

24/34



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**ACTIVIDAD SUPERFICIAL DE  
SURFACTANTES POLIFUNCIONALES**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

**MARGARITA ROSA GARFIAS VAZQUEZ**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## I N D I C E

	Pag.
<b>CAPITULO I:</b> <b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO II:</b> <b>Teoría Generalizada de Formación del Puente de Hidrógeno para Explicar la Actividad Superficial</b>	<b>4</b>
<b>CAPITULO III:</b> <b>Producción de Surfactantes Etoxila-- dos</b>	<b>15</b>
<b>CAPITULO IV:</b> <b>Análisis de los Datos Experimentales Publicados en la Literatura</b>	<b>40</b>
<b>CAPITULO V:</b> <b>Conclusiones</b>	<b>51</b>
	<b>61</b>
<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>61</b>
<b>Apéndice A</b>	
<b>Apéndice B</b>	

# 1

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

El objetivo del presente trabajo consiste en entender la estructura de una superficie que contiene tensoactivos polifuncionales, y también determinar el número de grupos funcionales que forman enlaces de hidrógeno con el agua del sustrato.

Los surfactantes etoxilados solubles en agua, son sustancias -- que tienen una gran aplicación, por la posibilidad de variar al arbitrio el número de grupos funcionales éter y por lo tanto sus propiedades fisicoquímicas.

En éste trabajo se calcula el número de grupos éter de la cadena etoxilada que forman enlaces de hidrógeno con el agua superficial.

Con el objeto de entender suficientemente el campo de los tensoactivos etoxilados, en una parte de la tesis se revisan los métodos de síntesis y las propiedades físicas. Se analizarán principalmente compuestos etoxilados derivados de alcoholes grasos y de fenoles.

Para entender el comportamiento de grupos polifuncionales se utilizará la Teoría Generalizada de la Formación del Enlace de Hidrógeno (FEH), de F. J. Garfias, profesor de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, para explicar la actividad superficial de surfactantes en los sistemas -- aire-agua. Esta teoría fué postulada inicialmente para explicar las propiedades de surfactantes no iónicos y posteriormente generalizada para describir el comportamiento de los surfactantes -- aniónicos en la superficie aire-agua.

Finalmente, a los datos que se han publicado en la literatura so  
bre las curvas de tensión superficial vs. concentración de dife-  
rentes compuestos etoxilados, se les aplica la Teoría FEH y se -  
determina el número de grupos éter que se enlazan con el sustra-  
to.

# 2

TEORIA GENERALIZADA DE FORMACION  
DEL PUENTE DE HIDROGENO PARA EX-  
PLICAR LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL

TEORIA GENERALIZADA DE FORMACION DEL PUENTE DE HIDROGENO PARA  
EXPLICAR LA ACTIVIDAD SUPERFICIAL

La consideración fundamental de la teoría FEH postulada por F.J. Garfías en 1981, consiste en suponer que la actividad superficial de un tensoactivo reside en su capacidad para desplazar de la superficie moléculas de agua de alta energía y, al adsorberse, presentar la configuración de baja energía, mecanismo que involucra la formación de un enlace de hidrógeno superficial por molécula de tensoactivo adsorbido. En la teoría FEH se desprecian por insignificantes, las posibles interacciones entre cadenas hidrocarbonadas o iones del soluto adsorbidos en la superficie. Este tratamiento es radicalmente diferente a otros anteriormente publicados, puesto que no demanda el uso de términos empíricos para corregir por longitud de cadena o carga del ión. Garfías demostró que la teoría FEH es satisfactoria para explicar el comportamiento de soluciones de tensoactivos no-iónicos y que es igualmente satisfactoria para las soluciones acuosas de tensoactivos iónicos. En el presente trabajo se analizará la aplicabilidad de la teoría para predecir el comportamiento de soluciones acuosas de tensoactivos polifuncionales, como son los surfactantes etoxilados.

Fue necesario ampliar el modelo e incorporar un nuevo concepto que permite aplicar la teoría FEH a soluciones de tensoactivos iónicos en presencia de electrolitos. En efecto, se demuestra que en soluciones salinas la molécula de tensoactivo adsorbido en la superficie, además de adoptar la configuración de baja energía, induce en una molécula vecina de agua la misma estructura de baja energía que ella adopta entonces, por cada molécula de tensoactivo adsorbido se forman dos enlaces de hidrógeno superficiales.

Con el fin de incorporar este nuevo concepto a la teoría de acti



vidad superficial, se desarrolló una teoría generalizada en la que una molécula de soluto adsorbido es capaz de inducir en "m" moléculas de agua vecinas la configuración de baja energía, en donde  $m$  puede tomar el valor integral de 0 ó 1, cero para películas no-iónicas e iónicas en ausencia de sales y uno para películas iónicas en solución salina.

Una película soluble en agua es entonces descrita como una monocapa compuesta de las siguientes especies: moléculas de soluto que adoptan la forma de baja energía; moléculas de agua que han sido inducidas, por las moléculas de soluto adsorbidas a tomar la configuración de baja energía; y finalmente, moléculas de agua en la configuración de alta energía. La teoría supone que las moléculas de agua y soluto superficiales, que presentan la configuración de baja energía, están en la relación  $m$  a 1. El modelo propuesto se resume en la siguiente tabla:

CLASE DE TENSOACTIVO	VALOR DE $m$	ESPECIES SUPERFICIALES	
		ALTA ENERGIA	BAJA ENERGIA
A) no-iónico B) iónico en ausencia de sal inorgánica	0	AGUA	SOLUTO
C) iónico en presencia de sal inorgánica	1	AGUA	SOLUTO Y AGUA

En el tratamiento se consideran dos tipos de superficies: una de alta energía correspondiente a la del agua pura con tensión superficial de  $73 \text{ mN.m}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$  y otra de baja energía correspondiente a la de metanol puro con tensión superficial de  $22.64 \text{ mN.m}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ . La superficie de metanol representa el valor límite inferior que puede adquirir la tensión superficial por adsorción de un tensoactivo, cuando la cadena hidrocarbonada se orienta hacia el aire y no existe interacción entre las cadenas. La tensión de la superficie de alcohol etílico es de  $22.75 \text{ mN.m}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ , valor muy cercano al del metílico, lo cual indica que no hay gran efecto interactivo entre las cadenas del metílico.

La teoría termodinámica de Beltón y Evans (1945), permite calcular la tensión superficial de una solución cuya superficie es una mezcla de las estructuras superficiales, de alta y de baja tensión. Se aplica el tratamiento termodinámico de Belton y Evans al modelo general de monocapa compuesta. Los super índices  $\underline{w}$  e  $\underline{i}$  indican que se trata de la fase acuosa y de la intercara respectivamente, los subíndices  $n=1$  y  $2$  denominan al soluto y el agua respectivamente, y los subíndices  $\alpha$  y  $\beta$  distinguen las configuraciones de alta y baja energía respectivamente;  $\underline{a}$  es la actividad,  $\sigma$  es el área superficial molecular y  $\gamma$  es la tensión superficial.

La siguiente ecuación termodinámica concierne a las moléculas de agua que se encuentran en la configuración de alta energía en la monocapa en equilibrio con la fase acuosa:

$$-kT \ln a_2^w + (\gamma_\alpha - \gamma) \sigma_\alpha + kT \ln a_2^i = 0 \quad (1)$$

Se adopta el marco de referencia de la Ley de Raoult para el soluto y solvente.

Los tensoactivos iónicos son muy poco solubles en agua, y cuando

se agregan en concentraciones mayores al límite de solubilidad - forman un sistema disperso heterogéneo, en el que las moléculas de tensoactivo se separan del agua constituyendo pequeños agregados, que se conocen con el nombre de micelas. Para propósitos prácticos, el estudio se confina a soluciones homogéneas de tensoactivo iónico con concentraciones menores a  $10^{-3}$  M; para soluciones tan diluidas, el coeficiente de actividad del agua en el seno de la solución puede considerarse uno y consecuentemente la actividad del agua en el seno de la solución es también uno. Al ser tan diluida la solución, el coeficiente de actividad  $f_1$  del tensoactivo iónico se toma constante, independiente de la concentración e igual al coeficiente de actividad a dilución infinita del soluto  $f_1^{\infty}$ , que es función de la presencia de sales inorgánicas disueltas en el agua.

Incorporando las anteriores simplificaciones en la ec. (1), se obtiene que la fracción de moléculas de agua en la superficie, - que toman la configuración de alta energía queda dada por:

$$X_{\alpha}^i = \exp(-\pi \sigma_{\alpha} / kT) \quad (2)$$

Ahora bien, para encontrar la fracción de moléculas superficiales con estructura de baja energía se parte de la condición:

$$X_{\alpha}^i + X_{\beta}^i = 1 \quad (3)$$

Por lo que:

$$X_{\beta}^i = 1 - \exp(-\pi \sigma_{\alpha} / kT) \quad (4)$$

La fracción de moléculas de agua y de soluto que están en la superficie, se encuentra fácilmente, si se recuerda primero, que - en el modelo generalizado se ha postulado que existen m moléculas de agua por cada molécula de soluto en la configuración de -

baja energía:

$$x_2^i \beta = m x_1^i \beta \quad (5)$$

Por lo que las fracciones molares superficiales del soluto y del agua son:

$$x_1^i = \frac{1}{1+m} (1 - x_2^i) \quad (6)$$

$$x_2^i = \frac{1}{1-m} (m + x_1^i) \quad (7)$$

Finalmente conviene aplicar la ecuación de equilibrio termodinámico entre el soluto de la fase acuosa y las estructuras de baja energía que se producen en la superficie.

$$-kT \ln a_1^w + (1+m) (\gamma_\beta - \gamma) \sigma_\beta + kT \ln a_\beta^i = 0 \quad (8)$$

En la ecuación anterior se ha considerado una área interfacial parcial para el soluto igual a  $(m+1)$  veces el área superficial molecular de baja energía.

En la teoría FEH se considera que las interacciones eléctricas entre los iones adsorbidos carecen de importancia, por lo que no se modifican la orientación y longitud del enlace de hidrógeno al adsorberse el tensoactivo iónico y, consecuentemente el coeficiente de actividad superficial es la unidad y, las actividades superficiales pueden igualarse a las fracciones molares superficiales.

Combinando las ecuaciones (1) y (8) e incorporando las simplificaciones se llega a la isoterma:

$$a_1^W = x_p^i \exp \left[ \frac{-10}{(1+m)\sigma_p^i (\pi - \gamma_\alpha + \gamma_p) / kT} \right] \quad (9)$$

en donde

$$a_1^W = x_1^i f_1^\infty \quad (10)$$

La ecuación de estado que relaciona presión superficial y área superficial, puede inferirse de la ecuación (9) con tan sólo aplicar el teorema de adsorción de Gibbs. Debido a la polémica que existe respecto al coeficiente (1 ó 2) que debe utilizarse en la ecuación de Gibbs, se preferirá derivar la ecuación de estado del mismo modelo físico postulado. Para ello, es conveniente considerar que el área superficial por molécula de soluto adsorbido  $\Lambda_1$  queda dada por:

$$\Lambda_1 = \frac{\sigma_{av}}{x_1^i} \quad (11)$$

En donde el área molecular promedio  $\sigma_{av}$ , que ocupa cualquier tipo de molécula en la superficie, corresponde a:

$$\sigma_{av} = x_\alpha^i \sigma_\alpha + x_p^i \sigma_p \quad (12)$$

Substitución de las ecuaciones (3), (2) y (12) en la (11) conducen a la siguiente ecuación de estado:

$$\Lambda_1 = (1+m) \left\{ \sigma_p^i + \sigma_\alpha^i \left[ \exp (\pi \sigma_\alpha^i / kT) - 1 \right]^{-1} \right\} \quad (13)$$

Se analizaron los resultados experimentales de los tensoactivos iónicos, primero en ausencia de electrolitos y luego en presencia de ellos. Para comparar los datos experimentales con la teoría es necesario conocer antes el valor de las constantes  $\gamma_\alpha$ ,  $\gamma_p$ ,  $\sigma_\alpha$  y  $\sigma_p$ . Ya se indicó anteriormente que  $\gamma_\alpha$  corresponde a la --

tensión superficial de agua pura, cuya dependencia con la temperatura queda dada por:

$$\gamma_{\alpha} = 76.13 - 0.1561 (T - 273.15) \quad (14)$$

$\gamma_{\beta}$  es la tensión superficial de una superficie empacada con tensoactivo sin efecto de cadena, para la cual se ha escogido como modelo la monocapa de metanol, que acusa la siguiente dependencia con la temperatura:

$$\gamma_{\beta} = 24.3 - 0.083 (T - 273.15) \quad (15)$$

en donde la tensión superficial se expresa en  $\text{mN.m}^{-1}$

Los valores de las áreas superficiales  $\sigma_{\alpha}$  y  $\sigma_{\beta}$  se infieren de los datos experimentales publicados para películas insolubles. Es necesario tener cierta cautela para interpretar los datos experimentales, puesto que para la gran mayoría de las discontinuidades, las fuerzas de atracción y repulsión entre cadenas son de tal magnitud, que distorsionan la matriz subyacente de agua; sin embargo, existe la posibilidad de encontrar estructuras no distorsionadas siempre y cuando la película satisfaga la condición de idealidad  $\pi A = kT$ . Un experimento realizado con  $\text{C}_{20}\text{OH}$  a  $33.41^{\circ}\text{C}$ , es el que mejor satisface el criterio de idealidad para la discontinuidad intermedia, discontinuidad que se presenta a  $19.9 \text{ \AA}^2$  cuando la presión superficial es de  $17.1 \text{ mN.m}^{-1}$ . Recuérdese que el área molecular de la discontinuidad intermedia se identifica con el área molecular de la superficie de baja energía, que corresponde a:

$$\sigma_{\beta} = 0.1875 + 6.642 \times 10^{-6} (T - 273.15)^2 \quad (16)$$

Ante la imposibilidad de inferir directamente el área superficial

de la estructura de alta energía de los resultados experimentales con películas insolubles, se utiliza la relación entre áreas superficiales que proporcionan los modelos geométricos de silla y ostra, en la inteligencia, que al hacer uso de una relación, el posible error que se cometa debe ser despreciable. De las anteriores consideraciones se desprende la siguiente ecuación:

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_a} = \frac{2.3094}{2.666} \quad (17)$$

En las figuras 1 y 2 se ilustran las isotermas y ecuaciones de estado obtenidas al utilizar las ecuaciones (9) y (13) respectivamente.

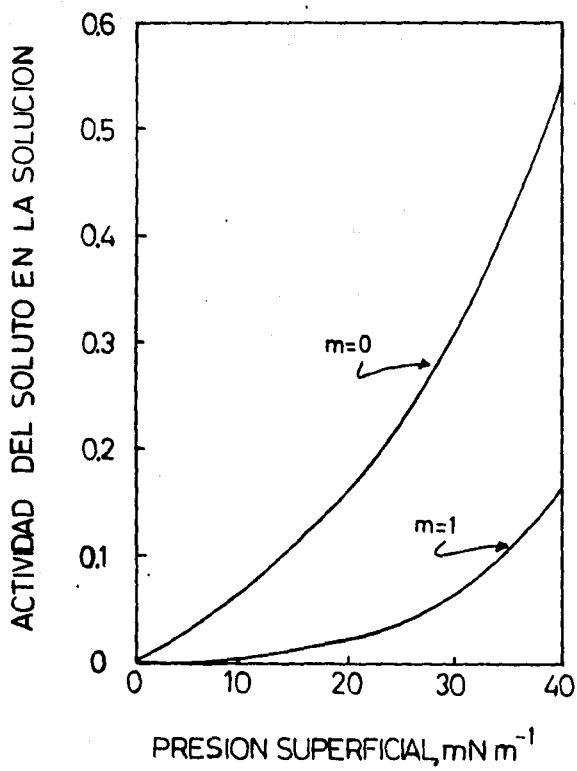


FIGURA 1. ISOTERMAS DE ADSORCION A 298.15 k



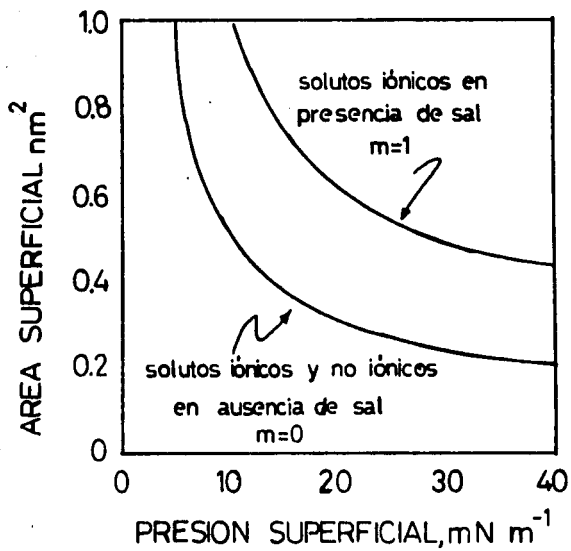


FIGURA 2. ECUACIONES DE ESTADO

# 3

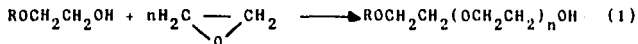
**PRODUCCION DE SURFACTANTES  
ETOXILADOS**

## PRODUCCION DE SURFACTANTES ETOXILADOS

### INTRODUCCION

Los primeros surfactantes etoxilados fueron preparados a partir de los ácidos oleico y esteárico, por C. Schöller en la Badische Aniline und Soda Fabrik en Ludwigshafen, Alemania, en 1930. Desde entonces, ha habido una gran evolución en la rama de surfactantes no iónicos y hoy en día, estos surfactantes constituyen una fracción notoria de la producción total de surfactantes.

Generalmente los surfactantes no iónicos son preparados por la adición de óxido de etileno a compuestos que contengan uno o más átomos de hidrógeno activo; como son los alquifenoles, alcoholes grasos, ácidos grasos, mercaptanos grasos, aminas grasas, -- amidas grasas y polioles. En la reacción (1) se ejemplifica como el óxido de etileno se añade al radical hidroxilo al romperse el anillo y regenerarse el grupo hidroxilo. Esta reacción es --



una adición sin terminación. Se trata de un mecanismo que da -- productos de buena calidad; el aducto brinda igual oportunidad -- para que reaccionen todos los grupos hidroxilos, lo que resulta en distribuciones extremadamente estrechas.

Debido a que los surfactantes no iónicos no se ionizan en solución acuosa, tienen muchas ventajas al usarse como detergentes y emulsificantes. Los compuestos etoxilados presentan una solubilidad inversa con respecto a la temperatura y ello indica que la solubilidad de estos materiales depende del alcance de hidratación de la parte hidrófila. Las moléculas de agua se adicionan a las moléculas de oxígeno del éter por enlace de hidrógeno. -- Por lo tanto, dependiendo de la naturaleza del grupo hidrófobo,

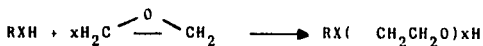
de cuatro a seis grupos de óxidos de etileno por molécula son requeridas como mínimo para producir surfactantes solubles en agua. Se producen muy diversos surfactantes etoxilados para satisfacer multitud de necesidades, desde aditivos para lodos de perforación hasta preparaciones farmacéuticas. Recientemente los surfactantes no iónicos han tenido éxito en formulaciones de detergente para trabajo pesado y de baja espuma en el lavado de platos mediante el uso de derivados sulfatados. Los productos etoxilados son muy suaves para la piel.

Varios procesos han sido desarrollados para preparar surfactantes no iónicos biodegradables. La biodegradabilidad depende del uso de  $\alpha$ -Olefinas como reactivo inicial.

#### MECANISMO DE CONDENSACION DEL OXIDO DE ETILENO

##### a) Generalidades

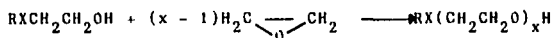
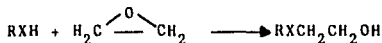
Los surfactantes etoxilados se preparan comercialmente por la adición del óxido de etileno a un compuesto hidrófobo que contiene hidrógeno activo. La reacción total se expresa:



En esta ecuación R y X representan al grupo hidrófobo y al elemento que enlaza al hidrógeno respectivamente. El número de moles x de óxido de etileno que reacciona con un mol de la substancia hidrófoba, es en promedio el grado de polimerización del óxido de etileno en el producto. En la ausencia de reacciones colaterales, los diversos productos etoxilados son miembros de la familia de los compuestos  $RX( CH_2CH_2O )_nH$ , que presentan números enteros de n.

Es necesario entender el mecanismo de la reacción, para predecir en forma cuantitativa la distribución de las especies producidas. Las condiciones de reacción y la naturaleza de la sustancia hidrófoba influyen en el mecanismo.

Conviene expresar la reacción en dos pasos:



Con un catalizador alcalino, la distribución del producto se determina por la velocidad relativa de los dos pasos, y por la acidez relativa de RXH y del aducto etoxilado. Una situación más simple se presenta en el caso de una reacción catalizada con ácido. Sin embargo, la catálisis ácida es poco usual en la síntesis de surfactantes, porque conduce a la formación de una cantidad comparativamente grande de glicoles etoxilados y otros subproductos.

Un surfactante etoxilado se describe por R, X, x y la distribución de especies presentes. Las especies químicas puras son deseables, particularmente para el estudio de propiedades coloidales. Distribuciones estrechas ó especies individuales han sido comparadas con las mezclas que se encuentran generalmente en el producto.

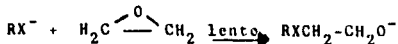
La gran reactividad del anillo de tres miembros del éter cíclico, puede ser atribuido a su naturaleza altamente tensionada. Bajo acidez, basicidad y aún en condiciones neutras, el epóxido puede ser fácilmente roto en el enlace carbón-oxígeno. Este comportamiento difiere marcadamente de aquel que presentan los éteres alicíclicos largos ya que ninguno es fá-

cilmente hidrolizado por álcali, ni susceptibles de ser atacados por aniones. La energía de tensión del óxido de etileno se estima en 13 k cal/mol. La estructura del óxido de etileno no ha sido ampliamente investigada. Aunque se conoce mucho acerca de las propiedades físicas y químicas de la molécula, la naturaleza de la unión no ha sido completamente establecida.

La naturaleza tensionada del anillo del óxido de etileno se hace aparente al analizar la longitud de unión y los ángulos. El ángulo de la unión carbono-oxígeno-carbono es aproximadamente 30° menor que la del oxígeno en un enlace "p" y es aproximadamente 50° menor que el ángulo C-O-C del dimetil éter. La longitud de unión carbono-carbono es intermedia entre el enlace sencillo (1.55 Å) y una unión doble (1.35 Å). Cada grupo CH<sub>2</sub> yace en un plano perpendicular al plano del anillo. Se acostumbra asignar carácter de doble enlace al enlace C-C. El óxido de etileno debe ser manejado con mucho cuidado, pues presenta riesgos fisiológicos, además de ser explosivo.

b) Mecanismo de Reacción.

La reacción que conduce a la apertura del anillo del óxido de etileno se clasifica como sustitución nucleófila. El paso que controla, por ser el más lento, involucra el ataque del anión nucleófilo en el átomo de carbón del anillo.



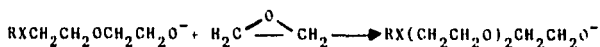
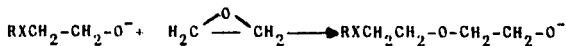
Se designa la reacción como S<sub>N</sub>2 por depender de la concentración del anión y del óxido de etileno.

El anión etoxilado puede intercambiar rápidamente un protón con una molécula adicional RXH o puede reaccionar con más -- óxido de etileno. El curso global de la reacción depende de las concentraciones relativas de los reactivos, de las reactividades de los aniones y del grado de acidez de RXH y -- RXCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH.

La reacción rápida de intercambio de protón se ejemplifica - en la forma siguiente.



La porción hidrófila del surfactante etoxilado se forma al polimerizarse con óxido de etileno. La polimerización comprende - reacciones consecutivas S<sub>N</sub>2 de apertura del anillo.



La acidez de los alcoholes polietoxilados son casi idénticas e independientes del largo de la cadena y por lo tanto el intercambio de protones no afecta la velocidad de polimeriza-- ción.

La acidez relativa del hidrógeno activo en RXH y RXCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH gobierna la velocidad de la reacción con el óxido de etileno.

Cuando RXH es mucho más ácido que RXCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, como es el caso de los fenoles, mercaptanos y ácidos carboxílicos, la polimerización no se lleva a cabo hasta que todo el compuesto ha reaccionado con el óxido de etileno para formar el monoa-- ducto.

Cuando RXH tiene la misma acidez que  $RXCH_2CH_2OH$ , como es el caso de los alcoholes grasos, y amidas de ácidos grasos, el crecimiento de la cadena sucede mucho antes de que todas las moléculas hidrófobas que contienen hidrógeno hayan reaccionado.

En el caso de que RXH sea mucho menos ácido que  $RXCH_2CH_2OH$ , como es el caso de las aminas, la reacción de RXH con el óxido de etileno es nula. Los catalizadores comunes como NaOH, KOH, RONA son ineficaces y por lo tanto la reacción de adición de una amina con óxido de etileno no es catalizable y ocurre por pasos. El agua o los ácidos aceleran el paso de adición, probablemente al formar un ión amonio.



### ALQUILFENOLES ETOXILADOS

#### a) Generalidades

La reacción del óxido de etileno con un fenol alquilado para producir alquil fenoles etoxilados fué uno de los resultados de la intensa investigación alemana encaminada a mejorar la calidad de los textiles. Estos productos se fabricaron en Alemania y en los Estados Unidos de América antes de 1940 y se vendieron bajo la marca registrada IGEPAL.

El nonil fenol es el material base más extensamente usado.

La adición del óxido de etileno a un alquil fenol permite al fabricante producir una serie de productos en un espectro -- continuo de solubilidad y de propiedades.



Históricamente, los alquil fenoles etoxilados han sido producidos casi totalmente a partir de alquil fenoles de cadena ramificada. El más reciente desarrollo, ha sido la introducción de alquil fenoles etoxilados lineales (LAP).

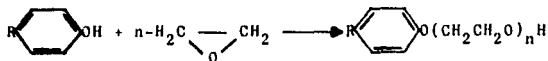
Como ya se mencionó, el óxido de etileno es muy reactivo y el líquido puede polimerizarse elevándose la temperatura y presión. La reacción explosiva del líquido puede ser iniciada por calor, o por cantidades catalíticas de ácidos, bases, ácidos de Lewis, óxidos de metal, y metales susceptibles de formar un compuesto de acetileno con remplazo de los hidrógenos por metal (acetílicos), tal como el cobre, la plata, o magnesio.

El intervalo de explosividad del óxido de etileno en el aire es de 3 a 100%, y esto es extremadamente importante, pues es necesario reducir el contenido de oxígeno en la vasija de reacción antes de añadir el óxido. Una explosión en una planta de Alemania ha sido atribuida a una purga inadecuada.

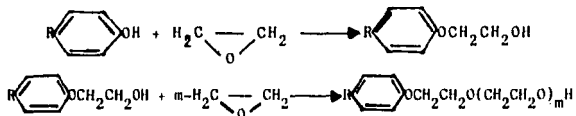
Los alquilfenol etoxilados han gezado de una importante demanda en el campo de los surfactantes no iónicos desde la mitad de los años cuarenta. La aplicación de esos materiales en los productos de casa tal como formulaciones líquidas para lavado de trastes y limpiadores de superficie dura ha requerido millones de kilos por año desde 1950; cientos de cada una de las aplicaciones especiales ha consumido miles de kilos por año.

Los alquil fenoles son generalmente etoxilados en un autoclave usando un proceso intermitente a una temperatura de  $170 \pm 30^{\circ}\text{C}$  y una presión de 20 a 60 psig con 0.1 a 0.5 por ciento de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio como catalizador.

La reacción general es:



puede ser considerada en dos pasos cuando n es mayor que uno:



En la descripción de las propiedades de alquil fenoles etoxilados es conveniente el uso del nonil fenol como punto de partida y comparar los aductos con respecto a su contenido de óxido de etileno.

El punto de autoevaporación (flash) y el punto de inflamación de los alquil fenoles comunmente usados para la oxietilación, se encuentran en el intervalo de 250 a 300°F. La adición -- del óxido de etileno a la molécula del alquil fenol resulta en una elevación gradual en los valores de dichas propiedades hasta que el producto contiene cerca de 40 a 45 por -- ciento de óxido de etileno; por encima de esa cantidad, la - temperatura permanece constante entre 500 a 600°F, con el -- punto de inflamación 50°F mayor que el punto flash.

La excelente estabilidad del alquil fenol etoxilado en general hace que se use en formulación de limpiadores ácidos para metales, en sistemas detergentes altamente alcalinos, y - en su aplicación a altas temperaturas como sucede en la perforación de pozos de petróleo.

Estos productos exhiben un incremento lento en el color cuando se mantienen por períodos extendidos de tiempo por encima de los 80°C en la presencia de aire. Este comportamiento es típico de los aductos etoxilados en general.

El punto de solidificación y el punto de fluidez, decrecen gradualmente hasta que el producto contenga cerca de 50 por ciento de óxido de etileno; mayor adición de óxido de etileno incrementa los valores, y los productos que contienen cerca de 75 por ciento de óxido de etileno son sólidos a temperatura ambiente.

Las soluciones acuosas se preparan generalmente agregando el compuesto a agua caliente.

Los octilfenol y nonil fenol etoxilados con cerca de 5 moléculas de óxido de etileno muestran una increíble solubilidad en queroseno o heptano. En queroseno, se requiere un máximo de 10 a 15% del compuesto no iónico para dar una solución transparente a 25°C, lo cual se explica sobre la base de que es necesaria una cantidad suficiente de moléculas de cadena corta que solubilize los aductos de mayor peso molecular.

Los alquil fenol etoxilados son solubles en agua cuando contienen cerca de 58% de óxido de etileno (6 moles de óxido de etileno).

El punto de enturbiamiento es una medida de la solubilidad inversa con la temperatura del compuesto no iónico y se mide generalmente calentando una solución al 1% del surfactante en un tubo de ensayo hasta que se enturbie y luego midiendo la temperatura a la cual se aclara la solución.

Con respecto a las propiedades superficiales, se puede decir que los alquil fenoles son buenos productos mojan-tes; la - disminución máxima de tensión superficial ocurre alrededor - del nivel de 50% de óxido de etileno. Los productos exhiben características moderadas como espumantes.

El coeficiente de extensión, que indica la efectividad de un surfactante para que se extiendan dos líquidos inmiscibles, uno en el otro, es una propiedad útil para seleccionar agentes emulsificantes. El máximo poder de extensión se logra - cuando el contenido de óxido de etileno es 50%.

En la interfase aceite-agua la molécula más activa es la que tiene 4 moles de óxido de etileno.

Los alquil fenoles etoxilados son excelentes dispersantes de los cuajos de sales de jabones de calcio y magnesio. Los -- productos que contienen 62 a 68% de óxido de etileno repre-- sentan el mayor volumen de ventas.

#### b) Aplicaciones

Se han publicado muchos artículos en donde se revisan las -- aplicaciones de los alquil fenol etoxilados. Los folletos - de las empresas también contienen información valiosa al res- pecto.

#### - Procesamiento Textil:

Los productos son extensamente utilizados en desengrase - neutro o alcalino de la lana. Son útiles en el procesa-- miento de fibras sintéticas, especialmente en la formula-- ción de sustancias de acabado debido a su propiedad anti

estática, emulsificadora, y lubricante.

- Detergentes.

El mayor consumo de estos surfactantes no iónicos se encuentra en detergentes domésticos y detergentes comerciales. Los productos domésticos son esencialmente productos formulados; y en las aplicaciones comerciales, un considerable volumen de productos no iónicos son adquiridos para un uso directo, pero también pueden ser preparados por el consumidor.

Los líquidos para lavar trastes, que contienen 15% de agua, son generalmente productos formulados cuyo principal detergente es aniónico tal como el alquil bencen sulfonato de alquilfenol etoxilado, o ambos. Un promotor y estabilizador de espuma, generalmente la etanolamida láurica u óxido de dimetildodecilamina son generalmente incluidos; muchas de las formulaciones también incluyen cerca del 5 por ciento de un surfactante no iónico soluble en agua.

Los productos para trabajo pesado frecuentemente contienen un 15 por ciento de surfactante no iónico; sólido que se usa es una mezcla de polifosfatos y silicatos con una cantidad pequeña de carboximetil celulosa como un agente de suspensión de manchas.

Los tipos de solventes limpiadores contienen 25 por ciento o más de querosina refinada y son generalmente formulados con cerca del 10 por ciento de un aducto que contenga nueve moles de óxido de etileno o con una combinación de los aductos de seis y nueve moles. Estos productos se --

usan generalmente en pisos, enmaderamientos, y limpieza en general.

Otra familia de productos en la cual los no iónicos son utilizados incluyen limpiadores para vidrios, limpiadores para manos sin agua, limpiadores de metales removedores de papel tapiz, detergentes para máquinas de lavado de trastes, burbujas para baño, y barras de jabón para agua dura.

- Procesamiento del metal

Los derivados solubles en agua se usan en la limpieza de los metales con ácido, se incluyen en las formulaciones de aceite para rodamientos, en aceites de corte y en fluidos hidráulicos que mueven equipo pesado.

- Aplicaciones en la agricultura.

Una larga cantidad de compuestos no iónicos se consumen en la fabricación de concentrados para emulsificar insecticidas y herbicidas. Se usan ambos tipos, los solubles en agua y en aceite, y más a menudo en conjunto con un sulfonato, sulfato, o, más recientemente, con derivados de fosfatos ésteres de un etoxilado no iónico.

- Latexes y ceras

Los aductos con un contenido alto de 20 a 100 moles de óxido de etileno se usan en la polimerización en emulsión del acetato de vinilo y de los acrilatos. Los miembros de cadena corta solubles en agua, actúan como dispersantes y estabilizadores en la síntesis del caucho y en otros la

texes poliméricos. Las emulsiones para pulido de piso se preparan con ceras naturales y sintéticas que contienen aductos de alto peso molecular.

Otras industrias consumen cantidades substanciales de los aductos incluyendo el petróleo: para perforar y romper -- las emulsiones de crudo y agua; en la de papel: para controlar el flujo de la pulpa, limpiar el filtro y remojo de las toallas de papel; en la de cosméticos: como -- substancia emulsificante; en la del cuero como desengrasante; como controlador del polvo en la industria del carbón, mineras y cerámicas; y como agente mojante y espumante en el combate al fuego.

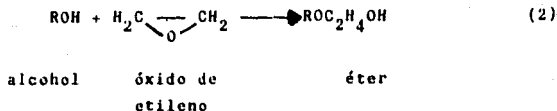
## ALCOHOLES ETOXILADOS

### a) Generalidades

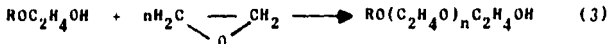
Entre los varios tipos de surfactantes no iónicos de importancia comercial, se encuentran los productos hechos por -- reacción de un alcohol, particularmente un alcohol primario lineal. Esto es resultado de un reciente énfasis en surfactantes biodegradables, especialmente surfactantes no iónicos.

Hay numerosas rutas para producir alcoholes a partir de fuentes naturales, sin embargo las más comunes consisten en reducir las grasas por hidrogenación o con un metal alcalino en presencia de alcohol. En cuanto a las rutas sintéticas existen principalmente dos: el proceso "exo" y el Ziegler.

La reacción química por la que los alcoholes son convertidos a surfactantes no iónicos consiste en la adición de óxido de etileno a un grupo hidroxilo del alcohol para formar un éter:



Una mol de este éter, como se expresa en la reacción (2), -- reacciona con más óxido de etileno para producir éteres -- etoxilados, como se muestra en la siguiente reacción:

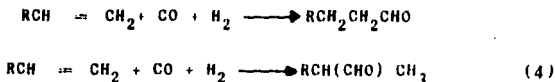


donde  $n + 1$  es un promedio del número de moles de óxido de - etileno añadidos para un mol de alcohol dado.

### b) Síntesis de cadenas lineales

#### Proceso "oxo"

El proceso oxo es una consecuencia de la síntesis catalítica de Fisher-Tropsch de hidrocarburos pesados y compuestos oxigenados de monóxido de carbón e hidrógeno. La reacción oxo involucra la adición de monóxido de carbono e hidrógeno a -- una olefina en la presencia de un catalizador de cobalto para producir un aldehído conteniendo un átomo de carbón más -- que el compuesto inicial. La ecuación general puede ser representada como:

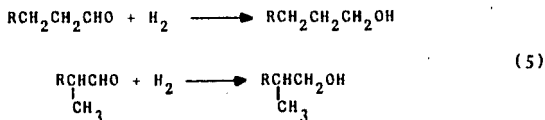


La reacción puede ser considerada como la adición de un átomo



mo de hidrógeno y un grupo formilo en un doble enlace. Esta reacción es propiamente una hidroformilación.

La reacción oxo para la síntesis de alcoholes es generalmente un proceso en dos etapas. La segunda etapa consiste en la hidrogenación del aldehído producido en la primera etapa mostrado en la ecuación (4), conforme a la siguiente reacción:



La hidroformilación se lleva a cabo a presiones mayores a la atmosférica. El monóxido de carbono e hidrógeno provienen generalmente de gas de síntesis en una relación de 1:1 mol. Las condiciones de reacción, dependen de los resultados que se desean y de la molécula olefínica utilizada. Tres conceptos fundamentales gobiernan las condiciones específicas de la reacción: estabilidad del catalizador, la velocidad requerida de la reacción, y productos o isómeros deseados. La reacción puede ocurrir a la temperatura ambiente hasta 220°C y de una presión ligeramente mayor a la presión atmosférica hasta cerca de 10,000 psi. Comercialmente las unidades operan en el intervalo de 150 a 200°C y de 2500 a 6500 psi.

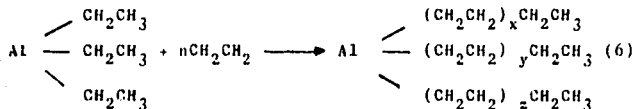
Los compuestos de cobalto son usados como catalizadores en la hidroformilación.

Los productos oxo se han utilizado en la industria química desde los años cincuenta. Mezcla de alcoholes isoméricos son vendidos bajo el término genérico "alcoholes amfílicos primarios", "isohexanol", "isodecanol", "tridecanol", y "alco-

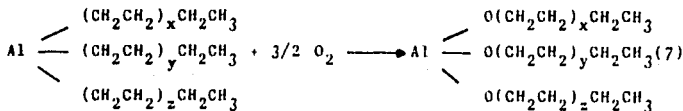
hol hexadecílico". Los tres últimos son de gran importancia para la industria de surfactantes, ya que pueden ser usados como materias primas para la preparación de surfactantes no iónicos.

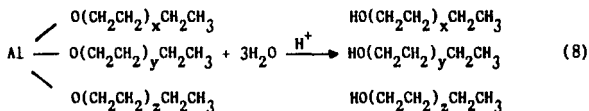
### Proceso Ziegler

El primer paso en el proceso de Ziegler es la reacción del etileno con el trietil aluminio bajo condiciones controladas de casi 100°C y 800 a 1200 psi para obtener un alto peso molecular del producto trialquilaluminio, esto está representado por la ecuación (6).



El alquil aluminio se oxida con aire para formar un alcóxido, ecuación (7). El alcóxido de aluminio es hidrolizado con un ácido diluido,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para la producción de alcoholes primarios lineales como se muestra en la ecuación (8).





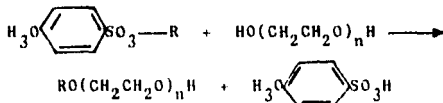
c) Preparación

Los alcoholes etoxilados han sido preparados por los siguientes métodos:

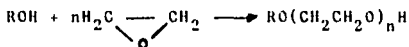
1. Esterificación por la reacción de bromuro de alquilo y - la sal del polietilén glicol, comunmente conocido como - la síntesis de Williamson:



2. Esterificación por la reacción del alquil-p-tolueno sulfonato y polietilenglicol.



3. Esterificación por reacción de alcohol y óxido de etileno.



Los métodos que más se utilizan son el 1 y el 2 para la síntesis de alcoholes alquil etoxilados de cadena homogénea de óxido de etileno. El método 3 es el más usado por su bajo costo y alta disponibilidad de las materias primas, como el

alcohol y el óxido de etileno y la relativa simplicidad en el proceso.

d) Propiedades

Los mejores detergentes para algodón son los aductos del octadecancl y no se observa gran diferencia al aumentar el largo de la cadena etoxilada. El compuesto con cadena ramificada tiene mayor detergencia que el lineal, para un mismo largo de cadena.

Todos los compuestos etoxilados muestran un mínimo en el tiempo de mojado a una cierta relación de etoxilación. El mínimo tiempo de mojado aumenta con el largo de la cadena hidrófoba. En general, los aductos de cadena ramificada presentan mejores propiedades de mojado que los lineales.

En cuanto a la espumación, puede decirse que para una determinada cadena hidrófoba, hay una cantidad de óxido de etileno que dá el mayor valor de espuma. Los aductos derivados de cadenas lineales dan mayor espuma que los que se producen de cadenas ramificadas. La espuma es más estable en cuanto se incrementa el peso molecular del alcohol.

En general, la tensión superficial aumenta en cuanto se incrementa el largo de la cadena etoxilada y este aumento es muy notorio en los aductos de cadena lineal y poco notorio en los aductos de cadena ramificada.

Los surfactantes hechos con alcoholes etoxilados pueden variar su solubilidad desde ser completamente solubles en aceite a completamente solubles en agua y ésta característica depende del largo de la cadena etoxilada. Es una regla general que al agregar de 1 a 5 moles de óxido de etileno se ob-

tienen productos solubles en aceite y de 8 a 10 mcles de óxi-  
do de etileno se comienza a manifestar la solubilidad en --  
agua.

e) Aplicaciones.

Surfactantes para uso casero.

El mayor uso de surfactantes derivados de alcoholes etoxila-  
dos se encuentra en la casa para lavar ropa y trastes, ya --  
sea a mano o automáticamente, en el lavado de lana, polvos -  
para limpiar superficies engrasadas, limpieza de pisos y lf-  
quido para la limpieza de manos sin uso de agua.

Surfactante Industrial

- Industria textil

Desengrasado.

En las operaciones de desengrase textil por fibras natura-  
les y sintéticos, los alcoholes etoxilados, no iónicos han  
desempeñado un papel muy importante. Las condiciones del  
proceso de desengrasado son muy variables por lo que no -  
sólo se utiliza un producto.

Lubricación.

Debido a que la operación inicial en la industria textil  
consiste en desengrasar la fibra, hay materiales que pos-  
teriormente se agregan los cuales sirven como lubricantes,  
suavizadores y antiestáticos. Los aceites minerales y/o  
aceites vegetales son normalmente usados como lubricantes,  
a los cuales se les agregan los alcoholes etoxilados.

Teñido y acabado.

El mayor consumo de surfactantes en el proceso del algodón es en el teñido y acabado. El alcohol etoxilado es importante en este proceso a causa de su acción como penetrante, agente de mojado, y auxiliar en el entintado. El modo de acción de los auxiliares colorantes parece involucrar la aglomeración de moléculas de tinte dentro de las micellas.

- En la Agricultura

Los compuestos no iónicos son excelentes emulsificadores para rociar productos agrícolas porque no los afecta el agua dura y el cambio de pH. Los productos de este tipo son vendidos como concentrados y son generalmente diluidos con agua al aplicarse.

- Papel

Los alcoholes etoxilados tienen diversos usos en la industria del papel. Los agentes de mojado son utilizados para aprovechar la absorbencia del papel, por ejemplo en las toallas de papel. También los alcoholes etoxilados son utilizados en el procesamiento de pulpa de papel usado, así como en el desentintado de periódico viejo.

- Hule.

Los alcoholes etoxilados son excelentes estabilizadores para latex de caucho durante la formulación del compuesto.

- Cuero

Normalmente, el cuero sufre cuatro procesos básicos y en

cada uno el uso de surfactantes, particularmente el de -- los alcoholes etoxilados, es de gran provecho.

- Pinturas.

Es muy conocido el uso de agentes de mojado y emulsifican tes en la polimerización por emulsión de bases de latex. La preferencia de un surfactante en particular depende -- del monómero y las propiedades deseadas en la emulsión fi nal. Los alcoholes etoxilados así como otros no iónicos son emulsificantes superiores porque tienen tolerancia al agua dura.

DISTRIBUCION DE LARGO DE CADENA

Todos los métodos descritos anteriormente dan lugar a una mezcla de surfactantes etoxilados con diferente longitud de cadena, de pendiendo del número de moléculas de óxido de etileno que conden sa con la molécula de alquil-fenol o de alcohol, dende la distri bución de largo de cadena está dado por la ecuación general deri vada por Weibull y Nyconde.

$$[RXE_nH] = [RXH]^r \frac{r^{n-1}}{S[RXH]_0^s} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{S^{n-1-i}} \frac{z^i}{i!} + \frac{r^{n-1}}{S^n} [RXH]$$

en donde:

n - número de moléculas de óxido de etileno

t - tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción

r =  $\frac{k_p}{k_i}$  - relación de la constante de velocidad del paso de propa gación con respecto a la constante del paso de iniciación.

s = r-1

Cuando r es elevado, esto es, cuando la velocidad relativa de la

primera adición es baja, se obtiene una curva de distribución de pesos moleculares muy amplia. Para valores bajos de  $r$ , la distribución de pesos moleculares se hace menos amplia y presenta un pico, que se localiza en  $n=x$ , en donde  $x$  es la relación entre el número inicial de moles de óxido de etileno por mol de  $RXH$ . Para valores bajos de  $r$ , la especie presente en mayor concentración corresponde a la concentración promedio.

Por su bajo costo, los métodos anteriores son los más comunes para la producción de productos comerciales. Sin embargo, para fines de laboratorio se requiere del método de síntesis de derivados de cadena homogénea, que se tratarán a continuación:

#### SINTESES DE DERIVADOS EN CADENA HOMOGENEA

La primera noticia que se encuentra en la literatura sobre la síntesis de surfactantes etoxilados puros es de 1950.

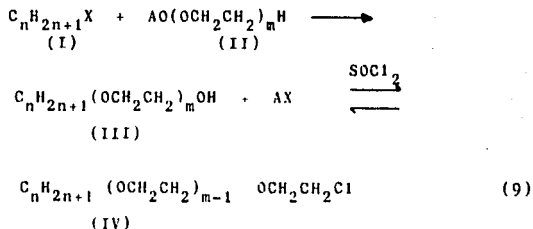
La preparación de materiales puros por condensación de óxido de etileno no es prácticamente posible, excepto para los miembros más cortos de la serie, porque la separación de mezclas complejas se dificulta. La síntesis del éter de Williamson es la que tiene un extenso uso, procediendo principalmente por dos métodos. En el primero la cadena de poliéter es construida inicialmente por ataque de un número pequeño de unidades de éter al grupo hidrocarbonado y se añaden tantas unidades adicionales como sean requeridas. En el segundo, se produce primero una cadena poliéter de considerable longitud para luego ser unida al grupo hidrocarbonado. La ventaja del primer procedimiento consiste en que el glicol que no reacciona y los productos secundarios son separados más fácilmente del compuesto requerido por la diferencia en el punto de ebullición y en la solubilidad. La principal dificultad del segundo método es la separación del alquil glicol etoxilado de un glicol que no reaccionó, puesto que se trata de



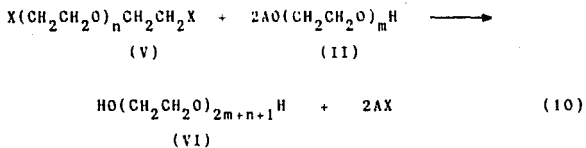
cadena larga de alto peso molecular, difíciles de separar por destilación.

Síntesis de éter de Williamson:

En la reacción (9) X es cloro o bromo, A es sodio o potasio y n y m representan el número de átomos de carbono y las unidades de óxido de etileno en las cadenas de alquilo y poliéter, respectivamente. En la reacción, un halogenuro de alquilo (I) reacciona con una sal metálica de un álcali monovalente de un glicol -- (II) para dar un alcohol etoxilado (III). La cadena de óxido de etileno puede ser extendida por la formación de cloruro (IV) de (III) con cloruro de tionilo y se repite la reacción de Williamson en presencia de una sal metálica alcalina.



Alternativamente, un glicol de cadena larga puede ser sintetizado por un método general descrito por Fordyce et al, mostrado en la ecuación (10), donde X es un halógeno generalmente cloro, A es sodio o potasio, n el número de unidades de óxido de etileno en el dihalogenuro, y m el número de unidades de óxido de etileno en la sal metálica de un álcali monovalente del glicol.



El glicol sintetizado de cadena larga se une a un grupo alquilo por el método antes descrito de la síntesis de Williamson.

# 4

## ANÁLISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES PUBLICADOS EN LA LITERATURA

ANALISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES PUBLICADOS EN LA LITERATURA

Se revisó la literatura publicada a partir de 1960 hasta marzo de 1987.

En aquellos artículos que tratan sobre mediciones de tensión superficial de soluciones acuosas de tensoactivos etoxilados, se determinaron de preferencia las concentraciones que producen un abatimiento en la tensión superficial de 10, 20 y 30 dinas/cm. Cuando el experimento realizado no cubre la gama de 10 a 30 dinas/cm, entonces se seleccionaron dos o tres concentraciones en el intervalo experimental que informa el artículo, siempre procurando cubrir la gama experimental.

Con el objeto de determinar la relación del número de moléculas activas de agua superficial que corresponden a cada molécula de tensoactivo adsorbido, se buscó la relación entre la concentración que produce un decremento de 30 dinas/cm con respecto a la concentración que produce un decremento de 10 dinas/cm en la tensión superficial; también se relacionó la concentración que produce una caída de 20 dinas/cm con la concentración que abate la tensión superficial en 10 dinas/cm. A estas relaciones como se indicó en la teoría, se denominan como  $R(30:10)$  y  $R(20:10)$ .

De acuerdo con la Teoría Generalizada de la formación del Enlace de Hidrógeno (FEH) que explica la actividad superficial en surfactantes no iónicos en los sistemas aire-agua, a la temperatura de 25°C se calculan las siguientes relaciones  $R(30:10)$ ,  $R(20:10)$  y  $R(30:20)$ :

	m=0	m=1	m=2	m=3
R(20:10)	2.51	4.00	5.79	10.2
R(30:10)	4.85	12.4	30.9	82.5
R(30:20)	1.92	3.10	5.33	8.12

Con el objeto de ver que efecto tiene la temperatura, a continuación se indica el valor de  $R(30:10)$ ,  $R(20:10)$  y  $R(30:20)$  a  $50^{\circ}\text{C}$ :

	m=0	m=1	m=2	m=3
$R(20:10)$	2.50	4.17	6.90	9.92
$R(30:10)$	4.81	12.5	30.3	73.9
$R(30:20)$	1.92	3.00	4.40	7.45

Puede observarse, comparando los valores a  $25$  y  $50^{\circ}\text{C}$ , que las relaciones  $R(30:10)$  y  $R(20:10)$  sufren un cambio muy pequeño con la temperatura y que su valor puede ayudar a determinar el valor de  $\underline{m}$ .

Una vez determinada  $\underline{m}$  se procede a encontrar el valor del coeficiente de actividad a dilución infinita  $f_1^{\infty}$ , propiedad característica de cada tensoactivo.

#### EJEMPLO DE UN CALCULO

Se ilustra el procedimiento de cálculo con el compuesto dodecil éter etoxilado con ocho moléculas de óxido de etileno (del artículo publicado por Milton J. Rosen, Anna W. Cohen, Manilal Dahanayake y Xi-yuen Hua); se encontrará el coeficiente  $\underline{m}$  y el coeficiente de actividad a dilución infinita  $f_1^{\infty}$ , que producen una presión superficial de 20 y 30 dinas/cm respectivamente, a  $25^{\circ}\text{C}$ .

##### 1.- Valores de los parámetros claves.

$T$	$298.15 \text{ K}$	
$k$	$13.503 \times 10^{-24}$	$\text{J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\delta_w$	$72.23 \times 10^{-3}$	$\text{N.m}^{-1}$
$\gamma_p$	$22.23 \times 10^{-3}$	$\text{N.m}^{-1}$
$\sigma_w$	$0.2212 \times 10^{-18}$	$\text{m}^2$
$\sigma_p$	$0.1917 \times 10^{-18}$	$\text{m}^2$

## 2.- Fracciones molares.

Del artículo de Milton J. Rosen, Anna W. Cohen, Manilal --- Dahanayake y Xi-yuen Hua; se obtienen las siguientes concentraciones que producen un abatimiento de 20 y 30 dinas/cm - respectivamente en la tensión superficial.

$$c_{\pi} = 20 = 6.40 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$c_{\pi} = 30 = 3.28 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Las anteriores concentraciones se transforman a fracción molar:

$$X_{i\pi} = 20 = 1.15 \times 10^{-7}$$

$$X_{i\pi} = 30 = 5.91 \times 10^{-7}$$

## 3.- Relaciones entre las fracciones molares.

De los datos experimentales antes consignados, se calcula - la siguiente relación:

$$R(30:20) = \frac{5.91 \times 10^{-7}}{1.15 \times 10^{-7}} = 5.14$$

## 4.- Determinación de m.

De acuerdo con la teoría FEH, a la temperatura de 25°C se - obtiene la siguiente relación de concentración para los valores integrales 0, 1, 2 y 3 de m.

	m=0	m=1	m=2	m=3
R(30:20)	1.93	3.10	5.33	8.12

Al comparar las relaciones experimentales con las teóricas, puede observarse que 2 es el valor de  $\underline{m}$  que representa el comportamiento de la solución.

5.- Actividad del soluto en la solución.

La actividad del soluto en la solución es una función de  $\Pi$  y T, como se indica a continuación:

$$a_1^w = \frac{[1 - \exp(-\Pi \sigma_w / kT)]}{(1 + m)} \exp\left\{ (1+m)(\Pi - \gamma_\alpha + \gamma_\beta) \sigma_\beta / kT \right\}$$

Substituyendo los valores de  $\Pi$  (20 y 30 dinas/cm), m igual a 2 y la temperatura 298.15 K, se tiene:

$$a_{1\Pi=20}^w = 3.32 \times 10^{-3}$$

$$a_{1\Pi=30}^w = 1.63 \times 10^{-2}$$

6.- Coeficiente de actividad a dilución infinita en el seno de la solución.

La relación entre el coeficiente de actividad a dilución infinita y la actividad está dada por la relación:

$$f_1^\infty = a_1^w / X_1^w$$

Substituyendo los valores encontrados anteriormente, se obtiene:

$$f_{1\Pi=20}^\infty = 28.9 \times 10^3$$

$$f_{1\Pi=30}^\infty = 27.6 \times 10^3$$

Puede observarse que los valores del coeficiente de actividad a dilución infinita son muy cercanos entre sí y para -- efectos prácticos se tomará el promedio, esto es,  $28.65 \times 10^3$  como el valor de  $f_1^\infty$ .

En el apéndice A se presenta la recopilación de los datos -- experimentales utilizados en este trabajo y los valores de el coeficiente  $m$  y del coeficiente  $f_1^\infty$  calculados por el -- procedimiento ilustrado en este capítulo.

En el apéndice B se comparan los coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos para dos valores de  $\Pi$ .

En la Tabla I se presentan los valores promedio de los coeficientes de actividad a dilución infinita y del coeficiente  $m$ , para todos los sistemas analizados en esta tesis.



TABLA I. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD A DILUCION INFINITA

ALCOHOLES

<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>f<sub>1</sub><sup>∞</sup></u>	<u>Autor y año</u>
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_6OH$	25	0	27,500,000	Elworthy et al (1962)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_6OH$	27	4	25,200	Carless et al (1964)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_7OH$	25	1	5,550,000	Elworthy et al (1962)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_9OH$	20	1	312,000	Carless et al (1964)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_9OH$	25	1	3,710,000	Elworthy et al (1962)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{12}OH$	25	2	761,000	Elworthy et al (1962)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{15}OH$	25	2	483,000	Elworthy et al (1962)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{21}OH$	25	5	3,140	Elworthy et al (1962)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2OH$	25	0	2,210,000	Rosen et al (1962)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$	25	1	242,000	Rosen et al (1982)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_5OH$	20	0	839,000	Carless et al (1964)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_5OH$	25	1	247,000	Rosen et al (1982)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$	20	2	92,100	Nishikido (1986)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$	20	0	1,010,000	Carless et al (1964)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$	25	1	244,000	Chang et al (1985)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$	25	1	246,000	Chang et al (1985)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_7OH$	25	2	35,300	Rosen et al (1982)

TABLA I. Continuación

<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>f<sub>1</sub><sup>∞</sup></u>	<u>Autor y año</u>
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	25	2	28,300	Rosen et al (1982)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	25	1	158,000	Rosen et al (1983)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	25	2	31,600	Rosen et al (1983)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	25	2	27,700	Rosen et al (1983)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	25	2	28,100	Rosen et al (1983)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	25	2	33,900	Rosen et al (1983)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>31</sub> OH	20	7	13.6	Nishikido (1986)
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	23.5	1	20,800	Carless et al (1964)
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	21	1	8.93	Elworthy et al (1964)
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH	20	1	20,400	Hudson et al (1967)
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	25	1	925	Corkill et al (1964)
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	20.1	1	1,610	Sokolowski et al (1983)
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	20.1	1	610	Sokolowski et al (1983)
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	20	2	0.124	Elworthy et al (1964)
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	20.1	1	195	Sokolowski et al (1983)
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	20.1	1	76.4	Sokolowski et al (1983)
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	20.1	1	40.1	Sokolowski et al (1983)

TABLA I. Continuación

SULFONATOS DE ALQUILO

<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>f<sub>l</sub><sup>∞</sup></u>	<u>Autor y año</u>
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	25	3	2,940	Weil et al (1958)
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	25	3	4,010	Weil et al (1958)
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	25	3	3,590	Weil et al (1958)
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	25	2	7,900	Weil et al (1958)
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	25	2	9,680	Weil et al (1958)
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	25	2	9,130	Weil et al (1958)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> Na	25	0	1,820	Dahanayake et al (1986)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	25	0	4,790	Dahanayake et al (1986)
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> Na	25	0	388	Dahanayake et al (1986)
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	25	0	1,150	Dahanayake et al (1986)

SUFATOS DE ALQUILO

<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>f<sub>l</sub><sup>∞</sup></u>	<u>Autor y año</u>
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na	25	0	5,750	Dahanayake et al (1986)
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na	25	0	7,680	Dahanayake et al (1986)

ACIDOS DICARBOXILICOS

<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>f<sub>l</sub><sup>∞</sup></u>	<u>Autor y año</u>
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	35	2	0.452	Pal et al (1975)
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	35	1	25.7	Pal et al (1975)

TABLA I. Continuación

<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u><math>f_{00}</math> 1</u>	<u>Autor y año</u>
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	35	2	4.66	Pal et al (1975)
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	35	0	4,210	Pal et al (1975)

SULFOSUCCINATOS DE SODIO

<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u><math>f_{00}</math> 1</u>	<u>Autor y año</u>
Di n-butil sulfosuccinato de sodio	25	3	0.00541	Williams et al (1957)
Di isobutil sulfosuccinato de sodio	25	2	0.0201	Williams et al (1957)
Di n-amil sulfosuccinato de sodio	25	0	2.02	Williams et al (1957)
Di n-hexil sulfosuccinato de sodio	25	1	1.54	Williams et al (1957)
Di n-octil sulfosuccinato de sodio	25	2	11.8	Williams et al (1957)
Di etilhexil sulfosuccinato de sodio	25	2	2.70	Williams et al (1957)

p,t,- OCTIL FENOL ETOXILADO

<u>Moles de EtO</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u><math>f_{00}</math> 1</u>	<u>Autor y año</u>
1	25	1	52,400	Crook et al (1963)
2	25	0	337,000	Crook et al (1963)
3	25	1	124,000	Crook et al (1963)
4	25	1	151,000	Crook et al (1963)
5	25	1	127,000	Crook et al (1963)

TABLA I. Continuación

<u>Moles de EtO</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>f<sup>∞</sup></u>	<u>Autor y año</u>
6	25	1	97,000	Crook et al (1963)
7	25	2	17,900	Crook et al (1963)
8	25	2	14,500	Crook et al (1963)
9	25	2	11,900	Crook et al (1963)
10	25	2	10,300	Crook et al (1963)

# 5

## CONCLUSIONES BIBLIOGRAFIA

### CONCLUSIONES

La teoría de actividad superficial de la Formación del Enlace de Hidrógeno que postuló F. J. Garfias en 1981 fué corroborada con surfactantes monofuncionales no iónicos y aniónicos en presencia y ausencia de sales. En el presente trabajo se prueba la teoría con datos de tensión superficial a diferentes concentraciones de surfactantes polifuncionales como son los compuestos etoxilados y los ácidos dicarboxílicos.

Si la teoría es correcta, debe inferirse un único valor de  $f_1^\infty$  a cualquier concentración de surfactante. Sin embargo, hay que puntualizar que a menudo diferencias de  $f_1^\infty$  a diferente concentración pueden deberse a impurezas o a imprecisión del propio método. Es común en determinaciones de tensión superficial encontrar imprecisiones de 1 ó 2 dinas/cm en la determinación de la tensión superficial.

En el Apéndice B se indica la magnitud del intervalo de tensión superficial en que fué ensayada la Teoría FEH y el % de variación encontrado en el valor del coeficiente de actividad a dilución infinita en dicho intervalo. Para tener una idea sobre la trascendencia de la exactitud en la medición de la tensión superficial en el valor calculado del coeficiente de actividad a dilución infinita, se calculan a continuación los valores inferidos de  $f_1^\infty$  para el sistema  $C_{12}E_2$ -agua a 10°C, por Rosen et al (1982), cuando en lugar de medir 20 dinas/cm a  $7.66 \times 10^{-6}$  de fracción molar, se supondrá que  $\pi$  bien puede haber sido 19 ó 21 dinas/cm.

Si  $\pi$  fuera 19 dinas/cm y con  $m=0$ , la actividad según la Teoría FEH sería de 0.1394; para  $\pi = 21$  dinas/cm y  $m=0$ , la actividad resultaría 0.1616. De acuerdo con la fracción molar de  $7.66 \times 10^{-6}$ , se encuentra que  $f_1^\infty$  oscilaría entre  $1.52 \times 10^0$  y  $2.11 \times 10^6$

Por tanto, si la exactitud en la medición de  $\gamma$  es más o menos 1 dina/cm, es razonable esperar variaciones del orden del 20% e inclusive mayores para los coeficientes de actividad a dilución in finita.

Al examinar los resultados del apéndice B, se observa que solamente en muy pocos casos la variación que presentan los valores de  $f_1^\infty$ , a lo largo de un intervalo de concentración, es mayor de 20%, por lo cual se puede concluir que la teoría FEH es adecuada para describir el comportamiento de los surfactantes polifuncionales.

En la tabla I se listan los valores de  $f_1^\infty$  para los alcoholes -- etoxilados de diferente peso molecular, tanto por ser diferente la longitud de la cadena hidrocarbonada como la etoxilada.

Se observa cierta discrepancia en los valores consignados en la tabla I, para el mismo compuesto utilizando datos experimentales de autores diferentes, por lo que para encontrar una correlación, se le dará mayor peso al valor de  $f_1^\infty$  para el alcohol no etoxilado y para el compuesto etoxilado en que concuerden los valores -- entre autores.

Para el dedecanol en agua, Perotti y Deal informan que  $f_1^\infty$  es --  $3.27 \times 10^6$ . La mayor concordancia en el dodecanol etoxilado se encuentra con soluciones de 8 grupos etoxilados, con un valor de  $f_1^\infty$  de 30,000; si ahora utilizamos el concepto de Traube, entonces la ecuación que relaciona  $f_1^\infty$  con el largo de la cadena -- etoxilada para el dedecanol etoxilado es:

$$f_1^\infty = \frac{3,270,000}{1.798^n} \quad (1)$$

El significado de la anterior ecuación estriba en que al etoxilar dodecanol, se reduce en 1.798 veces el valor de  $f_1^\infty$  por cada grupo etoxilado.



En la tabla siguiente se comparan los valores estimados de  $f_1^\infty$  -- con la ecuación 1 y los valores derivados de los experimentos de tensión superficial:

Compuesto	$f_1^\infty$ teórico	$f_1^\infty$ experimental
$C_{12}H_{25}OH$	3,270,000	3,270,000
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2OH$	1,012,000	2,210,000
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$	313,200	241,000
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_5OH$	174,200	247,000
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$	96,900	92,100
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_7OH$	54,000	35,300
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_8OH$	30,000	30,000
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_3OH$	$4 \times 10^{-2}$	13.6

El coeficiente de correlación de la ecuación (1) es de -0.97, lo cual con el número de datos considerados nos indica que es significativo.

La ecuación (1) puede generalizarse para cualquier largo de cadena hidrocarbonada en la forma siguiente:

$$f_1^\infty_{C_zE_n} = \frac{f_1^\infty_{C_zOH}}{1.795^n} \quad (2)$$

Se comprobará la bondad de la ecuación (2) comparando algunos de los resultados experimentales con los estimados, siendo E el grupo etoxilado y n el número de moléculas etoxiladas, y C la cade-

na. La comparación se consigna en la tabla II:

Tabla II. Comparación de  $f_1^\infty$  teórico y experimental

Compuesto	$f_1^\infty$ con z=8		$f_1^\infty$ con z=10		$f_1^\infty$ con z=16	
	teórico	experimental	teórico	experimental	teórico	experimental
$C_z E_4$	1,070	1,610	18,200	25,200		
$C_z E_5$			10,100	20,400		
$C_z E_6$	332	925	5,640	20,800	29,800,000	27,500,000
$C_z E_7$					16,700,000	5,550,000
$C_z E_9$					5,210,000	3,710,000
$C_z E_{12}$					910,000	761,000
$C_z E_{15}$					159,000	483,000
$C_z E_{21}$					4,850	3,140

Como se puede observar en el apéndice B los coeficientes de actividad a dilución infinita teóricos que más se acercan a los experimentales son para aquellos experimentos en donde la variación -- del coeficiente de actividad a dilución infinita es menor en el intervalo de concentración.

#### ANÁLISIS DEL COEFICIENTE $m$

En términos generales puede observarse que el coeficiente  $m$  depende del largo de la cadena hidrocarbonada y etoxilada. Así -- por ejemplo cuando se insertan cuatro grupos etoxilados el coefi

coeficiente  $m$  es igual a uno para 8, 10 y 12 átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada. Cuando se aumenta el largo de la cadena etoxilada a seis se observa un coeficiente de  $m=0$  para 16 átomos de carbono,  $m=1$  para 8 y 10 átomos de carbono y  $m=2$  para 6 átomos de carbono. Si se insertan siete u ocho moléculas etoxiladas para 12 átomos de carbono el coeficiente  $m$  es igual a dos. Al alargar la cadena etoxilada a 16 átomos de carbono se obtiene  $m=1$ . Cuando se tienen 12 grupos de óxido de etileno insertados en un alcohol de 16 átomos de carbono resulta  $m=2$ . Para 16 átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada y aumentándose el largo de la cadena etoxilada a 21 grupos se obtiene una  $m=5$ . Al alargar la cadena etoxilada a 31 se observa una  $m=7$ .

Se concluye que al alargar la cadena hidrocarbonada el coeficiente  $m$  disminuye y al aumentar la cadena etoxilada se incrementa el valor del coeficiente  $m$ . Ahora bien, cuando  $m$  es igual a cero el grupo funcional OH del compuesto se ancla en la interfase del sistema aire-agua. Si  $m=1$  entonces dos grupos son los que se anclan, uno es el OH y el éter el otro. Al ser  $m=2$  entonces tres grupos se anclan: un grupo alcohol y dos éteres; y así sucesivamente (ver tabla III).

Tabla III. COMPARACION DE LOS COEFICIENTES m

<u>Compuesto</u>	<u>m</u> <u>con z=8</u>	<u>m</u> <u>con z=10</u>	<u>m</u> <u>con z=12</u>	<u>m</u> <u>con z=16</u>
CzE <sub>4</sub>	1	1		
CzE <sub>5</sub>		1	1	
CzE <sub>6</sub>	1	1	2	0
CzE <sub>7</sub>			2	1
CzE <sub>8</sub>			2	
CzE <sub>9</sub>				1
CzE <sub>12</sub>				2
CzE <sub>15</sub>				2
CzE <sub>21</sub>				5
CzE <sub>31</sub>			7	

### SULFONATOS Y SULFATOS

Como es de esperarse al alargar la cadena hidrocarbonada de los compuestos sulfatados o sulfonados se incrementa el valor de  $f_1^\infty$ , por ejemplo el coeficiente de actividad a dilución infinita se incrementa cinco veces siguiendo las predicciones de F.J. Garfias (1981), al aumentar el largo de la cadena hidrocarbonada en 2 átomos de carbono.

Por otra parte al insertar 1 mol de óxido de etileno se incrementa en aproximadamente el doble el coeficiente de actividad a dilución infinita.

Esta última observación es contraria a la que se ha comentado anteriormente con respecto a los alcoholes etoxilados, ya que para los alcoholes el agregar grupos etoxilados trae como consecuencia una disminución en  $f_1^\infty$  mientras que para los sulfatos el grupo etoxilado incrementa el valor de  $f_1^\infty$ .

Si se comparan los coeficientes de actividad a dilución infinita de los sulfatos etoxilados con los sulfonatos etoxilados se aprecia que no hay mucha variación entre ellos.

### ACIDOS DICARBOXILICOS

Aparentemente cuando es impar el ácido dicarboxílico, propicia a que se anclen tres grupos.

No se tomarán en cuenta los experimentos con ácido sebácico (10 átomos de carbono), ya que presenta un 30.4% de variación en el coeficiente de actividad a dilución infinita, lo cual resulta -- ser demasiado.

Para el ácido par con 8 átomos de carbono, se encuentra que  $m=1$  y por lo tanto se anclarán dos grupos funcionales.

#### ALQUIL FENOL ETOXILADO

Con un grupo etoxilado el valor de  $f_1^\infty$  es de  $52.4 \times 10^3$ ; con dos grupos etoxilados  $f_1^\infty$  aumenta a  $33.7 \times 10^4$ . A partir de 3 grupos etoxilados el valor de  $f_1^\infty$  prácticamente se mantiene constante entre  $97. \times 10^3$  y  $15.1 \times 10^4$  cifra que es inferior a la anterior. Este comportamiento no tiene explicación.

#### SULFOSUCCINATOS DE SODIO

No hay un patrón definido de números de grupos que se anclan respecto al largo de la cadena hidrocarbonada; así  $m=2$  para el di-n-octil sulfosuccinato de sodio,  $m=2$  para el di-etilhexil sulfosuccinato de sodio,  $m=1$  para el di-n-hexil sulfosuccinato de sodio,  $m=0$  para el di-n-amil sulfosuccinato de sodio,  $m=2$  para el di-iso-butil sulfosuccinato de sodio y  $m=3$  para el di-n-butil sulfosuccinato de sodio; estos números indican que puede haber hasta 4 grupos funcionales anclados al sustrato, uno de ellos será necesariamente el grupo sulfonato y los otros corresponderán a los grupos ácidos.

Respecto al valor de  $f_1^\infty$ , disminuye su valor conforme se reduce el largo de la cadena hidrocarbonada, de 11.8 para el di n-octil sulfosuccinato de sodio se disminuye a 0.00541 para el di n-butil sulfosuccinato de sodio.

El número de grupos que se ancla es aproximadamente uno cuando se insertan de 1 a 3 grupos etoxilados; dos grupos funcionales hidrófilos se anclan cuando se insertan de 4 a 8 grupos etoxilados y finalmente tres grupos funcionales hidrófilos se anclan cuando el largo de la cadena etoxilada es mayor de 9 grupos etoxilados.

Del análisis anteriormente efectuado se desprende que la Teoría de la Formación del Enlace de Hidrógeno es útil para describir - y entender la estructura de la interfase agua-aire en presencia de tensoactivos polifuncionales.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- BELTON J. W. y EVANS M. G.  
Trans. Faraday Soc., 41, 1(1945)
- CARLESS J. E., CHALLIS R.A. y MULLLEY B. A.  
Journal of Colloid Science, 19, 201(1964)
- CHANG J., MUTO Y., ESUMI K. y MEGURO K.  
J. Am. Oil. Chem. Soc., 62, 1709 (1985)
- COMISION PETROQUIMICA MEXICANA  
"Relación de permisos petroquímicos"  
SEMIP, México, (1987)
- CORKILL J.M., GOODMAN J. F. y HARROLD S.P.  
Trans. Faraday Soc., 60, 202 (1964)
- "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems"  
Editado por Mukerjee P. y Mysels K.J.  
Nat. Stand. Ref. Data Ser, Washington, D.C., (1971)
- CROOK E. H., FORDYCE D. B. y TREBBI G. F.  
J. Phys. Chem., 67, 1987 (1963)
- DAHANAYAKE M., COHEN A.W. y ROSEN M. J.  
J. Phys. Chem., 90, 2413 (1986)
- DEO A.V., KULKARNI S.B., CHAPUREY M.K. y BISWAS A.B.  
Indian J. Chem., 2, 43 (1964)
- "Dictionary of Scientific and Technical Terms",  
editado por Lapedes D.N.,  
Mc. Graw Hill, New York, 2da. ed., (1975)
- ELWORTHY P. H. y FLORENCE A. T.  
Kolloid-Z, 195, 23 (1964)
- ELWORTHY P.H. y MACFARLANE C.B.  
J. Pharm. Pharmacol., 14, 100(1962)



FORDYCE R., LOVELL E. L. y HIBBERT H.  
J. Am. Chem. Soc., 61, 1905 (1938)

GARFIAS F. J.  
J. Chem. Phys., 75, 3617(1981)

GARFIAS F. J.  
J. Phys. Chem., 84, 2297(1980)

HUDSON R.A. y PHETICA B.A., en  
"Chemistry, Phisics and aplication of Surface Active Substances"  
editado por Overbeek J. Th. G.,  
Gordon and Breach, New York, Vol. II, pag. 631 (1967)

NISHIKIDO N.  
J. Colloid Interface Sci., 112, 87(1986)

"Nonionic Surfactants"  
editado por Schick M.J.  
Marcel Dekker, Inc., Vol. II, (1966)

PAL R.P., CHATTERJEE A.K.  
J. Colloid Interface Sci., 52, 46(1975)

PETROLEOS MEXICANOS  
Memoria de Labores  
PEMEX, México (1986)

ROSEN M.J., COHEN A.W., DAHANAYAKE M. y HUA X.  
J. Phys. Chem., 86, 541(1982)

ROSEN M.J. y ZHAO F.  
J. colloid Interface Sci., 95, 443 (1983)

SOKOLOWSKI A. y BURCZYK B.  
J. Colloid Interface Sci., 94, 369(1983)

"The Merck Index"  
Editado por  
Merck and Co., Inc., Rahway, N.J., 9na. ed., (1976)

WEIBULL B. y NYCONDER B.  
acta Chem. Scand., 5, 847(1954)

WEIL J.K, BISTLINE R.G. y STIRTON A.J.

J. Phys. Chem., 62, 1083(1958)

WILLIAMS E.F., WOODBERRY N.T. y DIXON J.K.

J. Colloid Sci., 12, 452(1957)

## Apéndice A. Datos experimentales.

Las tablas que se presentan a continuación contienen los datos experimentales recopilados de 1960 a 1987. De los datos originales presentados por el autor se obtuvieron las concentraciones de surfactante que producen un abatimiento de 10, 20 y 30  dinas/cm en la tensión superficial. Utilizando el procedimiento descrito en el Capítulo IV se calcularon los valores del coeficiente  $f_1^\infty$ .

























































































































































**Apéndice B. Variación de los valores del coeficiente de actividad a dilución infinita.**

**En las tablas que se muestran a continuación, se presenta la variación que tienen los coeficientes de actividad a dilución infinita, calculados a partir de diferentes valores de  $\Pi$ .**



ALCOHOLES

<u>Compuesto</u>	<u>T (°C)</u>	<u>m</u>	<u>Intervalo de T</u>	<u>% Variación en f<sup>o</sup></u>	<u>Autor y año</u>
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$	20	2	30 - 40	18.8	Nishikido (1986)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{31}OH$	20	7	23 - 30	6.06	Nishikido (1986)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2OH$	25	0	20 - 30	16.7	Rosen et al (1982)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$	25	1	20 - 30	5.53	Rosen et al (1982)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_5OH$	25	1	20 - 30	23.5	Rosen et al (1982)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_7OH$	25	2	20 - 30	11.4	Rosen et al (1982)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_8OH$	25	2	20 - 30	4.71	Rosen et al (1982)
$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_5OH$	20	1	20 - 30	30.8	Hudson et al (1967)
$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_6OH$	23.5	1	10 - 30	30.5	Carless et al (1964)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_9OH$	20	1	10 - 20	2.93	Carless et al (1964)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$	20	0	10 - 20	10.1	Carless et al (1964)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_5OH$	20	0	20 - 30	24.6	Carless et al (1964)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_6OH$	27	4	20 - 30	3.64	Carless et al (1964)

<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>Intervalo de <math>\Delta T</math></u>	<u>% Variación en <math>f_1^\infty</math></u>	<u>Autor y año</u>
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_8OH$	25	1	10 - 20	3.87	Rosen et al (1983)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_8OH$	25	2	10 - 20	20.9	Rosen et al (1983)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_8OH$	25	2	20 - 30	9.06	Rosen et al (1983)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_8OH$	25	2	20 - 30	13.8	Rosen et al (1983)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_8OH$	25	2	10 - 30	21.2	Rosen et al (1983)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_8OH$	25	2	20 - 30	1.49	Rosen et al (1983)
$C_4H_9(OCH_2CH_2)_4OH$	20.1	1	20 - 30	45.6	Sokolowski et al (1983)
$C_5H_{11}(OCH_2CH_2)_4OH$	20.1	1	20 - 30	29.8	Sokolowski et al (1983)
$C_6H_{13}(OCH_2CH_2)_4OH$	10.1	1	20 - 30	24.9	Sokolowski et al (1983)
$C_7H_{15}(OCH_2CH_2)_4OH$	20.1	1	10 - 30	30.3	Sokolowski et al (1983)
$C_8H_{17}(OCH_2CH_2)_4OH$	20.1	1	20 - 30	11.3	Sokolowski et al (1983)
$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_6OH$	25	2	20 - 30	7.60	Elworthy et al (1964)
$C_6H_{13}(OCH_2CH_2)_6OH$	20	2	10 - 30	45.4	Elworthy et al (1964)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$	25	1	20 - 30	23.4	Chang et al (1985)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$	25	1	20 - 30	20.2	Chang et al (1985)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$	25	1	20 - 30	25.2	Chang et al (1985)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_6OH$	25	0	20 - 30	9.13	Elworthy et al (1962)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_9OH$	25	1	20 - 30	15.1	Elworthy et al (1962)

Compuesto	T(°C)	m	Intervalo	% Variación en fP	Autor y año
			de T		
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{15}OH$	25	2	20 - 30	22.6	Elworthy et al (1962)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_7OH$	25	1	20 - 30	1.82	Elworthy et al (1962)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{12}OH$	25	2	20 - 30	16.4	Elworthy et al (1962)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{21}OH$	25	5	20 - 25	1.28	Elworthy et al (1962)
$C_8H_{17}(OCH_2CH_2)_6OH$	25	1	35 - 39	1.31	Corkill et al (1964)

#### SULFONATOS DE ALQUILO

Compuesto	T(°C)	m	Intervalo	% Variación en fP	Autor y año
			de T		
$C_{10}H_{21}SO_3Na$	25	0	10 - 20	68.8	Dahanayake et al (1986)
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	25	0	10 - 30	11.4	Dahanayake et al (1986)
$C_{10}H_{21}OCH_2CH_2SO_3Na$	25	0	20 - 30	5.36	Dahanayake et al (1986)
$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2SO_3Na$	25	0	10 - 20	12.3	Dahanayake et al (1986)
$C_{16}H_{33}OCH_2CH_2SO_3Na$	25	2	25 - 28	0.991	Weil et al (1955)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_2SO_3Na$	25	2	25 - 31	2.72	Weil et al (1958)
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_3SO_3Na$	25	2	28 - 34	10.9	Weil et al (1955)
$C_{18}H_{37}OCH_2CH_2SO_3Na$	25	3	24 - 27	3.98	Weil et al (1958)

<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>Intervalo de <math>\pi</math></u>	<u>% Variación en f<math>\rho</math></u>	<u>Autor y año</u>
$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_2SO_3Na$	25	3	25 - 30	0.752	Weil et al (1958)
$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_3SO_3Na$	25	3	24 - 33	11.5	Weil et al (1958)
<u>SULFATOS DE ALQUILO</u>					
<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>Intervalo de <math>\pi</math></u>	<u>% Variación en f<math>\rho</math></u>	<u>Autor y año</u>
$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2SO_4Na$	25	0	10 - 20	8.45	Dahanayake et al (1986)
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2SO_4Na$	25	0	10 - 30	38.7	Dahanayake et al
<u>ACIDOS DICARBOXILICOS</u>					
<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>Intervalo de <math>\pi</math></u>	<u>% Variación en f<math>\rho</math></u>	<u>Autor y año</u>
$HOOC(CH_2)_3COOH$	35	2	2.5 - 7.5	11.9	Pal et al (1975)
$HOOC(CH_2)_6COOH$	35	1	2.5 - 7.5	4.8	Pal et al (1975)
$HOOC(CH_2)_7COOH$	35	2	2.5 - 7.5	10.3	Pal et al (1975)
$HOOC(CH_2)_8COOH$	35	0	2.5 - 7.5	30.4	Pal et al (1975)
<u>SUFOSUCINATOS DE SODIO</u>					
<u>Compuesto</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>Intervalo de <math>\pi</math></u>	<u>% Variación en f<math>\rho</math></u>	<u>Autor y año</u>
Di n-butil sulfosucinato de sodio	25	3	20 - 30	5.51	Williams et al (1957)
Di isobutil sulfosucinato de sodio	25	2	20 - 30	5.64	Williams et al (1957)
Di n-amil sulfosucinato de sodio	25	0	20 - 30	9.90	Williams et al (1957)
Di n-hexil sulfosucinato de sodio	25	1	30 - 40	1.35	Williams et al (1957)
Di etilhexil sulfosucinato de sodio	25	2	20 - 30	24.6	Williams et al (1957)
Di n-octil sulfosucinato de sodio	25	2	30 - 40	19.6	Williams et al (1957)

p,t,-OCTIL FENOL ETOXILADO

<u>Moles de</u> <u>EtO</u>	<u>T(°C)</u>	<u>m</u>	<u>Intervalo</u> <u>en II</u>	<u>% Variación</u> <u>en <math>f_1^{\text{II}}</math></u>	<u>Autor y año</u>
1	25	1	20 - 30	3.7	Crook et al (1963)
2	25	0	20 - 30	7.08	Crook et al (1963)
3	25	1	20 - 30	9.32	Crook et al (1963)
4	25	1	20 - 30	2.68	Crook et al (1963)
5	25	1	20 - 30	3.20	Crook et al (1963)
6	25	1	20 - 30	14.8	Crook et al (1963)
7	25	2	20 - 30	19.0	Crook et al (1963)
8	25	2	20 - 30	4.23	Crook et al (1963)
9	25	2	20 - 30	9.73	Crook et al (1963)
10	25	2	20 - 30	16.4	Crook et al (1963)