

# DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EN SOLUCIONES SALINAS

## POR INTERFEROMETRÍA MACH-ZEHNDER

E. E. Alanís, C.C. Martínez, G.G. Romero  
Universidad Nacional de Salta - Buenos Aires 177 - 4400 - Salta  
marigra@ciunsa.unsa.edu.ar

### RESUMEN

Se describe un método sencillo para determinar la curva de concentración-distancia para una solución salina binaria, a partir de la cual se calcula el coeficiente de difusión de la sustancia. Se utiliza un dispositivo interferométrico del tipo Mach-Zehnder en una de cuyas ramas se coloca la celda difusiva, que es barrida por el haz en la dirección de difusión, para determinar la variación de índice de refracción. La comparación entre la curva experimental y la teórica mediante un proceso iterativo, en el que se usa el coeficiente de difusión  $D$  como parámetro de ajuste, permite encontrar el valor más probable.

### INTRODUCCIÓN

Uno de los parámetros que gobiernan la evolución de sistemas con doble gradiente, térmico y de concentración, tal como ocurre en las pozas solares, es el coeficiente de difusión en la solución salina.

En general, los métodos para medir el coeficiente de difusión en líquidos pueden ser divididos en dos grandes grupos. En el primero de ellos se observa la difusión en un estado estacionario o cuasi-estacionario, donde generalmente se mide el flujo y el gradiente de concentración, relacionados por la primera ley de Fick, a partir de la cual se calcula  $D$ .

El segundo grupo comprende aquellos experimentos donde se parte con una distribución inicial de concentración,  $C(x,0)$  para  $t=0$  (si se considera un sistema unidimensional) y en consecuencia el flujo es no estacionario. En estos casos la distribución de concentración se mide en un tiempo conocido  $t$ , posterior al comienzo del proceso de difusión. La solución de la ecuación de difusión (segunda ley de Fick) con las condiciones de borde apropiadas, conduce a una curva concentración-distancia teórica en términos de la variable  $Dt$ . El coeficiente de difusión  $D$  se deduce entonces a partir de la comparación de las curvas de distribución de concentración experimental y teórica.

Existen numerosos métodos ópticos para medir el índice de refracción o su gradiente a lo largo de la dirección de difusión, a partir del cual puede encontrarse la distribución de concentración (curva concentración-distancia). Si el coeficiente de difusión depende de la concentración puede aplicarse el método de Boltzmann-Matano (Carslaw et al. 1959) y determinar gráfica o numéricamente  $D$  para una concentración dada,  $C$ . Si se supone que  $D$  es independiente de  $C$ , entonces se obtiene un valor medio válido para el rango de concentraciones del experimento. En lo que sigue se describirá el método y el dispositivo experimental utilizado, y se discutirán las hipótesis simplificadoras introducidas.

### MÉTODO UTILIZADO

El método se basa esencialmente en determinar las variaciones de índice de refracción a lo largo de la dirección de difusión, utilizando un interferómetro de doble haz, uno de los cuales, haz objeto, atraviesa la muestra bajo estudio. El interferómetro es del tipo de Mach-Zehnder y de acuerdo a la geometría utilizada, los haces al interferir producen franjas circulares. Al recorrer con el haz objeto la celda difusiva (por un procedimiento que se detallará más adelante) en la dirección del gradiente de concentración, se produce una variación del camino óptico de dicho haz, de manera que se observa un cambio en el patrón de franjas. La zona central pasa alternadamente de brillante a oscura cada vez que el camino óptico varía en media longitud de onda. Estas variaciones de intensidad luminosa son registradas por medio de un fotomultiplicador, digitalizadas con una frecuencia de muestreo apropiada y almacenadas en computadora. Siendo constante la velocidad de barrido del haz objeto, es posible correlacionar los máximos y mínimos de la señal (órdenes de interferencia) con la coordenada espacial,  $x$ , en la dirección de difusión y de allí obtener el índice de refracción de la solución,  $n(x,t)$ , para el instante de tiempo  $t$  considerado.

La figura 1 es un esquema del arreglo experimental. Dado que no es práctico mover el haz de referencia para efectuar el barrido, se recurre a dotar de un movimiento uniforme controlado a la celda de difusión. La celda va montada en una plataforma que es desplazada por un tornillo micrométrico, el cual a su vez es girado por medio de un motor paso a paso. El sistema es controlado por computadora y es posible posicionarlo con una repetibilidad de  $\pm 1 \mu\text{m}$ , a la vez que seleccionar un amplio rango de velocidades.

La etapa más crítica de la experiencia es el llenado de la celda de difusión, debiendo ponerse mucho cuidado para que en la interfase no ocurra, o sea mínima, la mezcla de las dos soluciones. Esto es de fundamental importancia, ya que el desarrollo teórico en que se basa el cálculo parte de una función escalón para la concentración inicial: "cupla difusiva".

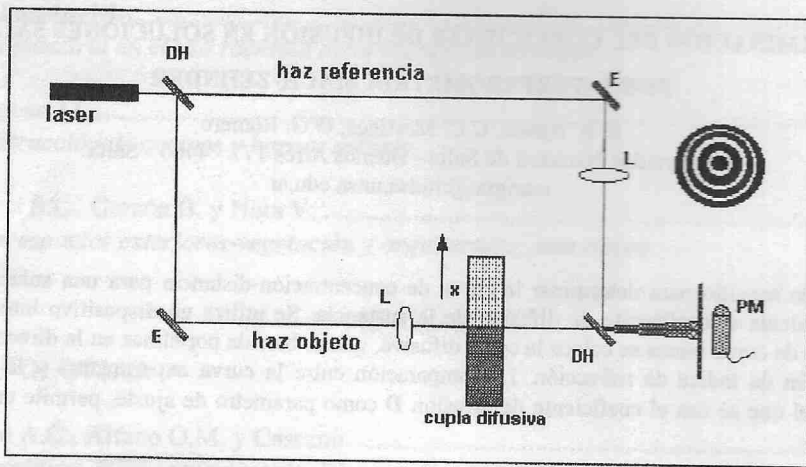


Figura 1. Esquema del interferómetro de Mach-Zehnder.

### JUSTIFICACIÓN TEÓRICA

Con referencia a la figura 2, llamando:

- $n_a$  índice de refracción del aire
- $n_s$  índice de refracción de la solución ( $n_0 \leq n_s \leq n_{Co}$ )
- $n_0$  índice de refracción del solvente (agua)
- $n_{Co}$  índice de refracción de la solución a la concentración  $Co$
- $d$  espesor de la celda difusiva en dirección del haz objeto (constante)
- $\lambda$  Longitud de onda del láser.

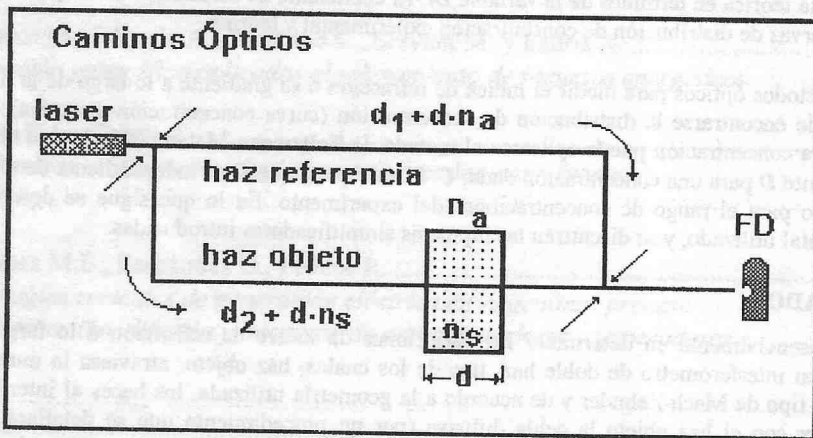


Figura 2. Esquema de los caminos ópticos.

se tiene:

$d_1 + d \cdot n_a$  camino óptico del haz de referencia

$d_2 + d \cdot n_s$  camino óptico del haz objeto

la diferencia de caminos:

$$\delta d_s = (d_2 + d \cdot n_s) - (d_1 + d \cdot n_a) = d + d(n_s - n_a) = M \cdot \lambda$$

donde  $M$  es un numero real y  $d = d_2 - d_1$ .

Si suponemos que cuando el haz objeto pasa por la región de solvente puro (índice  $n_0$ ), la condición de interferencia da una franja brillante, entonces el número de franjas que atravesarán el campo al desplazarse el haz a una región de índice de refracción  $n_s$ , estará dado por:

$$\delta(\delta d) = d(n_s - n_0) = N\lambda \quad \therefore \quad N = d(n_s - n_0)/\lambda \quad (1)$$

El número total de franjas brillantes, al recorrer el haz toda la zona de difusión, estará dado por:

$$N_m = d(n_{Co} - n_0)/\lambda \quad (\pm 1) \quad (2)$$

El conteo de las franjas de interferencia que nacen en el centro del diagrama, se lleva a cabo a partir de la señal dada por el fotodetector (ver figura 3). Conociendo la frecuencia de muestreo y la velocidad constante de sondeo del haz, es posible

determinar la coordenada correspondiente, en la celda de difusión, a una condición de interferencia dada (p/ej. los máximos,  $N(x)$ ).

Así entonces, es posible, a partir de la ecuación (1) determinar la función

$$\Delta n(x,t) = N(x,t) \lambda / d \quad (3)$$

variación del índice de refracción respecto del solvente puro a lo largo de la zona de difusión, al cabo del tiempo  $t$  de iniciado el proceso. Si existe linealidad en la relación entre la concentración y el índice de refracción de la solución

$$n_s = a C + n_0 \Rightarrow C(x,t) = (n_s - n_0) / a = N(x,t) \lambda / d a \quad (4)$$

donde  $a$  es una constante que se determina a partir de la medición del índice de refracción de la solución a distintas concentraciones, temperaturas y longitud de onda.

La curva experimental dada por la ecuación (4), es ahora comparada con una curva teórica. Puesto que las condiciones iniciales para el proceso de difusión corresponden al de una función escalón, con  $C=C_0$  para  $x < 0$  y  $C=0$  para  $x > 0$ ,  $t=0$ , entonces la curva teórica para la distribución de concentración en un instante  $t$  posterior, será la función error:

$$C(x,t) = (1/2)C_0 \operatorname{erfc}(z), \quad \text{con } z = x/\sqrt{4Dt}, \quad (5)$$

donde para el coeficiente de difusión  $D$  se elige un valor estimativo. Mediante iteraciones sucesivas se determina el  $D$  que hace mínima la desviación estándar de los datos experimentales respecto de la curva teórica.

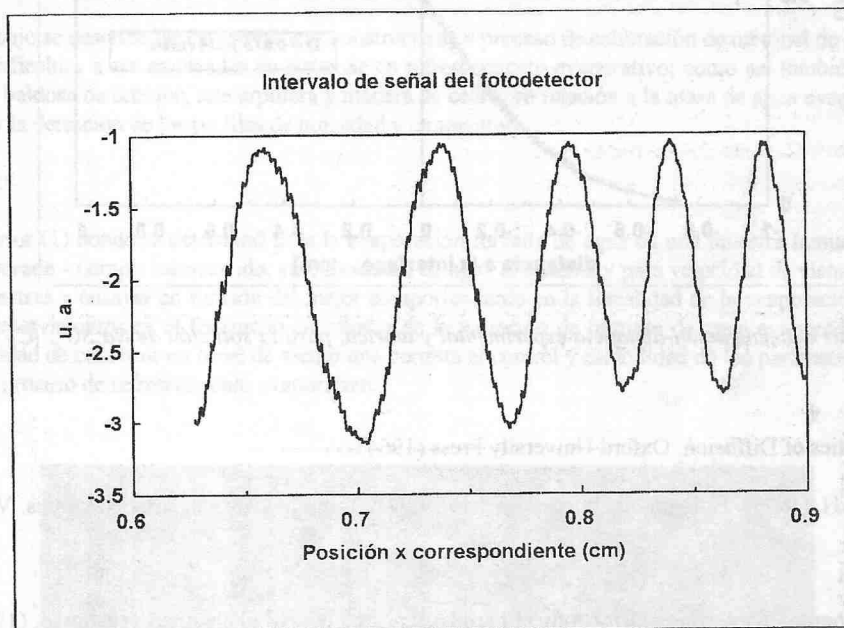


Figura 3. Porción de señal del fotodetector.

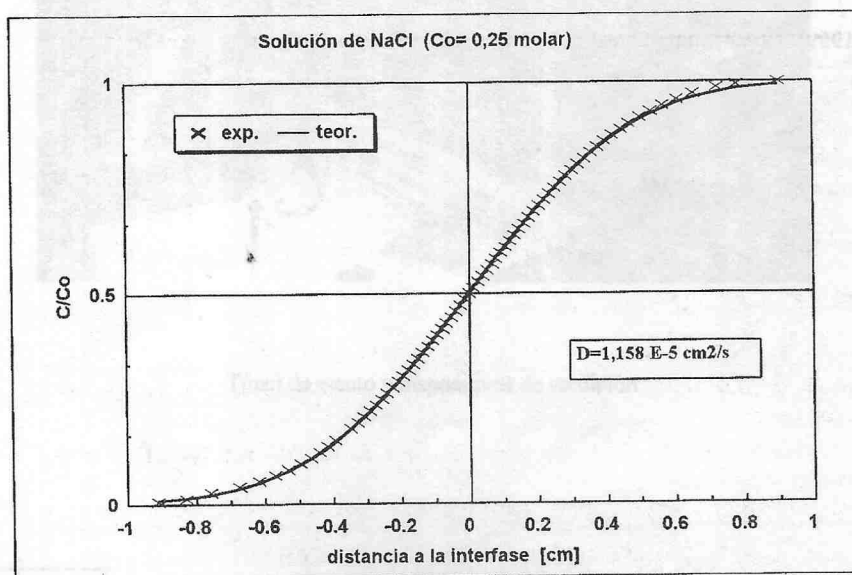


Figura 4. Curvas de concentración-distancia, experimental y teórica, para la solución de NaCl. ( $C_0 = 0,5$  molar)

El método se ha aplicado a soluciones de NaCl y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en concentraciones de 0.25 molar y 0.125 molar respectivamente, a los efectos de comparar con el método de interferometría holográfica, llevado a cabo por los autores en otro trabajo.

Si bien con ambos métodos se obtienen valores de  $D$  comparables, la interferometría Mach-Zehnder resulta más sencilla de llevar a cabo ya que no involucra los procesos de construcción de hologramas.

En las figuras 4 y 5 se muestran las curvas teórica y experimental correspondientes a dos experiencias realizadas con ambas soluciones, y se consignan los valores obtenidos para el coeficiente de difusión.

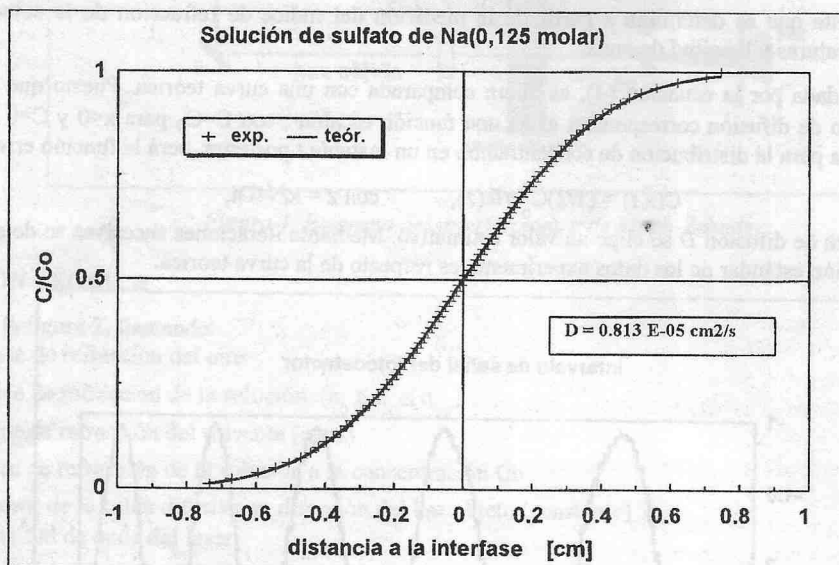


Figura 5: Curvas concentración-distancia experimental y teórica, para la solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $C_0 = 0,125$  molar)

#### Referencias

Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford University Press (1964).

Gabelman L., Fenichel H (1979). Holographic Interferometric Study of Liquid Diffusion. Applied Optics. Vol 18 N° 3, 343-345.

Ruiz Bevia F et al. Holographic Interferometric Study of Free Diffusion: a new Mathematical Treatment. (1985). Applied Optics. Vol 24 N°10, 1481-1484.

Carslaw and Jaeger. (1959). Conduction of Heat in Solids. Oxford University Press.