



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.**

**Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.**

**[Ir directamente al índice](#)**

**Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores**

**Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .**

**[Anar directament a l'índex](#)**

**Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.**

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

FACULTAD DE CIENCIAS-BIBLIOTECA	
UNIVERSIDAD DE ALICANTE	
N.º REGISTRO	3508
FECHA	11-2-83 DPTO. QUIMICA
ODU.	
SIGNATURA	TESIS - 44

LA INTERFEROMETRIA HOLOGRAFICA COMO TECNICA EXPERIMENTAL PARA  
LA DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION EN FASE LIQUIDA.

Memoria que para aspirar al  
Grado de Doctor en Ciencias  
Químicas presenta

JULIO L.FERNANDEZ SEMPERE

ALICANTE, 1983





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

D. FRANCISCO RUIZ BEVIA, Dr. en Ciencias Químicas, Catedrático  
y Director del Departamento de Química Técnica de la Facultad de  
Ciencias de la Universidad de Alicante.

CERTIFICO:

Que D. JULIO L. FERNANDEZ SEMPERE,  
Licenciado en Ciencias Químicas ha realiza-  
do bajo mi dirección en el Departamento de  
Química Técnica de la Facultad de Ciencias  
de la Universidad de Alicante, el trabajo que  
bajo el título "LA INTERFEROMETRIA  
HOLOGRAFICA COMO TECNICA EXPERI-  
MENTAL PARA LA DETERMINACION DE  
COEFICIENTES DE DIFUSION EN  
FASE LIQUIDA", constituye su memoria  
para aspirar al Grado de Doctor en Cien-  
cias Químicas, reuniendo, a mi juicio, las  
condiciones necesarias para ser presentada  
y defendida ante el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en  
cumplimiento de la legislación vigente, firmo  
el presente Certificado en Alicante, a veinte  
de Junio de mil novecientos ochenta y tres.

Fdo. Francisco Ruiz Beviá  
Catedrático de Química Técnica



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

A mi padre, que ha sido siempre  
mi maestro. A mi madre.  
A Maribel, que ha estado a mi lado.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## AGRADECIMIENTO

En primer lugar y muy especialmente, quiero agradecer al Dr. D. Francisco Ruiz Beviá la dirección, apoyo e inestimable ayuda que, en todo momento, me ha prestado a lo largo de esta investigación.

Así mismo, quiero expresar mi reconocimiento a los Doctores D. Adolfo Celdrán Mallol y D. Celestino Santos Garcia por la ayuda prestada en la puesta a punto de la técnica experimental, sus consejos y su aliento.

Debo mencionar igualmente, a todos mis compañeros de Departamento por la desinteresada colaboración prestada a lo largo de estos años, ante cualquier problema.

Finalmente, quiero agradecer al Laboratorio de Optica de esta Facultad el que me haya permitido utilizar el equipo de laser necesario para trabajar con soluciones muy coloreadas.

INDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCION.....	4
2.1. Concepto de difusión.....	5
2.2. Métodos de estimación del coeficiente de difusión de líquidos binarios.....	11
2.2.1. Coeficientes de difusión en soluciones de no electrolitos.....	11
2.2.2. Coeficientes de difusión en soluciones de electrolitos.....	14
2.3. Métodos experimentales para la determinación de coeficientes de difusión.....	15
2.3.1. Técnica de la célula de diafragma.....	16
2.3.2. Técnica de la célula capilar.....	19
2.3.3. Técnicas conductimétricas.....	20
2.3.4. Método de resonancia magnética nuclear.....	21
2.3.5. Técnicas interferométricas.....	23
2.3.6. Otras técnicas.....	25
2.4. Interferometría holográfica.....	25
2.5. Revisión de trabajos que utilizan la interferometría holográfica para determinar coeficientes de difusión.....	29
2.6. Objeto y alcance de la presente investigación.....	46
3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....	47
3.1. Célula de difusión.....	48
3.2. Esquema óptico utilizado.....	49
3.3. Otros dispositivos.....	53
3.3.1. Banco de óptica.....	53
3.3.2. Cámara oscura termostatizada.....	55
3.3.3. Sistema de llenado.....	55

4. MATERIALES Y METODOS.....	56
4.1. Materiales.....	57
4.2. Método experimental.....	57
4.2.1. Llenado de la célula de difusión.....	57
4.2.2. Obtención de un interferograma.....	60
4.2.3. Medida de las distancias a que aparecen las franjas de interferencia.....	63
5. RESULTADOS.....	66
5.1. Experimentos previos de puesta a punto de la técnica.....	67
5.2. Experimentos en doble exposición.....	75
5.2.1. Estudio de la difusión en una solución acuosa de glucosa.....	76
5.2.2. Estudio de la difusión en soluciones acuosas de ácidos orgánicos.....	77
5.2.2.1. Acido fórmico.....	78
5.2.2.2. Acido acético.....	80
5.2.2.3. Acido propiónico.....	81
5.3. Experimentos en tiempo real.....	83
5.3.1. Estudio de la difusión de KCl.....	84
5.3.2. Estudio de la difusión de $\text{CuSO}_4$ en función de la concentración.....	86
5.3.2.1. Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 1.5%.....	88
5.3.2.2. Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 2%.....	90
5.3.2.3. Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 3%.....	92
5.3.2.4. Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 5%.....	94
5.3.2.5. Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 7 %.....	96

5.3.2.6. Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 9%.....	98
5.3.2.7. Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 11%.....	100
5.3.2.8. Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 13%.....	102
5.3.2.9. Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 16%.....	104
6. DISCUSION.....	106
6.1. Fundamento teórico del cálculo del coeficiente de difusión...	107
6.1.1. Relación entre la difusión y el fenómeno de interferencia.....	107
6.1.2. Método de cálculo.....	109
6.2. Experimentos en doble exposición.....	115
6.2.1. Coeficiente de difusión de una solución acuosa de glucosa.....	115
6.2.2. Coeficientes de difusión de soluciones acuosas de ácidos orgánicos.....	117
6.2.2.1. Acido fórmico.....	117
6.2.2.2. Acido acético.....	119
6.2.2.3. Acido propiónico.....	121
6.3. Experimentos entiempro real.....	123
6.3.1. Coeficiente de difusión del KCl.....	123
6.3.2. Coeficiente de difusión del $\text{CuSO}_4$ en función de la concentración.....	125
6.3.2.1. Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 1.5%.....	125
6.3.2.2. Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 2%.....	129
6.3.2.3. Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 3%.....	131



6.3.2.4. Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 5%.....	133
6.3.2.5. Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 7%.....	135
6.3.2.6. Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 9%.....	137
6.3.2.7. Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 11%.....	139
6.3.2.8. Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 13%.....	141
6.3.2.9. Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 16%.....	143
6.3.2.10. Influencia de la concentración sobre el coeficiente de difusión del $\text{CuSO}_4$ .....	145
6.4. Comparación de los métodos de cálculo aplicados al estudio de la difusión libre mediante interferometría holográfica....	147
7. CONCLUSIONES.....	154
APENDICES.....	158
Apéndice 1. Resultados correspondientes a cada experimento....	159
Apéndice 2. Programa de cálculo.....	231
BIBLIOGRAFIA.....	237



- 1 -

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 1 RESUMEN



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

En el presente trabajo se realiza, en primer lugar, una revisión bibliográfica de las distintas técnicas experimentales para la determinación de coeficientes de difusión en fase líquida, centrada especialmente en la técnica de interferometría holográfica.

Se pone a punto una técnica experimental de interferometría holográfica que permite estudiar el proceso de difusión en sistemas líquidos, controlando adecuadamente todas las variables operativas, tales como: velocidad y modo de efectuar el llenado, corrientes de aire, gradientes de temperatura, etc. La técnica se aplica a soluciones acuosas de distintas concentraciones, en condiciones de difusión libre. El montaje experimental permite trabajar en doble exposición y en tiempo real.

Se ha utilizado el método operativo descrito por Gabelmann-Gray y Fenichel (1979) para el estudio del fenómeno de difusión.

Se propone un método de cálculo que permite obtener los coeficientes de difusión en forma rigurosa y localizar la posición de la interface. La bondad del método de cálculo se comprueba en base a la reproducibilidad de los resultados.

Se han estudiado sistemas binarios a 25°C. El valor del coeficiente de difusión obtenido para el sistema KCl 0.28 M - KCl 0.38 M ( $1.87 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) coincide con el dado en la bibliografía por diversos autores, lo cual ha permitido verificar la validez de la técnica experimental.

Por otra parte, se han estudiado los sistemas binarios: agua- glucosa, ácido fórmico, ácido acético y ácido acético.

Finalmente, se ha determinado la variación del coeficiente de difusión del  $\text{CuSO}_4$  con la concentración, encontrándose una coincidencia aceptable con los valores obtenidos mediante la técnica de la célula de diafragma.



- 4 -

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 2 INTRODUCCION

El estudio de la difusión en sistemas líquidos resulta de gran interés tanto para ingenieros como para científicos. La difusión juega un importante papel en aquellos sistemas que implican procesos de transferencia de materia. Así por ejemplo, operaciones unitarias como destilación, extracción, condensación, absorción con y sin reacción química, etc. están influenciadas en diverso grado por la difusión. De igual modo, en otros campos, como los sistemas biológicos, el control de la polución o la separación de isótopos, el proceso de la difusión resulta de gran interés.

En el Departamento de Química Técnica de la Universidad de Alicante existe una línea de investigación basada en el estudio de la extracción líquido-líquido, por lo que se planteó la necesidad de disponer de una técnica de determinación de coeficientes de difusión en fase líquida.

## 2.1 CONCEPTO DE DIFUSION

Un concepto intuitivo de la difusión, se refiere a ésta como el transporte neto de materia en el interior de una sola fase, en ausencia de mezcla, bien sea por medios mecánicos, bien sea por convección.

Tanto teórica como experimentalmente se ha comprobado que el proceso de difusión puede deberse a gradientes de presión (difusión de presión), gradientes de temperatura (difusión térmica), campos de fuerzas externas (difusión forzada) y gradientes de concentración. En el presente trabajo sólo se considera este último caso, es decir, se trata de una difusión isoterma, en sistemas isobáricos en los que no existen gradientes de fuerzas externas.

A pesar de esta limitación, se puede producir una cierta confusión si no se definen claramente las densidades de flujo y las fuer-

zas impulsoras, siendo la densidad de flujo de masa (o molar) de una especie química  $i$  una magnitud vectorial que representa la masa (o moles) de la especie química  $i$  que cruzan la unidad de área por unidad de tiempo.

Una detallada discusión sobre las densidades de flujo ha sido realizada por Bird, Stewart y Lightfoot (1964). Existen diversos tipos de densidades de flujo de acuerdo con el sistema de referencia utilizado. El sistema más obvio es el que se sitúa sobre el equipo en que está teniendo lugar la difusión.

En la figura 2.1 se toma como sistema de referencia el plano  $RR'$ .

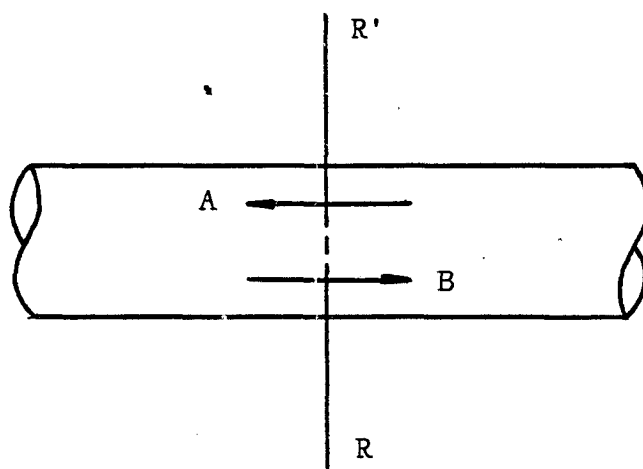


Fig. 2.1 Difusión a través del plano  $RR'$

Supóngase, en una mezcla binaria de A y B, que la especie A se difunde hacia la izquierda y la B lo hace hacia la derecha. Si la velocidad de difusión de ambas especies no es la misma, habrá una disminución o una acumulación de moléculas a ambos lados del plano  $RR'$ .

Con el fin de que se mantenga el requerimiento de que el sistema es isotermodis y isobárico, se producirá un desplazamiento global

de la mezcla. El movimiento neto de la especie A (medido con referencia al plano fijo RR') se deberá tanto al movimiento global del fluido como a la difusión.

De acuerdo con la nomenclatura de Bird y col. (1964),  $\vec{N}_A$  es la densidad de flujo molar de A referida a unos ejes coordenados estacionarios y  $\vec{J}_A^*$  es la densidad de flujo molar de A, relativa a la velocidad media molar.

La relación entre  $\vec{N}_A$  y  $\vec{J}_A^*$  es:

$$\vec{N}_A = x_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B) - \vec{J}_A^* \quad (2.1)$$

siendo  $\vec{N}_B$  la densidad de flujo molar de B referida a coordenadas estacionarias.

Obsérvese que  $\vec{J}_A^*$ ,  $\vec{N}_A$  y  $\vec{N}_B$  son magnitudes vectoriales por lo que, en la ecuación 2.1, la densidad de flujo molar de A referida a ejes estacionarios es la resultante de magnitudes vectoriales, el vector  $x_A (\vec{N}_A + \vec{N}_B)$  que es la densidad de flujo molar de A debida al movimiento global del fluido, y el vector  $\vec{J}_A^*$  que es la densidad de flujo molar de A debida a la difusión. En el caso de contradifusión equimolar  $\vec{N}_A + \vec{N}_B = 0$  y por tanto  $\vec{J}_A^* = \vec{N}_A$ .

El coeficiente de difusión o difusividad para una mezcla de A y B se define como:

$$\vec{J}_A^* = -c \mathcal{D}_{AB} \nabla x_A \quad (2.2)$$

donde c es la concentración molar total. Esta expresión se conoce como



1ª ley de Fick de la difusión e indica que la especie A, con relación a la mezcla, se mueve en la dirección decreciente de la fracción molar de A.

A la hora de efectuar un análisis matemático de los experimentos de difusión resulta más conveniente realizar una transformación de la ecuación 2.2. Combinando la 1ª ley de Fick con la ecuación de continuidad de materia, para un elemento diferencial de volumen de sección transversal unitaria, se obtiene la siguiente expresión para la 2ª ley de Fick:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 c_A \quad (2.3)$$

donde se considera que  $D_{AB}$  es independiente de la concentración.

Sin embargo, en la realidad,  $D_{AB}$  es una función de la concentración, por lo que, a la hora de efectuar la determinación experimental de los coeficientes de difusión, hay que distinguir dos tipos de coeficientes:

- Coeficientes diferenciales, que se refieren al caso de que la difusión tenga lugar entre dos soluciones cuya diferencia de concentraciones es muy pequeña.
- Coeficientes integrales, que se refieren al caso de que la difusión ocurra entre dos soluciones cuya diferencia de concentraciones es significativa y que, por lo general, implica un cambio apreciable de concentración durante el proceso de difusión.

Puesto que la mayoría de los experimentos de difusión se realizan de forma que durante el experimento se aprecia una diferencia

de concentración y un cambio en esta diferencia, en sentido estricto, los coeficientes reportados son integrales.

Sin embargo, es el coeficiente diferencial el que tiene interés teórico, ya que es el que más fácilmente se puede predecir a partir de la teoría del estado líquido.

Por lo general, no es posible medir coeficientes de difusión diferenciales en forma rigurosa, por lo que se recurre a realizar una determinación aproximada, utilizando gradientes de concentración pequeños y suponiendo que el coeficiente medido es un coeficiente diferencial para una concentración, media entre las dos iniciales.

Existe una cierta ambigüedad en el uso de algunos términos referentes a la difusión. De acuerdo con la terminología utilizada por Albright y Mills (1965), se puede distinguir:

- Coeficiente de intradifusión ( $\mathcal{D}_A^t$ ), utilizado para sistemas en los que se sigue la difusión de un componente marcado, en el seno de una mezcla homogénea. En ocasiones se utiliza también el término coeficiente de difusión de trazador.
- Coeficiente de autodifusión ( $\mathcal{D}_{AA}$ ), que corresponde a un caso especial de intradifusión, en el que el sistema consta de un solo componente químico.
- Coeficiente de difusión mutua ( $\mathcal{D}_{AB}$ ), utilizado al estudiar la difusión en una mezcla compuesta por dos especies químicas. En ocasiones, se emplea el término coeficiente de interdifusión.

El presente trabajo se refiere a este último coeficiente de difusión mutua.



En la figura 2.2 se muestran los diversos tipos de coeficientes de difusión para la mezcla binaria, n octano - n dodecano a 60°C (Van Geet y Adamson, 1964)

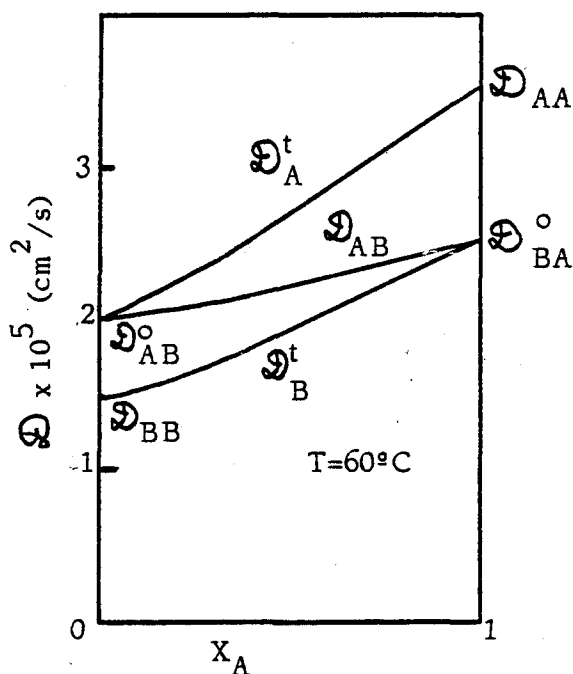


Fig. 2.2 Coeficientes de difusión mutua, intradifusión, autodifusión y dilución infinita para la mezcla binaria n octano (A) - n dodecano (B).

En este caso, el coeficiente de difusión mutua de ambos hidrocarburos aumenta conforme la mezcla se enriquece en n octano (A). Cuando la fracción molar de A tiende a 1,  $D_{AB} = D_{BA} \rightarrow D_{BA}^o$ , donde  $D_{BA}^o$  es el coeficiente de difusión mutua de B a dilución infinita, es decir representa la difusión de B en un medio que consta, casi exclusivamente de compuesto A ( las moléculas de n dodecano se difunden a través de n octano puro). De forma similar  $D_{AB}^o$ , coeficiente de difusión de A a dilución infinita, indica la difusividad de A esencialmente en B puro.

## 2.2 METODOS DE ESTIMACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION DE LIQUIDOS BINARIOS

### 2.2.1 COEFICIENTES DE DIFUSION EN SOLUCIONES DE NO ELECTROLITOS

Desde que Fick desarrolló su 1ª ley básica de la difusión, han sido propuestos gran número de métodos para estimar los coeficientes de difusión.

En el caso de gases, ha sido posible efectuar el tratamiento de la difusión sobre bases teóricas, habiéndose relacionado excepcionalmente bien los coeficientes de difusión mediante las ecuaciones empíricas propuestas por Gilliland (1934), y basadas en la forma sugerida por las diversas teorías de difusión de gases. Análogamente, en el caso de sólidos, la difusión es bien conocida.

Sin embargo, para líquidos, no se ha propuesto todavía un método completamente satisfactorio para estimar coeficientes de difusión, ya sea a partir de datos moleculares básicos, ya sea a partir de otras propiedades físicas del sistema.

En cualquier caso, las teorías del estado líquido son bastante ideales y en ningún caso proporcionan una relación satisfactoria para el cálculo de coeficientes de difusión.

A falta de una teoría rigurosa para la difusión en líquidos, existen algunas aproximadas que permiten tener una idea acerca del orden de magnitud de los coeficientes que se desea conocer.

Así, la teoría hidrodinámica (Bird y col., 1964) establece que:

$$D_{AB} = \frac{RT}{6\pi\mu_B r_A} \quad (2.4)$$

donde  $\mu_B$  es la viscosidad del disolvente puro y  $r_A$  es el radio de la partícula que se difunde, y que se conoce con el nombre de ecuación de Stokes - Einstein.

En el caso de que el fluido no tenga tendencia a adherirse sobre la superficie de la partícula que se difunde, se obtiene la expresión:

$$D_{AB} = \frac{RT}{4\pi\mu_B r_A} \quad (2.5)$$

que ha sido utilizada con éxito diverso en la determinación de coeficientes de difusión mutua, auto e intradifusión.

Otras teorías para la difusión en líquidos se han basado en la teoría cinética (Arnold, 1930), en la teoría de las velocidades absolutas (Glasstone y col., 1941; Leffler y Cullinam, 1970), en la mecánica estadística (Bearman, 1961), etc.

Como consecuencia del carácter aproximado de todas estas teorías, se han propuesto gran número de relaciones empíricas para la estimación de coeficientes de difusión en sistemas líquidos binarios.

La enumeración de este conjunto de ecuaciones empíricas escapa del alcance del presente trabajo. Existe al respecto una serie de recopilaciones (Reid y col., 1977; Ghai y col., 1973; Ertl y col., 1974; Alvarez y col., 1982) en que se realiza esta enumeración.

En la obra de Reid y col. (1979) se lleva a cabo una revisión muy completa de los distintos tipos de relaciones empíricas existentes, con abundancia de tablas y gráficas en que aparecen los valores de los parámetros a utilizar en ellas, comparándose los resultados obtenidos mediante las distintas expresiones. Estas relaciones empíricas se agrupan de acuerdo con el tipo de sistema para el que se utilizan, efectuándose una discusión y dándose una serie de recomendaciones sobre el tipo de sistema al que se deben aplicar.

En el trabajo de Ghai y col. (1973) y Ertl y col. (1974) se efectúa un análisis de las diversas teorías existentes para la difusión en líquidos, presentando para cada una de ellas las distintas ecuaciones obtenidas y comprobando su validez mediante una comparación con datos experimentales. Se presentan teorías para el cálculo de coeficientes de difusión mutua, intradifusión y autodifusión.

Para cada una de ellas se da una relación de ecuaciones empíricas y semi-empíricas, indicando la desviación que obtienen distintos autores con respecto a los datos experimentales, así como las condiciones en que se pueden aplicar.

Por último, el trabajo de Alvarez y col. (1982) recoge más de cincuenta expresiones empíricas y semi-empíricas para la predicción y correlación de coeficientes de difusión en sistemas líquidos binarios. En cada una de ellas se realiza una pequeña crítica, citando las referencias bibliográficas, aunque sin dar los valores de los parámetros que aparecen en las ecuaciones, ni efectuar una comparación con datos experimentales.

Como resumen, se puede concluir que no existe una expresión generalizada para la estimación del coeficiente de difusión en líquidos no electrolitos, sino que, de acuerdo con el tipo de sistema a estudiar

y con las condiciones de trabajo empleadas, habrá que emplear la que mejor se ajuste a nuestras necesidades.

Por todo ello, en la práctica, lo que se suele hacer es recurrir a la determinación experimental del coeficiente de difusión.

### 2.2.2 COEFICIENTES DE DIFUSION EN SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

En el caso de sistemas líquidos de electrolitos, la teoría de la difusión de sales a bajas concentraciones ha sido desarrollada con profusión.

A las concentraciones de trabajo de la mayoría de los procesos industriales, se recurre a utilizar ecuaciones empíricas, con la consiguiente pérdida de generalización y seguridad.

En el caso de soluciones diluidas de una sola sal, el coeficiente de difusión viene dado por la ecuación de Nerst-Haskell:

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{RT}{F^2} \frac{1/n_+ + 1/n_-}{1/\lambda_+^{\circ} + 1/\lambda_-^{\circ}} \quad (2.6)$$

donde, F: faraday = 96 500 c/equiv-gr

$\lambda_+^{\circ}$ ,  $\lambda_-^{\circ}$ : conductancias iónicas límite (concentración cero), en  $A/cm^2(V/cm)(equiv-gr/cm^3)$

$n_+$ ,  $n_-$ : valencia del catión y del anión, respectivamente

Los valores de  $\lambda_+^{\circ}$  y  $\lambda_-^{\circ}$  para algunas especies iónicas a 25°C se recogen en tablas, que aparecen en diversos trabajos (Reid y col., 1979; Robinson y Stokes, 1959). Si se necesita el valor de  $\lambda_+^{\circ}$  y  $\lambda_-^{\circ}$  a

a otras temperaturas, se utiliza el factor de corrección  $T/334 \mu_w$ , donde  $\mu_w$  es la viscosidad del agua a la temperatura T, en centipoises.

Conforme la concentración aumenta un poco, el coeficiente de difusión disminuye de forma rápida, para luego volver a aumentar, por lo general, llegando a alcanzar valores superiores a  $D_{AB}^0$  para concentraciones elevadas.

Este descenso inicial del coeficiente, para concentraciones bajas, es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración, pero, para concentraciones superiores a 0.1 N, se observan desviaciones significativas de este comportamiento.

### 2.3 METODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION

Como se indica en el apartado anterior, las ecuaciones existentes para la estimación de coeficientes de difusión en fase líquida no son fácilmente generalizables, por lo que a la hora de conocer el valor de dicho coeficiente se suele recurrir a determinarlo experimentalmente.

Existen recogidos en la bibliografía (Hartley y Crank, 1949; Johnson y Babb, 1956; Ertl y col., 1974; Tyrell y Watkiss, 1976) una gran cantidad de métodos para efectuar esta medida, poniendo de manifiesto el considerable esfuerzo desarrollado para lograr un equipo experimental en el que las variables concentración, distancia y tiempo pudieran ser observables durante el proceso de difusión, de tal modo, que el coeficiente de difusión se pueda calcular a partir de una de las diversas formas matemáticas de las ecuaciones básicas de difusión.



Casi todos estos métodos emplean la primera o la segunda ley de Fick para determinar el coeficiente de difusión. La diferencia entre métodos radica, fundamentalmente, en las condiciones y en el procedimiento analítico utilizado. Dependiendo de las condiciones límite utilizadas, la difusión se puede clasificar en: difusión libre, difusión restringida y difusión en estado estacionario. Las ecuaciones diferenciales que describen el proceso de difusión, han sido resueltas analíticamente para diversas condiciones límite (Crank, 1979).

Hasta hace relativamente poco tiempo, no se han obtenido medidas de difusión con una elevada precisión. Las mayores dificultades provienen de la aparición de corrientes de convección o por movimientos del medio a causa de vibraciones, fluctuaciones de la temperatura, o a la formación de capas límite interfaciales.

A continuación se procede a describir algunas de estas técnicas experimentales.

### 2.3.1 TECNICA DE LA CELULA DE DIAFRAGMA

Desarrollada primeramente por Northrop y Anson (1929), fue Stokes (1950a) quien la llevó al estado actual en que se la reconoce como una técnica exacta.

Se trata de un sencillo método experimental en el que la difusión tiene lugar a través de un diafragma poroso que conecta dos células en las que las respectivas concentraciones de líquido permanecen uniformes. El diafragma presenta un área efectiva  $A$  y una longitud de poro  $L$  para la difusión, que debe determinarse experimentalmente, para lo cual se estudia un sistema cuyo comportamiento de difusión sea conocido.

El coeficiente de difusión se calcula a partir de la resolución de la 1ª ley de Fick:

$$\ln \frac{(C' - C'')_f}{(C' - C'')_i} = - \left[ (1/V' + 1/V'') (A/l) \right] D t = - \beta D t \quad (2.7)$$

donde  $C'$  y  $C''$  son las concentraciones uniformes a ambos lados del diafragma, al inicio (i) y al final del experimento (f), y donde  $V'$  y  $V''$  son los volúmenes de solución a ambos lados del diafragma.

Mediante el calibrado se determinan las características del diafragma ( $\beta$ ), por lo que, analizando las concentraciones al empezar y al finalizar el proceso, al cabo de un tiempo  $t$ , es posible obtener el valor del coeficiente de difusión  $D$ , que se supone invariable a lo largo del experimento.

En esta técnica resulta de gran importancia el efectuar una agitación correcta en ambas fases. Para el caso de disoluciones viscosas se han empleado células especiales que utilizan un agitador extra, flotando en la solución del compartimento inferior, o que emplean una bomba, como método de agitación externa (Mills y Boland, 1968).

Aunque la técnica ha sido utilizada profusamente en medidas de difusión, existen serias diferencias (casi del 100%) entre los datos obtenidos por distintos autores, utilizando la misma técnica, como señalan Anderson y Babb (1956).

Una posible fuente de error es considerar que la sección transversal durante la operación de calibrado es la misma que durante el experimento, ya que en los poros del diafragma puede quedar atrapado vapor o aire, que alterarían considerablemente el área efectiva de paso.

Otra dificultad de la técnica radica en el hecho de que la obtención del coeficiente de difusión a partir de la ecuación 2.7, requiere calcular el logaritmo de la relación de diferencias de concentraciones, por lo que, para pequeñas diferencias de concentración al comenzar el experimento, se requerirá una precisión muy grande, a fin de reducir el error en el cálculo del coeficiente, a un valor tolerable, como consecuencia de los efectos multiplicativos del tratamiento matemático empleado.

Mediante análisis de errores, Stokes (1950b) y Robinson y col. (1965), han demostrado que el error relativo en la determinación del valor del coeficiente de difusión se reduce utilizando diferencias de concentración inicial grandes. La condición para que este error relativo sea mínimo, es emplear un tiempo de difusión óptimo, dado por la expresión:

$$t_{op} = 1.1 / \beta \bar{D}_{AB} \quad (2.8)$$

donde  $\bar{D}_{AB}$  es el coeficiente de difusión integral.

Esta relación, junto con otra serie de consideraciones, exige que, para que se obtengan unos resultados precisos, el producto  $t \bar{D}_{AB}$  en los experimentos de calibrado y en los realizados con el sistema que se desea estudiar, ha de ser el mismo.

La técnica es, posiblemente, la más utilizada, debido a su relativa simplicidad y a la razonable precisión obtenida en las medidas. Hoy en día, a pesar de que existen técnicas con las que se puede lograr una mayor precisión, la técnica de la célula de diafragma se continúa utilizando (Hikita y col., 1980; Tasic y col., 1981; Williamson y Geankoplis, 1981; Frey y King, 1982).

### 2.3.2 TECNICA DE LA CELULA CAPILAR

Es una técnica sencilla y bastante antigua (Graham, 1862) que estudia la difusión desde un tubo capilar que está sumergido en un gran volumen de disolvente o de disolución a otra concentración.

Se emplea un tubo capilar de diámetro uniforme, sellado por su extremo inferior, que se llena con una solución de concentración conocida. Dado que el volumen del capilar es sensiblemente menor que el del recipiente, la concentración en éste se puede suponer que se mantiene constante a lo largo del experimento.

Una vez finalizado el experimento, se puede determinar el coeficiente de difusión, bien midiendo el gradiente de concentración en el capilar, bien hallando la cantidad total de materia que ha entrado o salido del capilar. Dado que esto último es más fácil de determinar, será ésta la variable medida generalmente.

La ecuación utilizada es:

$$\bar{C} = \frac{8 C'_0}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 t}{4 l^2} \right] \quad (2.9)$$

donde  $\bar{C}$  es la concentración media en el capilar, al cabo de un tiempo  $t$

$C'_0$  es la concentración inicial en el capilar

$l$  es la longitud del capilar

Para tiempos de difusión de varios días, el coeficiente de difusión se puede calcular fácilmente, empleando dos o tres términos de esta desarrollo.

La técnica fue una de las más utilizadas en los primeros estudios de difusión, pero debido a su duración y a las dificultades analí-

ticas, unido al hecho de que la diferencia de concentraciones entre ambas soluciones debe ser pequeña, hicieron que la técnica cayera en desuso.

Posteriormente y gracias al empleo de materiales radiactivos, ha vuelto a utilizarse. Sobre todo en determinaciones de autodifusión de iones radiactivos (Wang, 1953) y de compuestos marcados con elementos radiactivos y no radiactivos (Wang, 1952).

Otras aplicaciones de la técnica han sido la determinación de coeficientes de difusión de electrolitos en soluciones diluidas (Agar y Lobo, 1974) mediante medidas de conductividad (Anderson y Saddington, 1949), y estudios de dispersión (Pratt y Wakeham, 1974).

Nakanishi y Ozasa (1970) han señalado la importancia de encontrar una velocidad óptima de agitación para obtener buenos resultados.

### 2.3.3 TECNICAS CONDUCTIMETRICAS

Se trata de una técnica específica para determinación de coeficientes de difusión de soluciones de electrolitos. El método determina la conductancia entre los extremos superior e inferior de una célula de difusión.

A partir del tratamiento propuesto por Harned y French (1945) se obtiene una expresión simplificada que relaciona el coeficiente de difusión con las medidas de conductividad efectuadas en dos puntos escogidos de la célula de difusión ( en  $x = a/6$  y en  $x = 5a/6$ , siendo  $a$  la altura de la célula).

$$\ln [C(a/6) - C(5a/6)] = (\pi^2 \otimes t / a^2) + \text{Cte} \quad (2.10)$$

Una amplia revisión sobre el trabajo en electrolitos ha sido efectuada por Bierlein y Becsey (1973).

Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión de soluciones de KCl mediante este método (Harned y Nuttall, 1947; Harned y Nuttall, 1949) han sido utilizados como método de control de otras técnicas experimentales.

Con posterioridad, el método se ha aplicado al estudio de la difusión en soluciones no acuosas (Renner y Lyons, 1974) y en soluciones multicomponentes (Lealst y Lyons, 1982).

#### 2.3.4 METODO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Muy poco después del descubrimiento del fenómeno RMN se procedió a aplicar la técnica al estudio de procesos de difusión (Hahn, 1950).

La observación del fenómeno RMN es posible en aquellos sistemas que contienen núcleos atómicos con momento angular y momento magnético. Condición ésta que no es satisfecha completamente por aquellos núcleos que poseen un número másico y un número de protones par.

Las ventajas inherentes al método son: 1) Los núcleos marcados no producen perturbaciones, ya que este marcado se efectúa sobre la dirección de los momentos magnéticos de algunos de los átomos de la molécula. 2) Los tiempos de difusión son extremadamente cortos y están en el rango de los milisegundos. 3) Durante la medida no se producen cambios a escala macroscópica. 4) La cantidad de sustancia que se requiere es muy pequeña ( $< 1 \text{ cm}^3$ ). 5) Resulta adecuada para realizar estudios sobre el efecto de la presión y de la temperatura.

Entre sus desventajas hay que señalar: 1) Sólo algunos núcleos resultan adecuados. Por fortuna, el hidrógeno es uno de ellos. 2) Los núcleos marcados tienen que estar en un medio ambiente químicamente equivalente. 3) Para poder llevar a cabo la detección, se requiere un número mínimo de núcleos marcados. 4) Cuando se realizan medidas de coeficientes de intradifusión, en general, los dos compuestos deben poseer núcleos distintos para ser marcados.

Una clara descripción de los principios de los experimentos con RMN de pulsos o con spin echo ha sido realizado por Hahn (1953).

El efecto de la difusión se tiene en cuenta incluyendo los términos de difusión en las ecuaciones de movimiento de la magnetización microscópica. Las ecuaciones han sido resueltas para distintas secuencias de pulsos, usando tratamientos matemáticos distintos (Hahn, 1950; Carr y Purcell, 1954; Douglass y McCall, 1958; Stejskal y Tanner 1965).

Sin embargo, las soluciones sólo se conocen para el caso en que la inhomogeneidad está representada por un gradiente de campo,  $G$ , lineal. Para el caso de una secuencia de pulsos de  $90^\circ - 180^\circ$ , la solución es:

$$A(G, t) = A_0 \exp\left(-t/T_2 - \gamma^2 G^2 \mathcal{D} t^3/12\right) \quad (2.11)$$

donde  $A$  es la amplitud de la señal (voltaje),  $\mathcal{D}$  es el coeficiente de difusión,  $T_2$  es el tiempo de relajación spin-spin,  $\gamma$  es la relación giromagnética,  $G$  es el gradiente de campo magnético y  $t$  es el tiempo.

Conocido  $T_2$ , la ecuación 2.11 permite calcular el coeficiente de difusión. Sin embargo, el procedimiento usual es calcular la

relación de amplitudes de spin eco, obtenidas para dos gradientes de campo distintos, pero conocidos. Uno de estos gradientes es aproximadamente cero, cuando se utiliza un imán muy homogéneo, y el otro es mucho mayor. De este modo se obtiene la siguiente expresión, en la que los efectos de relajación han desaparecido:

$$A_{\circ}/A = A(G=0,t)/A(G,t) = \exp(\gamma^2 G^2 D t^3/12) \quad (2.12)$$

A partir de la pendiente de la representación  $\ln(A_{\circ}/A)$  frente a  $t^3$ , conocidos  $\gamma$  y  $G$ , se puede obtener el valor del coeficiente de difusión. En un procedimiento alternativo, Woessner (1960) propone representar  $\ln(A_{\circ}/A)$  frente a  $G^2$ .

Una amplia revisión sobre trabajos en los que se utiliza esta técnica ha sido realizada por Ertl y col. (1974).

### 2.3.5 TECNICAS INTERFEROMETRICAS

Hoy por hoy, el estudio de la difusión mediante técnicas interferométricas, en sistemas con una adecuada diferencia de índice de refracción entre los dos componentes, es uno de los métodos más precisos, a pesar de las necesidades de equipo experimental y del cuidado necesario a la hora de efectuar la experimentación.

La célula en que se efectúa la difusión es, por lo general, de tal forma que en la parte inferior se coloca una solución de concentración uniforme  $C'_{\circ}$ , y sobre ella, una solución más ligera de concentración uniforme  $C''_{\circ}$ , con una separación lo más nítida posible entre ambas.

Geddes y Pontius (1972) han efectuado una revisión de los métodos ópticos empleados en medidas de difusividades, en el que se



recoge el desarrollo experimentado por las células utilizadas. Por lo general, la célula suele ser de un tamaño tal que la difusión no alcanza los extremos de la célula, por lo que se pueden utilizar soluciones sencillas de la ley de Fick.

Aunque el fenómeno de la interferencia es conocido desde antiguo, su interpretación cuantitativa, aplicada a la difusión en líquidos, fue realizada por Kegeles y Gosting (1947), siendo comprobada experimentalmente por Longworth (1947).

Con ayuda de este método, Gosting (1950) comprobó las medidas del coeficiente de difusión del KCl efectuadas por Harned y Nuttall.

Además de éste, existen otros métodos para obtener el coeficiente de difusión mediante técnicas interferométricas. El más conocido es utilizar la posición de las franjas integrales (Longworth, 1952). Otro modo es usar directamente la solución diferencial de la ley de Fick (Caldwell y Babb, 1956):

$$\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{\max} = (n'' - n') / 2\sqrt{\pi D t} \quad (2.13)$$

donde  $n'$  y  $n''$  son los índices de refracción de las dos soluciones.

Aunque actualmente se siguen utilizando las técnicas de interferometría clásica para determinar coeficientes de difusión en fase líquida (Vitagliano y col., 1980; Rard y Miller, 1980; Sorell y Myerson, 1982), su uso se ha visto reemplazado por la interferometría holográfica que se describa en el apartado 2.4.

### 2.3.6 OTRAS TECNICAS

Además de las técnicas generales recogidas en los apartados anteriores, existen otra serie de técnicas que, o bien han caído en desuso, como la que emplea células segmentadas (Saxton y Drickamer, 1941), o bien son técnicas muy específicas, que responden, en muchos casos a un diseño realizado ex profeso para el sistema que se desea estudiar.

Así, por ejemplo, Roffel y Van de Graaf (1977) utilizan un electrodo de disco giratorio. Jaimeson y Walton (1973) estudian la difusión en mezclas binarias de moléculas pequeñas, mediante dispersión de luz cuasielástica. Kumar y Upadhyay (1980) calculan la difusividad a partir de medidas de la velocidad de disolución. Wakeham (1981) desarrolla un equipo especial para estudiar la difusión en fase líquida mediante cromatografía.

## 2.4 INTERFEROMETRIA HOLOGRAFICA

Aun cuando los principios básicos de la holografía se conocen desde los años cincuenta (Gabor, 1949; Gabor, 1951), su desarrollo no empezó hasta la aparición del laser como fuente de luz coherente monocromática ( Françon, 1970; Collier y col., 1971).

Hacia mediados de los años sesenta (Horman, 1965) sugiere la aplicación de la holografía a la interferometría clásica, cuyos fundamentos (Born y Wolf, 1964) ya se conocían desde finales del pasado siglo. Poco después, y de forma independiente en diversos laboratorios, se empezó a aplicar la interferometría holográfica, tanto en doble exposición como en tiempo real, al estudio de desplazamientos y deformaciones

en objetos difusores, así como a medidas aerodinámicas ( Brooks y col., 1965; Heflinger y col., 1966).

La interferometría holográfica se puede definir (Vest, 1979) como la comparación interferométrica de dos o más ondas, al menos una de las cuales está reconstruida holográficamente. La composición de estas dos o más ondas constituye un interferograma holográfico, denominándose interferograma, simplemente, al conjunto de franjas de interferencia registradas sobre una película fotográfica o visualizadas sobre una pantalla o en la retina del ojo.

El procedimiento aúna las ventajas de la holografía con la precisión de las medidas interferométricas, permitiendo la determinación de pequeñas variaciones al utilizar como medida la propia longitud de onda de la luz utilizada. Esta fuente de luz puede ser un laser que emita radiación óptica, infrarroja o ultravioleta.

Mediante la holografía, se puede registrar sobre un medio fotosensible la amplitud y la fase de la onda luminosa, almacenando de este modo toda la información tridimensional procedente del objeto sometido a estudio, en contraposición a la fotografía clásica que sólo registra la distribución de intensidad luminosa. Para conseguir ésto, se ilumina el medio fotosensible con dos haces coherentes: uno que proviene del objeto (haz objeto) y otro que llega directamente (haz de referencia).

Al almacenar la fase, la holografía permite, por una parte, registrar imágenes en tres dimensiones y, por otra, comparar la imagen del objeto en dos instantes distintos, bien realizando dos exposiciones sobre una misma placa (interferometría holográfica de doble exposición), bien realizando sólo una y comparando luego esa imagen con el objeto (interferometría holográfica en tiempo real).

En ambos casos, cualquier variación experimentada por el objeto en el tiempo transcurrido entre los dos momentos que se comparan, produce en la reconstrucción un modelo de franjas de interferencia. Esta posibilidad de interferencia de imágenes producidas por estados simultáneos de un objeto no es posible mediante el uso de técnicas de interferometría clásica.

Otra de las ventajas fundamentales de la interferometría holográfica es que los requerimientos de elevada calidad óptica en el vidrio, y los problemas de alineamiento del sistema óptico, típicos de la interferometría clásica son mucho menores.

Por otra parte, las técnicas de interferometría clásica sólo permiten comparar frentes de onda de forma geométrica sencilla. Sin embargo, la interferometría holográfica se puede usar para medir el vector desplazamiento de puntos situados en superficies reflectantes difusoras de forma complicada. Ello es consecuencia del elevado contenido de información que permite almacenar el holograma, lo cual hace posible grabar y reconstruir, con extrema fidelidad, el frente de onda óptico procedente de dicha superficie.

Como consecuencia de estas características, la interferometría holográfica encuentra gran número de aplicaciones en el campo de los análisis no destructivos. La técnica se puede emplear de dos formas:

- Por reflexión, cuando se aplica a objetos opacos. Es el caso, por ejemplo, de la inspección de superficies sometidas a desplazamientos, deformaciones o vibraciones, ya sean de origen mecánico, térmico, acústico o de presión.
- Por transmisión, cuando se aplica a objetos transparentes o translúcidos. Permite determinar variaciones del cami-

no óptico, bien por modificación de la distancia geométrica, bien por modificación del índice de refracción. Es el fundamento de técnicas de medidas utilizadas en aerodinámica, transmisión de calor, diagnósticos de plasma, análisis de tensiones en objetos transparentes, electroquímica, fenómenos de difusión, etc.

En el presente trabajo se aplica la interferometría holográfica al estudio del fenómeno de la difusión.

Para ello, se colocan en una célula con paredes de vidrio transparente, dos soluciones entre las cuales se va a producir el proceso de difusión, colocando en la zona inferior la solución más pesada y en la superior la más ligera (Figura 2.3. a).

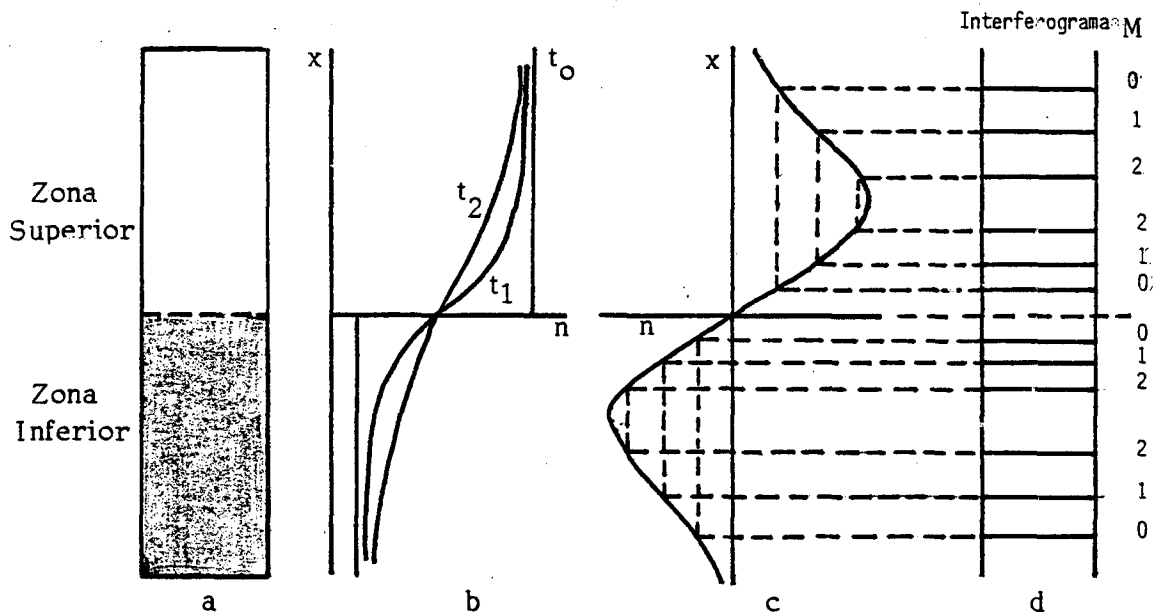


Fig. 2.3 Obtención de una red de franjas de interferencia al espor interferometría holográfica el proceso de difusión

La interferometría holográfica permite almacenar sobre un medio fotosensible la información correspondiente a la variación de la distribución de concentraciones, y por tanto, de índices de refracción, que tiene lugar en el sistema como consecuencia del proceso de difusión, entre dos instantes distintos  $t_1$  y  $t_2$ . (Figura 2.3 b).

Al almacenar esta información, correspondiente a instantes distintos, sobre un mismo medio fotosensible se forma un conjunto de franjas oscuras de interferencia ( figura 2.3 d) en aquellos puntos en los que se cumple que la variación de índice de refracción es un número entero de semilongitudes de onda ( figura 2.3 c).

A partir de estas franjas es posible hallar el valor del coeficiente de difusión mediante un tratamiento adecuado (apartado 6.1.2).

## 2.5 REVISION DE TRABAJOS QUE UTILIZAN LA INTERFEROMETRIA HOLOGRAFICA PARA DETERMINAR COEFICIENTES DE DIFUSION

- Becsey y col. (1971):

Es el primer trabajo en que se utiliza la interferometría holográfica como técnica para la determinación del coeficiente de difusión isotermo en sistemas líquidos. Con anterioridad, éstos mismos autores (Becsey y col., 1970) utilizaron la interferometría holográfica para estudiar la difusión térmica en disoluciones.

Se trabaja en tiempo real, efectuando la primera impresión antes del comienzo del proceso. Con ayuda de un prisma variable colocado en el haz objeto, se crea un sistema de franjas de interferencia verticales que, por efecto de la difusión, se van curvando (figura 2.4).

La variación de camino óptico producida a una distancia  $x$  por encima de la separación inicial de ambas soluciones, se expresa como:

$$P(t, x) = d n(x, t) = d \bar{n} + (d \Delta n / 2) \operatorname{erf} (x / 2 \sqrt{D t}) \quad (2.14)$$

donde  $t$  es el tiempo transcurrido desde el comienzo del experimento,  $d$  es la longitud geométrica de la célula,  $n$  es el índice de refracción instantáneo para cualquier distancia vertical  $x$ ,  $\bar{n}$  es la media de los índices de refracción de las soluciones iniciales,  $\Delta n$  es su diferencia y  $D$  es la difusividad isoterma.

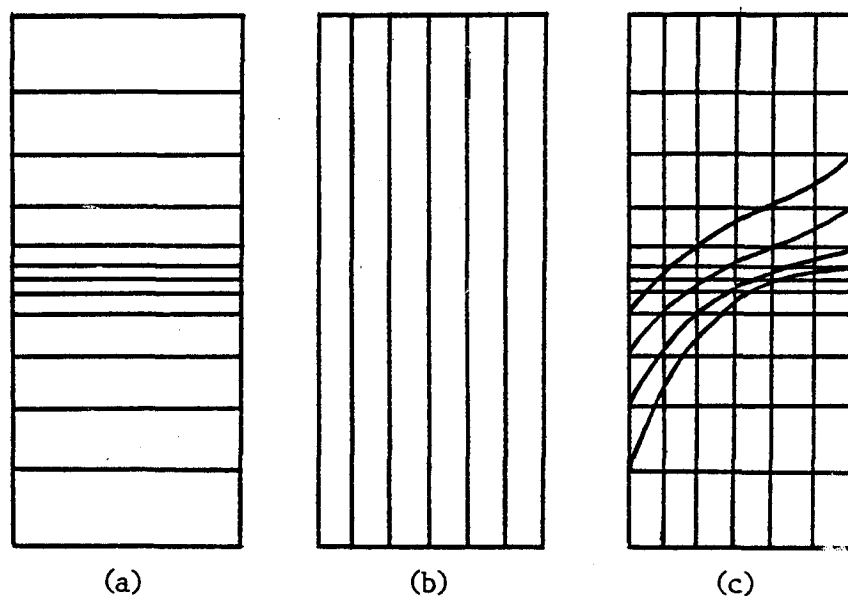


Fig. 2.4 a) Red normal de interferencia. b) Red auxiliar vertical. c) Red de interferencia resultante.

A cada una de las franjas verticales se le asigna un número de franja,  $j$ , de acuerdo con la posición de la célula que se considere, y que se obtiene contando el número de franjas que se cortan al prolongar

en vertical, el tramo recto de una franja cualquiera, hasta alcanzar la franja considerada. Este número de franja se puede relacionar con la variación de camino óptico:

$$j(t, x) = P(t, x \rightarrow \infty) / \lambda - P(t, x) / \lambda = (d\Delta n / 2\lambda) [1 - \text{erf}(x / 2\sqrt{D}t)] \quad (2.15)$$

En la práctica, para cada interferograma se introduce una corrección del cero de tiempos,  $t_0$ , y una corrección de la línea base,  $B_m$  que tenga en cuenta el error en la localización de la porción recta de las franjas, por lo que:

$$j_{m,n} = (d\Delta n / 2\lambda) [1 - \text{erf}(x_{m,n} / 2\sqrt{D}(t_m + t_0))] + B_m \quad (2.16)$$

donde el subíndice  $m$  indica el número de interferograma y  $n$  se refiere a la franja considerada.

Las correcciones del tiempo cero que encuentran oscilan entre 0 y 90 s.; los valores de  $B_m$  son del mismo orden de magnitud que los errores medios en el número de franjas (alrededor de 0.08).

Se dan los siguientes valores del coeficiente de difusión a 25°C:

Sol. acuosa	$\bar{M}$	$M$	$D \times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)
KCl	0.0150	0.0300	1.872 ± 0.012
D <sub>2</sub> O	0.9973	1.9946	2.242 ± 0.014
	0.4923	0.9845	2.284 ± 0.014
CdI <sub>2</sub>	0.4674	0.0.287	0.808 ± 0.006

Se presenta la serie de interferogramas para el KCl.



- Budziak y col., (1971):

Utiliza interferometría holográfica de doble exposición, realizando la primera de ellas en el instante de colocar las dos soluciones en la célula de difusión.

Se estudia el sistema  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  - agua, pero no se realiza ninguna estimación cuantitativa del valor del coeficiente de difusión. Se presenta un interferograma realizado para el sistema estudiado.

- Durou y col., (1972):

Utiliza interferometría holográfica en tiempo real, efectuando la primera exposición para un tiempo  $t_0 \neq 0$  que se toma como instante "inicial" del sistema. Las concentraciones tanto iniciales,  $C(t_0, x)$ , como correspondientes a cualquier instante,  $C(t, x)$ , se obtienen mediante la interferometría.

Emplea un método numérico para resolver, con ayuda de un ordenador, la segunda ley de Fick, con  $\mathcal{D}_c$  función de la concentración.

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \mathcal{D}_c \frac{\partial C(t, x)}{\partial x} \right\} \quad (2.17)$$

A partir del estado definido por  $C(t_0, x)$ , mediante un proceso de simulación del fenómeno de difusión, se calcula la concentración en un instante posterior cualquiera,  $C(t, x)$ . De la comparación de estos valores simulados, con los obtenidos experimentalmente se determina el coeficiente de difusión.

Para ello, se supone que el coeficiente de difusión es una función de la concentración de la forma:

$$\mathcal{D}_c = \mathcal{D}^0 + \alpha \sqrt{C} + \beta C + \dots \quad (2.18)$$

donde  $\mathcal{D}^{\circ}$  es el coeficiente de difusión a dilución infinita, que se obtiene a partir de la ecuación 2.6.

Como valores iniciales de  $\alpha$  y  $\beta$  se toman unos, acordes con datos ya existentes sobre el sistema que se estudia o sobre alguno similar. A partir de estos valores iniciales, se determinan las concentraciones  $C'(t,x)$  de acuerdo con el proceso de difusión simulada, para una red de puntos que cubre toda la célula (figura 2.5). Estas concentraciones se comparan con las obtenidas experimentalmente con ayuda de la interferometría holográfica, retocando los valores de  $\alpha$  y  $\beta$ , hasta que los valores simulados coincidan con los experimentales. De este modo es posible conocer los valores correctos de  $\alpha$  y  $\beta$ , y por tanto el valor del coeficiente de difusión diferencial.

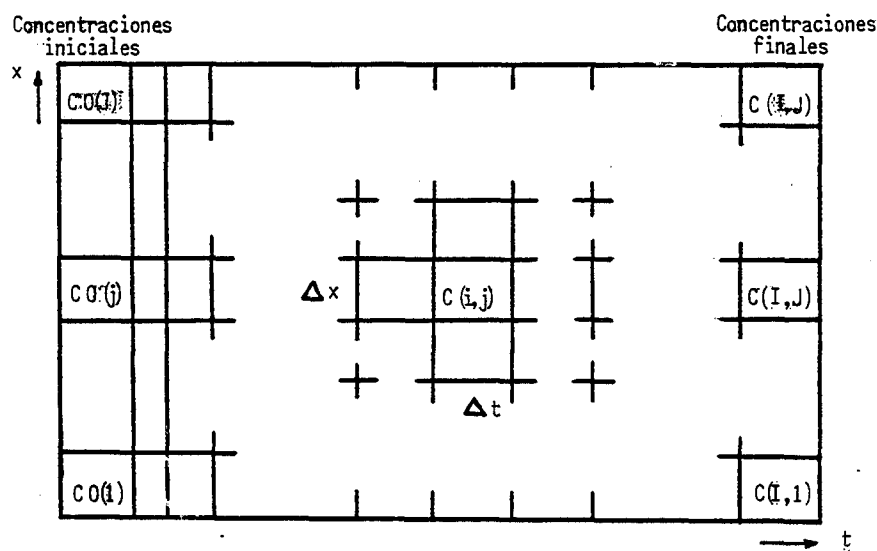


Fig. 2.5 Esquema de la descomposición espacio-temporal de la célula para el proceso de simulación de la difusión.

Se calcula el valor del coeficiente de difusión del KCl a 25°C que, para un intervalo de  $0 \leq C \leq 0.1$  mol/l, viene dado por:

$$\mathcal{D}_C = (1.996 - 0.989\sqrt{C} + 1.743 C) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

- Durou, (1973):

Describe la instalación de interferometría holográfica empleada en el trabajo anterior.

Esta descripción incluye una primera parte general, donde se habla de la cabina en que se realizaron los experimentos, el sistema de termostatación, la mesa holográfica y el recipiente con que se aísla el sistema.

Posteriormente, se presenta un esquema del montaje óptico, indicando las características de los elementos que lo componen. Se describe el sistema de registro y control de los interferogramas, y el dispositivo que permite obtener el sistema auxiliar de franjas verticales. Finalmente, se describe la célula de difusión utilizada.

Presentan una serie de interferogramas correspondientes a la difusión de KCl y obtenidos en el trabajo anterior.

Igualmente, se efectúa un estudio acerca de la precisión de los resultados que se obtuvieron en él, indicando que ésta es de un 0.6%.

- Bedarida y col., (1974):

Se utiliza interferometría holográfica en tiempo real para estudiar el crecimiento de cristales en el seno de una solución sobresaturada. Se presentan interferogramas para el crecimiento de cristales de  $\text{NaClO}_3$ , en caso de crecimiento regular y cuando existen corrientes de convección.

Así mismo, se calcula el coeficiente de difusión de KCl en agua, en condiciones de difusión restringida. En estas condiciones la solución de la 2ª ley de Fick es una serie de Fourier:

$$C(x,t) = C_0 \left[ \frac{a}{b} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(n\pi a/b) \cos(n\pi x/b)}{n} e^{-\left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 D t} \right] \quad (2.19)$$

Las variaciones de índice de refracción, y por tanto las variaciones de concentración, se ponen de manifiesto mediante la interferometría holográfica como un conjunto de franjas de interferencia.

Mediante un método de cálculo es posible hallar el valor del coeficiente de difusión, dando un valor de  $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  para KCl, pero sin indicar para qué concentración. En un trabajo posterior (Bedarida y col., 1981) indican que corresponde a una solución de 10% en peso.

- Durou y col., (1974):

Se emplea interferometría holográfica en tiempo real, efectuando la primera impresión antes de empezar el proceso y sólo con el disolvente. El equipo experimental y el modo de trabajar ya fueron descritos (Durou y col., 1972; Durou, 1973).

Se realiza un control interferométrico del proceso de llenado, sin utilizar el sistema auxiliar de franjas verticales, y se presentan un par de estos interferogramas.

Una vez comprobado que el llenado se ha efectuado correctamente y que las corrientes de convección han desaparecido, se varía la lámina plano-paralela y se efectúa un interferograma a tiempo  $t_0$ , que se toma como estado "inicial" del sistema. A tiempos posteriores se realizan los demás interferogramas. Como criterio de enfoque se toma un plano de la célula situado a  $2/3$  del espesor a partir de la cara de entrada de la luz (Swenson, 1954).

A fin de minimizar el tiempo de ordenador, hay que escoger unos intervalos de tiempo y distancia óptimos. Así para un tiempo de trabajo  $t=t_0+3000$  s, en el proceso de simulación, se toma  $\Delta t=40$  s y  $\Delta x=0.2$  mm.

Los resultados para el coeficiente de difusión del KCl, entre 0 y 1 mol/l, se presentan en una gráfica como función de  $\sqrt{C}$ , comparándolos con los obtenidos por Harned y Nuttall (1947).

-Shustin y col.,(1975):

Trabajan en interferometría holográfica, realizando tres exposiciones. La primera se efectúa sobre la totalidad de la célula de difusión, la segunda la realizan tapando la mitad (derecha o izquierda) del haz de referencia. Por último, la tercera exposición se realiza con la parte del haz de referencia que durante la segunda exposición permaneció cubierto, mientras que la parte utilizada en la segunda se cubre en este caso.

La primera exposición se lleva a cabo a un tiempo  $t$ , contado desde el inicio del experimento; la segunda, un intervalo  $\Delta t$  después de realizada la primera; y la tercera, un intervalo  $\delta t$ , tras efectuarse la segunda.

De este modo, medio interferograma refleja la interferencia entre la situación de la cubeta a los instantes  $t$  y  $t + \Delta t$ , y el otro medio la interferencia entre los instantes  $t$  y  $t + \Delta t + \delta t$  (figura 2.6).

Las franjas localizadas en la región en que  $\Delta n$  aumenta al aumentar  $x$ , se desplazan hacia el centro de la figura, al aumentar el intervalo de tiempo entre exposiciones. En la región en que  $\Delta n$  decrece, el desplazamiento de las franjas, es hacia los extremos.

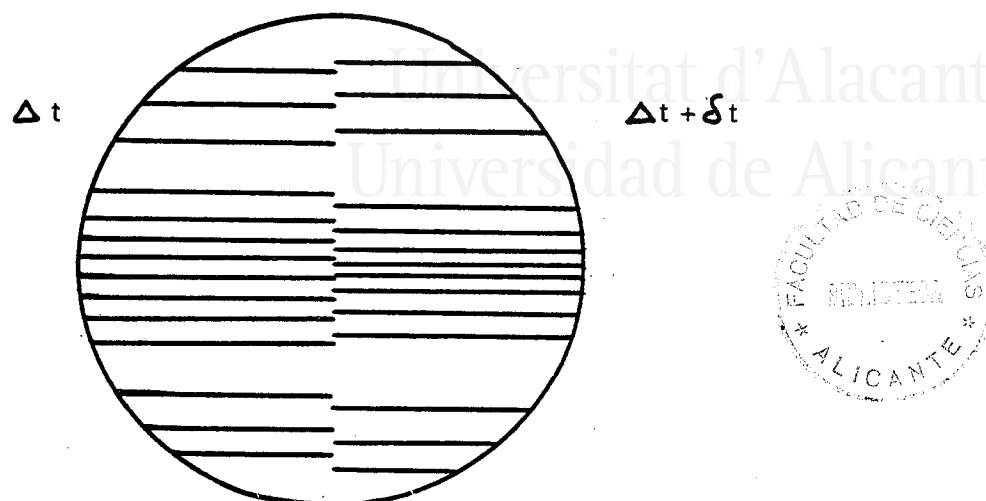


Fig. 2.6 Interferograma obtenido con tres exposiciones. La zona izquierda se realizó con un intervalo  $\Delta t$  entre exposiciones. La derecha con un intervalo  $\Delta t + \delta t$ .

El coeficiente de difusión se calcula aproximadamente, empleando el desplazamiento de las franjas de interferencia entre exposiciones, y suponiendo que  $\Delta t$  y  $\delta t$  son mucho menores que  $t$ , y que el desplazamiento  $\delta x$ , es mucho menor que  $x$ . La expresión utilizada es:

$$D = \frac{x^2 \Delta t \delta x}{2 t (x \delta t + \Delta t \delta x)} \quad (2.20)$$

Sólo se emplean para efectuar el cálculo, las franjas alejadas de la interface inicial entre ambos líquidos y que tienen un desplazamiento que aumenta a aumentar el intervalo de tiempo entre exposiciones.

Se da un valor de  $(1.44 \pm 0.06) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , para el coeficiente de difusión del NaCl en agua, pero sin indicar la concentración.

Bochner y Pipman, (1976):

Utilizan interferometría holográfica de doble exposición para estudiar la difusión libre en sistemas líquidos.

Se describe el montaje óptico utilizado, así como la célula de difusión. Para efectuar el llenado, primero introducen en la célula la solución más pesada e inmediatamente la congelan. A continuación, se añade la solución menos densa a 0°C, por la parte superior de la célula, congelandola hasta el comienzo del experimento. En ese instante, lo que hacen es calentar rápidamente la célula a la temperatura de la habitación (alrededor de 30°C), con una corriente de aire, no durando este proceso más de 10 s.

A fin de efectuar el cálculo del coeficiente de difusión, se deriva la expresión que da la variación de concentración entre dos instantes  $t_1$  y  $t_2$ :

$$C(x, t_1) - C(x, t_2) = (\pi/2\sqrt{2})(C_1 - C_2) \left( \int_0^{y_1} e^{-z^2} dz - \int_0^{y_2} e^{-z^2} dz \right) \quad (2.21)$$

se iguala a cero y se despeja la distancia correspondiente al máximo y al mínimo de la curva que da la variación de la concentración con la distancia (figura 2.7). A partir de ella se calcula el valor del coeficiente de difusión, mediante la expresión:

$$D = (w^2/8) (t_1^{-1} - t_2^{-1}) / 8 \ln(t_2/t_1) \quad (2.22)$$

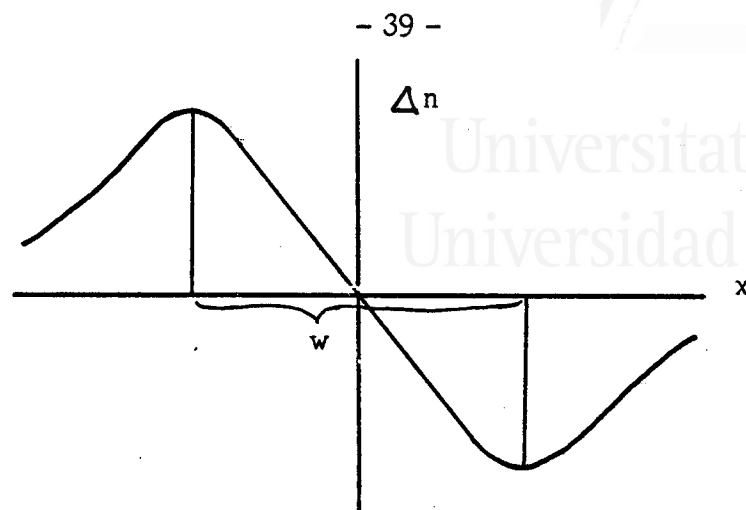


Fig. 2.7 Variación del gradiente de índice de refracción con la posición.

Expresión que permite obtener el valor del coeficiente de difusión a partir de los valores de  $t_1$ ,  $t_2$  y  $w$ , distancia entre el máximo y el mínimo de la curva. Y que no depende de la longitud de onda, de la concentración de las soluciones, del valor del índice de refracción, ni del tamaño de la célula, y que no necesita conocer el punto inicial de separación entre ambas soluciones.

Se determina el valor del coeficiente de difusión del sistema sucrosa al 10% - agua. El valor obtenido es de  $(0.60 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Los autores señalan como posibles fuentes de error, la determinación precisa del cero de tiempos, habiendo obtenido el valor que indican del coeficiente de difusión, tras efectuar una corrección de tiempos de 40 s.

Igualmente, indican la dificultad que entraña determinar



el valor de  $w$  de una forma precisa, debido a la falta de resolución de la red de franjas que se forma. Señalan la necesidad de efectuar un control mucho más riguroso de la temperatura, dada la gran influencia que ésta tiene sobre el coeficiente de difusión. Finalmente, apuntan que el experimento no debe durar más de 8000 s, a causa de las dimensiones de la célula utilizada.

- Sanchez y col., (1977):

Utiliza la interferometría holográfica en tiempo real para estudiar la difusión restringida. De acuerdo con el análisis efectuado por Harned y French (1945), trabajan con la expresión:

$$\ln [C(a/6) - C(5a/6)] = (\pi^2 D t/a^2) + \text{cte} \quad (2.10)$$

que da la diferencia de concentración, al cabo de un tiempo suficientemente largo, entre los puntos  $x=a/6$  y  $x=5a/6$ , siendo  $a$  la altura del líquido en la célula.

La representación gráfica de  $\ln \Delta C$  frente al tiempo, permite obtener el valor del coeficiente de difusión, ya que la altura exacta de la célula se conoce.

Se emplean células de diversos tamaños, adecuadas a cada uno de los sistemas estudiados.

El llenado se efectúa de dos formas. En unos casos, se introduce primero la solución más densa y luego con una aguja hipodérmica la más ligera. En otros, se introduce primero la solución menos densa y luego, con la ayuda de una bomba peristáltica y una aguja hipodérmica, se introduce la solución más densa desde la parte inferior de la célula. Este llenado se controla por interferometría holográfica.

El gradiente de índice de refracción se consigue visualizar por medio de un sistema auxiliar de franjas de interferencia verticales. El número de franjas observadas entre los dos puntos considerados ( $a/6$  y  $5a/6$ ), se relaciona con la variación del índice de refracción:

$$k = d \Delta n / \lambda \quad (2.23)$$

Trabajando de tal modo que la diferencia de concentraciones iniciales sea tal, que el índice de refracción varíe linealmente con la concentración, basta con determinar el número de franjas que aparecen entre dos puntos de la cubeta para obtener el valor del coeficiente de difusión. Es suficiente con hacer una representación de  $\ln k$  frente a  $t$ , para obtener el valor de  $\mathcal{D}$  a partir de la pendiente de la representación.

Los interferogramas se obtuvieron cada dos horas, a lo largo de un amplio periodo de experimentación (1 a 3 días). Como control de la técnica se comparan los valores obtenidos para el sistema  $\text{CCl}_4 - \text{C}_6\text{H}_{12}$  a  $25^\circ\text{C}$ , con los de otros autores, encontrando una concordancia satisfactoria. Se señala un error del 1.5% en la determinación de los valores del coeficiente de difusión.

Se dan así mismo, valores del coeficiente de difusión diferencial a diversas temperaturas ( $15, 20, 25$  y  $30^\circ\text{C}$ ), para los sistemas  $\text{CCl}_4 - \text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  1,2,  $\text{C}_2\text{HCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  1,2 y  $\text{CCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Para el rango de temperaturas estudiado, se considera una variación del coeficiente con la temperatura, a una composición determinada, de la forma:

$$\left[ \ln \mathcal{D} = A - E_d / RT \right]_c \quad (2.24)$$

siendo  $E_d$  la energía de activación del sistema.

- Sanchez y Clifton, (1978):

Utilizando la misma técnica del trabajo anterior, se determinan los valores del coeficiente de difusión diferencial a 20°C, para los sistemas  $\text{CCl}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-n C}_3\text{H}_7\text{OH}$  y  $\text{CCl}_4\text{-n C}_4\text{H}_9\text{OH}$  en el rango completo de concentraciones, y se compara con los valores predichos por diversas ecuaciones empíricas.

- Gabelmann-Gray y Fenichel, (1979):

Realizan una revisión de otros trabajos, indicando sus ventajas y desventajas.

Utilizan interferometría holográfica de doble exposición para estudiar la difusión libre en sistemas líquidos.

Para este caso, la solución de la segunda ley de Fick (Crank, 1979) es:

$$C(x,t) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{(C_1 - C_2)}{2} \int_0^y \exp(-z^2) dz \quad (2.25)$$

El valor de la función error se sustituye por el primer término de su desarrollo en serie, y se combina con la condición de mínimo de una franja de interferencia. De este modo obtienen la siguiente expresión para el cálculo del coeficiente de difusión:

$$D = (x_1^2 - x_2^2) / 4t \ln \left[ (2p+1)x_1 / (2m+1)x_2 \right] \quad (2.26)$$

que sólo depende de las distancias  $x_1$  y  $x_2$  a que aparecen las franjas de orden  $m$  y  $p$ , respectivamente, y del tiempo  $t$ , desde el comienzo de la difusión.

Se presenta un esquema del montaje óptico, describiendo el equipo utilizado. La célula se llena introduciendo primero la fase ligera, y luego, por la parte inferior y desplazándola, la fase pesada.

Se estudia la difusión del sistema sucrosa al 10%-agua a 25°C. Se dan los valores obtenidos para una serie de cinco interferogramas.

Experimento	k	$x_1$ (cm)	$x_2$ (cm)	t (s)	$D \times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
1	0	0.088	0.990	15960	6.29
1	1	0.196	0.697	15960	5.52
2	0	0.089	0.764	16620	4.03
2	1	0.241	0.544	16620	4.39
3	0	0.112	0.870	17280	5.25
3	1	0.274	0.597	17280	5.23
4	0	0.140	0.954	17940	6.47
4	1	0.286	0.696	17940	6.31
5	0	0.184	0.857	18600	6.12
5	1	0.400	0.546	18600	5.97

El valor medio obtenido es  $5.56 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s, estimando la seguridad del método en un 2%.

Como fuente principal de errores se indica la incertidumbre en la localización de la interface al comienzo de la difusión. Para minimizar ésto, colocan un cabello delgado sobre la cubeta que indique hasta donde hay que llenar de solución.

Se señala como principal ventaja, además de su simplicidad, el número de valores del coeficiente de difusión que se obtiene de cada interferograma ( $2N!$ , siendo N el número de franjas).

- Alvarez y Sánchez, (1980):

Es un trabajo de revisión de la técnica de interferometría holográfica aplicada a estudios de difusión, en el que no se realiza experimentación.

El trabajo describe en qué consiste la técnica, los modos que existen de trabajo, el equipo necesario y la metodología.

Realiza el desarrollo matemático para el caso de difusión restringida y se hace una enumeración de las aplicaciones que ha tenido la técnica, con abundancia de bibliografía.

-- Szydlowska y Janowska, (1982):

Utilizan interferometría holográfica para estudiar la difusión libre en sistemas líquidos, trabajando en doble exposición y en tiempo real.

El coeficiente de difusión se calcula mediante la ecuación 2.22, como en el trabajo de Bochner y Pipman (1976), resolviendo el problema que presentaba la determinación correcta del valor de  $w$ , mediante un sistema auxiliar de franjas de interferencia verticales que, a causa de la difusión, se convierten en curvas del tipo de la figura 2.8, en las que resulta fácil hallar la distancia entre picos.

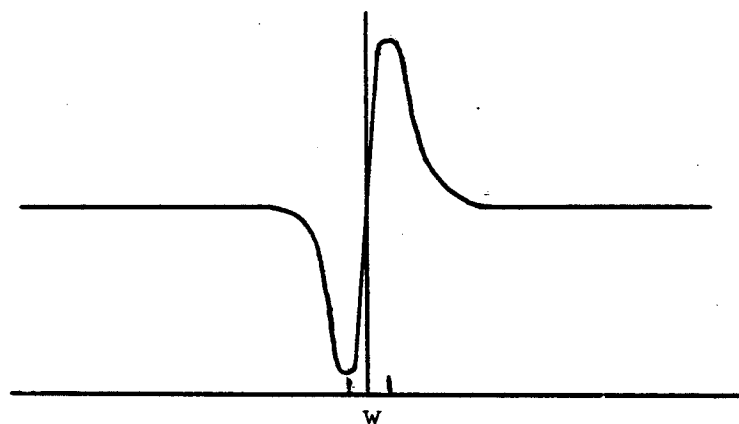


Fig. 2.8 Forma de las franjas de interferencia

Mediante doble exposición, se estudia la difusión de una solución acuosa 0.33 M de KCl a 25°C. El valor medio obtenido para el conjunto de los cuatro interferogramas realizados es  $(1.864 \pm 0.037) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Los valores obtenidos en cada uno de ellos se recoge en la tabla adjunta.

$t_1$ (s)	$t_2$ (s)	w (cm)	$D \times 10^5$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
360	1500	0.3167	1.855
360	1500	0.3227	1.925
1800	8460	0.7199	1.831
1800	8460	0.7353	1.910
300	1200	0.2846	1.826
300	1200	0.2908	1.906
1560	5220	0.6231	1.806
1560	5220	0.6312	1.853



Se estudia también el sistema difenil eter-hexadecano, del que se presentan interferogramas en doble exposición y en tiempo real. Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión se presentan en forma gráfica, en función de la concentración de difenil-eter.

El control sobre el desarrollo del experimento lo efectúan observando la forma de las franjas, ya que, señalan, las perturbaciones provocarían irregularidades en la forma de las mismas.

Se señala que una posible fuente de errores es la falta de resolución de la red de franjas formada, lo cual limita la seguridad en la medida de w. El efecto es más acentuado cuando utilizan una cámara fotográfica de pequeña abertura para grabar el interferograma. Lo evitan usando un difusor móvil de vidrio deslustrado, con lo que la reproducibilidad se duplica.

## 2.6 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Como resultado de lo expuesto anteriormente, se deduce que uno de los métodos más recientes, y también más precisos, para la determinación de coeficientes de difusión, es la interferometría holográfica.

Debido a que en la Facultad de Ciencias de Alicante existe un Laboratorio de Óptica con una gran experiencia en campo de la Holografía, se planteó el poner a punto la técnica de Interferometría Holográfica para determinar coeficientes de difusión en fase líquida. En consecuencia, el objeto y alcance de la presente investigación se centra en los siguientes puntos:

1. Montaje de un procedimiento experimental apropiado, que permita obtener interferogramas operando, tanto en doble exposición, como en tiempo real.
2. Determinar las distintas variables operativas que puedan afectar a cada experimento, procediendo a controlarlas adecuadamente.
3. Verificar la bondad de la técnica experimental y de los procedimientos de cálculo, comprobando que se obtienen valores reproducibles del coeficiente de difusión, efectuando, así mismo, una comparación con los obtenidos por otros autores.
4. Determinar el coeficiente de difusión en sistemas de interés en extracción líquido-líquido.



- 47 -

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 3. D I S P O S I T I V O E X P E R I M E N T A L



### 3.1 CELULA DE DIFUSION

El proceso de difusión tiene lugar en una cubeta de espectrofotómetro, de dimensiones interiores 10 x 10 x 45 mm (figura 3.1). Las paredes que atraviesa la luz son de vidrio óptico transparente, mientras que las laterales son traslúcidas.

La célula se cierra con una tapa de teflón, en la que existen dos agujeros. Por uno de ellos, y a través de un tubo capilar de vidrio, se introduce la solución en la célula. El otro permite eliminar el aire del interior de la célula a medida que se efectúa el llenado, tapándose una vez que se han introducido ambas soluciones.

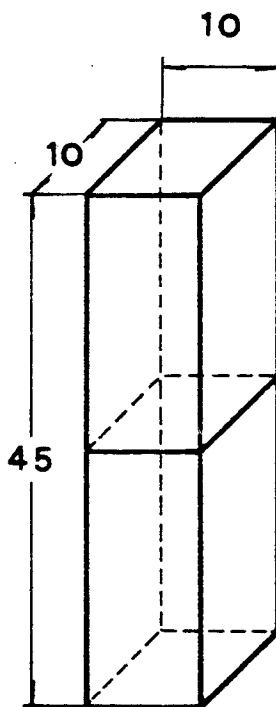


Fig. 3.1 Célula de difusión

La célula se llena, aproximadamente hasta la mitad, con la solución más ligera, añadiéndose a continuación, por la parte inferior de la célula, la misma cantidad de fase pesada que, de este modo, deslaza hacia arriba la fase ligera, como si se tratara de un émbolo.

### 3.2 ESQUEMA OPTICO UTILIZADO

A lo largo de la experimentación desarrollada, se utilizaron dos tipos de montajes.

En la figura 3.2 se esquematiza el montaje óptico empleado cuando se trabajó en interferometría holográfica de doble exposición. El esquema correspondiente al trabajo en tiempo real aparece en la figura 3.3.

A continuación se procede a describir cada uno de los elementos que componen dichos montajes:

- La: Es la fuente de luz del sistema. Durante la mayor parte del trabajo se utilizó un laser He-Ne Spectra Physics Mod. 120 S, de 5 mW de potencia, que emite luz coherente de 6328 Å.

Para los experimentos realizados con las soluciones más concentradas de  $\text{CuSO}_4$ , se empleó un laser de He-Ne de mayor potencia - Spectra Physics Mod. 124 B de 35 mW.

- O : Objetivo de microscopio 10 x, que permite abrir y filtrar el haz emergente.
- LS: Lámina separadora de reflectividad variable (NRC Mod. 50G02), que divide el haz en dos (haz objeto y



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

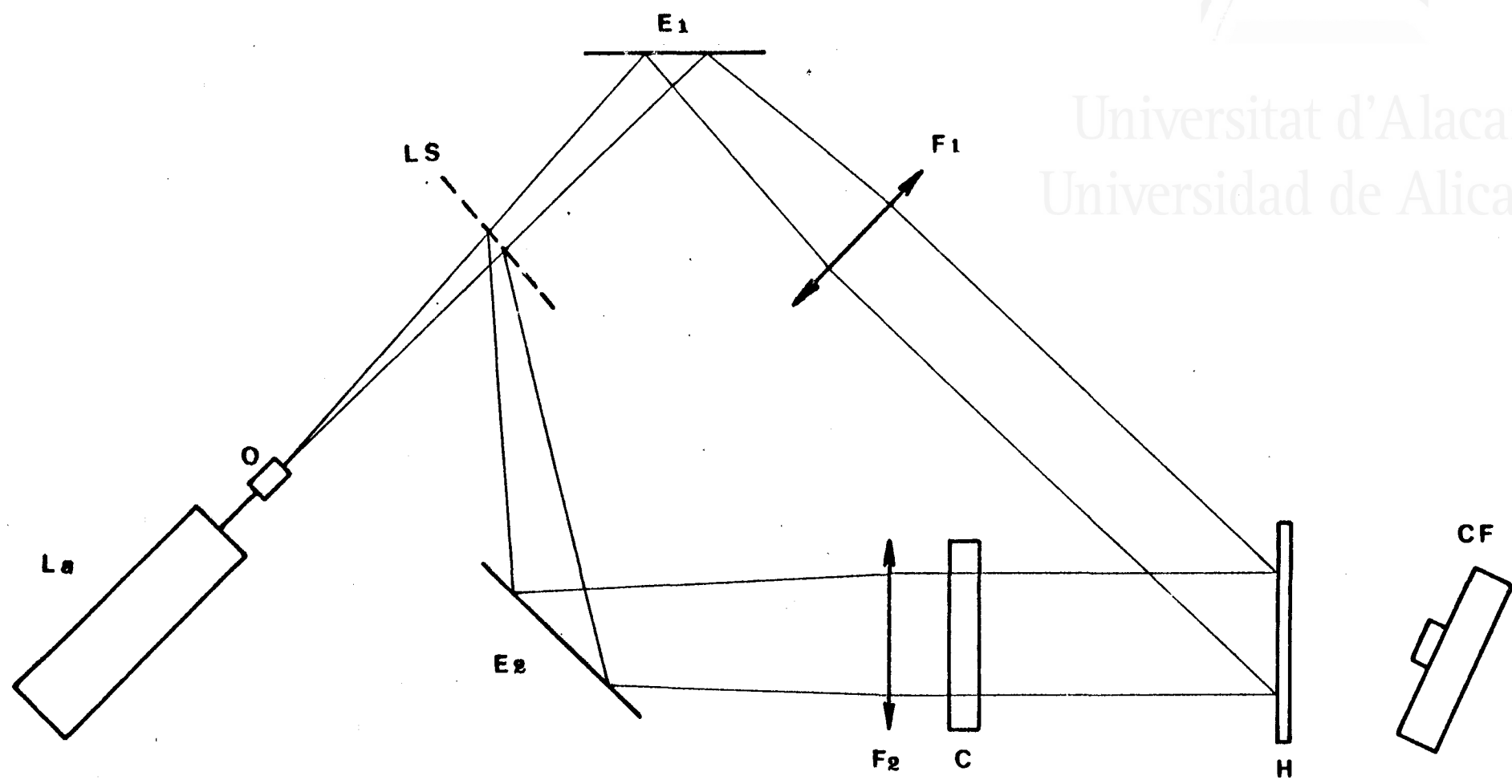


Fig. 3.2 Esquema del montaje óptico utilizado para interferometría holográfica de doble exposición.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

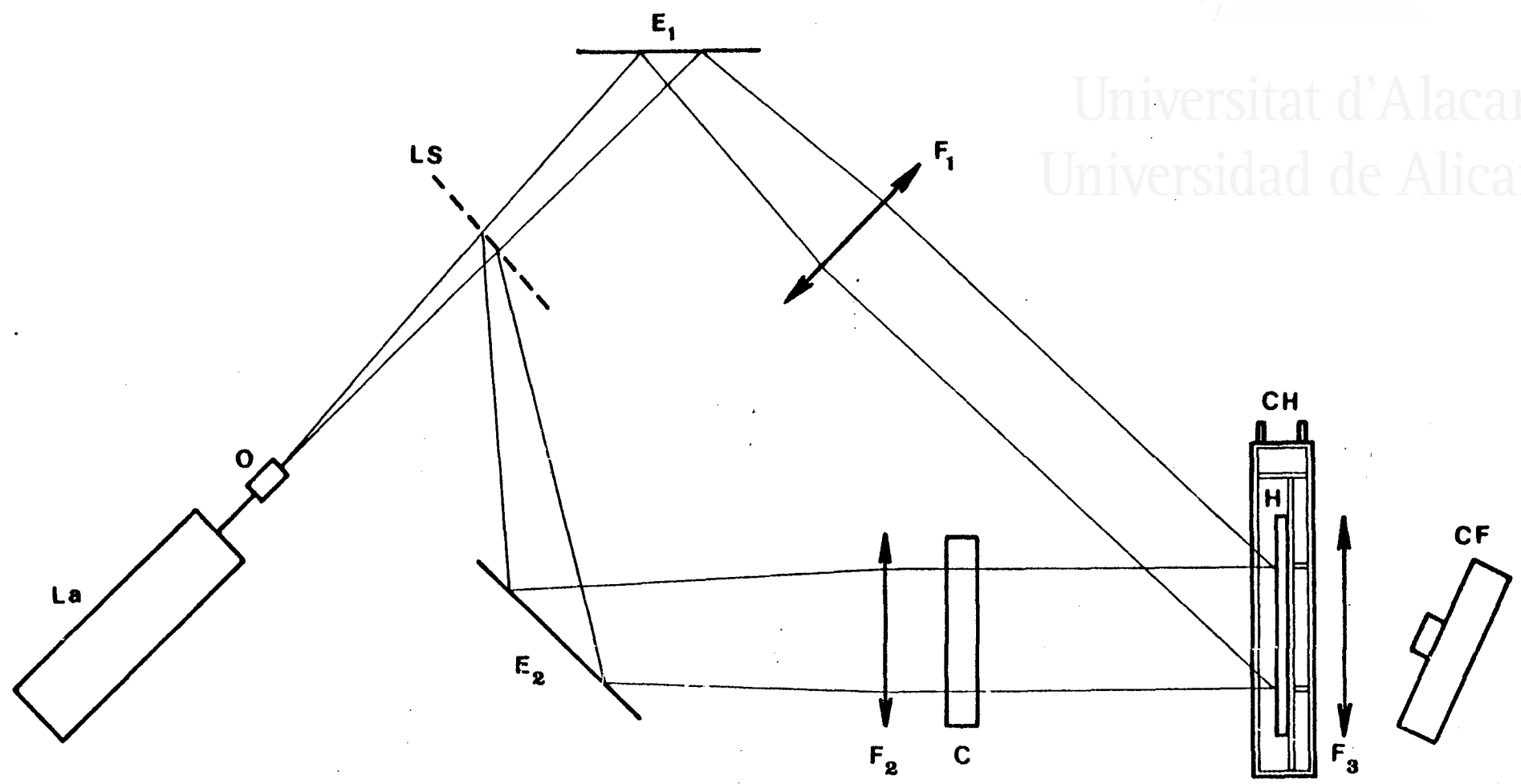


Fig. 3.3 Esquema del montaje óptico utilizado para interferometría holográfica en tiempo real.

haz de referencia), cada uno de ellos con una determinada intensidad, dependiendo del sistema que se esté estudiando. Para que la información quede registrada en las mejores condiciones, la intensidad del haz de referencia ha de ser mayor que la del haz objeto.

- $E_1$  y  $E_2$ : Espejos de caras muy planas que permiten cambiar la dirección de los haces, de tal modo que ambos incidan sobre la placa holográfica.
- $F_1$  y  $F_2$ : Sondas lentes de focal larga ( $f=100$  cm), que convierten los haces en colimados extensos.
- C: Célula de difusión, ya descrita en el apartado 3.2, y que se encuentra colocada sobre un soporte que permite variar la posición de la célula, de forma que sus paredes sean perpendiculares al haz objeto.
- H: Placa holográfica de alta resolución (Holotest 8E75 de AGFA). Es el medio fotosensible sobre el que se hace incidir el haz objeto y el haz de referencia. La cara que lleva la emulsión se sitúa en dirección a la luz. La placa se encuentra colocada sobre un portaplacas que impide que ésta se mueva durante el tiempo que dura la exposición.
- CF : Cámara fotográfica de 35 mm (Canon Mod. AV-1) que se utiliza sin objetivo. La película usada es de gran sensibilidad (Agfapan 25)
- CH: Cubeta de tiempo real (NRC Mod. 550). Permite que

la placa holográfica, que se sitúa en su interior, sea revelada y fijada en el sitio, sin necesidad de moverla.

- $F_3$ : Lente biconvexa utilizada al trabajar en tiempo real para focalizar la imagen de la célula de difusión sobre la cámara fotográfica CF.

Observando las figuras 3.2 y 3.3 se ve que el montaje utilizado en ambos casos es muy semejante; tan sólo se diferencian en la zona final. En el montaje para doble exposición la placa holográfica, H, se sitúa sobre el portaplacas, mientras que en el tiempo real, la placa se sitúa en el interior de la cubeta de tiempo real, tras la que se coloca una lente que focaliza sobre la cámara la imagen de la cubeta.

El modo de operar en uno y otro caso se describe en el apartado 4.2.2.

En la figura 3.4 se puede observar el montaje utilizado en tiempo real.

### 3.3 OTROS DISPOSITIVOS

#### 3.3.1 BANCO DE OPTICA

Todo el montaje óptico está situado sobre una mesa metálica de unos 800 Kg de peso, de alta planeidad. La mesa está situada sobre un sistema antivibratorio, provisto de corcho y arena cuya eficacia fue probada inicialmente mediante técnicas interferométricas.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Fig. 3.4 Montaje óptico utilizado para interferometría holográfica en tiempo real.



### 3.3.2 CAMARA OSCURA TERMOSTATIZADA

Los experimentos se realizan en una habitación de paredes oscuras, en la que se impidió que entrara la luz por cualquier lugar. Así mismo se impidió la aparición de corrientes de aire en el interior del recinto. Para evitar el efecto de los desplazamientos de aire provocados por el movimiento del operador, todo el montaje óptico, a excepción del laser y el portaplacas, está rodeado de una cámara aislante.

La temperatura en la habitación y en el interior de dicha cámara se mantiene a  $25 \pm 0.1$  °C, mediante un sistema de termostatos, colocando sondas en los alrededores de la cámara aislante y en su interior.

### 3.3.3 SISTEMA DE LLENADO

Para efectuar el llenado de la célula de difusión se utiliza una bomba peristáltica Microperpex LKE Mod. 5113, que permite trabajar a velocidad variable entre 0 y 3 ml/min.





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

#### 4 MATERIALES Y METODO

#### 4.1 MATERIALES

Los productos utilizados fueron:

- D (+) Glucosa monohidrato, con grado de pureza para análisis, suministrada por MERCK.
- Acido fórmico, con grado de pureza para análisis, suministrado por MERCK.
- Acido acético, con grado de pureza para análisis, suministrado por MERCK.
- Acido propiónico, con grado de pureza para síntesis, suministrado por MERCK.
- Cloruro potásico, con grado de pureza para análisis, suministrado por PANREAC.
- Sulfato de cobre anhidro, con grado de pureza para análisis, suministrado por MERCK.
- Agua bidestilada obtenida en los laboratorios del propio Departamento.

#### 4.2 METODO EXPERIMENTAL

##### 4.2.1 LLENADO DE LA CELULA DE DIFUSION

En la célula de difusión se colocan volúmenes iguales de dos soluciones de distinta concentración, que previamente estaban en un termostato a  $25 \pm 0.1$  °C.

En primer lugar, se introduce en la célula la solución más ligera con la ayuda de una pipeta. La célula se tapa y se coloca en el portacubetas, sobre la mesa óptica.

Para introducir la fase pesada, se utiliza una bomba peristáltica en la que, previamente, hay que seleccionar la velocidad más adecuada a cada sistema, ya que una velocidad demasiado alta provoca fenómenos de turbulencia que favorecen la mezcla de ambas soluciones. En el apartado 5.1 se hace un estudio interferométrico del proceso de llenado, basándose el criterio seguido a la hora de seleccionar la velocidad adecuada, en estas observaciones experimentales.

La fase pesada se bombea a través de un tubo de goma de silicona, cuyo extremo superior está conectado a una pipeta de 2 ml, que permite añadir una cantidad de fase pesada igual a la añadida de fase ligera. El extremo inferior del tubo de goma está conectado a un capilar de vidrio, que será el que se introduzca en la célula de difusión (figura 4.1).

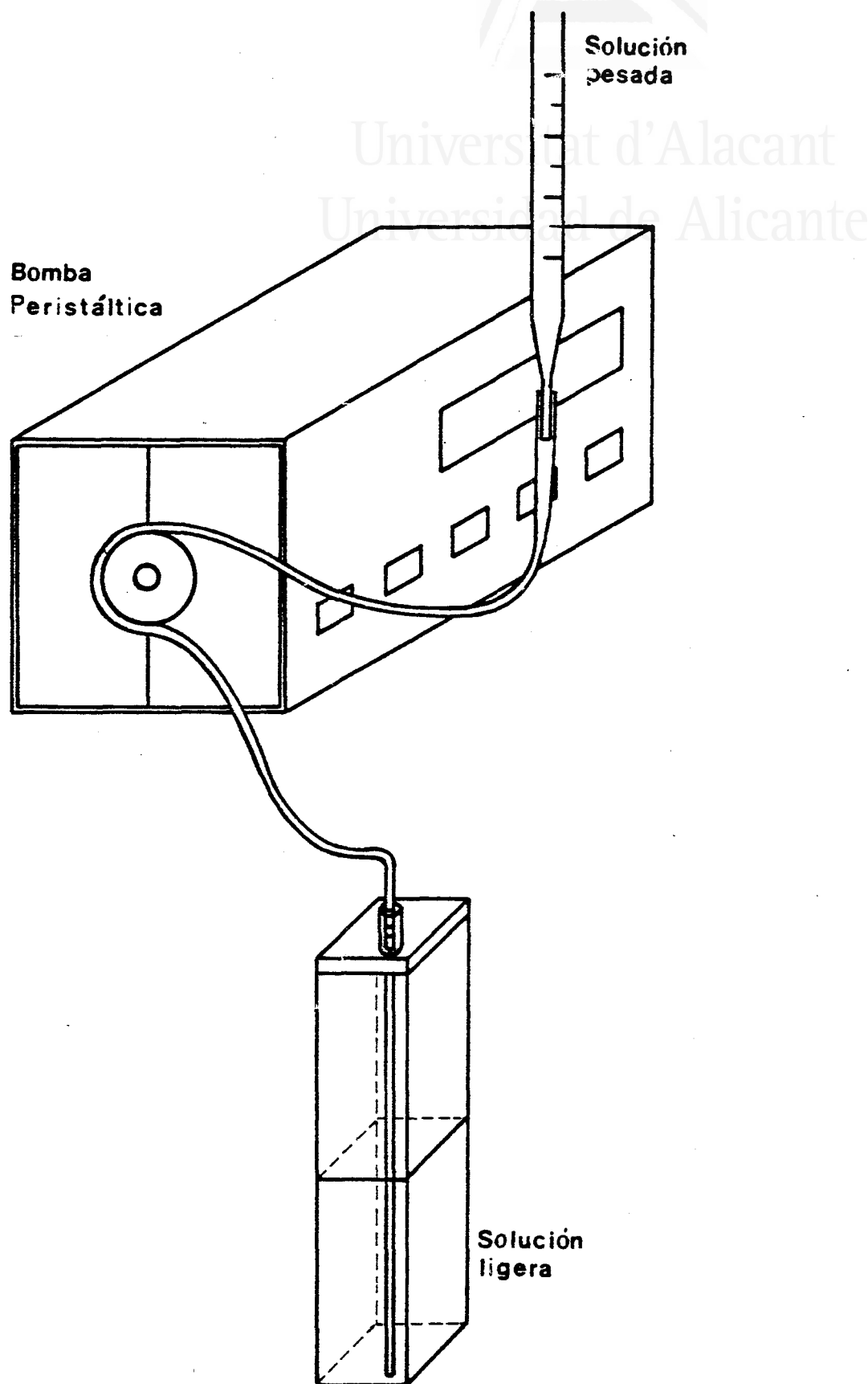


Fig. 4.1 Llenado de la célula de difusión.

Al objeto de impedir la aparición de fenómenos de turbulencia durante el llenado, hay que evitar la presencia de burbujas de aire en el interior del tubo, por lo que éste se llena totalmente de fase pesada. Tan sólo el extremo inferior del tubo capilar ( unos 2 mm ) no se llena de fase pesada, con lo que se impide que ambas soluciones se pongan en contacto al introducir el tubo capilar en la célula de difusión. Esta burbuja de aire no provoca luego mezcla de líquidos, puesto que sólo existe solución ligera.

Una vez ultimadas estas operaciones, el tubo capilar se introduce por el agujero que, al efecto, existe en el tapón de la célula de difusión, procurando que llegue hasta el fondo de la misma y que quede paralelo a sus paredes. Se dejan transcurrir unos 30 s y se procede a introducir la fase más pesada, controlando que el llenado se efectúa correctamente (ausencia de turbulencias, burbujas de aire, mezcla prematura, etc.). Como instante inicial de tiempos se considera aquél en que se empiezan a poner en contacto ambas soluciones.

En todos los experimentos realizados, la cantidad añadida de cada una de las soluciones oscila entre 1.75 y 1.80 ml.

El proceso de llenado ha de efectuarse con precisión ya que, en gran medida, la obtención de resultados correctos depende de la bondad con que haya sido efectuado éste proceso.

#### 4.2.2 OBTENCION DE UN INTERFEROGRAMA

La forma de obtener un interferograma es distinta según se trabaje en doble exposición o en tiempo real.

En el caso de trabajar en doble exposición, con la habitación a oscuras, se coloca la placa holográfica en el portaplacas, se

deja que pase un período de tiempo al objeto de que se estabilicen las posibles perturbaciones producidas al colocar la placa holográfica, y en el instante  $t_1$ , contado desde el comienzo de la difusión, se impresiona la placa durante un intervalo de tiempo determinado. Este tiempo de exposición varía, dependiendo de la potencia de la fuente de luz con que se trabaje y de la capacidad de absorción de luz que tenga la solución utilizada. En sistemas no muy coloreados o transparentes, con el laser de 5 mW, el tiempo de exposición empleado es de  $1/8$  s. Para soluciones más coloreadas, el tiempo de exposición debe aumentar, mientras que al aumentar la potencia del laser, el tiempo de exposición debe disminuir.

El tiempo  $t_1$ , al cual se efectúa la primera impresión de la placa, depende del tipo de sustancia con que se trabaje, debiendo ser determinado mediante una serie de experimentos previos.

Al cabo de un cierto tiempo, que depende de la diferencia de concentración entre las soluciones iniciales, del tipo de sustancia y de  $t_1$ , se efectúa una segunda impresión, a tiempo  $t_2$ , contado a partir del instante inicial, sobre la misma placa en que se efectuó la primera impresión. De este modo, se almacena en una misma placa holográfica la información correspondiente al estado del sistema en los instantes  $t_1$  y  $t_2$ ; es decir, lo que se produce es un interferograma holográfico. Durante todo este tiempo la habitación se mantuvo a oscuras.

Con la habitación aún a oscuras, la placa se saca, se revela y se fija. Una vez seca, se vuelve a colocar en el portaplaquetas, pero ahora la cara de la emulsión mira hacia el observador, no hacia la luz.

De este modo, si se ilumina la placa sólo con el haz de referencia, se obtiene una imagen real de la cubeta y las franjas, a su misma escala y sin necesidad de lentes auxiliares.

En efecto, puesto que la placa no se ilumina con el haz objeto, que es el que atraviesa la célula de difusión, el haz de referencia permite visualizar la información almacenada en la placa holográfica, es decir, la interferencia entre la situación existente en la célula en el instante  $t_1$ , y la correspondiente al instante  $t_2$ .

La imagen que se forma será, por un lado, la de la célula y el tubo capilar en su interior, tal como se ven a simple vista, ya que ninguno de ellos se ha modificado en el tiempo transcurrido entre ambas exposiciones; por el otro, un modelo de franjas de interferencia, en el interior de la célula, y que se deben a la variación de concentración experimentada por las soluciones en ese intervalo.

La cámara fotográfica se sitúa de tal modo que pueda recoger esta imagen, tomando como criterio de enfoque que el tubo capilar se vea de forma nítida. Este tubo dista de la cara de salida, aproximadamente, 0.33 cm (1/3 de la anchura de la cubeta) (Swensson, 1954).

Cuando se trabaja en doble exposición, en un mismo experimento de difusión, cada uno de los interferogramas se realiza sobre una placa holográfica, siendo  $t_1$  y  $t_2$  distintos de un interferograma a otro.

En caso de trabajar en tiempo real, la placa holográfica se coloca en un portaplacas especial que se introduce en la cubeta de tiempo real (CH). La cubeta se encuentra llena de agua, ya que de este modo se consigue un mayor rendimiento y por tanto, mayor luminosidad.

En este caso, la placa holográfica sólo se impresiona una vez, a tiempo  $t_1$ ; a continuación y sin moverla, se revela y se fija en la propia cubeta. De este modo, lo que queda almacenado en la placa es la situación de la célula en el instante  $t_1$ . Si ahora se ilumina el holograma así obtenido, con los haces objeto y referencia a la vez, se puede seguir el proceso de difusión conforme éste va teniendo lugar (tiempo real).

El proceso que tiene lugar en el interior de la célula, interfiere con la situación existente a tiempo  $t_1$  y que está almacenada en el holograma.

El interferograma correspondiente se focaliza sobre la película fotográfica, con la ayuda de la lente  $F_3$ , utilizando de nuevo el tubo capilar como criterio de enfoque.

En este caso, una sola placa holográfica permite obtener un conjunto de interferogramas, en los que  $t_1$  es común a todos, y  $t_2$  varía de uno a otro.

Con el fin de evitar la aparición de gradientes de temperatura, tanto las soluciones de revelador y fijador, como el agua del interior de la cubeta están a 25°C.

#### 4.2.3 MEDIDA DE LAS DISTANCIAS A QUE APARECEN LAS FRANJAS DE INTERFERENCIA

Como resultado del proceso anterior, tanto en tiempo real como en doble exposición, lo que se obtiene es una película fotográfica que contiene el interferograma.

Dicha película se revela, se fija y se seca, con lo que ya está en condiciones de ser utilizada para medir las distancias desde la interface, a cada una de las franjas de interferencia, entendiendo por interface aquella zona de la célula de difusión, en la que la variación del índice de refracción, para un  $t_1$  y  $t_2$  dados, es nula.

Por su misma definición, en la interface no se forma ninguna franja de interferencia, siendo la localización de esta interface la mayor dificultad encontrada a la hora de aplicar la técnica.

Trás estudiar diversas posibilidades, se optó por tomar el criterio de posicionar la interface, inicialmente, en el punto medio



entre las dos franjas de orden cero más próximas a la interface. A partir de esta posición inicial de la interface, se miden las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en ambas soluciones.

Con ellas se calcula unos valores iniciales del coeficiente de difusión para cada par de franjas, y se calcula su desviación cuadrática media.

Posteriormente, y mediante un proceso de cálculo que se recoge en el apartado 6.1.2, se resitúa la interface, de tal modo que, con las nuevas distancias, la desviación típica de los nuevos coeficientes sea mínima.

Con objeto de facilitar la labor de medida de las distancias, se lleva a cabo una ampliación del interferograma, del orden de 25 a 30 veces, y sobre ella se miden las distancias.

Para conocer exactamente la ampliación utilizada y poder así determinar el valor real de las medidas de las distancias, se emplearon dos procedimientos. Al principio, se midió la anchura interior de la célula de difusión sobre el interferograma ampliado, y se comparó con su valor real (1 cm). Este método tiene el inconveniente de que, debido a fenómenos de difracción y reflexión, en algunos casos las paredes de la célula no se veían de forma nítida. Posteriormente, se colocó en el portacubetas, y paralelamente a la célula de difusión, una pequeña regla transparente que permite tener una escala que relacione fácilmente y en vertical, es decir en el sentido en que se realiza la medida de las distancias de las franjas, los valores medidos sobre el interferograma ampliado con los correspondientes valores reales.

Durante la determinación de las distancias a que aparecen las franjas de interferencia, la mayor fuente de errores se produce cuando

las franjas no son nítidas; sobre todo, en las más alejadas de la interface, que son anchas y difuminadas, y cuando un par de franjas de igual orden no se han desdoblado totalmente.

Con estas distancias y los valores de  $t_1$  y  $t_2$ , tiempos a los que se han efectuado ambas exposiciones, se resuelve la ley de Fick y se obtiene el valor del coeficiente de difusión.



- 66 -

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 5 RESULTADOS

## 5.1 EXPERIMENTOS PREVIOS DE PUESTA A PUNTO DE LA TECNICA

Se han llevado a cabo un total de 32 experimentos útiles que han dado lugar a 120 interferogramas, en los que se han medido las distancias a las que aparecen las franjas de interferencia y que han permitido calcular los coeficientes de difusión en cada uno de los sistemas estudiados.

Pero como paso previo a estos experimentos útiles, hubo que realizar una serie de experiencias previas, que permitieran la puesta a punto de la técnica de interferometría holográfica.

Mediante una primera tanda de experimentos, todos ellos realizados con interferometría holográfica de doble exposición, se posibilitó la obtención de interferogramas. En ellos aparecían las franjas de interferencia, pero, a simple vista, se observó que no se podían utilizar para realizar determinaciones cuantitativas. En efecto, durante la realización de estos experimentos se pudo constatar una serie de fenómenos anómalos, tales como:

- a) Mezcla turbulenta de ambas soluciones durante la etapa de llenado.
- b) Formación de franjas de interferencia no paralelas (figura 5.1).
- c) Aparición de franjas de interferencia que se curvan (figura 5.2).
- d) Formación de franjas de interferencia en el exterior de célula de difusión (figura 5.3).

Como consecuencia de este conjunto de anomalías, los resultados de experimentos realizados bajo las mismas condiciones de operación, no eran reproducibles.

Del estudio de estos experimentos previos se concluyó que resultaba de gran importancia el modo de efectuar el llenado de la célula de difusión. En efecto la selección de una velocidad de llenado adecuada era determinante a la hora de evitar las anomalías a) y b).

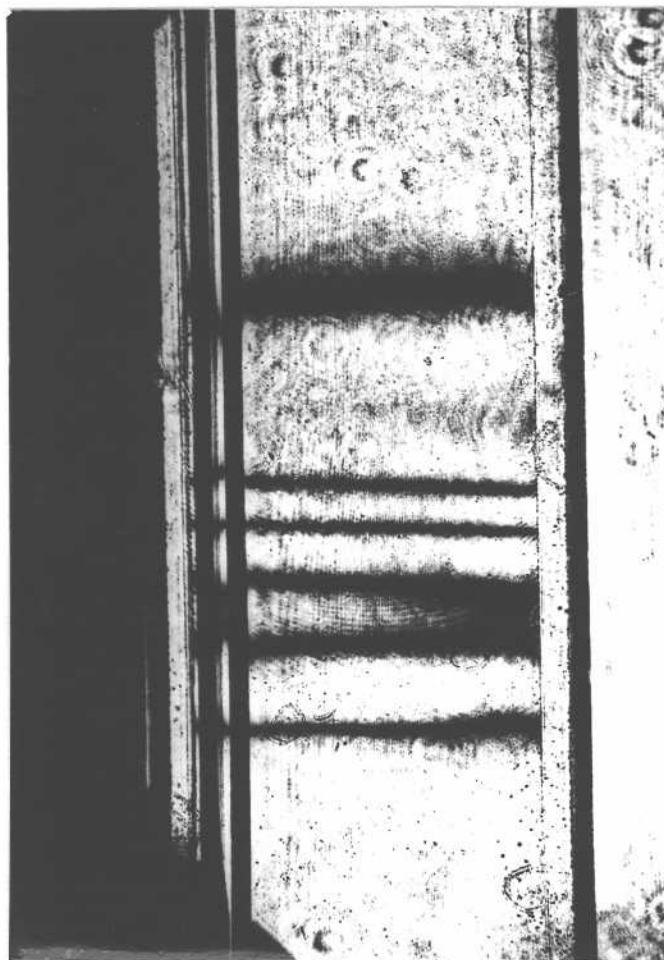


Fig. 5.1 Formación de franjas de interferencia no paralelas.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

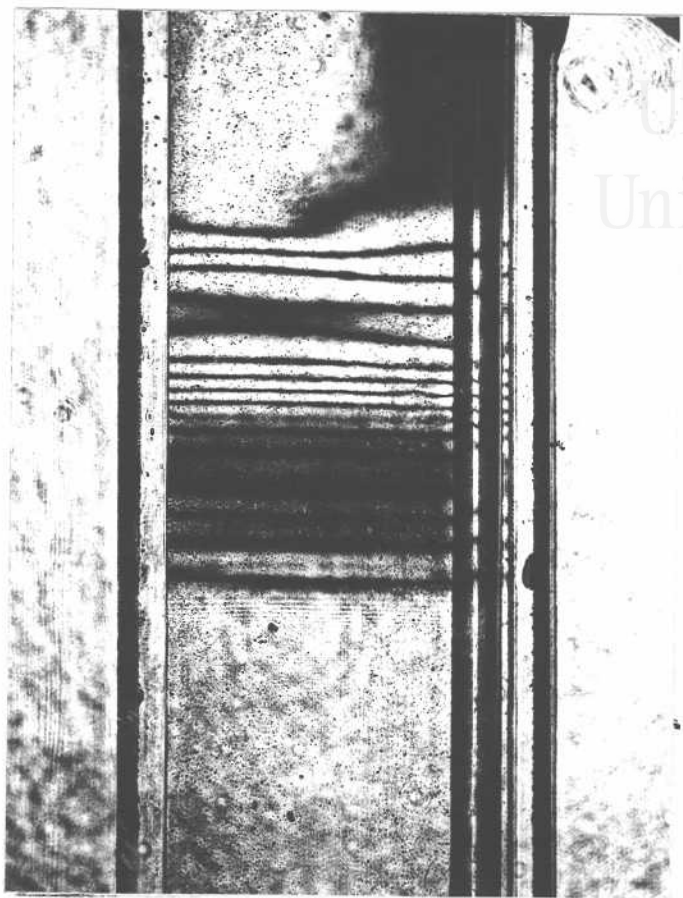
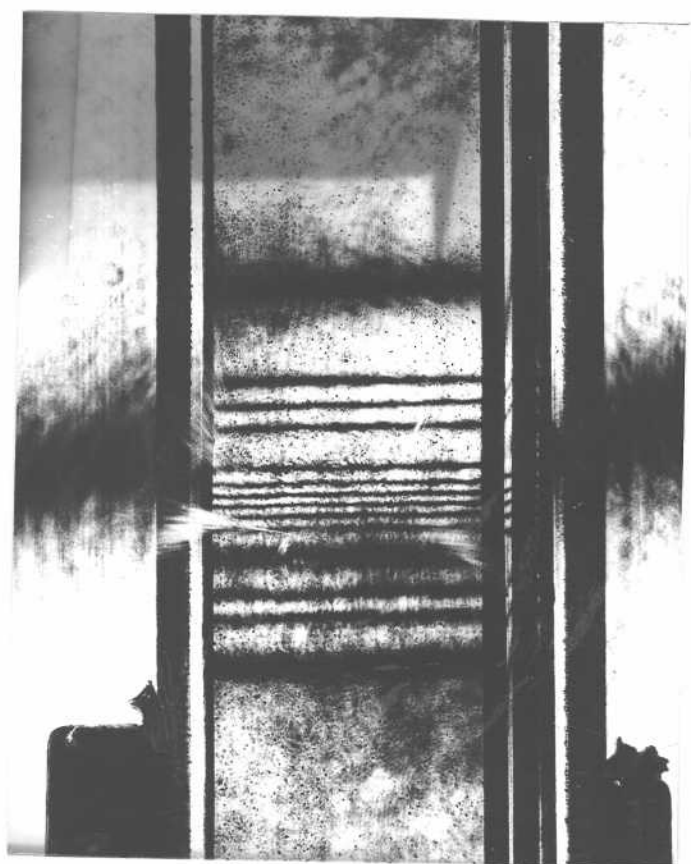


Fig. 5.2 Franjas de interferencia curvadas por efecto de la evaporación.

Fig. 5.3 Franjas de interferencia exteriores a la célula de difusión.



Una velocidad demasiado elevada favorece la mezcla de ambas soluciones durante el proceso de llenado, provocando fenómenos de turbulencia e impidiendo que ambas soluciones estén separadas de forma nítida, una vez finalizada la etapa de llenado. En consecuencia, el frente de difusión no se mantiene en un plano horizontal y, por tanto, las franjas de interferencia que se forman no son paralelas.

Por otra parte, una velocidad excesivamente lenta no es recomendable, puesto que conviene que el periodo de llenado sea el menor posible. Se observó que esta velocidad de llenado era distinta para cada tipo de sustancia.

Se constató, así mismo, que la presencia de pequeñas burbujas de aire en el tubo de silicona por el que circula la solución pesada, provocaba la aparición de explosiones turbulentas durante la etapa de llenado. Por ello se procuró evitar su presencia, haciendo que antes de comenzar la etapa de llenado, la fase pesada circulara por el tubo, llenándolo completamente y eliminando, en lo posible, las burbujas de aire.

En consecuencia, al comienzo del experimento se realizó un control estricto del proceso de llenado, desechando aquéllos en los que se observaron fenómenos anómalos. Dicho control se efectuó comparando, mediante interferometría holográfica en tiempo real y de una forma cualitativa, el estado de la cubeta antes de comenzar el proceso de llenado y durante el mismo.

A modo de ejemplo, en la serie de fotos 5.4 a 5.7, se puede visualizar el control de llenado, realizado sobre un experimento con dos soluciones de  $\text{CuSO}_4$  de concentraciones 2% y 4%. De este control se infiere que el proceso de llenado se ha realizado de modo incorrecto y, por tanto, el experimento no se prosigue. En las fotos se observa la



Fig. 5.4



Fig. 5.5



Fig. 5.6

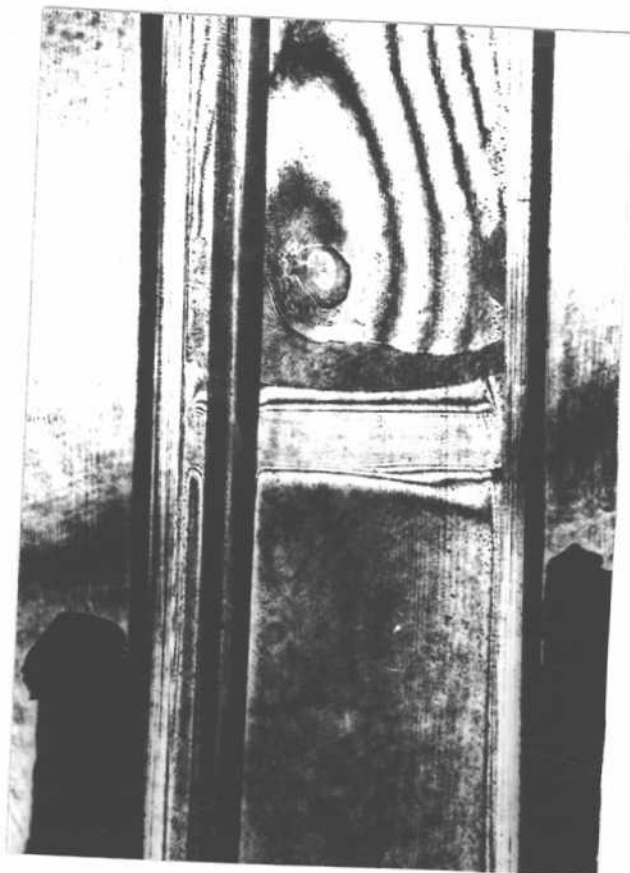


Fig. 5.7



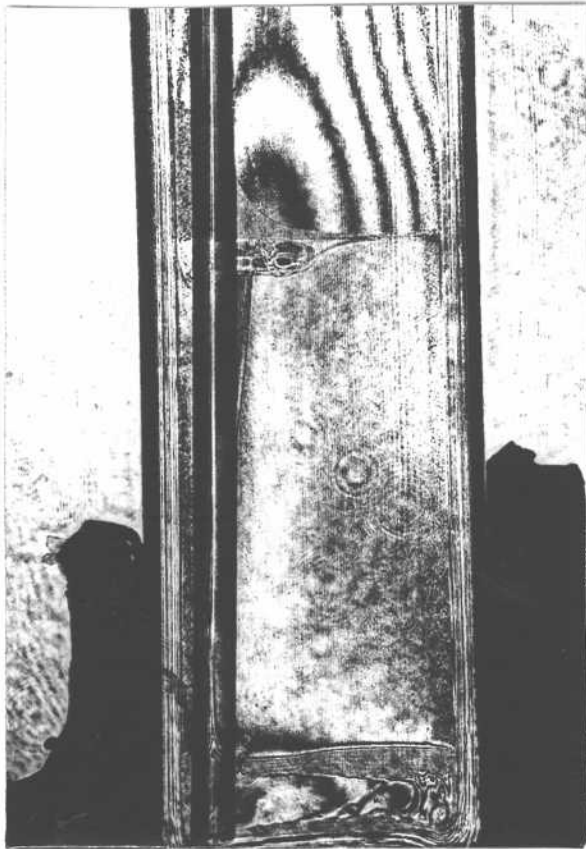


Fig. 5.8



Fig. 5.9

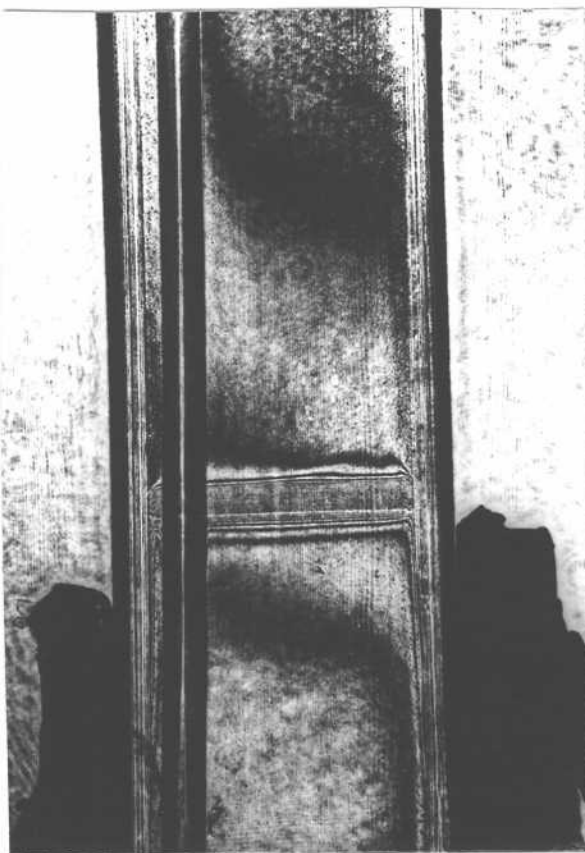


Fig. 5.10

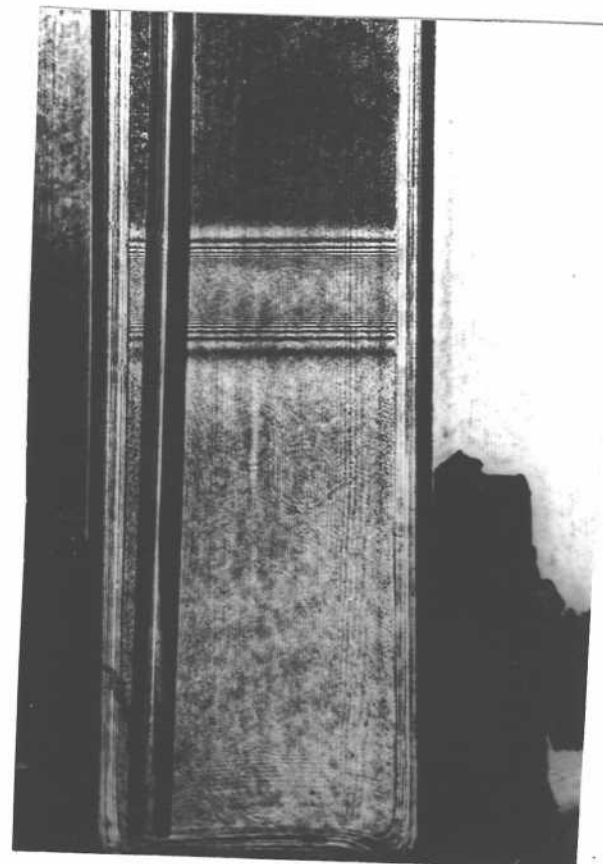


Fig. 5.11

turbulencia provocada por la presencia de una burbuja de aire, que arrastra solución pesada al seno de la solución ligera. Se puede observar igualmente, la presencia de una franja en el exterior de la célula de difusión.

De igual modo, en la serie de fotos 5.8 a 5.11, se puede ver el control de llenado efectuado en un experimento con dos soluciones de  $\text{CuSO}_4$  de concentraciones 2% y 4%, y llevado a cabo de forma correcta. Se observa, en primer lugar, cómo la pequeña burbuja de aire que se deja inicialmente en el extremo inferior del tubo capilar no produce turbulencia en la fase ligera. A continuación, la entrada de la primera porción de fase pesada produce una pequeña turbulencia que rápidamente, y de forma paulatina, desaparece. Por último, se observa que, en la etapa final del proceso de llenado, la turbulencia ha desaparecido.

Por lo que se refiere a la anomalía c), se observó que era debido a que la célula de difusión se llenaba demasiado, llegando a ponerse la fase superior en contacto con el tapón de teflón, favoreciéndose de este modo los fenómenos de evaporación. Mediante un control adecuado del volumen a añadir de cada fase, se consiguió evitar su aparición.

Finalmente, se vió que la formación de franjas en el exterior de la célula de difusión se debía a desplazamientos de aire en el recinto provocados, bien por el movimiento del propio operador, bien por corrientes de convección debidas a pequeños gradientes de temperatura. Para paliar este fenómeno se rodeó todo el montaje óptico, a excepción del laser y el portaplacas, de una cámara de aislamiento que, además de permitir un mejor control de la temperatura en los alrededores de la célula de difusión, evita la aparición de franjas de interferencia exteriores.

Además de estos experimentos para poner a punto la técnica experimental, antes de comenzar el estudio de la difusión con nuevas sustancias, hubo que realizar una serie de experiencias de prueba que permitieran determinar los tiempos  $t_1$  y  $t_2$  óptimos, a fin de obtener interferogramas lo más adecuados posible.

En efecto, cuanto mayor es el tiempo  $t_1$  al que se efectúa la primera exposición, tanto mayor es el avance del frente de difusión, por lo que si  $t_1$  es pequeño, las franjas de interferencia aparecerán en una zona muy estrecha del interferograma, estando muy juntas.

Por otro lado, el intervalo de tiempo entre ambas impresiones,  $t_2 - t_1$ , juega un importante papel sobre el número de franjas de interferencia que se forman. Para un determinado  $t_1$ , cuanto mayor es este intervalo, tanto mayor es el número de franjas de interferencia que aparecen.

Para obtener un número de franjas determinado, cuanto mayor es  $t_1$ , tanto mayor ha de ser el intervalo  $t_2 - t_1$ . Pero hay que llevar cuidado ya que puede ocurrir que, al ser mucho el tiempo transcurrido, el frente de difusión llegue hasta los extremos de la célula, con lo que se dejan de cumplir las condiciones de difusión libre para las que se ha realizado el tratamiento matemático.

## 5.2 EXPERIMENTOS EN DOBLE EXPOSICION

Trás la etapa de experimentos previos que permitió estudiar aquellos fenómenos anómalos que provocan perturbaciones durante el desarrollo de la técnica experimental, se realizó una segunda serie de experimentos en doble exposición, con el fin de lograr que los resultados fueran cuantitativamente reproducibles, además de posibilitar la puesta a punto del método de cálculo ( apartado 6.1.2).

Los primeros experimentos cuantitativos se realizaron en doble exposición, ya que el equipo experimental requerido es algo menos complejo, el método de trabajo es más sencillo y las precauciones que se necesitan son menores. En contrapartida, el control que se tiene sobre el desarrollo del experimento es menor.

Los interferogramas se obtuvieron de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 4.2.2.

Sobre la ampliación del interferograma, se procede a asignar los órdenes de interferencia de las franjas que aparecen, situando la interface entre las franjas de orden cero, de la zona superior e inferior, más próximas a dicha interface (figura 5.12)

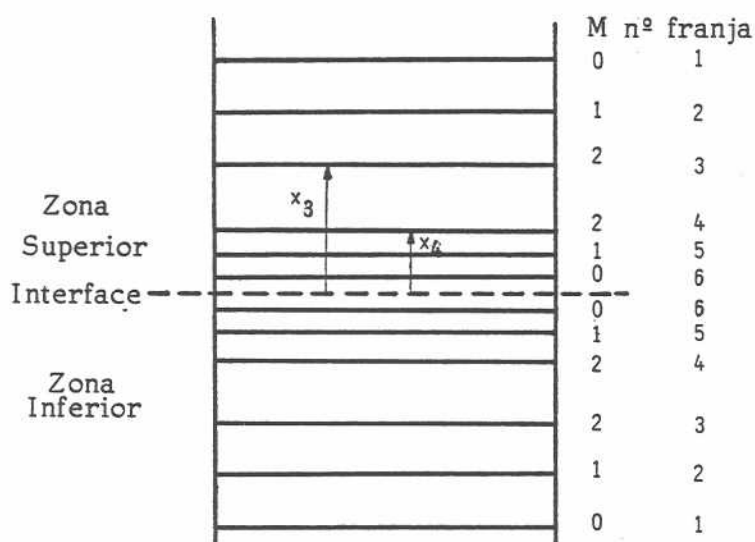


Fig. 5.12 Asignación de los órdenes de interferencia y localización inicial de la posición de la interface

A partir de este punto, se miden las distancias a que aparecen las distintas franjas de interferencia, convirtiéndolas en distancias reales mediante su división por el factor de ampliación utilizado.

### 5.2.1 ESTUDIO DE LA DIFUSION DE UNA SOLUCION ACUOSA DE GLUCOSA

Los primeros experimentos realizados fueron con el sistema agua bidestilada-solución acuosa de glucosa al 10% en peso, por tratarse de un sistema similar al estudiado por otros autores que trabajan con interferometría holográfica en doble exposición (Bochner y Pipman, 1976; Gabelmann-Gray y Fenichel, 1979).

Se efectuaron cuatro interferogramas, G 1, G 2, G 3, y G 4. A título de ejemplo, en la figura 5.13 se muestra la fotografía del interferograma G 1, cuyas distancias se recogen en la tabla 5.1. En ella,  $N_s$  indica el número de franjas que aparecen en la zona superior, y  $N_i$  el número de franjas de la zona inferior.

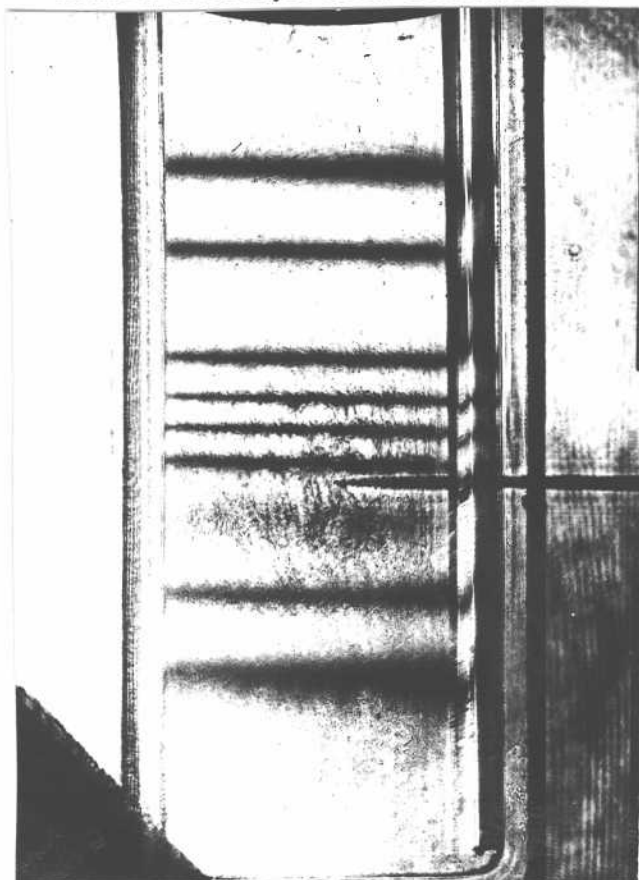


Fig. 5.13 Interferograma G 1  
Agua-Glucosa al 10% ( $t_1 = 7200$  s  
 $t_2 = 7800$  s).

Tabla 5.1 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma G 1. Solución de glucosa al 10%-agua.

$t_1 = 7200 \text{ s}$ $t_2 = 7800 \text{ s}$ $N_s = 4$ $N_i = 4$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.737	0.048
	1	0.492	0.167
Inferior	0	0.785	0.048
	1	0.548	0.146

En la tabla A.1 del Apéndice se muestran los resultados obtenidos en todos los interferogramas efectuados para este sistema.

### 5.2.2 ESTUDIO DE LA DIFUSION EN SOLUCIONES ACUOSAS DE ACIDOS ORGANICOS

Continuando con los experimentos en doble exposición, se realizó un estudio de la difusión de ácidos orgánicos en agua a 25°C. Como solución pesada se colocan diversas soluciones de ácidos orgánicos al 5% en peso, y como solución ligera, agua bidestilada.

El conjunto de experimentos que se llevaron a cabo se recogen en la tabla siguiente:

Experimento	Solución acuosa inicial	Nº interferogramas
AF	Ac. Fórmico al 5% peso	3
AA	Ac. Acético al 5% peso	5
AP	Ac. Propiónico al 5% peso	3

### 5.2.2.1 Acido fórmico

En primer lugar se estudió la difusión de una solución de ácido fórmico al 5% en peso en agua bidestilada. Para este sistema se realizaron tres interferogramas.

A título de ejemplo en la tabla 5.2 se recogen las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma AF 2, cuya fotografía se muestra en la figura 5.14.

Tabla 5.2 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma AF 2.

$t_1 = 900 \text{ s}$ $t_2 = 2100 \text{ s}$ $N_s = 8$ $N_i = 8$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.518	0.016
	1	0.427	0.053
	2	0.335	0.093
	3	0.241	0.162
Inferior	0	0.624	0.016
	1	0.459	0.050
	2	0.367	0.090
	3	0.278	0.149

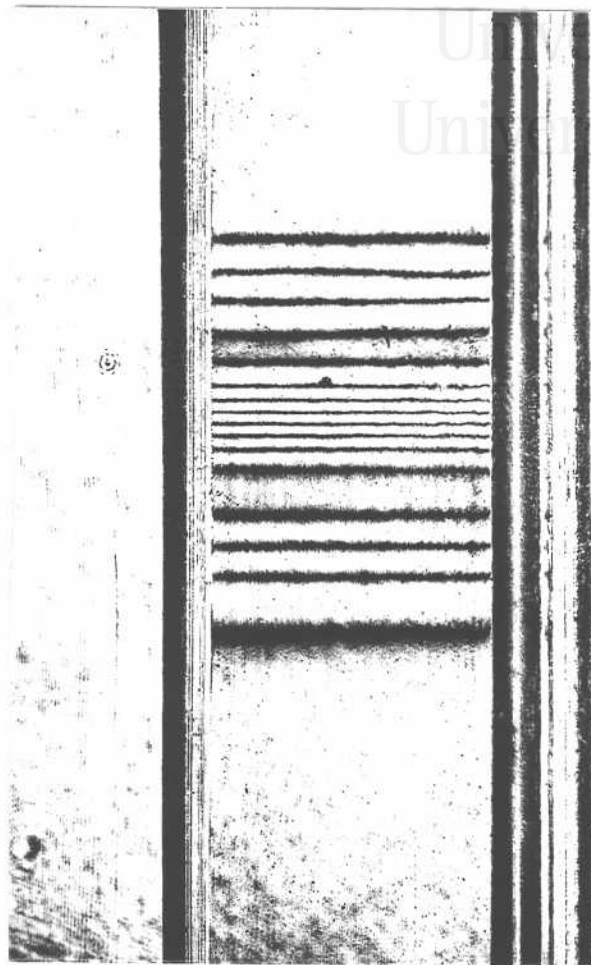


Fig. 5.14 Interferograma AF 2. Agua-Acido fórmico al 5%  
( $t_1 = 900$  s,  $t_2 = 2100$  s)

Los resultados correspondientes a los tres interferogramas realizados, se recogen en la tabla A.2 del Apéndice.



### 5.2.2.2 Acido acético

Se efectuaron 5 interferogramas para el sistema, solución acuosa de ácido acético al 5% en peso - agua bidestilada.

A título de ejemplo, en la tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos para el interferograma AA 5, cuya fotografía aparece en la figura 5.15.

Tabla 5.3 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma AA 5.

$t_1 = 1980 \text{ s}$ $t_2 = 3180 \text{ s}$ $N_s = 6$ $N_2 = 6$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.681	0.028
	1	0.499	0.084
	2	0.371	0.158
Inferior	0	0.610	0.028
	1	0.466	0.082
	2	0.342	0.160

Los resultados correspondientes a los 5 interferogramas realizados se recogen en la tabla A.3 del Apéndice.

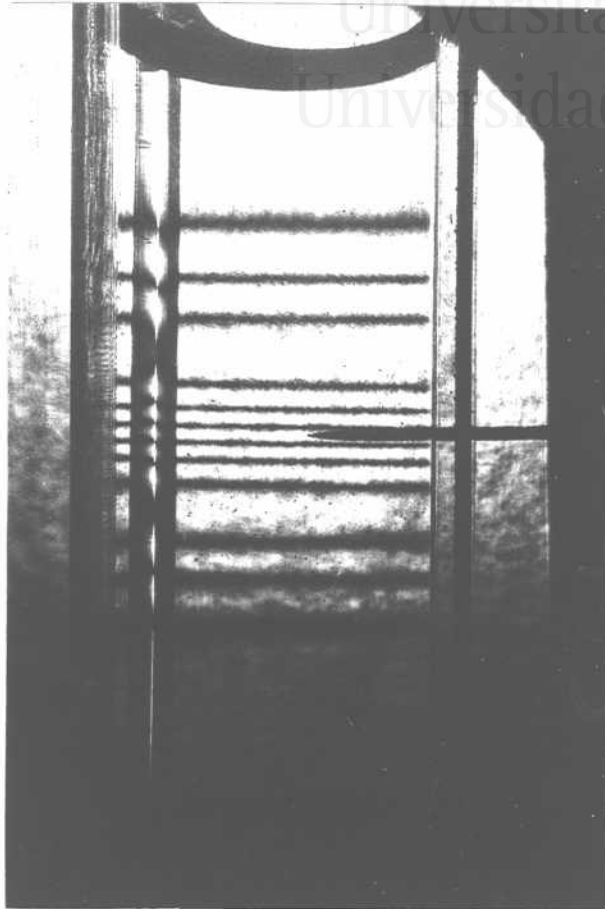


Fig. 5.15 Interferograma AA 5. Agua- Acido acético al 5%.  
( $t_1 = 1980$  s,  $t_2 = 3180$  s).

#### 5.2.2.3 Acido propiónico

Par el estudio de la difusión en el sistema, solución acuosa de ácido propiónico al 5% en peso - agua bidestilada, se realizaron tres interferogramas.

A título de ejemplo, en la tabla 5.4 se presentan las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma AP 1, cuya fotografía se ve en la figura 5.16.

Tabla 5.4 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma AP 1.

$t_1 = 2970 \text{ s}$ $t_2 = 3690 \text{ s}$ $N_s = 2$ $N_2 = 4$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	1	0.505	0.053
Inferior	0	0.745	0.053
	1	0.468	0.165

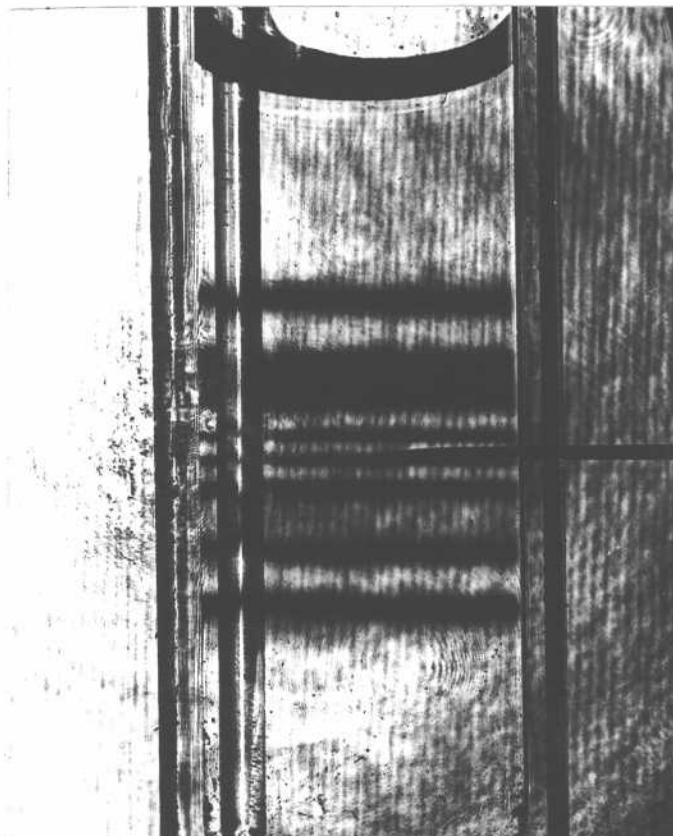


Fig. 5.16 Interferograma AP 1. Agua-Acido propiónico al 5%.  
 ( $t_1 = 2970 \text{ s}$ ,  $t_2 = 3690 \text{ s}$ ).

Los resultados correspondientes a los tres interferogramas realizados se recogen en la tabla A.4 del Apéndice.

### 5.3 EXPERIMENTOS EN TIEMPO REAL

Tras la realización del conjunto de experimentos realizados mediante interferometría holográfica de doble exposición que permitió obtener una cierta experiencia y obtener valores del coeficiente de difusión reproducibles, se desarrolló una tercera fase de experimentos en tiempo real.

Aún cuando el método operativo en tiempo real, es más complejo que en doble exposición, el control que se consigue sobre el funcionamiento del sistema, cuya difusión se está estudiando, es mejor y más rápido, de tal modo, que no es necesario esperar a que el experimento haya finalizado para saber si se ha operado bien o no.

Por otra parte, como ya se indicó en el apartado 4.2.2, cuando se trabaja en doble exposición, cada placa holográfica da lugar a un solo interferograma, mientras que en tiempo real, con una placa holográfica, se obtiene el conjunto de interferogramas correspondientes a un experimento. De este modo, se consigue por un lado un considerable ahorro de placas holográficas, y por otro, un conocimiento más detallado y completo de la evolución del proceso de difusión que está teniendo lugar en la célula de difusión, ya que de un experimento se puede obtener un gran número de interferogramas.

### 5.3.1 ESTUDIO DE LA DIFUSION DE KCl

A fin de poder efectuar un control sobre la técnica utilizada, se estudió la difusión de KCl a 25°C. El empleo del KCl como sistema de control e incluso, en algunos casos, como método de calibrado, es frecuente en estudios de difusión (Stokes y col., 1953; Lewis, 1955; Ghal y Dullien, 1974; Agar y Lobo, 1974; Longworth, 1947; Becsey y col., 1971; Durou y col., 1972; Szydłowska y Janowska, 1982).

En los experimentos realizados se utilizó KCl 3.8 M como solución pesada y KCl 2.8 M como solución ligera, obteniéndose un total de siete interferogramas.

A título de ejemplo, en la tabla 5.5 se presentan las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma KC 3, cuya fotografía se muestra en la figura 5.17.

Tabla 5.5 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma KC 3.

$t_1 = 600 \text{ s}$ $t_2 = 3420 \text{ s}$ $N_s = 6$ $N_i = 6$			
Z O N A	ORDEN.(M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.623	0.024
	1	0.448	0.067
	2	0.321	0.131
Inferior	0	0.650	0.023
	1	0.458	0.069
	2	0.317	0.137

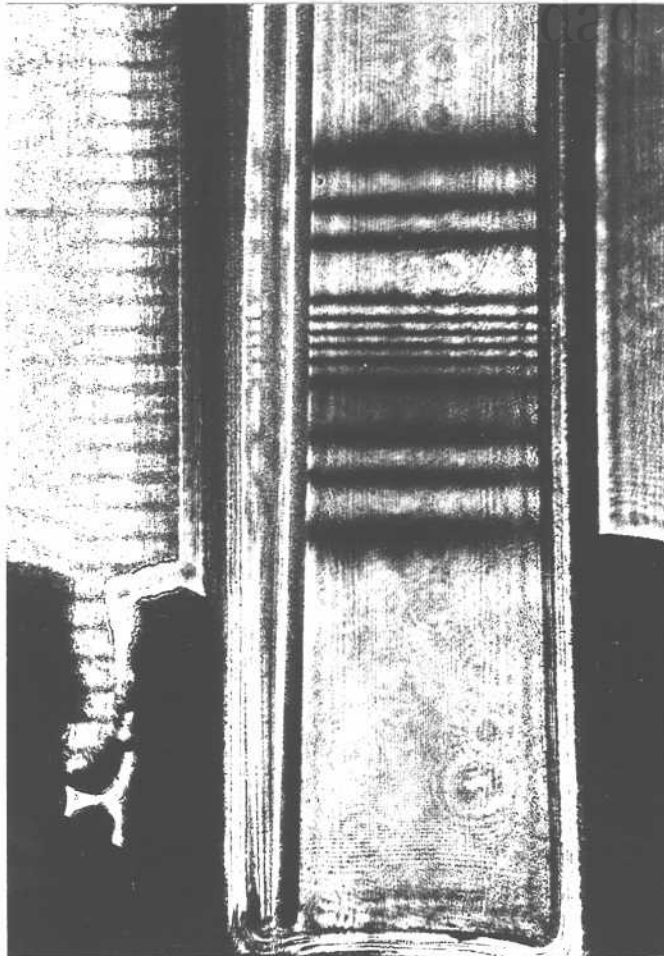


Fig. 5.17 Interferograma KC 3. KCl 0.28 M - KCl 0.38 M.  
( $t_1 = 600$  s,  $t_2 = 3420$  s).

Los resultados correspondientes a los siete interferogramas realizados, se recogen en la tabla A.5 del Apéndice.

### 5.3.2 ESTUDIO DE LA DIFUSION DE $\text{CuSO}_4$ EN FUNCION DE LA CONCENTRACION

Para llevar a cabo este estudio se puso en contacto dos soluciones acuosas de  $\text{CuSO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ , de concentraciones distintas.

Esta diferencia de concentraciones era lo suficientemente pequeña, como para que, en dicho intervalo, la variación del índice de refracción con la concentración fuera lineal (Drouy y col., 1973).

El coeficiente de difusión obtenido se refiere a una concentración que es la media de las concentraciones colocadas inicialmente.

Por otra parte, la diferencia debe ser lo bastante grande para que el proceso no se alargue en demasía, al ser el gradiente de fuerza impulsora muy pequeño.

Para efectuar este estudio se utilizaron nueve parejas de concentraciones iniciales. Para cada pareja de concentraciones se realizaron dos experimentos, con el fin de comprobar que se obtienen valores concordantes.

En la tabla 5.6 se resume el conjunto de experimentos realizados, así como el número de interferogramas de cada uno de ellos. Cada experimento se numera con las letras SC, seguida de dos números. El primero se refiere a las concentraciones de partida, y el segundo indica el número del experimento, para esas concentraciones de partida.

Tabla 5.6 Resumen de experimentos con  $\text{CuSO}_4$

Experimento	Concentración inicial $\text{CuSO}_4$ (% peso)		Número de interferogramas
	Zona inferior	Zona superior	
SC 11	1	2	10
SC 12	1	2	6
SC 21	1	3	6
SC 22	1	3	7
SC 31	2	4	9
SC 32	2	4	6
SC 41	4	6	6
SC 42	4	6	7
SC 51	6	8	6
SC 52	6	8	6
SC 61	8	10	5
SC 62	8	10	7
SC 71	9.5	12.5	5
SC 72	9.5	12.5	6
SC 81	11.5	14.5	4
SC 82	11.5	14.5	6
SC 91	14.5	17.5	4
SC 92	14.5	17.5	4



### 5.3.2.1 Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 1.5%

Como se indica en la tabla 5.6, se han realizado dos experimentos (SC 11 y SC 12) partiendo cada uno de ellos de concentraciones iniciales de  $\text{CuSO}_4$  de 1% y 2%.

En el experimento SC 11, se han obtenido 10 interferogramas, y en el SC 12, seis. A título de ejemplo, en la tabla 5.7 se presentan las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 12-4 (es decir, el cuarto interferograma obtenido en el segundo experimento, con concentraciones iniciales de  $\text{CuSO}_4$  de 1 y 2%). La fotografía correspondiente a este interferograma se muestra en la figura 5.18.

Tabla 5.7 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 12-4.

$t_1 = 2680 \text{ s}$ $t_2 = 8160 \text{ s}$ $N_s = 8$ $N_i = 8$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.624	0.018
	1	0.478	0.057
	2	0.385	0.101
	3	0.271	0.180
Inferior	0	0.707	0.018
	1	0.514	0.057
	2	0.409	0.103
	3	0.298	0.170

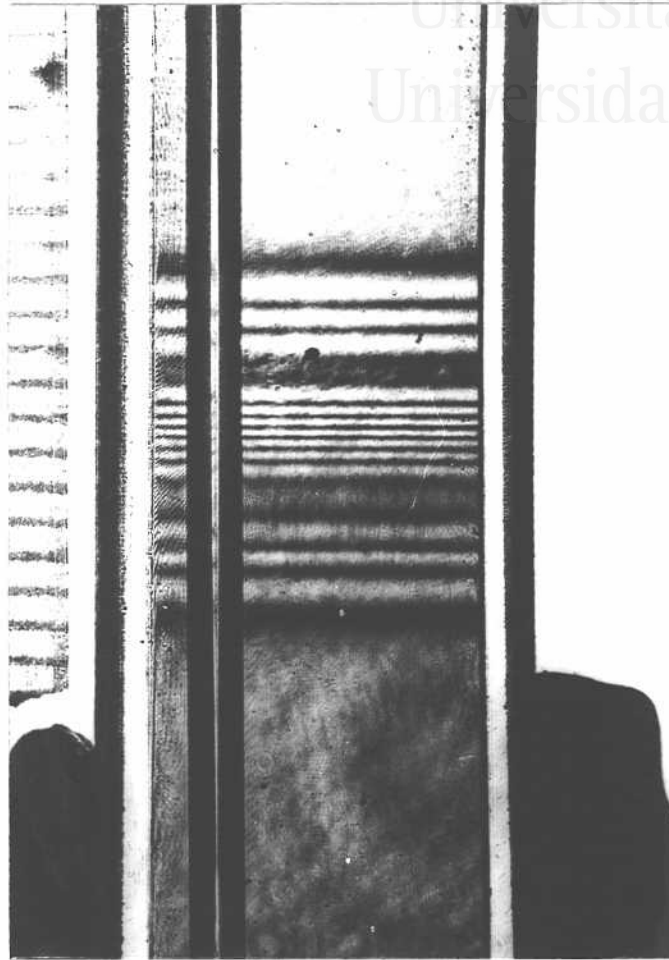


Fig. 5.18 Interferograma SC 12-4.  $\text{CuSO}_4$  1%-2%.  
( $t_1 = 2680$  s,  $t_2 = 8160$  s).

Los resultados correspondientes a los diez interferogramas del experimento SC 11 se recogen en la tabla A.6 del Apéndice, mientras que los correspondientes a seis del SC 12, se recogen en la tabla A.7 del Apéndice.

### 5.3.2.2 Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 2%

Como se indica en la tabla 5.6 se han realizado dos experimentos (SC 21 y SC 22) partiendo cada uno de ellos de concentraciones iniciales de  $\text{CuSO}_4$  del 1 y 3%.

En el experimento SC 21 se han obtenido seis interferogramas, y en el SC 22, siete interferogramas. A título de ejemplo, en la tabla 5.8 se presentan las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 22-6, cuya fotografía se muestra en la figura 5.19.

Tabla 5.8 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 22-6

$t_1 = 4.020 \text{ s}$ $t_2 = 8160 \text{ s}$ $N_s = 8$ $N_i = 10$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.672	0.016
	1	0.541	0.051
	2	0.454	0.089
	3	0.370	0.140
Inferior	0	0.767	0.016
	1	0.592	0.049
	2	0.497	0.087
	3	0.419	0.129
	4	0.330	0.191

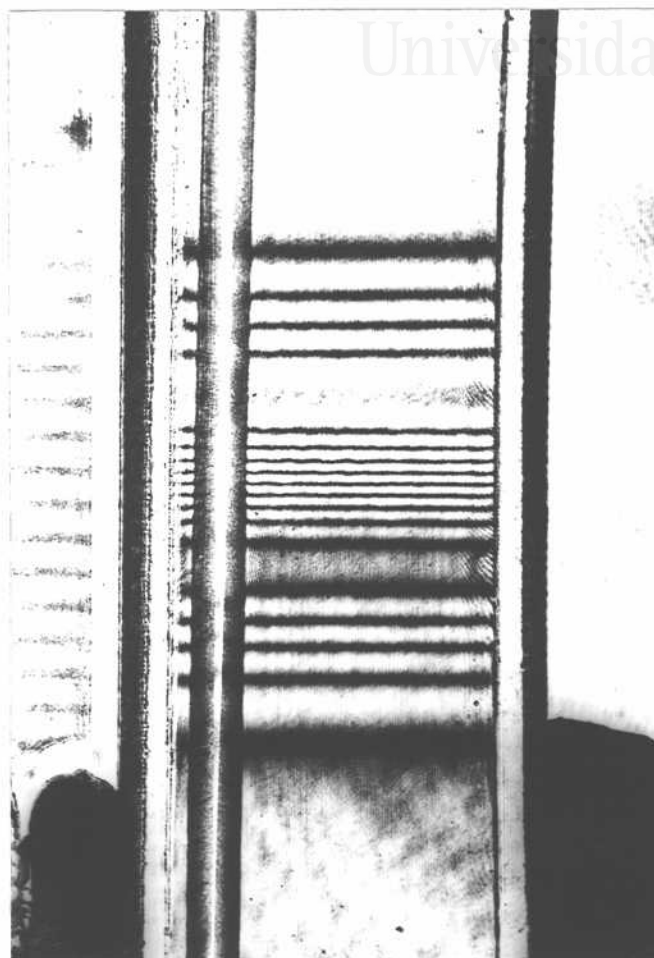


Fig. 5.19 Interferograma SC 22-6.  $\text{CuSO}_4$  1%-3%.  
( $t_1 = 4020$  s,  $t_2 = 8160$  s).

Los resultados correspondientes a los seis interferogramas del experimento SC 21 se recogen en la tabla A.8 del Apéndice, mientras que los correspondientes a los siete interferogramas del SC 22, se presentan en la tabla A.9 del Apéndice.

### 5.3.2.3 Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 3%

Como se indica en la tabla 5.6 se han realizado dos experimentos (SC 31 y SC 32) partiendo cada uno de ellos de concentraciones iniciales de  $\text{CuSO}_4$  de 2 y 4%.

En el experimento SC 31 se han obtenido nueve interferogramas y en el SC 32, seis interferogramas. A título de ejemplo, en la tabla 5.9 se presentan las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 32-1, cuya fotografía se muestra en la figura 5.20.

Tabla 5.9 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 32-1.

$t_1 = 3900 \text{ s}$ $t_2 = 6300 \text{ s}$ $N_s = 6$ $N_i = 6$			
Z O N A	CRDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.656	0.021
	1	0.482	0.067
	2	0.381	0.121
Inferior	0	0.542	0.021
	1	0.415	0.069
	2	0.309	0.137

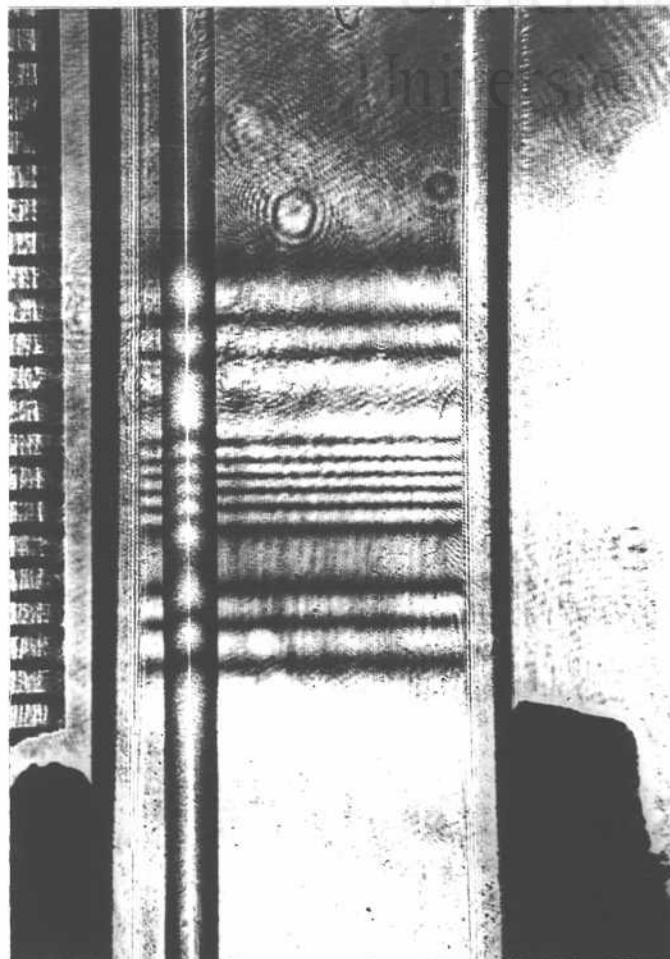


Fig. 5.20 Interferograma SC 32-1.  $\text{CuSO}_4$  2%-4%.  
( $t_1 = 3900$  s,  $t_2 = 6300$  s).

Los resultados correspondientes a los nueve interferogramas del experimento SC 31 se recogen en la tabla A.10 del Apéndice, mientras que los correspondientes a los seis interferogramas del SC 32, se presentan en la tabla A.11 del Apéndice.

#### 5.3.2.4 Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 5%

Como se indica en la tabla 5.6, se han realizados dos experimentos (SC 41 y SC 42) partiendo cada uno de ellos de concentraciones iniciales de  $\text{CuSO}_4$  de 4 y 6%.

En el experimento SC 41 se han obtenido seis interferogramas, y en el SC 42, siete interferogramas. A título de ejemplo, en la tabla 5.10 se presentan las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 41-4, cuya fotografía se muestra en la figura 5.21.

Tabla 5.10 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 41-4

$t_1 = 3420 \text{ s}$ $t_2 = 6300 \text{ s}$ $N_s = 8$ $N_i = 8$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.560	0.016
	1	0.446	0.049
	2	0.363	0.090
	3	0.279	0.146
Inferior	0	0.622	0.016
	1	0.480	0.049
	2	0.392	0.086
	3	0.313	0.140

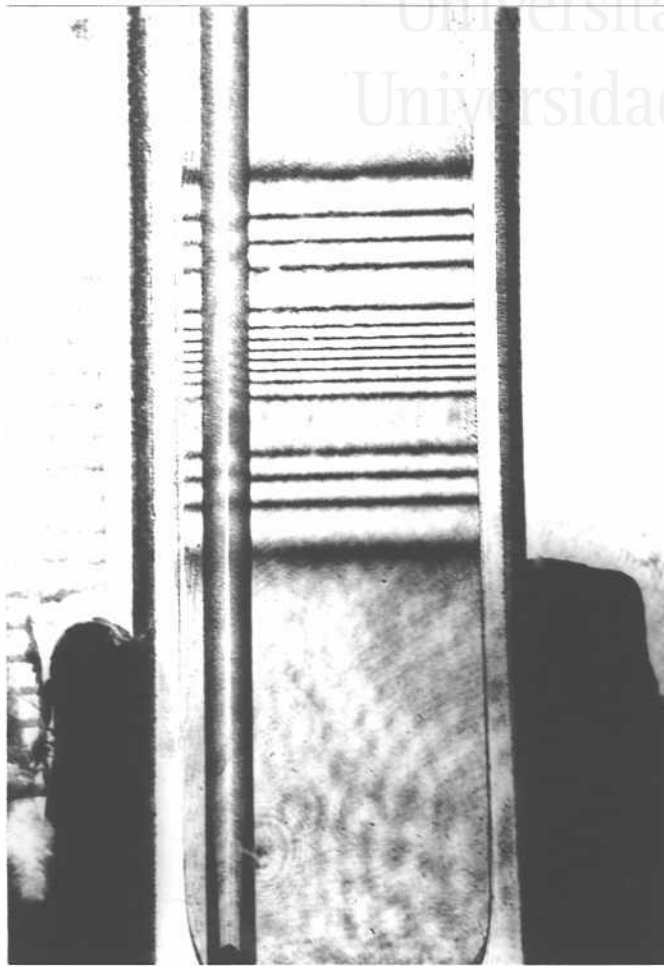


Fig. 5.21 Interferograma SC 41-4.  $\text{CuSO}_4$  4%-6%.  
( $t_1 = 3420$  s,  $t_2 = 6300$  s).

Los resultados correspondientes a los seis interferogramas del experimento SC 41, se recogen en la tabla A.12 del Apéndice, mientras que los correspondientes a los siete interferogramas del SC 42, se presentan en la tabla A.13 del Apéndice.



### 5.3.2.5 Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 7%

Como se indica en la tabla 5.6, se han realizado dos experimentos ( SC 51 y SC 52 ) partiendo cada uno de ellos de concentraciones iniciales de 6 y 8%.

En el experimento SC 51 se han obtenido seis interferogramas, y en el SC 52 seis interferogramas. A título de ejemplo, en la tabla 5.11 se presentan las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 52-4, cuya fotografía se muestra en la figura 5.22

Tabla 5.11 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 52-4

$t_1 = 2700 \text{ s}$ $t_2 = 5280 \text{ s}$ $N_s = 8$ $N_i = 8$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.481	0.013
	1	0.376	0.046
	2	0.310	0.078
	3	0.237	0.132
Inferior	0	0.558	0.013
	1	0.422	0.042
	2	0.347	0.076
	3	0.283	0.114

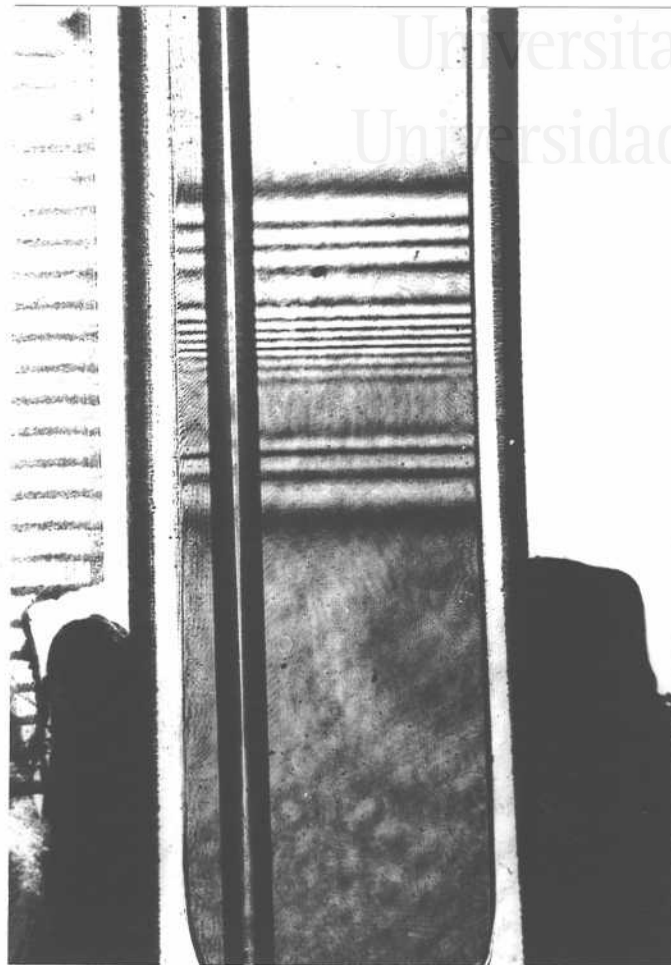


Fig. 5.22 Interferograma SC 52-4.  $\text{CuSO}_4$  6%-8%.  
( $t_1 = 2700$  s,  $t_2 = 5280$  s).

Los resultados correspondientes a los seis interferogramas del experimento SC 51, se recogen en la tabla A.14 del Apéndice, mientras que los correspondientes a los seis interferogramas del SC 52, se presentan en la tabla A.15 del Apéndice.

### 5.3.2.6 Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 9%

Como se indica en la tabla 5.6, se han realizado dos experimentos ( SC 61 y SC 62 ), partiendo cada uno de ellos de concentraciones iniciales de 8 y 10%.

En el experimento SC 61 se han obtenido cinco interferogramas y en el SC 62 siete interferogramas. A título de ejemplo, en la tabla 5.12 se presentan las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 62-7, cuya fotografía se muestra en la figura 5.23.

Tabla 5.12 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 62-7.

$t_1 = 3300 \text{ s}$ $t_2 = 6270 \text{ s}$ $N_s = 8$ $N_i = 8$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.552	0.013
	1	0.427	0.041
	2	0.361	0.069
	3	0.299	0.108
Inferior	0	0.548	0.013
	1	0.424	0.043
	2	0.352	0.073
	3	0.290	0.113

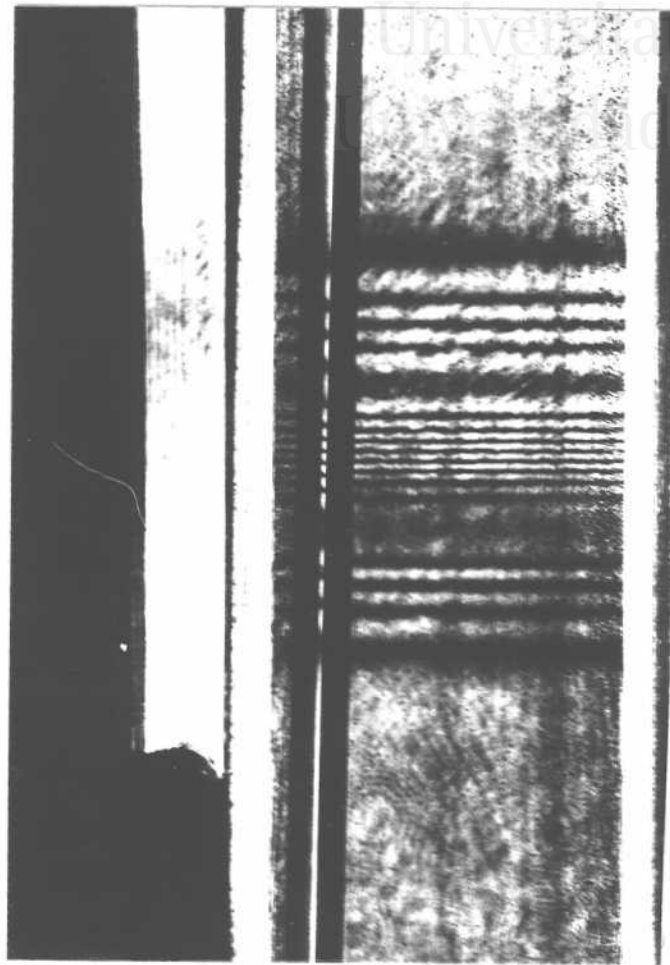


Fig. 5.23 Interferograma SC 62-7.  $\text{CuSO}_4$  8%-10%.  
 ( $t_1 = 3300$  s,  $t_2 = 6270$  s).

Los resultados correspondientes a los cinco interferogramas del experimento SC 61, se recogen en la tabla A.16 del Apéndice, mientras que los correspondientes a los siete interferogramas del experimento SC 62, se presentan en la tabla A.17 del Apéndice.

### 5.3.2.7 Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 11%

Como se indica en la tabla 5.6, se han realizado dos experimentos ( SC 71 y SC 72 ), partiendo cada uno de ellos de concentraciones iniciales de 9.5 y 12.5%.

En el experimento SC 71 se han obtenido cinco interferogramas y en el SC 72 seis interferogramas. A título de ejemplo, en la tabla 5.13 se presentan las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 71-2, cuya fotografía se muestra en la figura 5.24.

Tabla 5.13 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 71-2.

$t_1 = 2400 \text{ s}$ $t_2 = 3960 \text{ s}$ $N_s = 8$ $N_i = 8$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.433	0.012
	1	0.337	0.037
	2	0.278	0.061
	3	0.224	0.095
Inferior	0	0.403	0.012
	1	0.317	0.038
	2	0.257	0.070
	3	0.191	0.118

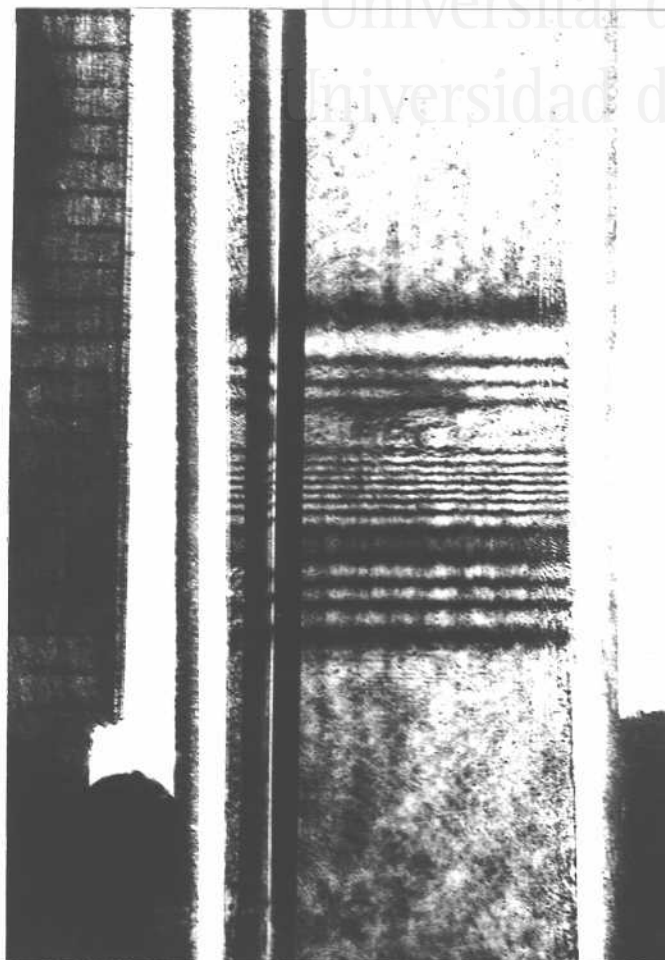


Fig. 5.24 Interferograma SC 71-2.  $\text{CuSO}_4$  9.5%-12.5%.  
( $t_1 = 2400$  s,  $t_2 = 3960$  s).

Los resultados correspondientes a los cinco interferogramas del experimento SC 71 se recogen en la tabla A.18 del Apéndice, mientras que los correspondientes a los seis interferogramas del experimento SC 72, se presentan en la tabla A.19 del Apéndice.

### 5.3.2.8 Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media del 13%

Como se indica en la tabla 5.6, se han realizado dos experimentos (SC 81 y SC 82), partiendo cada uno de ellos de concentraciones iniciales de 11.5 y 14.5%.

En el experimento SC 81 se han obtenido 4 interferogramas, y en el SC 82, seis interferogramas. A título de ejemplo, en la tabla 5.14 se presentan las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 82-4, cuya fotografía se muestra en la figura 5.25.

Tabla 5.14 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 82-4.

$t_1 = 4200 \text{ s}$ $t_2 = 6180 \text{ s}$ $N_s = 8$ $N_i = 8$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.508	0.015
	1	0.398	0.047
	2	0.332	0.081
	3	0.265	0.129
Inferior	0	0.552	0.015
	1	0.441	0.042
	2	0.367	0.076
	3	0.297	0.116

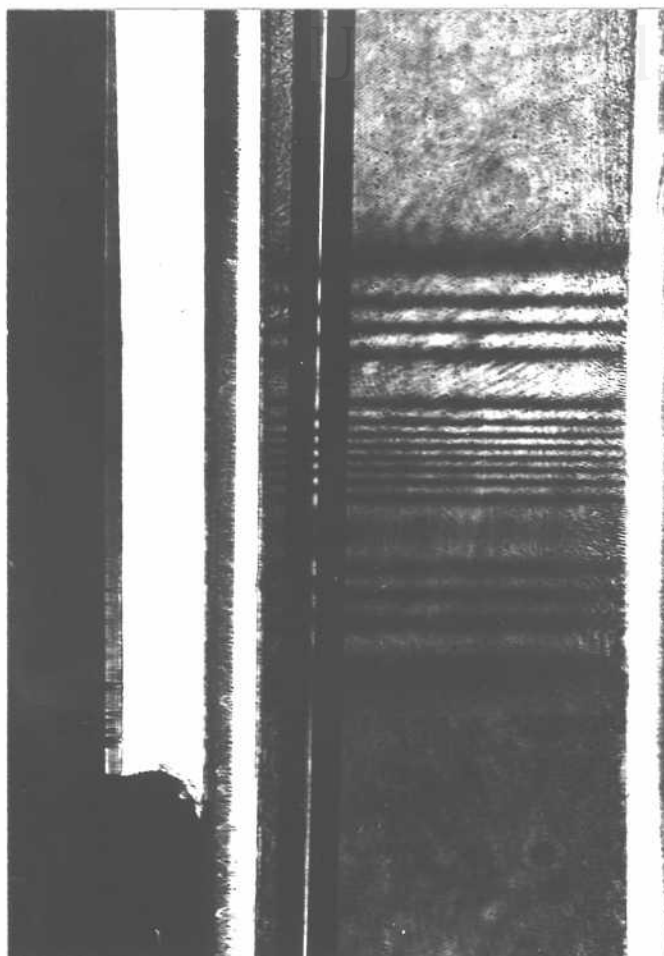


Fig. 5.25 Interferograma SC 82-4.  $\text{CuSO}_4$  11.5%-14.5%.  
( $t_1 = 4200$  s,  $t_2 = 6180$  s).

Los resultados correspondientes a los cuatro interferogramas del experimento SC 81, se recogen en la tabla A.20 del Apéndice, mientras que los correspondientes a los seis interferogramas del experimento SC 82, se presentan en la tabla A.21 del Apéndice.



### 5.3.2.9 Difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 16%

Como se indica en la tabla 5.6, se han realizado dos experimentos (SC 91 y SC 92), partiendo cada uno de ellos de concentraciones iniciales de 14.5 y 17.5%.

En el experimento SC 91 se han obtenido cuatro interferogramas, y en el SC 92 otros cuatro. A título de ejemplo, en la tabla 5.15 se presentan las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 91-2, cuya fotografía se muestra en la figura 5.26.

Tabla 5.15 Distancias a que aparecen las franjas de interferencia en el interferograma SC 91-2.

$t_1 = 5400 \text{ s}$ $t_2 = 6990 \text{ s}$ $N_s = 8$ $N_i = 8$			
Z O N A	ORDEN (M)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)
Superior	0	0.527	0.017
	1	0.426	0.050
	2	0.356	0.088
	3	0.276	0.144
Inferior	0	0.633	0.017
	1	0.492	0.049
	2	0.407	0.086
	3	0.326	0.136

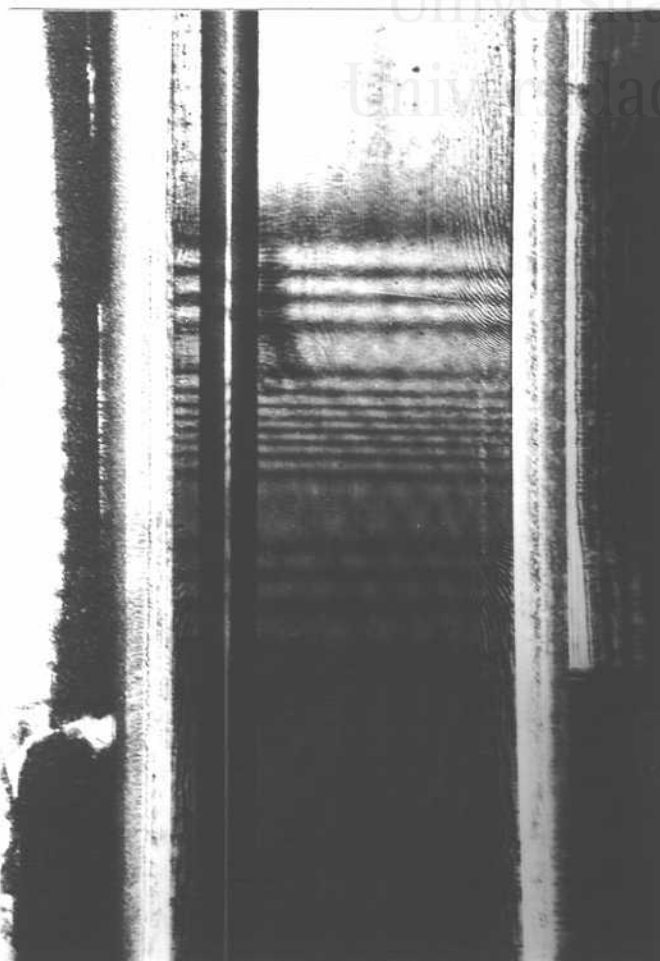


Fig. 5.26 Interferograma SC 91-2.  $\text{CuSO}_4$  14.5%-17.5%.  
( $t_1 = 5400$  s,  $t_2 = 6990$  s).

Los resultados correspondientes a los cuatro interferogramas del experimento SC 91 se recogen en la tabla A. 22 del Apéndice, mientras que los correspondientes a los cuatro interferogramas del experimento SC 92, se presentan en la tabla A.23 del Apéndice.



- 106 -

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 6 D I S C U S I O N

## 6.1 FUNDAMENTO TEORICO DEL CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION

### 6.1.1 RELACION ENTRE LA DIFUSION Y EL FENOMENO DE INTERFERENCIA

La obtención del coeficiente de difusión en un determinado sistema, utilizando la interferometría holográfica, implica encontrar una relación que ligue la ley de Fick, por la que se rige el fenómeno de la difusión, con la condición de aparición de una franja de interferencia.

Para ello, lo que se hace es colocar, en una célula de difusión, las dos soluciones entre las cuales va a tener lugar el proceso, y se deja que éste transcurra en las condiciones de difusión libre; es decir, la difusión no llega hasta los límites de la solución.

En este caso, la solución de la segunda ley de Fick (ecuación 2.3) implica una función error (Crank, 1979):

$$C(x,t) = (C_1 + C_2)/2 + (\pi/2\sqrt{2})(C_1 - C_2) \int_0^y \exp(-y^2) dy \quad (2.25)$$

donde:  $C_1$  y  $C_2$  son las concentraciones iniciales de ambas soluciones  
 $\mathcal{D}$  es el coeficiente de difusión, que se supone independiente de la concentración en el intervalo de trabajo, y donde:

$$y = x / 2\sqrt{\mathcal{D}t} \quad (6.1)$$

siendo  $x$ , el lugar en el que se está midiendo la concentración a tiempo  $t$ .

Con ayuda del montaje óptico descrito en el apartado 3.2, se recoge la información correspondiente al estado del sistema en dos

instantes distintos,  $t_1$  y  $t_2$ . Entre estos dos instantes, como consecuencia del proceso de difusión que está teniendo lugar, se produce una variación de la concentración que viene dada por la expresión:

$$C(x, t_1) - C(x, t_2) = (\pi / 2\sqrt{2}) (C_1 - C_2) \left[ \int_0^{y_1} \exp(-y^2) dy - \int_0^{y_2} \exp(-y^2) dy \right] \quad (2.21)$$

Considerando que en el intervalo de trabajo el índice de refracción varía linealmente con la concentración, se podrá expresar la variación de índice de refracción que tiene lugar durante el proceso de difusión como:

$$n(x, t_1) - n(x, t_2) = A \left[ \int_0^{y_1} \exp(-y^2) dy - \int_0^{y_2} \exp(-y^2) dy \right] \quad (6.2)$$

donde A es una constante.

Si la información correspondiente al estado del sistema en los instantes  $t_1$  y  $t_2$ , se almacena sobre una misma emulsión fotográfica, ésta variación del índice de refracción dará lugar, en la reconstrucción, a una serie de franjas de interferencia que aparecerán en aquellos puntos en los que se cumpla la condición de mínimo:

$$n(x, t_1) - n(x, t_2) = (2k+1) \lambda / 2d \quad (6.3)$$

siendo, k el orden de interferencia de la franja considerada,  $\lambda$  la longitud de onda de la luz utilizada, y d el espesor de líquido que atraviesa la luz.

Por tanto, para la franja de orden m que aparece en el interferograma a una distancia  $x_1$ , se cumplirá que:

$$(2m + 1) \lambda / 2d = A \int_{y_2}^{y_1} \exp(-y^2) dy \quad (6.4)$$

De igual modo, para la franja de orden p, que aparece en  $x_2$ :

$$(2p + 1) \lambda / 2d = A \int_{y'_2}^{y'_1} \exp(-y^2) dy \quad (6.5)$$

y por tanto:

$$\int_{y_2}^{y_1} \exp(-y^2) dy / (2m + 1) = \int_{y'_2}^{y'_1} \exp(-y^2) dy / (2p + 1) = \lambda / 2Ad \quad (6.6)$$

siendo el valor del coeficiente de difusión del proceso, aquél que satisfaga la ecuación:

$$\left[ \int_{y_2}^{y_1} \exp(-y^2) dy / (2m + 1) \right] - \left[ \int_{y'_2}^{y'_1} \exp(-y^2) dy / (2p + 1) \right] = 0 \quad (6.7)$$

### 6.1.2 METODO DE CALCULO

En la bibliografía, a la hora de efectuar el cálculo del coeficiente de difusión para sistemas en condiciones de difusión libre, se utilizan dos grandes líneas de trabajo.

En unos casos (Bochner y Pipmann, 1976; Szydlowska y Janowska, 1982) lo que se hace es derivar la ecuación 2.21, obteniendo una expresión que permite calcular el coeficiente de difusión en función de la

distancia que existe entre el máximo y el mínimo de la curva que da la variación del índice de refracción con la posición ( $w$ ) y en función del tiempo  $t_1$  y del tiempo  $t_2$ .

$$D = w^2(t_1^{-1} - t_2^{-1}) / 8 \ln(t_2/t_1) \quad (2.22)$$

En otros casos (Shustin y col., 1975; Gabelmann-Gray y Fenichel, 1979) se efectúa un desarrollo en serie de la función error y se toma sólo el primer término de dicho desarrollo. En ambos casos se obtienen unas expresiones simplificadas (ecuaciones 2.20 y 2.26) para el cálculo del coeficiente de difusión que, como se indica en el apartado 6.4, sólo son aplicables en algunos casos muy restringidos ( $\Delta t \ll t_1$ ).

Dado que, en las condiciones de trabajo de los sistemas que se han estudiado, estas expresiones simplificadas no son válidas, se procedió a efectuar una modificación (Ruiz y col., 1982) en la ecuación propuesta por Gabelmann-Gray y Fenichel (1979), ecuación 2.26:

$$D = (x_1^2 - x_2^2) / 4t_1 \ln \left[ (2p+1)x_1 / (2m+1)x_2 \right] \quad (2.26)$$

Se aplicó sólo a pares de franjas del mismo orden de interferencia ( $p=m$ ), sustituyendo  $t_1$  por el valor medio de  $t_1$  y  $t_2$ .

$$D = (x_1^2 - x_2^2) / 2(t_1 + t_2) \ln(x_1/x_2) \quad (6.8)$$

De este modo se consiguió mejorar los resultados en algunos sistemas. Sin embargo, como se indica en el apartado 6.3.2.1, para otros sistemas, esta modificación se revela insuficiente.

Por tanto, se descartó la obtención del coeficiente de difusión a partir de simplificaciones de la función error y se procedió a efectuar el cálculo riguroso mediante la ecuación (6.7).

Para ello se desarrolló un proceso de cálculo en tres etapas: En la primera etapa, a partir de las distancias a que aparecen las franjas de interferencia y de los tiempos  $t_1$  y  $t_2$  a que se efectuaron ambas exposiciones, se calculó un valor aproximado del coeficiente de difusión para cada par de franjas del mismo orden de interferencia mediante la ecuación (6.8). Con estos valores se obtuvo un valor medio aproximado del coeficiente de difusión ( $D_{\text{aprox}}$ ).

En la segunda etapa se calcula de forma rigurosa, para cada par de franjas del mismo orden, el valor del coeficiente de difusión que satisface la ecuación 6.7. Como dato de partida se toma el valor medio aproximado calculado en la primera etapa y, a partir de él, se obtienen las dos integrales de la ecuación 6.7, comprobándose si se cumple dicha ecuación. Si no se cumple, se va modificando el valor del coeficiente de difusión hasta encontrar un valor que minimice la diferencia entre las integrales hasta un valor prefijado. De este modo se obtiene, para cada par de franjas del mismo orden, un valor del coeficiente de difusión ( $D_{\text{rig}}$ ). Con todos los valores medios obtenidos se calcula un valor medio riguroso inicial y la desviación cuadrática media de los valores obtenidos con respecto al valor medio,  $s(J)$ .

Se observó, apartado 6.3.2.1, que para un determinado interferograma, el valor del coeficiente de difusión riguroso tiene, por lo general, un valor marcadamente distinto en la zona superior y en la zona inferior.

A fin de lograr una mayor coherencia entre los valores obtenidos en ambas zonas, se procede en la tercera etapa a resituar la posi-



ción de la interface, cuya localización correcta es una de las mayores dificultades que presenta la utilización de esta técnica, como ya se indicó en el apartado 4.3. Esta modificación de la posición de la interface hace que las distancias a que aparecen las franjas de interferencia sean distintas, y por tanto, se obtienen nuevos valores de los coeficientes de difusión, tendiendo a igualarse los valores correspondientes a la zona superior con los de la zona inferior. Por lo general, el valor medio antes y después de modificar la posición de la interface no varía de forma significativa, pero se logra que la desviación típica de los coeficientes de difusión para el conjunto del interferograma se reduzca considerablemente.

El desplazamiento de la interface es gradual y se realiza por etapas, desplazando cada vez la posición 0.001 cm, bien hacia arriba, bien hacia abajo. En primer lugar se realiza el desplazamiento hacia abajo, se calculan los nuevos valores del coeficiente de difusión, se obtiene el valor medio y la desviación, y se compara ésta con la obtenida para los valores iniciales. Si la desviación ha disminuido, se continúa el desplazamiento hacia abajo, hasta que llegue un momento en la desviación aumente con respecto a la etapa anterior, En este momento se detiene el cálculo y se toman como valores correctos los correspondientes a la etapa que tiene menor desviación.

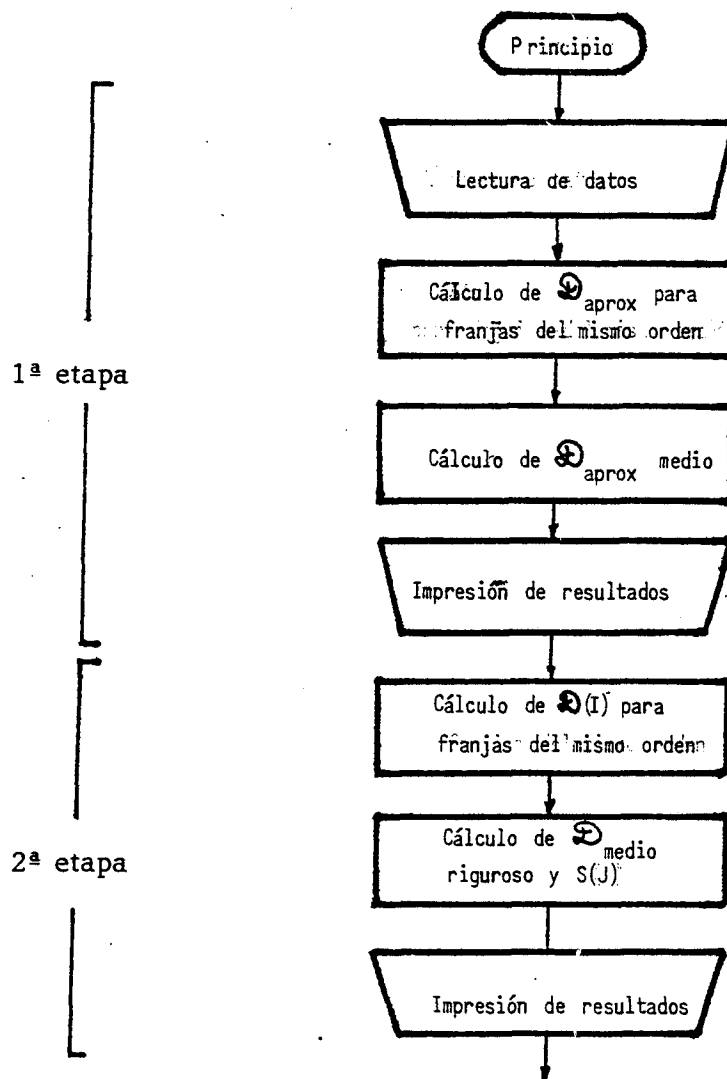
Si por el contrario, al desplazar la interface hacia abajo, la desviación aumenta con respecto al valor que tenía en la posición inicial, se desplaza hacia arriba la interface 0.001 cm respecto a la posición inicial. Para esta posición se calculan los nuevos coeficientes de difusión y su valor medio y desviación. Si ésta disminuye respecto a la posición inicial se continúa el desplazamiento hacia arriba, etapa a etapa, hasta que la desviación aumente respecto a la etapa anterior. En este mo-

mento se detiene el cálculo y se toma como posición correcta aquella que tiene la menor desviación.

Si al desplazar la interface hacia arriba, la desviación aumenta respecto a la obtenida para la posición inicial, se detiene el cálculo y se toma la posición inicial como la correcta.

Al final del proceso de cálculo se tiene una serie de valores del coeficiente de difusión ( $\mathcal{D}_{\text{correg}}$ ) para cada par de franjas del mismo orden de interferencia, dándose como valor del coeficiente de difusión para ese interferograma, el valor medio de estos valores corregidos y la correspondiente desviación.

En la figura 6.1 se muestra un organigrama del proceso de cálculo utilizado.



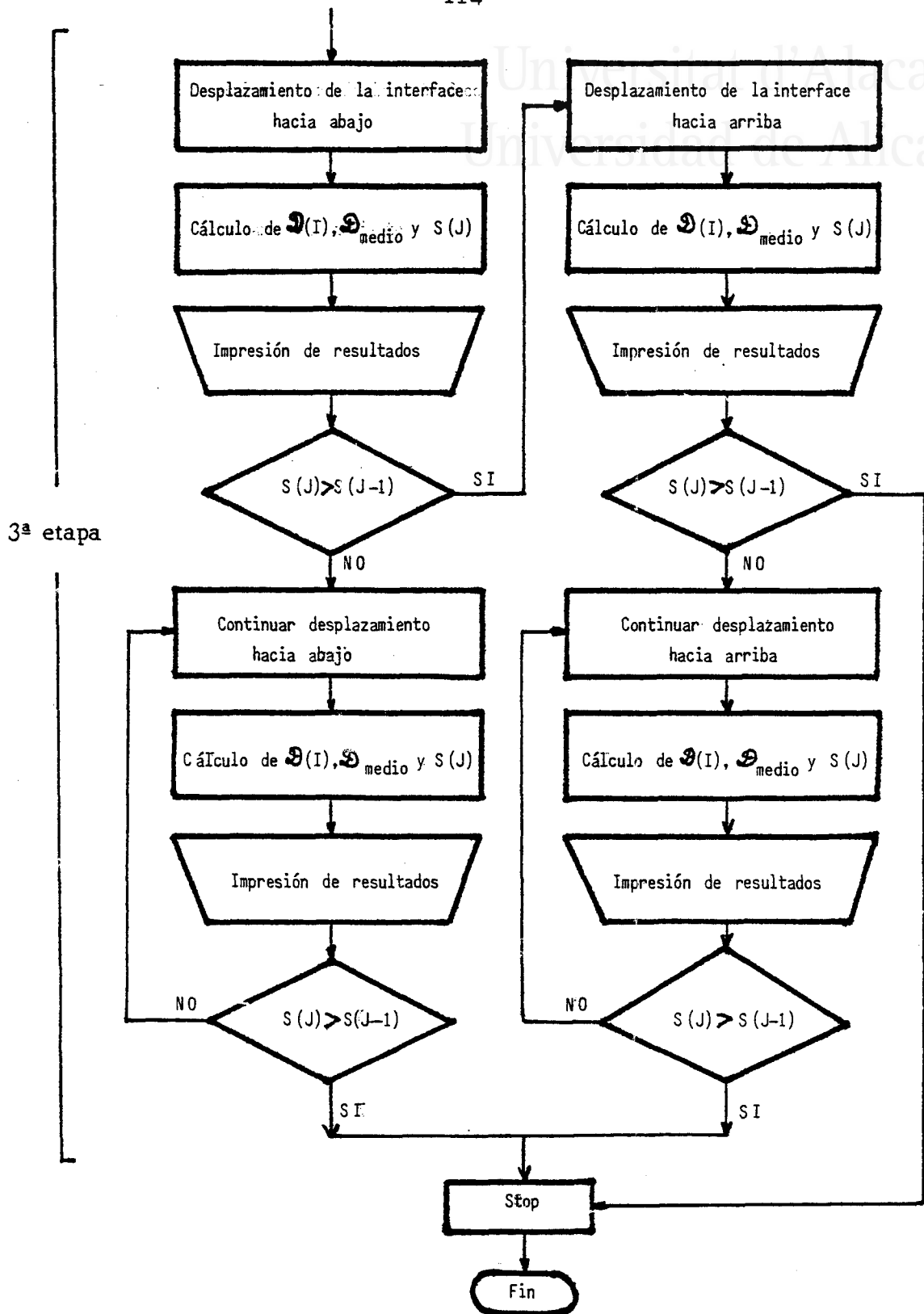


Fig. 6.1 Organigrama del programa de cálculo.

## 6.2 EXPERIMENTOS EN DOBLE EXPOSICION

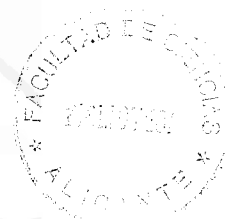
6.2.1 COEFICIENTE DE DIFUSION DE UNA SOLUCION ACUOSA DE GLUCOSA

A partir de las distancias a que aparecen las franjas de interferencia en cada uno de los interferogramas realizados para este sistema, se procedió a calcular el coeficiente de difusión de una solución acuosa de glucosa al 10% a 25°C. El procedimiento de cálculo fue el descrito en el apartado 6.1.2.

Los valores obtenidos para cada uno de los interferogramas realizados se recogen en la tabla A.1 del Apéndice. A título de ejemplo, en la tabla 6.1 se presentan los valores de los coeficientes obtenidos para el interferograma G 1.

Tabla 6.1. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma G 1. ( $t_1 = 7200$  s,  $t_2 = 7800$  s)

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$D_{aprox.}$ $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{rig.}$ $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$D_{correg.}$ $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
Superior	0	6.61	6.61	0.743	0.054	6.99
	1	6.59	6.60	0.498	0.173	6.87
Inferior	0	7.32	7.33	0.780	0.043	6.98
	1	7.02	7.02	0.542	0.140	6.74
Valores medios		6.88	6.89			6.88
desviación típica			0.31			0.08



En esta tabla se presentan, para cada par de franjas del mismo orden de interferencia, tres valores del coeficiente de difusión.

El primero,  $\mathcal{D}_{\text{aprox}}$  se obtuvo a partir de la ecuación 6.8. El segundo,  $\mathcal{D}_{\text{rig}}$ , es el que satisface la ecuación 6.7 para las distancias iniciales de las dos franjas consideradas. El tercero,  $\mathcal{D}_{\text{correg}}$ , satisface la ecuación 6.7 para las distancias a que aparecen las franjas consideradas, una vez que se ha modificado la posición de la interface.

Como resultado de los valores obtenidos para cada par de franjas de igual orden, en cada interferograma, se obtiene un valor medio de los tres tipos de coeficientes, presentándose también la desviación típica de los coeficientes, antes y después de la modificación de la posición de la interface.

En la tabla 6.2 se presentan los valores medios de los cuatro interferogramas realizados para el sistema solución acuosa de glucosa al 10%-agua bidestilada.

Tabla 6.2. Coeficientes de difusión medios del sistema solución acuosa de glucosa al 10% - agua.

Interf.	$\mathcal{D}_{\text{aprox.}}$ $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$\mathcal{D}_{\text{rig.}}$ $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$S_{\text{rig.}}$ $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$\mathcal{D}_{\text{correg.}}$ $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$S_{\text{correg.}}$ $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$
G 1	6.88	6.89	0.31	6.88	0.08
G 2	7.28	6.90	2.38	6.51	0.08
G 3	6.90	6.79	0.68	6.78	0.09
G 4	7.06	7.06	1.37	6.61	0.07

- 117 -

$$D_{\text{correg}} = 6.70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desviación típica} = 1.7 \times 10^{-7}$$

En este caso, los valores medios del coeficiente de difusión aproximado y riguroso tienen mucha similitud; ello se debe a que en este sistema, se cumplen las condiciones para las cuales el tratamiento aproximado es válido (el incremento de tiempo entre las dos exposiciones es mucho menor que el tiempo transcurrido al efectuar la primera exposición). Como se verá en el apartado 6.3.2.1, para otros sistemas, estos dos valores suelen ser dispares.

En general, se observa una buena reproducibilidad en los valores obtenidos para distintos interferogramas, siendo la oscilación de los coeficientes obtenidos, menor que la presentada por otros autores (Bochner y Pipman, 1976; Gabelmann-Gray y Fenichel, 1979) al estudiar por interferometría holográfica de doble exposición un sistema de similares características (solución de sucrosa - agua).

Por otra parte, el valor medio obtenido para el conjunto de los cuatro interferogramas,  $6.70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , concuerda con el encontrado en la bibliografía ( $6.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) (Chemical Engineer's Handbook, 1973).

## 6.2.2 COEFICIENTE DE DIFUSION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ACIDOS ORGANICOS

### 6.2.2.1 Acido fórmico

Se realizaron tres interferogramas para estudiar la difusión en el sistema solución acuosa de ácido fórmico al 5% - agua bi-distilada a 25°C.

A título de ejemplo, en la tabla 6.3 se recogen los valores del coeficiente de difusión para cada par de franjas de igual orden, correspondientes al interferograma AF 2.

Tabla 6.3. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma AF 2. ( $t_1 = 900$  s,  $t_2 = 2100$  s)

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$D_{\text{aprox.}}$ $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{\text{rig.}}$ $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$D_{\text{correg.}}$ $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)
Superior	0	1.29	1.34	0.524	0.022	1.52
	1	1.43	1.56	0.434	0.060	1.70
	2	1.35	1.49	0.341	0.099	1.59
	3	1.35	1.50	0.247	0.168	1.59
Inferior	0	1.77	1.84	0.618	0.010	1.59
	1	1.57	1.69	0.453	0.044	1.57
	2	1.50	1.66	0.361	0.094	1.55
	3	1.47	1.64	0.272	0.143	1.55
Valores medios		1.46	1.59			1.58
Desviación típica			0.15			0.04

Los resultados de los tres interferogramas aparecen en la tabla A.2 del Apéndice. El resumen de los valores medios obtenidos en ellos se recoge en la tabla 6.4.

Tabla 6.4. Coeficientes de difusión medios del sistema solución acuosa de ácido fórmico al 5% - agua.

Interf.	$D$ aprox. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D$ rig. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ rig. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D$ correg. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ correg. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)
AF 1	1.62	1.72	0.35	1.67	0.05
AF 2	1.46	1.59	0.15	1.58	0.04
AF 3	1.63	1.68	0.30	1.65	0.03

Se puede observar que el valor del coeficiente de difusión obtenido en distintos experimentos es similar, dándose como valor medio para este sistema :  $1.63 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, con una desviación típica de  $6.3 \times 10^{-7}$ .

#### 6.2.2.2 Acido acético

Se realizaron cinco interferogramas para el sistema solución acuosa de ácido acético al 5% en peso - agua bidestilada a 25°C. A título de ejemplo, en la tabla 6.5 se recogen los valores del coeficiente de difusión para cada par de franjas del mismo orden, correspondientes al interferograma AA 5.



Tabla 6.5. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma AA 5 ( $t_1 = 1980$  s,  $t_2 = 3180$  s).

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$\mathcal{D}$ aprox. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\mathcal{D}$ rig. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$\mathcal{D}$ correg. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)
Superior	0	1.41	1.43	0.675	0.022	1.31
	1	1.32	1.37	0.493	0.078	1.28
	2	1.28	1.32	0.365	0.152	1.26
Inferior	0	1.17	1.19	0.616	0.034	1.29
	1	1.18	1.21	0.472	0.083	1.28
	2	1.17	1.21	0.348	0.166	1.27
Valores medios		1.25	1.29			1.28
Desviación típica			0.10			0.02

Los resultados de los cinco interferogramas aparecen en la tabla A.3 del Apéndice. El resumen de los valores medios obtenidos en ellos se recoge en la tabla 6.6.

Tabla 6.6. Coeficientes de difusión medios del sistema ácido acético al 5 %- agua.

Interf.	$\mathcal{D}$ aprox. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\mathcal{D}$ rig. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S_{rig.}$ $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\mathcal{D}$ correg. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S_{correg.}$ $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)
AA 1	1.22	1.28	0.11	1.27	0.02
AA 2	1.23	1.27	0.15	1.25	0.01
AA 3	1.24	1.26	0.27	1.27	0.02
AA 4	1.30	1.34	0.19	1.32	0.08
AA 5	1.25	1.29	0.10	1.28	0.02

El valor medio encontrado es  $1.28 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , con una desviación típica de  $3.3 \times 10^{-7}$ , está en concordancia con el reflejado en la bibliografía,  $1.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

### 6.2.2.3 Acido propiónico

Se realizaron tres interferogramas para el sistema solución acuosa de ácido propiónico al 5% en peso - agua bidestilada a 25°C. A título de ejemplo, en la tabla 6.7 se recogen los valores del coeficiente de difusión para cada par de franjas del mismo orden de interferencia correspondientes al interferograma AP 3.

Tabla 6.7. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma AP 1 ( $t_1 = 2970 \text{ s}$ ,  $t_2 = 3690 \text{ s}$ ).

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$\mathcal{D}$ aprox. $\times 10^5 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$\mathcal{D}$ rig. $\times 10^5 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$x_{N+1}$ (cm)	$x_{N-M}$ (cm)	$\mathcal{D}$ correg. $\times 10^5 \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Superior	0	0.84	0.84	0.534	0.082	1.12
	1	1.57	1.58	0.716	0.024	1.14
Inferior	0	1.38	1.39	0.439	0.136	1.12
	1					
Valores medios		1.26	1.16			1.13
Desviación típica			0.40			0.01

Los resultados de los tres interferogramas aparecen en la tabla A.4 del Apéndice. El resumen de los valores medios obtenidos en ellos se recoge en la tabla 6.8.

Tabla 6.8. Coeficientes de difusión medios del sistema pro-  
piónico al 5 % - agua.

Interf.	$\bar{D}$ aprox. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ rig. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	S rig. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ correg $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	S correg. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)
AP 1	1.26	1.16	0.40	1.13	0.01
AP 2	1.08	1.09	0.09	1.09	0.05
AP 3	1.22	1.20	0.29	1.17	0.03

Se ha encontrado para este sistema un valor medio de  $1.13 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, con una desviación típica  $0.04 \times 10^{-5}$ .



### 6.3 EXPERIMENTOS EN TIEMPO REAL

#### 6.3.1 COEFICIENTE DE DIFUSION DEL KCl

Como se indicó en el apartado 5.3.1, el estudio de la difusión en soluciones de KCl se emplea frecuentemente como método de control y, en ocasiones, como calibrado de diversas técnicas experimentales para el estudio de fenómenos de difusión.

Con el fin de realizar un control sobre la técnica de interferometría holográfica en tiempo real empleada, se determinó el coeficiente de difusión entre dos soluciones de KCl, de concentraciones 2.8 M y 3.8 M, a 25°C.

Se obtuvieron siete interferogramas, presentándose, a título de ejemplo, en la tabla 6.9 los valores del coeficiente de difusión para cada par de franjas de igual orden, correspondientes al interferograma KC 3.

Tabla 6.9. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma KC 3. ( $t_1 = 600$  s,  $t_2 = 3420$  s).

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$\delta$ aprox. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\delta$ rig. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$\delta$ correg. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)
Superior	0	1.46	1.77	0.625	0.025	1.84
	1	1.28	1.80	0.450	0.069	1.85
	2	1.19	1.83	0.323	0.133	1.87
Inferior	0	1.57	1.89	0.648	0.021	1.81
	1	1.34	1.88	0.456	0.067	1.34
	2	1.21	1.87	0.315	0.135	1.84
Valores medios		1.34	1.84			1.84
Desviación típica			0.05			0.02

Los resultados de los siete interferogramas realizados aparecen en la tabla A.5 del Apéndice. El resumen de los valores medios obtenidos en ellos se recoge en la tabla 6.10.

Tabla 6.10. Coeficientes de difusión medios del sistema KCl 0.38 M - KCl 0.28 M.

Interf.	$\bar{D}$ aprcx. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ rig. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	rig. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ correg. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	correg. $\times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)
KC 1	1.55	1.87	0.03	1.87	0.02
KC 2	1.37	1.85	0.07	1.85	0.02
KC 3	1.34	1.84	0.05	1.84	0.02
KC 4	1.11	1.87	0.04	1.87	0.04
KC 5	1.10	1.88	0.10	1.87	0.05
KC 6	1.08	1.87	0.04	1.87	0.04
KC 7	1.10	1.89	0.05	1.89	0.02

$$\bar{D}_{\text{correg}} = 1.87 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desviación típica} = 1.7 \times 10^{-7}$$

Para una concentración media de KCl 0.33 M, Harned y Nuttall, (1949) y Gosting (1950) dan un valor para el coeficiente de difusión de  $1.84 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , obtenido por medida conductimétrica y por técnicas interferométricas respectivamente. Para la misma concentración media, Szydłowska y Janowska (1982) han encontrado por interfe-

-125 -

rometría holográfica un valor de  $1.86 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . En los experimentos efectuados se ha hallado un valor medio de  $1.87 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , con una desviación típica de  $0.02 \times 10^{-5}$ , en concordancia con los reseñados por estos autores. Se infiere pues, que la técnica de interferometría holográfica empleada es correcta.

### 6.3.2 COEFICIENTES DE DIFUSION DE $\text{CuSO}_4$ EN FUNCION DE LA CONCENTRACION

#### 6.3.2.1 Coefficiente de difusión del $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 1.5%.

Como se indicó en la tabla 5.6 se realizaron dos experimentos para esta concentración, el SC 11 y el SC 12, con diez y seis interferogramas respectivamente. A título de ejemplo, en la tabla 6.11 se presentan los resultados correspondientes al interferograma SC 12-4.

Tabla 6.11. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma SC 12-4. ( $t_1 = 2580 \text{ s}$ ,  $t_2 = 8160 \text{ s}$ ).

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$\mathcal{D}$ aprox. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$\mathcal{D}$ rig. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$\mathcal{D}$ correg. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Superior	0	5.12	5.52	0.629	0.023	6.07
	1	4.92	5.69	0.483	0.062	6.03
	2	4.80	5.76	0.390	0.106	6.05
	4	4.68	5.77	0.276	0.185	6.03
Inferior	0	6.35	6.80	0.702	0.013	6.09
	1	5.52	6.36	0.509	0.052	6.00
	2	5.29	6.35	0.404	0.098	6.05
	3	4.96	6.10	0.293	0.165	5.83
Valores medios		5.20	6.04			6.02
Desviación típica			0.44			0.08



En esta tabla se puede observar que, en la columna correspondiente al coeficiente de difusión riguroso, los valores de la zona superior (alrededor de 5.69) difieren bastante de los de la zona inferior (alrededor de 6.40). Mediante la modificación de la posición de la interface que se efectúa en el procedimiento de cálculo, se obtienen los valores de la columna de  $D_{\text{correg}}$ . En ella, los valores de la zona superior y los de la zona inferior son semejantes.

Mediante esta modificación, el valor medio de los coeficientes de difusión, antes y después de corregir la interfase, apenas se modifica. Pasa de un valor de  $6.04 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  a un valor de  $6.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Sin embargo, la desviación se consigue reducir de forma apreciable (pasó de  $0.44 \times 10^{-6}$  a  $0.08 \times 10^{-6}$ ). En el resto de los interrogatorios realizados se puede observar una reducción similar.

Los valores correspondientes a los diez interferogramas del experimento SC 11 se recogen en la tabla A.6 del Apéndice, mientras que los correspondientes a los seis interferogramas del experimento SC 12 se recogen en la tabla A.7 del Apéndice.

Para cada uno de los interferogramas realizados se ha obtenido un valor medio del coeficiente de difusión aproximado, riguroso y corregido. En la tabla 6.12 se presentan estos valores medios, así como la desviación típica antes y después de la modificación de la posición de la interface, para cada uno de los interferogramas de los experimentos SC 11 y SC 12.

Tabla 6.12. Coeficientes de difusión medios de los experimentos SC 11 y SC 12.

Interf.	$\mathcal{D}$ aprox. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\mathcal{D}$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\mathcal{D}$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
SC 11-1	5.69	5.96	0.82	5.90	0.07
SC 11-2	5.64	5.95	0.66	5.91	0.07
SC 11-3	5.66	6.02	0.82	5.95	0.04
SC 11-4	5.75	6.15	1.10	5.93	0.06
SC 11-5	5.39	5.99	0.07	5.99	0.07
SC 11-6	5.48	6.13	0.50	6.09	0.08
SC 11-7	5.40	6.07	1.97	6.07	0.05
SC 11-8	5.27	5.99	0.10	5.99	0.03
SC 11-9	5.25	6.10	0.43	6.04	0.10
SC 11-10	5.10	6.04	0.16	6.04	0.09
SC 12-1	5.48	5.99	0.31	5.97	0.07
SC 12-2	5.51	6.06	0.19	6.05	0.09
SC 12-3	5.52	6.11	0.73	6.05	0.04
SC 12-4	5.20	6.04	0.44	6.02	0.08
SC 12-5	5.12	5.98	0.11	5.98	0.05
SC 12-6	5.13	6.03	0.39	6.01	0.10



Puede observarse en la tabla 6.12 que los valores medios del coeficiente de difusión aproximado, dentro de un mismo experimento, varían considerablemente. Así, en el experimento SC 11 el valor medio aproximado oscila entre  $5.75 \times 10^{-6}$  y  $5.10 \times 10^{-6}$ , y en el experimento SC 12, entre  $5.52 \times 10^{-6}$  y  $5.12 \times 10^{-6}$ .

Por este motivo se procedió a calcular el coeficiente de difusión mediante la ecuación 6.7. Los valores que se obtienen se presentan en la columna correspondiente a los coeficientes de difusión rigurosos. En ella se observa una mayor consistencia en los resultados medios de cada interferograma, dentro de un mismo experimento. Los valores por otra parte, son algo mayores que los correspondientes aproximados.

Finalmente, el valor del coeficiente de difusión medio corregido, en cada interferograma, es similar al correspondiente valor riguroso, pero la desviación típica, por lo general, se reduce considerablemente al modificar la posición de la interface.

En consecuencia, para una concentración media de  $\text{CuSO}_4$  del 1.5% en peso, se da como valor medio de los dos experimentos, SC 11 y SC 12, el valor medio correspondiente a los dieciseis valores del coeficiente de difusión corregido:

$$D_{\text{correg}} = 6.00 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desviación típica} = 5.7 \times 10^{-8}$$

### 6.3.2.2 Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 2%.

Se llevaron a cabo dos experimentos para esta concentración, SC 21 y SC 22. En el SC 21 se realizaron seis interferogramas, y siete en el SC 22. A título de ejemplo, en la tabla 6.13 se muestran los coeficientes de difusión obtenidos para cada par de franjas de igual orden, correspondientes al interferograma SC 22-6.

Tabla 6.13. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma SC 22-6. ( $t_1 = 4020$  s,  $t_2 = 8160$  s).

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$\delta$ aprox. $\times 10^6$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$\delta$ rig. $\times 10^6$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$\lambda_{M+1}$ (cm)	$\lambda_{N-M}$ (cm)	$\delta$ correg. $\times 10^6$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
Superior	0	4.99	5.12	0.678	0.022	5.71
	1	5.04	5.32	0.547	0.057	5.68
	2	4.99	5.34	0.460	0.095	5.64
	3	4.96	5.35	0.376	0.146	5.63
Inferior	0	6.28	6.42	0.761	0.010	5.62
	1	5.74	6.04	0.586	0.043	5.64
	2	5.66	6.04	0.491	0.081	5.71
	3	5.55	5.97	0.413	0.123	5.68
	4	5.44	5.89	0.324	0.185	5.62
Valores medios		5.41	5.72			5.66
Desviación típica			0.45			0.04

Los valores correspondientes a los seis interferogramas del experimento SC 21 se recogen en la tabla A.8 del Apéndice, mientras que los correspondientes a los siete interferogramas del experimento SC 22 se recogen en la tabla A.9 del Apéndice. En la tabla 6.14 se presentan los valores medios correspondientes a estos trece interferogramas, así como las desviaciones típicas antes y después de modificar la posición de la interface.

Tabla 6.14. Coeficientes de difusión medios de los experimentos SC 21 y SC 22.

Interf.	$\bar{D}$ aprox. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{S}$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
SC 21-1	5.56	5.71	0.96	5.61	0.08
SC 21-2	5.53	5.72	0.69	5.66	0.05
SC 21-3	5.40	5.67	0.25	5.65	0.08
SC 21-4	5.37	5.66	0.43	5.64	0.05
SC 21-5	5.40	5.67	0.73	5.61	0.07
SC 21-6	5.32	5.74	0.49	5.70	0.04
SC 22-1	5.48	5.60	0.31	5.59	0.05
SC 22-2	5.55	5.69	0.57	5.65	0.08
SC 22-3	5.51	5.69	0.07	5.69	0.07
SC 22-4	5.44	5.68	0.46	5.65	0.09
SC 22-5	5.48	5.74	0.75	5.66	0.08
SC 22-6	5.41	5.72	0.45	5.66	0.04
SC 22-7	5.33	5.69	0.32	5.68	0.06

Para una concentración media de  $\text{CuSO}_4$  del 2% en peso, se da un valor medio del coeficiente de difusión para los experimentos SC 21 y SC 22, de:

$$\mathcal{D}_{\text{correg}} = 5.65 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desviación típica} = 3.2 \times 10^{-8}$$

### 6.3.2.3 Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 3%.

Se llevaron a cabo dos experimentos para esta concentración, SC 31 y SC 32. En el SC 31 se realizaron nueve interferogramas, y siete en el SC 32. A título de ejemplo, en la tabla 6.15 se muestran los coeficientes de difusión obtenidos para pares de franjas de igual orden, correspondientes al interferograma SC 32-1.

Tabla 6.15. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma SC 32-1. ( $t_1 = 3900 \text{ s}$ ,  $t_2 = 6300 \text{ s}$ ).

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$\mathcal{D}$ aprox. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$\mathcal{D}$ rig. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$\mathcal{D}$ correg. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Inferior	0	6.15	6.24	0.647	0.012	5.23
	1	5.68	5.84	0.473	0.058	5.31
	2	5.57	5.76	0.372	0.112	5.31
Superior	0	4.44	4.51	0.551	0.030	5.21
	1	4.58	4.71	0.424	0.078	5.19
	2	4.60	4.77	0.318	0.146	5.19
Valores medios		5.17	5.31			5.24
Desviación típica			0.72			0.05

Los valores correspondientes a los nueve interferogramas del experimento SC 31 se recogen en la tabla A.10 del Apéndice, y en la tabla A.11 los siete correspondientes al SC 32. En la tabla 6.16 se presentan los valores medios correspondientes a estos dieciseis interferogramas, así como las desviaciones típicas antes y después de modificar la posición de la interface.

Tabla 6.16. Coeficientes de difusión medios de los experimentos SC 31 y SC 32.

Interf.	$\bar{D}$ aprox. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	S rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	S correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
SC 31-1	5.23	5.31	0.39	5.30	0.10
SC 31-2	5.11	5.23	0.06	5.23	0.05
SC 31-3	5.21	5.34	0.21	5.34	0.06
SC 31-4	5.15	5.31	0.03	5.31	0.03
SC 31-5	5.13	5.35	0.27	5.34	0.07
SC 31-6	5.13	5.37	0.22	5.36	0.04
SC 31-7	5.11	5.37	0.31	5.35	0.07
SC 31-8	5.02	5.35	0.09	5.35	0.05
SC 31-9	4.96	5.31	0.07	5.31	0.07
SC 32-1	5.17	5.31	0.72	5.24	0.05
SC 32-2	5.18	5.26	0.81	5.19	0.08
SC 32-3	5.00	5.22	0.22	5.21	0.06
SC 32-4	4.99	5.24	0.22	5.23	0.10
SC 32-5	4.98	5.23	0.38	5.22	0.03
SC 32-6	4.72	5.23	0.24	5.22	0.07

Para una concentración media de  $\text{CuSO}_4$  del 3% en peso, se da un valor medio del coeficiente de difusión para los experimentos SC 31 y SC 32, de:

$$\mathcal{D}_{\text{correg}} = 5.28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desviación típica} = 6.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

#### 6.3.2.4 Coefficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 5%.

Se llevaron a cabo dos experimentos para esta concentración, SC 41 y SC 42. En el SC 41 se realizaron seis interferogramas, y siete en el SC 42. A título de ejemplo, en la tabla 6.17 se muestran los coeficientes de difusión obtenidos para cada par de franjas de igual orden, correspondientes al interferograma SC 41-4.

Tabla 6.17. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma SC 41-4. ( $t_1 = 3900 \text{ s}$ ,  $t_2 = 6300 \text{ s}$ )

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$\mathcal{D}$ aprox. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$\mathcal{D}$ rig. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$\mathcal{D}$ correg. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Superior	0	4.55	4.65	0.564	0.020	5.04
	1	4.56	4.75	0.450	0.053	4.99
	2	4.57	4.81	0.367	0.094	5.02
	3	4.48	4.75	0.283	0.150	4.94
Inferior	0	5.46	5.57	0.618	0.012	5.09
	1	5.12	5.34	0.476	0.045	5.08
	2	4.97	5.23	0.388	0.082	5.02
	3	5.02	5.32	0.309	0.136	5.12
Valores medios		4.84	5.05			5.04
Desviación típica						0.06



Los valores correspondientes a los seis interferogramas del experimento SC 41 se recogen en la tabla A.12 del Apéndice, y en la tabla A.13 los siete correspondientes al SC 42. En la tabla 6.18 se presentan los valores medios correspondientes a estos trece interferogramas, así como las desviaciones típicas antes y después de modificar la posición de la interface.

Tabla 6.18. Coeficientes de difusión medios de los experimentos SC 41 y SC 42.

Interf.	$\bar{D}$ aprox. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
SC 41-1	4.97	5.10	0.77	5.02	0.05
SC 41-2	4.98	5.13	0.62	5.06	0.10
SC 41-3	5.03	5.13	0.65	5.08	0.05
SC 41-4	4.84	5.05	0.35	5.04	0.06
SC 41-5	4.84	5.08	0.42	5.05	0.07
SC 41-6	4.78	5.10	0.58	5.04	0.07
SC 42-1	4.94	5.03	0.01	5.03	0.01
SC 42-2	4.93	5.05	0.45	5.03	0.08
SC 42-3	4.96	5.09	0.40	5.07	0.06
SC 42-4	4.94	5.11	0.67	4.99	0.04
SC 42-5	4.77	4.97	0.09	4.97	0.05
SC 42-6	4.77	5.00	0.54	4.95	0.08
SC 42-7	4.77	5.00	0.57	4.96	0.05

Para una concentración media de  $\text{CuSO}_4$  del 5% en peso, se da un valor medio del coeficiente de difusión para los experimentos SC 41 y SC 42, de:

$$\mathcal{D}_{\text{correg}} = 5.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desviación típica} = 4.6 \times 10^{-8}$$

### 6.3.2.5 Coefficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 7%.

Se llevaron a cabo dos experimentos para esta concentración, SC 51 y SC 52. En el SC 51 se realizaron seis interferogramas, y otros seis en el SC 52. A título de ejemplo, en la tabla 6.19 se muestran los coeficientes de difusión obtenidos para cada par de franjas de igual orden, correspondientes al interferograma SC 52-4.

Tabla 6.19. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma SC 52-4 ( $t_1 = 2700$  s,  $t_2 = 5280$  s).

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$\mathcal{D}$ aprox. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\mathcal{D}$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$\mathcal{D}$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
Superior	0	4.04	4.15	0.486	0.018	4.66
	1	4.14	4.36	0.381	0.051	4.67
	2	4.07	4.34	0.315	0.083	4.61
	3	4.16	4.47	0.242	0.137	4.72
Inferior	0	5.23	5.35	0.553	0.008	4.64
	1	4.79	5.03	0.417	0.037	4.68
	2	4.73	5.03	0.342	0.071	4.74
	3	4.62	4.95	0.278	0.109	4.69
Valores medios		4.47	4.71			4.68
Desviación típica			0.43			0.04



Los valores correspondientes a los seis interferogramas del experimento SC 51 se recogen en la tabla A.14 del Apéndice, y en la tabla A.15 los seis correspondientes al SC 52. En la tabla 6.20 se presentan los valores medios correspondientes a estos doce interferogramas, así como las desviaciones típicas antes y después de modificar la posición de la interface.

Tabla 6.20. Coeficientes de difusión medios de los experimentos SC 51 y SC 52.

Interf.	$\bar{D}$ aprox. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	S rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	S correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
SC 51-1	4.57	4.66	0.51	4.62	0.07
SC 51-2	4.54	4.66	0.46	4.63	0.06
SC 51-3	4.59	4.73	0.56	4.68	0.08
SC 51-4	4.49	4.66	0.26	4.65	0.05
SC 51-5	4.44	4.65	0.24	4.64	0.04
SC 51-6	4.41	4.65	0.10	4.65	0.06
SC 52-1	4.55	4.69	0.43	4.67	0.07
SC 52-2	4.53	4.69	0.43	4.66	0.04
SC 52-3	4.47	4.63	0.33	4.62	0.04
SC 52-4	4.47	4.71	0.43	4.68	0.04
SC 52-5	4.41	4.67	0.25	4.66	0.07
SC 52-6	4.36	4.70	0.25	4.69	0.09

- 137 -

Para una concentración media de  $\text{CuSO}_4$  del 7% en peso, se da un valor medio del coeficiente de difusión para los experimentos SC 51 y SC 52, de:

$$\mathcal{D}_{\text{correg}} = 4.65 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desviación típica} = 2.4 \times 10^{-8}$$

### 6.3.2.6 Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 9%.

Se llevaron a cabo dos experimentos para esta concentración SC 61 y SC 62. En el SC 61 se realizaron cinco interferogramas, y siete en el SC 62. A título de ejemplo, en la tabla 6.21 se muestran los coeficientes de difusión obtenidos para cada par de franjas de igual orden, correspondientes al interferograma SC 62-7.

Tabla 6.21. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma SC 62-7. ( $t_1 = 3300 \text{ s}$ ,  $t_2 = 6270$ )

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$\mathcal{D}$ aprox. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$\mathcal{D}$ rig. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$\mathcal{D}$ correg. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Superior	0	4.20	4.28	0.552	0.013	4.28
	1	4.03	4.21	0.427	0.041	4.21
	2	3.98	4.20	0.361	0.069	4.20
	3	3.98	4.24	0.300	0.108	4.24
Inferior	0	4.15	4.24	0.548	0.013	4.24
	1	4.05	4.23	0.424	0.043	4.23
	2	3.93	4.16	0.352	0.073	4.16
	3	3.95	4.21	0.290	0.113	4.21
Valores medios		4.03	4.22			4.22
Desviación típica			0.04			0.04

Los valores correspondientes a los cinco interferogramas del experimento SC 61 se recogen en la tabla A.16 del Apéndice, y en la A.17 se recogen los correspondientes a los siete interferogramas del SC 62. En la tabla 6.22 se presentan los valores medios correspondientes a estos doce interferogramas, así como las desviaciones típicas antes y después de modificar la posición de la interface.

Tabla 6.22. Coeficientes de difusión medios de los experimentos SC 61 y SC 62.

Interf.	$\mathcal{D}$ aprox. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\mathcal{D}$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\mathcal{D}$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
SC 61-1	4.26	4.35	0.63	4.29	0.10
SC 61-2	4.23	4.33	0.35	4.32	0.09
SC 61-3	4.18	4.30	0.33	4.29	0.06
SC 61-4	4.07	4.23	0.09	4.23	0.06
SC 61-5	4.07	4.25	0.25	4.24	0.07
SC 62-1	4.21	4.27	0.78	4.18	0.04
SC 62-2	4.21	4.23	0.29	4.23	0.03
SC 62-3	4.13	4.23	0.22	4.23	0.05
SC 62-4	4.16	4.25	0.37	4.23	0.04
SC 62-5	4.05	4.21	0.10	4.21	0.06
SC 62-6	4.05	4.23	0.07	4.23	0.03
SC 62-7	4.03	4.22	0.04	4.22	0.04

Para una concentración media de  $\text{CuSO}_4$  del 9% en peso, se da un valor medio del coeficiente de difusión para los experimentos SC 61 y SC 62, de:

$$D_{\text{correg}} = 4.24 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desviación típica} = 3.9 \times 10^{-8}$$

### 6.3.2.7. Coeficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 11%.

Se llevaron a cabo dos experimentos para esta concentración, SC 71 y SC 72. En el SC 71 se realizaron cinco interferogramas, y seis en el SC 72. A título de ejemplo, en la tabla 6.23 se muestran los coeficientes de difusión obtenidos para cada par de franjas de igual orden, correspondientes al interferograma SC 71-2.

Tabla 6.23. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma SC 71-2. ( $t_1 = 2400 \text{ s}$ ,  $t_2 = 3960 \text{ s}$ )

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$D$ aprox. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$D$ rig. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$D$ correg. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Superior	0	4.07	4.13	0.431	0.010	3.88
	1	3.96	4.08	0.335	0.035	3.94
	2	3.82	3.95	0.276	0.059	3.84
	3	3.76	3.91	0.222	0.093	3.80
Inferior	0	3.60	3.65	0.405	0.014	3.86
	1	3.67	3.78	0.319	0.040	3.91
	2	3.69	3.82	0.259	0.072	3.93
	3	3.67	3.82	0.193	0.120	3.92
Valores medios		3.78	3.89			3.89
Desviación típica			0.16			0.05

Los valores correspondientes a los cinco interferogramas del experimento SC 71 se recogen en la tabla A.18 del Apéndice, y en la A.19 se recogen los correspondientes a los seis interferogramas del SC 72. En la tabla 6.24 se presentan los valores medios correspondientes a estos once interferogramas, así como las desviaciones típicas antes y después de modificar la posición de la interface.

Tabla 6.24. Coeficientes de difusión medios de los experimentos SC 71 y SC 72.

Interf.	$\bar{D}$ aprox. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	S rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	S correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
SC 71-1	3.85	3.95	0.22	3.94	0.06
SC 71-2	3.78	3.89	0.16	3.89	0.05
SC 71-3	3.79	3.92	0.06	3.92	0.06
SC 71-4	3.75	3.93	0.31	3.91	0.06
SC 71-5	3.71	3.90	0.04	3.90	0.04
SC 72-1	3.88	3.94	0.12	3.94	0.07
SC 72-2	3.84	3.92	0.15	3.92	0.04
SC 72-3	3.80	3.91	0.14	3.90	0.05
SC 72-4	3.81	3.94	0.07	3.94	0.05
SC 72-5	3.77	3.93	0.19	3.93	0.08
SC 72-6	3.78	3.97	0.04	3.97	0.04

Para una concentración media de  $\text{CuSO}_4$  del 11% en peso, se da un valor medio del coeficiente de difusión para los experimentos SC 71 y SC 72, de:

$$D_{\text{correg}} = 3.92 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desviación típica} = 2.3 \times 10^{-8}$$

6.3.2.8 Coeficiente de difusión de  $\text{CuSO}_4$  a una concentración media de 13%.

Se llevaron a cabo dos experimentos para esta concentración, SC 81 y SC 82. En el SC 81 se realizaron cuatro interferogramas, y seis en el SC 82. A título de ejemplo, en la tabla 6.25 se muestran los coeficientes de difusión obtenidos para cada par de franjas de igual orden, correspondientes al interferograma SC 82-4.

Tabla 6.25. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma SC 82-4. ( $t_1 = 4200 \text{ s}$ ,  $t_2 = 6180 \text{ s}$ )

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$D$ aprox. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$D$ med. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$D$ correg. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Superior	0	3.54	3.57	0.512	0.019	3.88
	1	3.52	3.58	0.402	0.051	3.77
	2	3.53	3.61	0.336	0.085	3.77
	3	3.58	3.66	0.269	0.133	3.82
Inferior	0	4.08	4.11	0.548	0.011	3.73
	1	3.95	4.01	0.437	0.038	3.80
	2	3.94	4.02	0.363	0.072	3.84
	3	3.82	3.91	0.293	0.112	3.75
Valores medios		3.74	3.81	3.80		
Desviación típica		0.23		0.05		

Los valores correspondientes a los cuatro interferogramas del experimento SC 81 se recogen en la tabla A.20 del Apéndice, y en la A.21 se recogen los correspondientes a los seis interferogramas del SC 82. En la tabla 6.26 se presentan los valores medios correspondientes a estos diez interferogramas, así como las desviaciones típicas antes y después de modificar la posición de la interface.

Tabla 6.26. Coeficientes de difusión medios de los experimentos SC 81 y SC 82.

Interf.	$\bar{D}$ aprox. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
SC 81-1	3.86	3.90	0.12	3.90	0.06
SC 81-2	3.80	3.86	0.05	3.86	0.05
SC 81-3	3.79	3.87	0.14	3.86	0.04
SC 81-4	3.78	3.88	0.20	3.87	0.04
SC 82-1	3.78	3.82	0.52	3.78	0.03
SC 82-2	3.83	3.87	0.47	3.83	0.06
SC 82-3	3.83	3.83	0.40	3.82	0.08
SC 82-4	3.74	3.81	0.23	3.80	0.05
SC 82-5	3.74	3.79	0.38	3.77	0.06
SC 82-6	3.72	3.82	0.53	3.75	0.09

Para una concentración media de  $\text{CuSO}_4$  del 13% en peso, se da un valor medio del coeficiente de difusión para los experimentos SC 81 y SC 82, de:

$$D_{\text{correg}} = 3.82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desviación típica} = 4.8 \times 10^{-8}$$



### 6.3.2.9 Coefficiente de difusión de $\text{CuSO}_4$ a una concentración media de 16%

Se llevaron a cabo dos experimentos para esta concentración, SC 91 y SC 92. En el SC 91 se realizaron cuatro interferogramas, y otros cuatro para el SC 92. A título de ejemplo, en la tabla 6.27 se muestran los coeficientes de difusión obtenidos para cada par de franjas de igual orden, correspondientes al interferograma SC 91-2.

Tabla 6.27. Coeficientes de difusión correspondientes al interferograma SC 91-2. ( $t_1 = 2580 \text{ s}$ ,  $t_2 = 8160$ )

Zona	M	Valores iniciales		Valores finales		
		$D$ aprox. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$D$ rig. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$X_{M+1}$ (cm)	$X_{N-M}$ (cm)	$D$ correg. $\times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Superior	0	3.24	3.25	0.535	0.025	3.77
	1	3.36	3.39	0.434	0.058	3.73
	2	3.44	3.47	0.364	0.096	3.77
	3	3.44	3.47	0.284	0.152	3.75
Inferior	0	4.43	4.45	0.625	0.009	3.68
	1	4.20	4.23	0.484	0.041	3.84
	2	4.11	4.15	0.399	0.078	3.83
	3	4.05	4.09	0.318	0.128	3.80
Valores medios		3.78	3.81			3.77
Desviación típica		0.46				0.05



Los valores correspondientes a los cuatro interferogramas del experimento SC 91 se recogen en la tabla A.22 del Apéndice, y en la A.23 se recogen los correspondientes a los cuatro interferogramas del SC 92. En la tabla 6.28 se presentan los valores medios correspondientes a estos ocho interferogramas, así como las desviaciones típicas antes y después de modificar la posición de la interface.

Tabla 6.28. Coeficientes de difusión medios de los experimentos SC 91 y SC 92.

Interf.	$\bar{D}$ aprox. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ rig. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{D}$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$ correg. $\times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)
SC 91-1	3.77	3.79	0.65	3.71	0.06
SC 91-2	3.78	3.81	0.46	3.77	0.05
SC 91-3	3.75	3.78	0.53	3.72	0.03
SC 91-4	3.72	3.76	0.29	3.75	0.06
SC 92-1	3.80	3.75	0.61	3.69	0.07
SC 92-2	3.87	3.90	0.89	3.73	0.09
SC 92-3	3.91	3.87	0.89	3.73	0.09
SC 92-4	3.92	3.88	0.97	3.71	0.10

Para una concentración media de  $\text{CuSO}_4$  del 16% en peso, se da un valor medio del coeficiente de difusión para los experimentos SC 91 y SC 92, de:

$$D_{\text{correg}} = 3.73 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{Desviación típica} = 2.5 \times 10^{-8}$$



#### 6.3.2.10 Influencia de la concentración sobre el coeficiente de difusión del $\text{CuSO}_4$

Los resultados encontrados para el coeficiente de difusión, a las nueve concentraciones de trabajo, se recogen en la tabla 6.29:

Tabla 6.29 Coeficientes de difusión del  $\text{CuSO}_4$  a 25°C.

Concentración media (% peso)	$D \times 10^6$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$S \times 10^6$
1.5	6.00	0.06
2	5.65	0.03
3	5.28	0.06
5	5.02	0.05
7	4.65	0.02
9	4.24	0.04
11	3.92	0.02
13	3.82	0.05
16	3.73	0.03



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

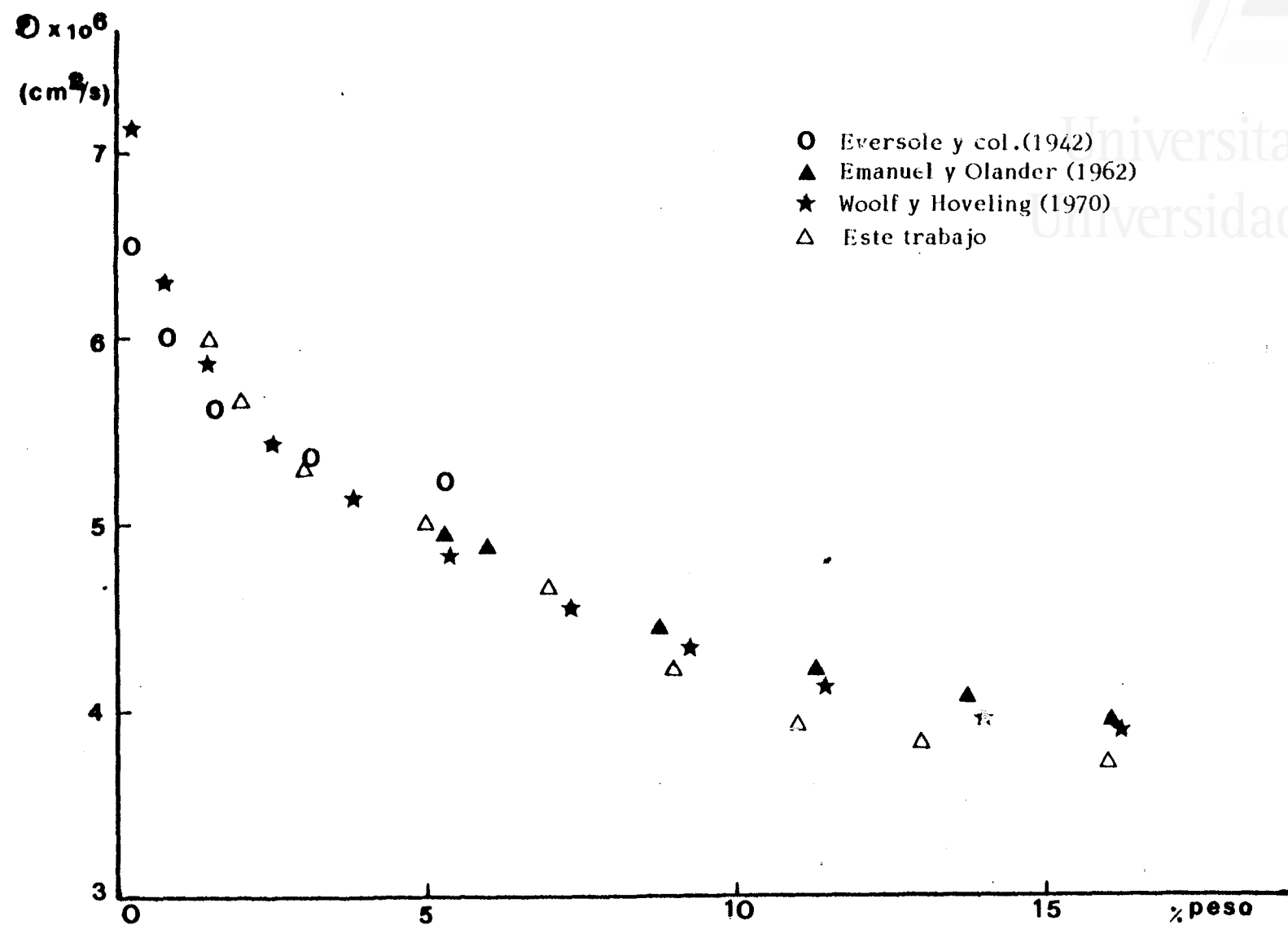


Fig. 6.2 Variación del coeficiente de difusión del CuSO<sub>4</sub> con la concentración.

En la figura 6.2 se presentan estos valores en forma gráfica, representándose también los valores encontrados por otros autores (O.Eversole y col., 1942; ▲ Emanuel y Olander, 1962; ★ Woolf y Hoveling, 1970), mediante la técnica de la célula de diafragma.

Se puede observar que los valores hallados en este trabajo mediante interferometría holográfica coinciden en gran medida con los obtenidos utilizando la técnica de la célula de diafragma. Tan sólo en la zona de concentraciones más elevadas, los valores de este trabajo son algo menores que los encontrados en la bibliografía (del orden de un 5%).

#### 6.4 COMPARACION DE LOS METODOS DE CALCULO APLICADOS AL ESTUDIO DE LA DIFUSION LIBRE MEDIANTE INTERFEROMETRIA HOLOGRAFICA.

Como se ha visto en el apartado 2.5, no existen en la bibliografía muchos trabajos sobre determinación de coeficientes de difusión en fase líquida por medio de interferometría holográfica.

En ellos, en unos casos, el coeficiente de difusión se obtiene como resultado de una simulación numérica del proceso de difusión que tiene lugar en la célula (Durou y col, 1972; Durou y col., 1974).

En otros casos se trabaja en condiciones de difusión restringida, estudiando la difusión que tiene lugar entre dos puntos determinados de la célula,  $x = a/6$  y  $x = 5a/6$  (Sanchez y col., 1977; Sanchez y Clifton, 1978). El tratamiento que se aplica es similar al utilizado por Harned y French (1945) para estudiar la difusión en electrolitos mediante técnicas de conductimetría.

Finalmente, y éste es el caso en el presente trabajo, se estudia el proceso de difusión en condiciones de difusión libre (Shustin y col., 1975; Bochner y Pipman, 1976; Gabelmann-Gray y Fenichel, 1979; Szydłowska y Janowska, 1982). Esto implica que el medio de difusión ha de ser infinito, cosa que en la práctica se consigue no dejando que la difusión alcance los extremos de la célula.

En estas condiciones, la solución de la segunda ley de Fick implica la aparición de una función error (ecuación 2.25). Como se ha indicado en el apartado 6.1.2, hay dos formas de trabajar a partir de esta solución de la segunda ley de Fick.

En unos casos (Bochner y Pipman, 1976; Szydłowska y Janowska, 1982) se deriva con respecto a la distancia, la expresión que da la variación de concentración entre dos instantes, y se iguala a cero. De esta forma, el coeficiente de difusión se calcula mediante la ecuación 2.22.

El método, tal como lo proponen Bochner y Pipman, presenta el inconveniente de localizar con precisión la distancia  $w$ , entre el máximo y el mínimo de la curva de variación del gradiente de índice de refracción con la distancia, ya que en estos puntos no aparecen franjas de interferencia.

Posteriormente, Szydłowska y Janowska (1982) han resuelto el problema utilizando una lámina plano-paralela, que se mueve entre las dos exposiciones, y que da lugar a una serie de franja de interferencia verticales. Por efecto de la difusión que tiene lugar en la célula, las franjas verticales se convierten en curvas del tipo de la figura 6.3:

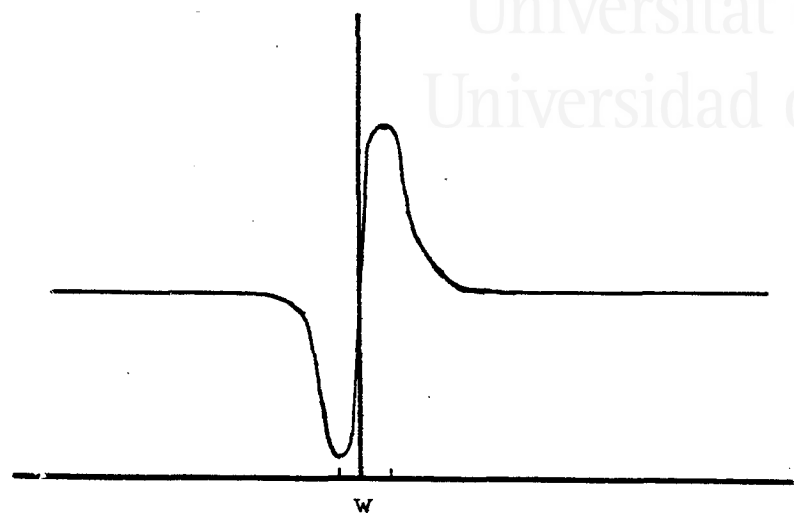


Fig. 6.3 Forma de las franjas de interferencia.

En ellas, se puede medir fácilmente y con precisión la distancia entre el máximo y el mínimo,  $w$ .

En ambos casos, el método tiene el inconveniente de que sólo se obtiene un valor del coeficiente de difusión para cada interferograma realizado.

En otros trabajos, el problema que plantea la presencia de la función error en la solución de la segunda ley de Fick se resuelve efectuando un desarrollo en serie y tomando sólo el primer término del desarrollo.

Shustin y col.(1975) realizan tres exposiciones en lugar de las dos habituales, de tal modo que, entre la segunda y la tercera exposición, que son muy próximas, se produce un ligero desplazamiento de las franjas de interferencia, calculándose el coeficiente de difusión mediante la ecuación 2.20.

El mayor inconveniente del método reside en que se trabaja con incrementos de tiempo entre exposiciones muy pequeños y, sobre todo, en que en la fórmula 2.20 aparecen desplazamientos entre franjas, por lo que los errores relativos cometidos al efectuar la medida de estos desplazamientos pueden ser muy grandes.

Por otro lado, el método sólo es válido en el caso de que los intervalos de tiempo entre exposiciones sean muy pequeños comparados con el tiempo que se tarda en efectuar la primera exposición, con lo que el número de sistemas al que se puede aplicar, queda restringido.

Por su parte, Gabelmann-Gray y Fenichel (1979), después de estudiar los diversos métodos de cálculo que existen hasta ese momento, intentan encontrar un método que aúne la simplicidad matemática del de Bochner y Pipman (1976), con la obtención de un mayor número de valores del coeficiente de difusión por cada experimento realizado.

Para calcular el coeficiente de difusión utilizan una expresión simplificada, ecuación 2.26, señalando que su método permite obtener un valor del coeficiente de difusión por cada combinación de dos franjas de cualquier orden de interferencia; con lo que se obtendrían  $2N!$  valores del coeficiente de difusión para cada interferograma, siendo  $N$  el número de franjas que se obtienen en el interferograma considerado.

Sin embargo, los autores sólo presentan en su trabajo los resultados correspondientes a la combinación de pares de franjas del mismo orden, encontrándose al operar con pares de franjas de distinto orden, que los resultados son muy dispares.

Por otra parte, en el caso de que una franja se combinara con otras de orden cualquiera, se obtendrían para zona del interferograma  $N'(N'-2)/8$  valores del coeficiente de difusión y no los  $2N!$  que señalan los autores, siendo  $N'$  el número de franjas que aparecen en la zona considerada.



En lo referente a la expresión utilizada para el cálculo del coeficiente de difusión, ecuación 2.26, ya se ha mostrado en el apartado 6.3.2.1 que conduce a resultados no excesivamente correctos en varios de los sistemas estudiados. Ellos se debe a que la expresión se obtiene considerando sólo el primer término del desarrollo en serie de la función error, desarrollo que converge de forma lenta, y que hace que esta expresión sólo sea válida en el caso de considerar franjas del mismo orden de interferencia y de trabajar con intervalos de tiempo entre la primera y la segunda exposición mucho menores que el tiempo  $t_1$ , necesario para efectuar la primera exposición. Este requisito matemático de que  $\Delta t$  sea pequeño está, en muchos casos, en contraposición con la necesidad experimental, en muchos sistemas, de trabajar con intervalos de tiempo entre ambas exposiciones elevados, e incluso mayores que  $t_1$ .

Hay que señalar, finalmente, que los autores suponen un comportamiento del sistema totalmente simétrico, ya que para hallar la distancia a que aparece una franja de un orden determinado, dividen por dos la distancia existente entre la franja del orden considerado, en la zona superior, y la correspondiente de la zona inferior. Ello implica, para cada orden de interferencia, una posición diferente de la interface, dentro de un mismo interferograma.

En este trabajo se ha utilizado el método experimental propuesto por Gabelmann-Gray y Fenichel (1979), efectuando un control del proceso de llenado como proponen Durou y col. (1974) y Sanchez y col. (1977); sin embargo, a la vista de la contraposición existente entre las necesidades experimentales de  $\Delta t$  grandes, y las matemáticas de intervalos de tiempo pequeños, se modificó la expresión 2.26 utilizada Gabelmann-Gray y Fenichel, aplicándola sólo a pares de franjas del



mismo orden y sustituyendo el tiempo  $t_1$  por un tiempo medio,  $(t_1 + t_2)/2$ , para el intervalo considerado, ecuación 6.8.

Aunque esta expresión mejoró algo los resultados en ciertos casos (glucosa al 10%, apartado 6.2.1), durante el desarrollo de los experimentos en doble exposición, se constató la necesidad de utilizar una expresión que no supusiera simplificaciones, y por tanto limitaciones.

El método de cálculo desarrollado en el apartado 6.1.2 permite estudiar el proceso de difusión en cualquier tipo de sistemas, sin ninguna restricción en cuanto al tiempo que debe transcurrir entre exposiciones.

Por otra parte, en cada interferograma, se obtiene un número de valores del coeficiente de difusión igual al número de pares de franjas de igual orden de interferencia que aparecen en el interferograma. De este modo, el coeficiente de difusión que se da como valor para un determinado sistema es el resultado de un gran número de medidas; medidas que se reproducen dentro de un mismo interferograma, de un interferograma a otro dentro del mismo experimento, y también, de un experimento a otro.

Además, el método de cálculo resuelve el problema de la localización de la posición de la interface, al colocarla inicialmente en el punto medio de las dos franjas de orden cero más próximas y posteriormente resituarla, de acuerdo con criterios matemáticos.

Lógicamente, se pierde simplicidad en la expresión que permite el cálculo del coeficiente de difusión, si bien el aumento en la seguridad y en la capacidad de aplicación obtenidos, compensa esta mayor complejidad.

La mayor fuente de errores del método, proviene de las franjas de interferencia que no son muy nítidas, ya que pequeñas variaciones en el valor de la distancia a que aparece una franja de interferencia, provocan modificaciones sensibles en el valor del coeficiente de difusión.



- 154 -

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 7 CONCLUSIONES



1. Se ha comprobado la posibilidad de estudiar cuantitativamente la difusión en fase líquida mediante interferometría holográfica, utilizando un procedimiento original tanto en lo que se refiere a determinados aspectos de la técnica experimental, como al método de cálculo. La técnica se ha aplicado a soluciones acuosas de distintas concentraciones, permitiendo que el fenómeno transcurra en condiciones de difusión libre. Los experimentos se han podido efectuar tanto en doble exposición como en tiempo real.

2. La obtención de interferogramas correctos y reproducibles, con franjas de interferencia paralelas y horizontales, exige un control riguroso de los diversos factores que influyen en el proceso. Se ha encontrado que la velocidad y la forma de llenado de la célula de difusión deben ser controladas adecuadamente. Por otra parte la temperatura del aire en el recinto donde está ubicado el montaje óptico debe ser muy uniforme, puesto que pequeños gradientes térmicos dan lugar a la aparición de anchas franjas de interferencia en el exterior de la célula que, a su vez, modifican las finas franjas correspondientes al fenómeno de difusión en estudio. También es importante seleccionar los tiempos  $t_1$  y  $t_2$  a que se efectúan ambas exposiciones, a fin de lograr interferogramas con un número de franjas adecuado y con una conveniente separación entre ellas.

3. Se ha seleccionado, entre los distintos métodos operativos utilizados en interferometría holográfica para estudiar la difusión libre, el de Gabelmann-Gray y Fenichel (1979) como el más apropiado, realizando algunas modificaciones. Se ha encontrado, no obstante, que el método de cálculo aplicado por estos autores sólo conduce a buenos resultados en determinadas condiciones experimentales restringidas, en las que el tiempo que transcurre entre las dos exposiciones ha de ser mucho menor que el tiempo para la primera exposición. En el presente trabajo se aplica una modificación del método, que permite obtener coeficientes de difusión aproximados. Por otra parte, se propone un nuevo método de cálculo que permite determinar coeficientes de difusión en forma rigurosa para cualquier valor de los tiempos de exposición.

Este método permite localizar mediante un procedimiento iterativo la posición de la interface, que es principal problema que presenta la técnica de interferometría holográfica en su aplicación a la determinación de coeficientes de difusión en fase líquida.

4. Los valores del coeficiente de difusión obtenidos para cada par de franjas de un mismo interferograma son muy similares, siendo en todos los casos el coeficiente de variación menor del 2.5%. Por otra parte, se ha comprobado la reproducibilidad de los resultados obtenidos para los distintos interferogramas de cada experimento en tiempo real, así como los obtenidos en distintos experimentos con las mismas concentraciones iniciales. Estos resultados confirman la validez del procedimiento experimental y del método de cálculo.

5. Se ha obtenido mediante interferometría holográfica de doble exposición un valor del coeficiente de difusión para el sistema agua-solu-



ción acuosa de glucosa al 10%, de  $6.72 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , que concuerda con el valor  $6.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , encontrado en la bibliografía (Chemical Engineer's Handbook). Así mismo, se han obtenido los siguientes valores del coeficiente de difusión para los sistemas agua-solución acuosa de ácido orgánico:

- $1.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , para el ácido fórmico
- $1.28 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , para el ácido acético
- $1.13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , para el ácido propiónico

6. Se ha obtenido un valor de  $1.87 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  para el coeficiente de difusión de una solución acuosa 0.33 M de KCl, acorde con los valores reflejados en la bibliografía (Harned y Nuttall, 1949; Gosting, 1950; Szydłowska y Janowska, 1982) y que confirma la validez de la técnica de interferometría holográfica en tiempo real utilizada.

7. Se ha determinado la variación del coeficiente de difusión de soluciones de  $\text{CuSO}_4$  con la concentración, encontrándose una concordancia aceptable con los valores obtenidos mediante la técnica de la célula de diafragma.

