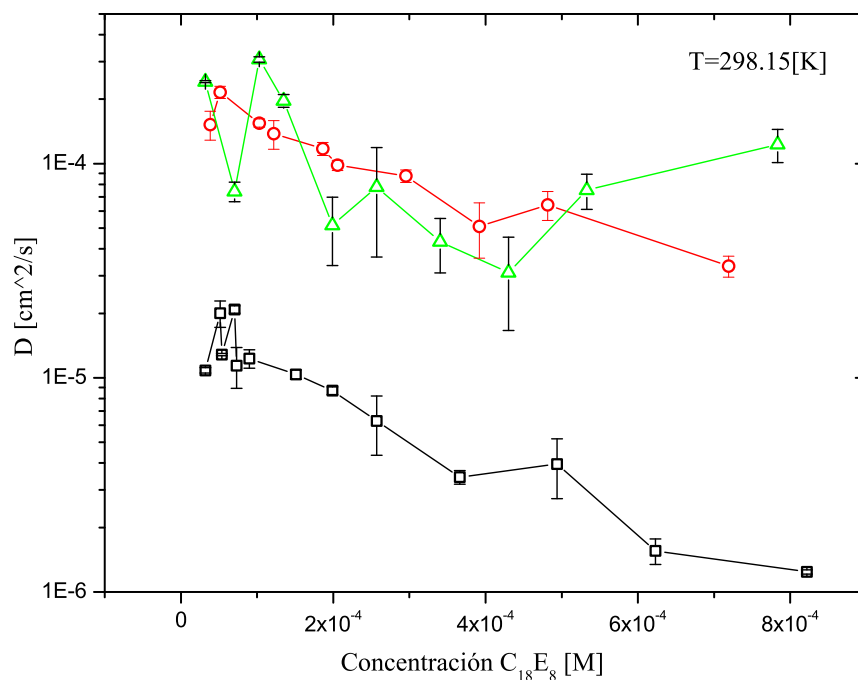


Figura 8.52: Coeficiente de Difusión como función de la concentración para las series □) A, $C_{18}E_8$; ○) B, $C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD } 1.27 \times 10^{-3}[M]$; y △) C, $C_{18}E_8 + \alpha\text{-CD } 2.67 \times 10^{-3}[M]$.

y esto se refleja en las propiedades de la disolución[19], particularmente cuando se forma el complejo de inclusión.

La tensión superficial dinámica de las disoluciones de alcohol etoxilado presenta una menor tasa de cambio, en comparación con las disoluciones del complejo de inclusión (Figura 8.26) este comportamiento anómalo en que la superficie se satura más rápidamente en una disolución del complejo de inclusión que en la disolución de alcohol etoxilado, señala que la ciclodextrina es selectiva a la fracción de moléculas de alcohol etoxilado con mayor contenido de óxido de etileno para formar el complejo de inclusión que permanece en el seno de la disolución. Mientras que las moléculas con menor óxido de etileno migran a la superficie provocando que se alcancen las condiciones de equilibrio en menor tiempo respecto a la disolución de $C_{18}E_8$; así la formación del complejo de inclusión modifica la distribución de pesos moleculares del $C_{18}E_8$ por la reducción de la concentración de anfífilo de mayor solubilidad.

Lo anterior se verifica, por una parte con los valores de concentración de superficie y área superficial por molécula (Tablas 8.8 a 8.10) que no muestran diferencias significativas al comparar las disoluciones acuosas de $C_{18}E_8$ (serie A) con las disoluciones del complejo de inclusión (series B y C) sugiriendo que las moléculas depositadas en la superficie, son en todos los casos alcohol etoxilado libre, orientado con la cadena hidrocarbonada hacia la fase vapor y no el complejo de inclusión. Por otra parte, la selectividad de la ciclodextrina por las moléculas de mayor solubilidad se refleja en el aumento del coeficiente de difusión señalado en las tablas 8.12 a 8.14, que es resultado de la menor solubilidad de las moléculas de anfifilo con bajo número de unidades de óxido de etileno que migran hacia la superficie a mayor velocidad que las moléculas más solubles y de mayor peso molecular.

La presión superficial de saturación de las disoluciones acuosas de $C_{18}E_8$ (Serie A) con concentración mayor o igual a la concentración micelar crítica es 36.2[mN/m]; mientras que en las disoluciones de $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (series B y C) es mayor en alrededor de 1.2 unidades y prácticamente igual entre ellas (tabla 8.4) debido a que al aumentar la concentración de alcohol etoxilado, la relación molar ciclodextrina/alcohol disminuye y cuando la relación molar es menor a 8[36], las soluciones de complejo de inclusión no presentan diferencias macroscópicas en actividad superficial. Además, el anfifilo libre tiene menor contenido de óxido de etileno, por lo tanto mayor actividad superficial, lo que se observa como un incremento en la presión superficial de saturación en las series B y C. La disminución del anfifilo libre en los sistemas de $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD (series B y C) causa el incremento en concentración micelar crítica (Figura 8.33) y tanto la energía estándar de adsorción como la energía estándar de micelización toman un valor más cercano a cero, Tabla 8.7.

La disminución del coeficiente de difusión al aumentar la concentración del alcohol etoxilado en las disoluciones de la serie A, es un indicador de la exis-

tencia de una barrera a la adsorción[11] que incrementa al aumentar la concentración de material adsorbido en la superficie, indicando así que la cinética de adsorción es controlada por un mecanismo cinético mixto. En la serie B la concentración de ciclodextrina es constante, por esto la relación ciclodextrina/alcohol en cada disolución disminuye conforme aumenta la concentración de alcohol etoxilado. Entonces la concentración de moléculas libres con cadena larga de óxido de etileno y menor actividad superficial, es mayor cuanto menor sea la concentración de alcohol en la disolución, porque disminuye la formación del complejo de inclusión. Así que al aumentar la concentración de alcohol etoxilado en la disolución se observa un coeficiente de difusión menor. Las disoluciones de $C_{18}E_8 + \alpha$ -CD de la serie C sugieren que el proceso de envejecimiento de la superficie es controlado por el mecanismo difusivo ya que el coeficiente de difusión parece ser independiente de la concentración de $C_{18}E_8$ en el intervalo estudiado, esto corresponde con lo reportado por Li et al.[21] cuyo estudio muestra que el proceso difusivo controla la cinética superficial para los tensoactivos etoxilados $C_{10}E_8$ y $C_{10}E_4$.

CONCLUSIONES

El sistema alcohol etoxilado + α -Ciclodextrina forma complejos de inclusión. La formación del complejo de inclusión es selectiva a las moléculas con mayor contenido de óxido de etileno, como demuestra el incremento en el coeficiente de difusión de las disoluciones del complejo de inclusión.

El área superficial límite por molécula es constante para todas las series y corresponde a moléculas de polioxietilén(8) monooctadecil éter. Esto indica que la cinética de superficie es gobernada por el tensoactivo libre, mientras que las moléculas de alcohol que participan en el complejo de inclusión, alcohol etoxilado + α -Ciclodextrina, permanecen en el seno de la disolución.

La cinética superficial de disoluciones acuosas de alcohol etoxilado es controlada por un mecanismo mixto difusión-barrera de adsorción. La serie B, alcohol etoxilado + α -Ciclodextrina presenta comportamiento cinético similar a la serie A, mientras que las disoluciones de alcohol etoxilado + α -Ciclodextrina de la serie C, muestran comportamiento que corresponde a un proceso controlado por el mecanismo difusivo.

El fenómeno dinámico se estudió a tiempos largos ya que la técnica experimental no permite el análisis en la región a tiempos cortos. La α -ciclodextrina no presenta actividad superficial, esto asegura que no participa en la modificación de las propiedades superficiales y que se mantiene en el seno de la disolución.

El comportamiento superficial de equilibrio es descrito por la ecuación de Volmer.

El polioxietilén(8) mono octadecil éter empleado es de pureza 98 % y su comportamiento en disolución es congruente con la presencia de una distribución de pesos moleculares en este material.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y OBRAS CONSULTADAS

- [1] A. Adamson y A. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley Interscience, EUA, 1997.
- [2] Bermúdez-Salguero, C., *Coefficientes de actividad a partir de tensión superficial del acetato de metilo, etilo, propilo y butilo en agua a 298.15 K*, Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM, 2009.
- [3] R. B. Bird, W. E. Stewart, y E. N. Lightfoot, *Fenómenos de transporte*, Editorial Reverté, México, 2003.
- [4] E. Calvo, R. Bravo, A. Amigo y J. Gracia-Fadrique, *Dynamic surface tension, critical micelle concentration, and activity coefficients of aqueous solutions of nonyl phenol ethoxylates*, Fluid Phase Equilibria 282 (2009), 14-19.
- [5] M. Ceccato, P. LoNostro, y P. Baglioni, *α -cyclodextrin/polyethyleneglycol polyrotaxane: A study of the threading process*, Langmuir 13 (1997), 2436-2439.
- [6] C. H. Chang y E. I. Frances, *Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 100 (1995), 1-45.
- [7] J. S. Cheng y Y. P. Chen, *Correlation of the critical micelle concentration for aqueous solutions of nonionic surfactants*, Fluid Phase Equilibria 232 (2005), 37-43.
- [8] I. G. Currie, *Fundamental Mechanics of Fluids*, Marcel Dekker, EUA, 2003.

- [9] S. S. Dukhin, G. Kretzchmar y R. Miller, *Dynamics of adsorption at liquid interfaces: Theory, experiment and application*, Elsevier, EUA, 1995.
- [10] J. Eastoe y J. S. Daton, *Dynamic surface tension and adsorption mechanism of surfactant at the air-water interface*, *Advances in Colloid and Interface Science* 85 (2000), 103-144.
- [11] J. Eastoe, J. S. Daton y P. G. A. Rogueda, *Evidence for activation diffusion controlled dynamic surface tension with a nonionic surfactant*, *Langmuir* 14 (1998), 979-981.
- [12] V.B. Fainerman, D. Möbius y R. Miller, *Surfactants: Chemistry, interfacial properties, applications*, Elsevier, EUA, 2001.
- [13] J. K. Ferri, y K. J. Stebe, *Which surfactants reduce surface tension faster? A scaling argument for diffusion-controlled adsorption*, *Advances in Colloid and Interface Science* 85 (2000) 61-97.
- [14] T. Gilányi, I. Varga, M. Gilányi, y R. Mészáros, *Adsorption of poly(ethylene oxide) at the air/water interface: A dynamic and static surface tension study*, *Journal of Colloid and Interface Science* 301 (2006) 428-435.
- [15] W. Harkins y H. Jordan, *A method for determination of surface and interfacial tension from the maximum pull of a ring*, *Journal of the American Chemical Society* 52 (1930) 1751-1772.
- [16] J. Hernández-Pascacio, *Validación del modelo KFST para cálculo de constantes de equilibrio a partir de medidas de tensión superficial*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2006.
- [17] J. Hernández-Pascacio, X. Banquy, S. Pérez-Casas, M. Costas, A. Amigo-Pombo y Á. Piñero-Guillen, *A small molecular size system giving unexpected surface effects: α -cyclodextrin + sodium dodecyl sulfate in water*, *Journal of Colloid and Interface Science* 328 (2008) 391-395.
- [18] J. Hernández-Pascacio, C. Garza, X. Banquy, N. Díaz-Vergara, A. Amigo, S. Ramos, R. Castillo, M. Costas y Á. Piñero-Guillen, *Cyclodextrin-based self-assembled nanotubes at the water/air interface*, *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007), 12625-12630.

- [19] J. Jin-Bae, K. Jong-Yun, K. Hui-Chan and K. Jong-Duk, *Dynamic surface tension and its diffusional decay of dodecyl ethoxylates with different homologue distribution*, Journal of Colloid and Interface Science 250 (2002) 496-502.
- [20] I. Levine, *Fisicoquímica Vol.1*, Mc Graw Hill, México, 2004.
- [21] X. Li, R. Shaw, G. Evans y P. Stevenson, *A simple numerical solution to the Ward-Tordai equation for the adsorption of non-ionic surfactants*, Computer and Chemical Engineering 34 (2010) 146-153.
- [22] A. V. Makievski, V. B. Fainerman, R. Miller, M. Bree, L. Liggieri y F. Ravera, *Determination of equilibrium surface tension values by extrapolation via long time approximations*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 122 (1997), 269-273.
- [23] G. Martínez, y M. A. Gómez, *Ciclodextrinas: Complejos de inclusión con polímeros*, Revista Iberoamericana de Polímeros 8 (2007) 300-312.
- [24] K. Miyake, S. Yasuda, A. Harada, J. Sumaoka, M. Komiyama y H. Shingekawa, *Formation process of cyclodextrin necklace-analysis of hydrogen bonding on a molecular level*, Journal of the American Chemical Society 125 (2003), 5080-5085.
- [25] J. M. Mora-Pale, *Tensión superficial dinámica: Mecanismos*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2000.
- [26] Y. Moroi, *Micelles theoretical and applied aspects*, Plenum Press, EUA, 1992.
- [27] Y. Moroi, *Air/solution interface and adsorption-solution for the Gibbs paradox*, Croatica Chemica Acta CCACAA 80 (2007) 381-394.
- [28] A. M. Novelo-Torres, J. Gracia-Fadrique, *Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs*, Educación Química 16 (2005) 63-67.

- [29] Á. Piñeiro-Guillen, X. Banquy, S. Pérez-Casas, E. Tovar, A. García, A. Villa, A. Amigo, A. E. Mark y M. Costas, *On the characterization of host-guest complexes: Surface tension, calorimetry, and molecular dynamics of cyclodextrins with a non-ionic surfactant*, Journal of Physical Chemistry B 111 (2007), 4383-4392.
- [30] J. Pozuelo, F. Mendicuti y W. L. Mattice, *Inclusion complexes of chain molecules with cycloamyloses. 2. Molecular dynamics simulations of polyrotaxanes formed by poly(ethylene glycol) and α -cyclodextrins*, Macromolecules 30 (1997), 3685-3690.
- [31] F. Ravera, L. Liggieri y A. Steinchen, *Sorption kinetics considered as a renormalized diffusion process*, Journal of Colloid and Interface Science 156 (1993) 109-116.
- [32] J. A. Riddick, W. B. Bunger y T. K. Sakano, *Organic solvents. Physical properties and methods of purification*, John Wiley & Sons, EUA, 1990.
- [33] E. K. Rideal, *An introduction to surface chemistry*, Cambridge University Press, Inglaterra, 1926.
- [34] M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*, Wiley Interscience, EUA, 1989.
- [35] M. Rusdi, Y. Moroi, T. Hlaing y K. Matsuoka, *Micelle formation, surface adsorption of octaethylene glycol monoalkyl ether (CnE8)*, Bulletin of the Chemical Society of Japan 78 (2005) 604-610.
- [36] F. D. Sandoval-Ibarra, *Estudio de las interacciones ciclodextrina + tensoactivos no iónicos*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2009.
- [37] Q. Song, A. Couzis, P. Somasundaran, y C. Maldarelli, *A transport model for the adsorption of surfactant from micelle solutions onto a clean air/water interface in the limit of rapid aggregate disassembly relative to diffusion and supporting dynamic tension experiments*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 282-283 (2006) 162-182.

- [38] J. Szejtli, *Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry*, Chemical Reviews 98 (1998) 1743-1750.
- [39] R. E. Treybal, *Operaciones de transferencia de masa*, McGraw Hill, México, 1988.
- [40] N. M. VanOs, J. R. Haak y L. A. M. Rupert, *Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants*, Elsevier, EUA, 1993.
- [41] J. Viades-Trejo, *Coeficientes de actividad a dilución infinita de tensoactivos, polímeros y proteínas*, Tesis Doctoral, Facultad de Química UNAM, 2008.
- [42] J. Viades-Trejo, A. Amigo-Pombo y J. Gracia-Fadrique, *Activity coefficients at infinite dilution for surfactants*, Fluid Phase Equilibria 250 (2006) 158-164.
- [43] J. Viades-Trejo y J. Gracia-Fadrique, *A new surface equation of state hydrophobic-hydrophilic contributions to the activity coefficient*, Fluid Phase Equilibria 264 (2008) 12-17.
- [44] R. E. Walpole, *Probabilidad y estadística para ingenieros*, Prentice-Hall, México, 1998.
- [45] A. F. H. Ward y L. Tordai, *Time-dependance of boundary tensions of solutions. I. Role of the diffusion in time-effects*, The Journal of Chemical Physics 14 (1946) 454-46.

SOLUCIÓN ASINTÓTICA DE LA ECUACIÓN DE WARD-TORDAI A TIEMPOS LARGOS

El sistema se divide en dos regiones: la superficie y el seno de la disolución. Se plantea la coordenada espacial z que mide la posición desde la superficie ($z = 0$) hacia el seno del líquido en sentido positivo ($z > 0$). Inicialmente la superficie se encuentra libre de anfífilo y la concentración de éste incrementa con el tiempo y en condiciones de equilibrio alcanza un valor finito; la concentración de anfífilo en el seno de la disolución es C_∞ . Además la difusión comienza a tiempo cero ($t = 0$); estas consideraciones plantean las condiciones iniciales siguientes:

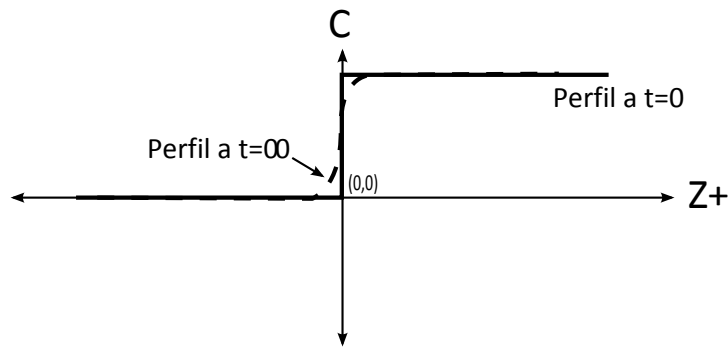


Figura A.1: Perfil de concentración del anfífilo.

$$C(z, 0) = 0; z < 0 \tag{A.1}$$

$$C(z, 0) = C_\infty; z > 0 \tag{A.2}$$

El problema consiste en determinar el perfil de concentración a tiempo mayor

que cero; primero se supone que la solución tiene la forma

$$\frac{C(z,t)}{C_\infty} = f(\eta) \quad (\text{A.3})$$

donde $\eta(z,t)$ se conoce como variable de similitud y C_∞ es la concentración característica del sistema, ya que es la concentración conocida.

$$\eta = \alpha z t^{-n} \quad (\text{A.4})$$

α es una constante de proporcionalidad y n el exponencial que indica la funcionalidad respecto al tiempo, estos parámetros serán determinados más adelante. De la solución propuesta (ecuación A.3) sabemos que el perfil de concentración es

$$C(z,t) = C_\infty f(\eta) \quad (\text{A.5})$$

La derivada parcial de la ec.A.5 respecto al tiempo es

$$\frac{\partial C}{\partial t} = C_\infty f'(\eta) \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (\text{A.6})$$

La derivada parcial de η (ec. A.4) con respecto al tiempo t es

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -n\alpha z t^{-(n+1)} \quad (\text{A.7})$$

con ello la ecuación A.6 queda

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -C_\infty n \frac{\eta}{t} f'(\eta) \quad (\text{A.8})$$

La primer derivada parcial de la ecuación A.5 respecto a la posición es

$$\frac{\partial C}{\partial z} = C_{\infty} f'(\eta) \frac{\partial \eta}{\partial z} \quad (\text{A.9})$$

La derivada parcial de η (ec. A.4) respecto a la posición z es

$$\frac{\partial \eta}{\partial z} = \alpha t^{-n} \quad (\text{A.10})$$

al sustituirlo en la ecuación A.9 se obtiene

$$\frac{\partial C}{\partial z} = C_{\infty} \frac{\alpha}{t^n} f'(\eta) \quad (\text{A.11})$$

De manera similar se calcula la segunda derivada parcial de la concentración (ec.A.5) con respecto a la posición

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = C_{\infty} \frac{\alpha^2}{t^{2n}} f''(\eta) \quad (\text{A.12})$$

Ya que la difusión es el proceso controlante de la cinética superficial y no se presenta barrera a la adsorción; la segunda ley de Fick es aplicable al caso en estudio.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{A.13})$$

Donde D es el coeficiente difusivo. Al sustituir las ecuaciones A.8 y A.12 en la ecuación A.13 se obtiene una ecuación diferencial de segundo orden

$$-C_{\infty} \frac{\eta}{t} f'(\eta) = DC_{\infty} \frac{\alpha^2}{t^{2n}} f''(\eta)$$

$$D \frac{\alpha^2}{t^{2n}} f''(\eta) + \frac{\eta}{t} f'(\eta) = 0 \quad (\text{A.14})$$

Tomando $n = \frac{1}{2}$ se obtiene una solución de similitud.

$$f''(\eta) + \frac{\eta}{2D\alpha^2} f'(\eta) = 0 \quad (\text{A.15})$$

Para obtener una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden, α debe ser igual a

$$\alpha = \frac{1}{2\sqrt{D}} \quad (\text{A.16})$$

Así las ecuaciones A.16 y A.4 toman la forma

$$f'' + 2\eta f' = 0 \quad (\text{A.17})$$

$$\eta = \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \quad (\text{A.18})$$

Al aplicar el cambio de variable $U = f'$ y dividir la ecuación A.17 entre U se obtiene

$$\frac{U'}{U} + 2\eta = 0 \quad (\text{A.19})$$

El primer término de la ecuación anterior puede expresarse como $\frac{d \ln U}{d \eta}$ así

$$d \ln U = -2\eta d\eta \quad (\text{A.20})$$

Al integrar esta ecuación se tiene

$$\ln U = -\eta^2 + \ln A \quad (\text{A.21})$$

Donde A es la constante de integración. Aplicando la operación exponencial en ambos de la igualdad

$$\frac{U}{A} = \exp -\eta^2 \quad (\text{A.22})$$

Que expresada en términos de la variable f

$$\frac{df}{d\eta} = A \exp -\eta^2 \quad (\text{A.23})$$

Integrando la expresión anterior

$$f = A \int_0^\eta \exp -\xi^2 d\xi + B \quad (\text{A.24})$$

Donde B es la constante de integración y ξ es una variable empleada en la integración. El valor de estas constante se determina aplicando las condiciones límite señaladas en las ecuaciones A.2 y A.2. La aplicación de la condición A.2 señala que

$$f(\eta) = 0 \quad \eta \rightarrow -\infty \quad (\text{A.25})$$

Así la evaluación de A , a partir de la ecuación A.24 resulte

$$A \int_0^{-\infty} \exp -\xi^2 d\xi + B = 0 \quad (\text{A.26})$$

$$B - \frac{\sqrt{\pi}}{2} A = 0 \quad (\text{A.27})$$

$$A = \frac{2}{\sqrt{\pi}} B \quad (\text{A.28})$$

La segunda condición A.2 marca que

$$f(\eta) = 1 \quad \eta \rightarrow \infty \quad (\text{A.29})$$

Entonces se evalua B en la ecuación A.24

$$1 = A \int_0^{\infty} \exp -\xi^2 d\xi + B \quad (\text{A.30})$$

$$1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} A + B \quad (\text{A.31})$$

$$1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} B + B \quad (\text{A.32})$$

$$B = \frac{1}{2} \quad (\text{A.33})$$

Entonces de la ecuación A.28

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{A.34})$$

Al sustituir el valor de las constante de integración A y B , además de la forma de la solución propuesta f en la ecuación A.24 se obtiene el perfil de concentración a tiempos mayores a cero:

$$\frac{C(z, t)}{c_{\infty}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} \exp -\xi^2 d\xi + \frac{1}{2} \quad (\text{A.35})$$

La integral en la ecuación anterior se conoce como función error y su valor se determina mediante la magnitud del argumento η

$$erf(\eta) = \int_0^\eta \exp -\xi^2 d\xi \quad (\text{A.36})$$

Sustituyendo esto en el perfil de concentración (ec. A.35) se obtiene

$$\frac{C(z,t)}{c_\infty} = \frac{1}{2} (1 + erf(\eta)) \quad (\text{A.37})$$

Este procedimiento puede ser consultado en la referencia [8] (*Fundamental Mechanics of Fluids*).