



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

NONILFENOL ETOXILADO, PROPIEDADES  
SUPERFICIALES Y DE BULTO.

TESIS MANCOMUNADA  
Que para obtener el título de  
INGENIERO QUIMICO  
p r e s e n t a n

ALEJANDRO MARTIN BARRAGAN VELAZQUEZ  
DORA EMELIA VALE ESPEJEL

México, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1988



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.

## INDICE

INTRODUCCION.	6
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	
ANTECEDENTES.	8
CAPITULO 2. NONILFENOL ETOXILADOS: PROPIEDADES, MANUFACTURA, USOS Y PRODUCTORES.	
2.1. PROPIEDADES DE LOS NFE.	12
2.1.1. ESTRUCTURA DE LA MOLECULA.	12
2.1.2. SOLUBILIDAD.	13
2.1.3. APARIENCIA FISICA.	17
2.1.4. PROPIEDADES FISICAS.	17
2.1.5. PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS NFE.	20
2.2. MANUFACTURA DE LOS NFE.	31
2.2.1. MANUFACTURA DEL NONILFENOL.	31
2.2.2. MANUFACTURA DE LOS NONILFENOL ETOXILADOS.	36
2.3. USOS DE LOS NONILFENOL ETOXILADOS.	43
2.4. PRODUCTORES DE LOS NFE.	48
CAPITULO 3. TERMODINAMICA DE SUPERFICIES.	
3.1. INTRODUCCION.	50
3.2. TENSION SUPERFICIAL.	50
3.2.1. TENSION SUPERFICIAL DE UN LIQUIDO PURO Y ENERGIA LIBRE SUPERFICIAL.	50

3.2.2. TENSION SUPERFICIAL DE SOLUCIONES.	53
3.2.3. PRESION SUPERFICIAL.	55
3.3. PARAMETROS TERMODINAMICOS SUPERFICIALES.	56
3.3.1. ENERGIA INTERNA SUPEPFICIAL.	56
3.3.2. ENERGIA LIBRE DE HEIMHOLTZ.	58
3.4. ECUACION DE ADSORCION DE GIBBS.	59
3.5. ECUACIONES DE ESTADO SUPERFICIALES.	61
3.6 ENERGIA ESTANDAR DE ADSORCION Y REGLA DE TRAUBE.	64
3.6.1. ENERGIA ESTANDAR DE ADSORCION.	64
3.6.2. REGLA DE TRAUBE.	66

CAPITULO 4. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA TENSION SUPERFICIAL  
DE SOLUCIONES NONILFENOL ETOXILADO-AGUA.

4.1. INTRODUCCION.	69
4.2. ANALISIS DE LAS MUESTRAS.	69
4.2.1. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.	70
4.2.2. CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO.	73
4.3. TENSION SUPERFICIAL. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .	73
4.3.1. METODO DEL ANILLO.	74
4.3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.	75
4.3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	76
4.3.4. CORRECCION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.	82
4.4. TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.	84
4.4.1. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION MICELAR CRITICA.	84

4.4.2. TENSION SUPERFICIAL EN RELACION AL CONTENIDO DE OXIDO DE ETILENO.	89
4.4.3. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE SUPERFICIE Y LA ENERGIA ESTANDAR DE ADSORCION.	96
CAPITULO 5. DIAGRAMA DE FASES NONILFENOL ETOXILADO-10-AGUA	
5.1. INTRODUCCION.	102
5.2. REGIONES ISOTROPICAS.	103
5.3. REGIONES ANISOTROPICAS.	104
5.3.1. GENERALIDADES.	104
5.3.2. ESTRUCTURAS DE FASE FORMADAS POR SISTEMAS TENSOACTIVO NO IONICO - AGUA.	105
5.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	109
5.5. DATOS EXPERIMENTALES.	116
5.6. RESUMEN Y DISCUSION DE RESULTADOS.	126
CONCLUSIONES.	130
APENDICE A.	132
APENDICE B.	138
BIBLIOGRAFIA.	141

## INTRODUCCION .

Para evaluar los tensoactivos en la industria se aplican ciertos parámetros empíricos que carecen de fundamento científico. Dentro de los tensoactivos más utilizados y menos estudiados están los no iónicos, de los cuales el grupo de los nonilfenol etoxilados (NFE) ocupa un lugar importante.

Por lo anterior este trabajo se orienta a realizar una investigación tanto teórica como experimental para tener un panorama más amplio de las propiedades, usos y comportamiento de los NFE.

Los Capítulos I y II están dedicados a la recopilación de información bibliográfica de los nonilfenol etoxilados (NFE) ya que el agrupamiento de dicha información para una familia homóloga es el primer paso para entender su comportamiento y aprovechar al máximo sus propiedades. En estos capítulos se mencionan las principales propiedades físicas y superficiales de los NFE y se estudian los métodos de manufactura más importantes, así como sus aplicaciones industriales.

El Capítulo III proporciona las bases termodinámicas para aprovechar la investigación práctica de este trabajo.

En el Capítulo IV se realiza la determinación experimental del abatimiento de la tensión superficial que presentan algunos sistemas NFE-H<sub>2</sub>O, pues la

medición de este parámetro en un ámbito amplio de concentraciones, proporciona una gran información acerca del tensoactivo, como es su concentración micelar crítica (CMC), la concentración superficial o su inverso que resulta en el área por molécula así como la energía libre de adsorción. Con esta información es posible seleccionar el tensoactivo de mejores cualidades para un uso específico.

El Capítulo V comprende la investigación del comportamiento de bulto de una mezcla nonilfenol etoxilado con diez moles de óxido de etileno-agua (NFE-10-H<sub>2</sub>O), determinando experimentalmente su diagrama de fases.

En el trabajo experimental se utilizaron mezclas comerciales de NFE debido a que este trabajo está dedicado a proporcionar información útil a nivel industrial.

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES

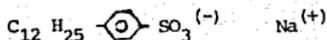
Los tensoactivos son sustancias que abaten la tensión superficial (líquido-vapor) o bien la tensión interfacial (líquido-líquido). Las moléculas tensoactivas presentan una estructura dual o anfifílica, es decir, la molécula está formada por grupos de solubilidades opuestas, una porción liofílica afín al solvente y otra liofóbica, repelente al solvente. Por esta razón, un tensoactivo es soluble en al menos una fase de un sistema líquido-líquido.

Debido a su estructura, un tensoactivo se concentra en la interfase modificando las propiedades superficiales o interfaciales del sistema en que se encuentre disuelto. En la superficie o interfase, se pueden ubicar un número determinado de moléculas de tensoactivo, dependiendo de las condiciones termodinámicas del sistema y de la estructura misma del tensoactivo. Cuando la superficie ya no acepta más tensoactivo, las moléculas forman en el seno del líquido agregados llamados micelas; la concentración a la cuál ocurre este fenómeno se le conoce como Concentración Micelar Crítica (C.M.C.).

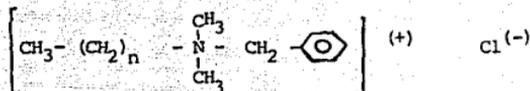
Es por estas características que los tensoactivos presentan propiedades de detergencia, emulsificación, mojado, espumación, solubilización, dispersión, etc.

Los tensoactivos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cuatro grandes grupos(1):

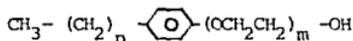
- a) Aniónicos.- Las moléculas de este grupo se ionizan en solución, su grupo hidrófobo queda cargado negativamente. El ejemplo típico es el dodecilsulfonato de sodio:



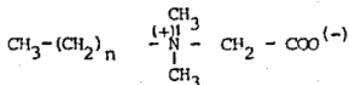
- b) Cationicos.- Se ionizan en solución y el grupo hidrófobo adquiere carga positiva. Un ejemplo es el cloruro de alquildimetilbencilamonio:



- c) No iónicos.- A diferencia de los tensoactivos anteriores, éstos no se ionizan en solución, su solubilidad es debida a la solvatación de la porción hidrofílica. Un ejemplo es el alquilfenol etoxilado:



- d) Anfóteros o anfólitos.- Estos materiales presentan en su molécula grupos aniónicos y cationicos y su comportamiento depende del medio (ácido-base) en que se encuentren. Como ejemplo se puede mencionar a la alquildimetilbetaína:



En la Tabla 1.1. se presenta la producción de tensoactivos en los Estados Unidos durante 1980 (2). Después de los aniónicos, los tensoactivos no iónicos son los que se producen en mayor cantidad. El valor de la producción resulta ser similar entre aniónicos y no iónicos.

TABLA 1.1.

PRODUCCION DE TENSOACTIVOS EN ESTADOS UNIDOS DURANTE 1980 (2).

TIPO	PRODUCCION (miles de toneladas)	VALOR (miles de dólares)
Aniónicos	1641.5	599.6
No iónicos	606.0	598.8
Catiónicos	141.0	199.5
Anfóteros	11.7	23.5

Los tensoactivos polioxietilenados o etoxilados, constituyen el grupo de mayor importancia dentro de la familia de los tensoactivos no iónicos; a su vez, dentro de este grupo, los más versátiles son los alcoholes y alquilfenoles etoxilados.

Los primeros tensoactivos no iónicos, fueron preparados por la Badische Aniline und Soda Fabrik (BASF) de Alemania en el año de 1930 (3). Estos tensoactivos, se encuentran formados por moléculas polioxietilenadas y/o polioxipropilenadas de alcoholes grasos, alquilfenoles, ácidos grasos, aminas grasas, amidas grasas, mercaptanos grasos, etc.

Los polioles también forman parte de los tensoactivos no iónicos. Estos presentan en su molécula varios grupos hidroxilo, mientras que los polioxi-etilenados y polioxi-propilenados forman largas cadenas etéreas.

Los alquilfenol etoxilados aparecieron por primera ocasión en Alemania como resultado de una investigación intensiva en busca de auxiliares para la industria textil. Los miembros más utilizados de esta familia son, en orden de importancia: los nonilfenol etoxilados (NFE), los octilfenol etoxilados y finalmente los dodecilfenol etoxilados. En Estados Unidos, en el año de 1980, el 74 por ciento de la producción de estos materiales fué de NFE(2).

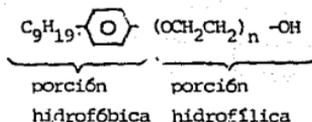
## C A P I T U L O 2

### NONILFENOL ETOXILADOS : PROPIEDADES, MANUFACTURA, USOS Y PRODUCTORES.

#### 2.1 PROPIEDADES DE LOS NONILFENOL ETOXILADOS.

##### 2.1.1. ESTRUCTURA DE LA MOLECULA.

Los NFE son compuestos que presentan en su molécula características hidrofílicas e hidrofóbicas, esto es, una porción afín al agua y otra afín al aceite. Su estructura del tipo:



El grupo nonil y aromático constituyen la parte hidrofóbica de la molécula, mientras que la cadena de óxidos de etileno (OE), junto con el grupo hidroxilo, conforman la porción hidrofílica. El número de unidades de OE ( representado comercialmente por n) que presentan estos materiales puede variar desde uno hasta cien. El comportamiento de los NFE en solución y sus propiedades básicas dependen notablemente de la longitud de la cadena etoxilada. Los NFE producidos a nivel industrial no son estrictamente homogéneos, presentan distribuciones moleculares tanto en su parte hidrofílica como en su porción hidrofóbica, por lo que en realidad forman una mezcla polidispersa con un peso molecular promedio que caracteriza al producto. Esta polidispersidad no es exclusiva de los NFE ya que todo tensoactivo etoxilado la presenta.

### 2.1.2. SOLUBILIDAD.

Un tensoactivo es soluble en al menos una fase de un sistema líquido-líquido; para el caso de los NFE, la cantidad de OE presente en la molécula, determina la solubilidad ya sea en agua o en aceite. La Tabla 2.1. muestra la solubilidad de los NFE en varios solventes (3,4,5).

En términos generales, los NFE con un bajo contenido de OE son solubles o dispersables en aceites minerales y otros solventes orgánicos que presentan inmiscibilidad parcial en agua. La frontera cualitativa y práctica para determinar la solubilidad de los NFE es(6):

Para  $n > 6$  solubles en agua

Para  $n \leq 6$  solubles en aceites

La solubilidad de los NFE en agua y solventes miscibles en agua, se incrementa con el aumento de OE en la molécula, en particular, la solubilidad de los NFE en agua es el resultado de la hidratación de las uniones éter pertenecientes a la cadena polioxietilénica. La porción hidrofílica forma puentes de hidrógeno con el agua, de aquí que el aumento en grupos etéreos resulte en una mayor cantidad de puentes de hidrógeno y en consecuencia la solubilidad en agua se verá incrementada.

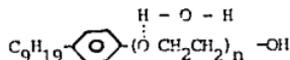


TABLA 2.1. SOLUBILIDAD DE LOS NFE EN VARIOS SOLVENTES(3,4,5)

No. moles OE (n)	Solventes:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Solventes:
1		s	s	s	s	s	s	s	s	s	i	i	-	1.-Aceite mineral blanco
4		s	s	s	s	s	s	s	s	s	i	i	s	2.- Kerosina deodorizada
5		i	s	s	s	s	s	s	s	s	i	i	s	3.- Nafta aromática
6		i	i	s	s	s	s	s	s	s	i	d	s	4.- Xileno
7		i	i	s	s	s	s	s	s	s	s	d	s	5.- Eter butílico del etilenglicol
8		i	i	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	6.- Ftalato de dibutilo
9		i	i	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	7.- Percloroetileno
10		i	i	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	8.- Dicloruro de etileno
13		i	i	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	9.- Etanol
20		i	i	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	10.- Etilenglicol
30		i	i	i	s	s	i	i	s	s	s	s	s	11.- Agua
40		i	i	i	i	i	i	i	s	s	i	s	-	12.- Tolueno
50		i	i	i	i	i	i	i	s	s	i	s	-	
100		i	i	i	i	i	i	i	s	s	i	s	-	

Dónde: i = insoluble, s = soluble y d = dispersable.

La solubilidad de estos compuestos en agua decrece al aumentar la temperatura, pues los puentes de hidrógeno comienzan a debilitarse de tal forma que a una determinada temperatura, la solución se separa en dos fases líquidas. Es práctica común que en soluciones acuosas de tensoactivo al 1% en peso, la temperatura a la cuál aparecen dos fases líquidas en el sistema se defina como punto de enturbiamiento (Cloud Point).

La familia de los NFE, debido a su carácter no iónico a diferencia de los tensoactivos iónicos, es soluble en soluciones acuosas de electrolitos. Esta solubilidad depende del tipo de electrolito, las sales y las bases la reducen considerablemente, mientras que los ácidos no la afectan apreciablemente (6).

Con los ácidos inorgánicos, las uniones éter de la cadena polietoxilada se hidratan fuertemente, efecto que redundará en una solubilidad mayor y puntos de enturbiamiento más altos comparados con el comportamiento en presencia de soluciones acuosas, ya que los ácidos actúan como donadores de protones. En el caso de las sales, se presenta generalmente una competencia de solubilidades entre la sal y el NFE, lo cuál produce un decremento en la solubilidad del tensoactivo, de aquí que el punto de enturbiamiento se vea abatido. Este efecto se puede apreciar en la Tabla 2.2. El incremento en el contenido de OE en la molécula, aumenta la solubilidad en el electrolito. Las bases disminuyen la hidratación de la cadena etoxilada produciendo un decremento de la solubilidad del tensoactivo.

TABLA 2.2. PUNTOS DE ENTURBIAMIENTO ( CLOUD POINT) PARA LOS NFE. (3,4, 7,8,9).

No. moles OE (n)	Punto de enturbiamiento (°C)	
	Al 1%	Al 1% en 10 % de NaCl
7	5	
8	30	
9	51.53	
9.5	54.56	32
10	63.65	37
11	74	46
12	81	53
13	87	58
14	91	62
15	94	66
16	96	68
17		70
18		71
20	>100	72
50	110 (aprox.)	
100	115 (aprox.)	

### 2.1.3. APARIENCIA FISICA.

La familia de los NFE, dependiendo del número promedio de OE ( $n$ ), varía en apariencia desde líquidos ligeramente viscosos hasta ceras de bajo punto de fusión. Para los miembros inferiores a 15 unidades de OE, la apariencia es la de un líquido viscoso amarillo o incoloro que puede presentar ligera turbidez o sedimentos. Los compuestos con mayor número de OE ( $n \geq 18$ ), son del tipo de pastas o ceras amarillo pálidas o blancas que aumentan en dureza conforme se incrementa el número de OE (3,4,5).

### 2.1.4. PROPIEDADES FISICAS.

La densidad de los NFE como es de esperarse debido al aumento del peso molecular, se incrementa conforme aumenta el número de OE en la molécula. Las viscosidades de los NFE a temperatura ambiente se mantienen casi constantes, excepto para los miembros de bajo contenido de OE ( $n \leq 1.5$ ) los cuales reflejan una viscosidad elevada con respecto al resto de la serie homóloga probablemente debido a la alta viscosidad presentada por el nonilfenol (NF) puro (1540 cps a 25 °C). Al aumentar la temperatura, como es común en casi todos los líquidos, la viscosidad de estos productos disminuye (Tabla 2.3.). El índice de refracción para estos materiales, decrece ligeramente al aumentar el contenido de OE. Los puntos de inflamación para los compuestos de bajo contenido de OE ( $n \leq 8$ ) aumentan conforme se incrementa el contenido de OE, mientras que para los miembros de mayor peso molecular ( $n > 8$ ), los puntos de inflamación permanecen constantes. Los puntos de solidificación permanecen abajo de 0 °C para los miembros de 8 ó menos unidades de OE. a partir de  $n=9$ , la temperatura de solidificación es superior a 0°C y se incrementa confor-

me aumenta el número de OE (Tabla 2.4.) debido a la elevación del peso molecular.

Los NFE presentan una gran estabilidad química y térmica en medios ácidos y alcalinos, de aquí su uso potencial en detergentes altamente básicos, en formulaciones ácidas para limpiar metales y en fluidos para perforaciones petroleras a altas temperaturas.

TABLA 2.3. VISCOSIDAD DE LOS NFE (3).

No. moles OE (n)	Viscosidad (centistokes)		
	60 °C	80 °C	100 °C
1.5	33.7	-	6.9
4.0	32.0	-	8.4
6.0	-	-	9.6
9.0	39.8	20.3	11.9
10.5	-	-	12.9
15.0	50.3	26.8	16.5
20.0	-	-	21.0
30.0	96.8	52.1	31.0
40.0	-	-	44.0
50.0	-	-	55.0
100.0	-	-	120.0

TABLA 2.4. PROPIEDADES FISICAS DE LOS NFE (3,4,5).

No.moles OE (n)	Apariencia a 25 °C	Color	Densidad 25°C/25°C	Viscosidad cps a 25°C	Punto de inflamación 25°C	Punto de solidificación °C	Indice de refracción 25°C
1	líquido	-	0.948	590-750	180	-	1.5090
1.5	líquido	-	0.99	300-600	170	-22	-
4	líquido	amarillo	1.02	175-250	235	-40	1.4975
5	líquido	amarillo	1.03	175-250	247	-37	1.4938
6	líquido	incoloro	1.04	175-250	265	-38	1.4922
7	líquido	incoloro	1.05	175-250	286	-30	1.4908
8	líquido	incoloro	1.05	200-300	290	-30	1.4880
9	líquido	incoloro	1.06	200-300	294	1	1.4877
10	líquido	incoloro	1.06	175-250	294	5-7	1.4875
13	líquido opaco (gel)	incoloro	1.07	200-300	294	19-21	1.4842
15	líquido opaco (gel)	incoloro	1.08	500-600	296	22	1.4815 (30 °C)
18	sólido ceroso	crema	1.13*	sólido	276	30	1.4720 (40°C)
20	sólido ceroso	blanco	1.13*	sólido	276	31	1.4720 (40 °C)
30	sólido ceroso	blanco	1.17*	sólido	276	40	1.4690 (50 °C)
40	sólido ceroso	blanco	-	sólido	-	41	-
50	sólido ceroso	-	-	sólido	-	-	-
100	sólido ceroso	-	-	sólido	-	-	-

\* 40 °C / 20 °C

10

## 2.1.5. PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS NFE.

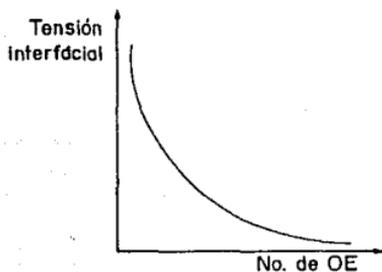
### 2.1.5.1. TENSION SUPERFICIAL E INTERFACIAL.

Los NFE como todo tensoactivo presentan propiedades importantes en relación a la modificación de la tensión superficial e interfacial. Estos tensoactivos al concentrarse en las interfases, producen un abatimiento en la tensión superficial e interfacial. Para lograr este abatimiento en soluciones acuosas, se requieren cantidades del orden de  $1 \times 10^{-4}$  molar. Mientras menor sea el contenido de OE en la molécula mayor será el abatimiento de la tensión superficial. Con el incremento del número de OE se aumenta la solubilidad en agua y se pierde poder tensoactivo, esto es, mientras más hidrófobo sea el carácter global de la molécula, mayor será su capacidad como tensoactivo y viceversa.

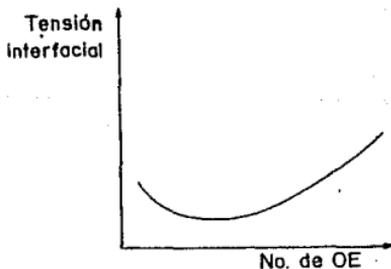
La Tabla 2.5. muestra los valores de la tensión superficial para soluciones acuosas de los NFE. Como se puede apreciar, los valores difieren dependiendo de las fuentes de información, ya que el valor registrado depende de varios factores como la concentración, la pureza del material y el método utilizado. Becher reporta las tensiones interfaciales de seis soluciones acuosas de NFE a una concentración constante contra un total de veintinueve aceites junto con la tensión superficial de cinco soluciones acuosas de NFE (11). Al relacionar la tensión interfacial con el número de OE, se observan dos tipos de comportamiento dependiendo del aceite utilizado; si se emplean hidrocarburos alifáticos, la curva de tensión interfacial contra No. de moles de OE presenta un mínimo, mientras que con hidrocarburos

aromáticos se obtiene una curva que muestra altas tensiones interfaciales a bajo contenido de OE, abatiéndose sucesivamente la tensión interfacial al incrementar el número de OE en la molécula (Figura 2.1). Este comportamiento no posee una explicación teórica.

FIGURA 2.1. TENSION INTERFACIAL CONTRA NUMERO DE MOLES DE OE.



HIDROCARBUROS AROMÁTICOS



HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS

TABLA 2.5. TENSION SUPERFICIAL DE SOLUCIONES ACUOSAS DE LOS NFE (dinas/cm).

No.moles OE (n)	R E F E R E N C I A S							
	(4) 0.1% 25°C	(3) 0.01% 25°C	(10) 25°C	(11) 55°C	(11) 25°C	(12) 25° C	(13) 22° C	
5					31.5,27.9			
6	31	28 (aprox.)			31.4,29.5			
7	20							
7-8							28.9	
8	30				32.2,28.4			
8-9		30					29.4	
9	31.4	31						
9-10							30.4	
10	32		31	30	32.7,30.1			
10-11		32						
13	34.8							
15	36	36	36	34	34.0,34.2			
17							32.9	
18	37.5							
20	38	39	38	36		35.8		
30	40	43	41	39		37.7		
32-33							38.3	
50			46	41		44.6		
100						46.3		

### 2.1.5.2. CONCENTRACION MICELAR CRITICA (CMC).

Los tensoactivos no iónicos polietoxilados, a diferencia de los tensoactivos iónicos, presentan generalmente una porción hidrofílica mayor que la hidrofóbica y sus micelas no presentan carga eléctrica formal. La Concentración Micelar Crítica (C.M.C.) de los tensoactivos no iónicos polietoxilados, es menor a la de los tensoactivos iónicos debido a la ausencia de fuerzas eléctricas que se resistan a la agregación de las moléculas para formar micelas. Datos publicados en la literatura muestran que en soluciones acuosas la C.M.C. de los NFE aumenta con el incremento del número de OE (6,14,15,16); ésto se debe a que al aumentar la solubilidad del material, se requiere de concentraciones mayores para que las moléculas inicien el fenómeno de agregación. Algunas de las C.M.C. para los NFE reportadas en la literatura se presentan en la Tabla 2.6.

La adición de un electrolito a soluciones acuosas de NFE, disminuye el valor de la C.M.C. de manera comparable a lo que ocurre con detergentes iónicos pues se establece una competencia de solubilidades. Hsiao al relacionar la C.M.C. con el número de moles de OE reporta la siguiente correlación empírica para los NFE (14):

$$\ln C.M.C. = 0.56 n + 3.87$$

donde la C.M.C. se expresa en micromoles por litro y n corresponde al número de moles de OE.

El grado de asociación de las micelas o número de agregación, se define como la relación entre el peso molecular del agregado (micela) y el peso molecular del monómero (molécula). Como regla general, en soluciones acuosas, mientras menor sea la similitud entre el tensoactivo y el solvente, mayor será el número de agregación (17).

Para los NFE el número de agregación disminuye al incrementarse el número de OE, ya que decrece el carácter hidrofóbico de la molécula. El efecto de agregar un electrolito con respecto al número de agregación no es muy claro aún, ya que aumenta o disminuye dependiendo del electrolito y la concentración en que éste sea agregado (15). El número de agregación resulta ser inversamente proporcional al número de OE obteniéndose una relación lineal que para los NFE es (18):

$$\text{No. de agregación} = (1215/\text{No. de OE}) - 22.5$$

TABLA 2.6. CONCENTRACION MICELAR CRITICA PARA LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE LOS NFE ( $\mu$ moles/litro).

No. moles OE (n)	R E F E R E N C I A S					
	(14)	(10)		(12)	(3)	(13)
		25 °C	55 °C			
7-8						29.2
8-9						37.1
9-10	78-92				85	36
10		75	40		75,97	
10.5	75-90				82	
15	110-130	110	45	110	87,110,120	
17						90.3
20	135-175	140	60	160	140,155	
30	250,300	185	80	280	153,185,275	
32-33						52.1
40				450		
50		280	150	788	280	
100	1000			1000	1000	

2.1.5.3. AREA POR MOLECULA

Debido a la orientación vertical de las cadenas de OE, la molécula de los NFE se expande en la superficie conforme se incrementa la longitud de la cadena. Variaciones en la estructura del grupo hidrofóbico, manteniendo constante el número de OE, tiene tan solo un pequeño efecto en las áreas moleculares, en contraste con lo que ocurre al variar la longitud de la cadena etoxilada.

Schick demostró que los anfifilos no iónicos se orientan en la interfase aire/agua con el grupo hidrofóbico sobre la interfase y las cadenas etoxiladas en la fase acuosa formando espirales(19). El tamaño de las espirales aumenta al incrementar la longitud de la cadena, de aquí que el área por molécula también aumenta conforme crece la cadena etoxilada (10,14,18). Algunas de las áreas por molécula para los NFE se presentan en la Tabla 2.7.

TABLA 2.7. AREA POR MOLECULA DE LOS NFE ( $\text{\AA}^2$ / molécula)

No. moles OE (n)	R E F E R E N C I A S				
	(13)	(14)	(18)	(10) 25 °C	55 °C
7-8	44.76				
8-9	48.22				
9.5	48.16	55			
10			60	64	62
10.5		60			
15		72	72		
17	63.99				
20		82			
30		101	101	80	74
32-33	71.45				
50				120	115
100		173			

#### 2.1.5.4. EFECTOS DIFUSIONALES.

Al formar una superficie de tensoactivo en el agua al tiempo  $t = 0$ , la tensión superficial corresponde a la del solvente puro y conforme transcurre el tiempo mayor número de moléculas de tensoactivo se adsorben en la superficie. Los tiempos requeridos para alcanzar el equilibrio de dicha superficie variarán dependiendo de las condiciones del sistema. La velocidad de adsorción en la superficie a concentraciones menores a la C.M.C. está controlada en algunos casos por efectos difusionales. Por encima de la C.M.C. estos efectos desaparecen, alcanzándose el equilibrio en la solución rápidamente.

El no considerar el efecto difusional al determinar la tensión superficial, conduce a errores importantes en la medición. Debido a que los tensoactivos no iónicos presentan actividad superficial a concentraciones considerablemente más bajas que los iónicos, el tiempo requerido para que la superficie alcance el equilibrio es mucho mayor; tiempo que puede variar desde unos cuantos minutos hasta horas (3,10,19).

#### 2.1.5.5. VARIACION DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES CON LA TEMPERATURA.

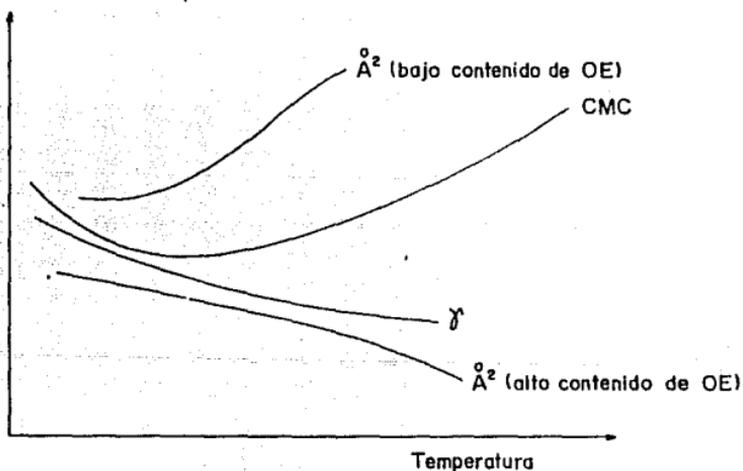
Los tensoactivos etoxilados presentan modificaciones en sus propiedades superficiales al variar la temperatura. Existen principalmente dos efectos en competencia: la ruptura de puentes de hidrógeno y la variación en la solubilidad debido a efectos cinéticos (energía vibracional).

Al incrementar la energía térmica del sistema muchos de los puentes de hidrógeno tienden a desaparecer (especialmente en moléculas con alto contenido de OE) incrementándose la hidrofobicidad de la molécula, por tanto, se provoca un abatimiento de la tensión superficial. Al aumentar el contenido de OE en la molécula, mayor será el abatimiento provocado por el incremento de la temperatura (10,17,20).

En el caso de la C.M.C. el efecto es más complejo, ya que en un principio al incrementar la temperatura el valor de la C.M.C. decrece hasta alcanzar un mínimo, pero, al continuar el incremento de temperatura, la C.M.C. aumenta. Este comportamiento es debido a que al iniciar el aumento de temperatura, el efecto de ruptura de puentes de hidrógeno predomina, provocando un decremento en el valor de la C.M.C.; al continuar el incremento en la temperatura, el efecto cinético aumenta desfavoreciendo la micelización e incrementando el valor de la C.M.C.. Estructuralmente, al iniciar el calentamiento el número de agregación de las micelas aumenta, y conforme se incrementa la temperatura éste comienza a disminuir; fenómeno que se observa físicamente mediante una intensificación de la turbidez de la solución que al alcanzar su máximo, comienza a decrecer, lo que demuestra que existe un cambio en el número de agregación durante el proceso de calentamiento (10,17,20).

El área por molécula para los homólogos etoxilados de bajo peso molecular, aumenta directamente con la temperatura debido al efecto cinético, pero los compuestos con un mayor contenido de OE en la molécula, forman un mayor número de puentes de hidrógeno predominando el efecto de ruptura de puentes, entonces, al incrementar la temperatura, la molécula cubre menos espacio en la superficie (pues los puentes de hidrógeno contribuyen en el área superficial) y el área superficial se vé reducida ( 20,10), (Fig. 2.2.)

FIGURA 2.2. VARIACION DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES CON LA TEMPERATURA.



2.1.5.6. ESPUMACION Y MOJADO.

Los alquilfenol etoxilados son productores moderados de espuma. En la Tabla 2.8. se muestran datos de espumación para los NFE (3).

TABLA 2.8. ESPUMACION DE LOS NFE (3)

No. OE (n)	% OE	Altura de la espuma (mm)*	
		Inicial	A los 5 minutos
6	54	15	10
9.5	65	80	60
10.5	68	110	80
15	75	130	110
20	80	120	110
30	86	120	105
40	89	115	105
50	91	100	85
100	95	75	50

\* Norma ASTM D 1173-53 Parte 30 (Ross-Miles).

Tanto la formación como la estabilidad de la espuma pasa a través de un máximo cuando la molécula contiene entre el 75 y el 80 % de OE. Los NFE purificados (monodispersos) exhiben una altura inicial de la espuma mayor que los normalmente distribuidos pero no se reporta ninguna diferencia en su estabilidad (3).

La estabilidad de la espuma comienza a decaer al acercarse al punto de enturbiamiento, con el incremento de la temperatura la estabilidad decrece a una décima parte de su valor original (21).

Los etoxilados del NF son buenos agentes humectantes o de mojado. La eficiencia en el mojado se mejora a altas temperaturas (3). Los productos más recomendables son aquellos que presentan puntos de enturbiamiento entre 50 y 70 °C, ya que los etoxilados con bajo contenido de OE y a temperaturas cercanas al punto de enturbiamiento producen un mojado más eficaz (22).

## 2.2. MANUFACTURA DE LOS NFE.

La producción de NFE, requiere como materias primas al nonilfenol (NF) y al óxido de etileno (OE). Generalmente los productores de NFE también producen el NF; éste último, requiere para su fabricación de fenol y noneno (6 trímero de propileno). La manufactura del NFE involucra dos reacciones químicas, la del fenol con el noneno para producir NF y posteriormente la del NF con la cantidad de OE requerida.

### 2.2.1. MANUFACTURA DEL NONILFENOL (NF)

La producción de NF requiere como materias primas de noneno y fenol así como de un catalizador que promueva la reacción. El noneno se encuentra en el mercado como una mezcla isomérica. La composición típica del noneno se presenta en la Tabla 2.9.

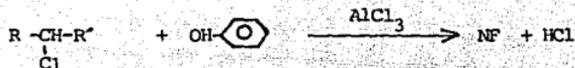
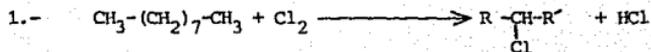
TABLA 2.9. COMPOSICION TIPICA DEL NONENO (3).

ESTRUCTURA QUIMICA		% en peso
$H_2C = CH-R_7$		1
$R_1HC = CH-R_j$	$i+j = 7$	14
$H_2C = \begin{array}{c} R_i \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R_j \end{array}$	$i+j = 7$	8
$R_1HC = \begin{array}{c} R_j \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R_k \end{array}$	$i+j+k = 7$	35
$\begin{array}{c} R_i \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R_j \end{array} = \begin{array}{c} R_k \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R_l \end{array}$	$i+j+k+l = 7$	42
	T O T A L	100

Dónde: % en peso = peso del isómero en 100 g de muestra

El noneno con cadena lineal se encuentra en muy baja proporción con respecto a los ramificados. Un tensoactivo es más biodegradable mientras mayor sea su linealidad en la cadena alifática, esto es, mientras más ramificaciones presente la porción hidrofóbica, mayor será la dificultad para ser biodegradado.

Existen dos rutas químicas generales para obtener NF, la primera consiste en clorar el nonano y posteriormente hacerlo reaccionar con el fenol, y la segunda se basa en la reacción entre el noneno y fenol.



Referencia: (23)



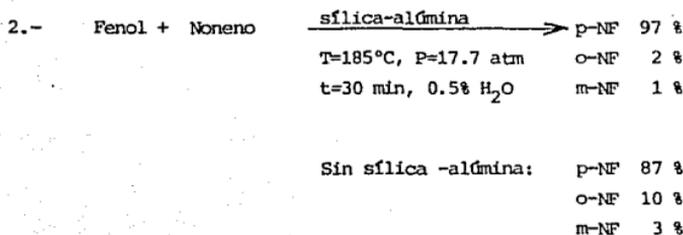
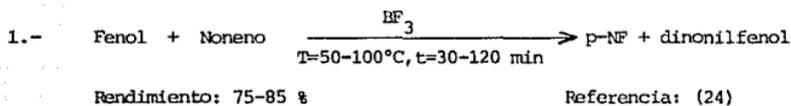
Referencia: (2,23)

La alternativa de cloración proporciona rendimientos bajos, aunque es mediante este procedimiento donde se obtiene NF de cadena lineal; al clorar el alcano a ciertas condiciones de reacción se obtiene 1 cloro nonano, que al hacerlo reaccionar con el fenol resulta en un tensoactivo con cadena lineal fácilmente biodegradable.

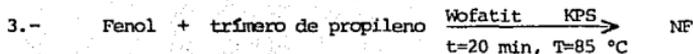
El proceso más utilizado industrialmente es el del noneno con el fenol por su economía y mayor rendimiento. Los catalizadores más comunes para la reacción son: ácidos como el sulfúrico, bórico u oxílico, al igual que arcillas activadas, trifluoruro de boro, tricloruro de aluminio, cloruro férrico, sílica-alúmina y ciertas resinas. De estos catalizadores el más utilizado es el trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ) pues proporciona los mejores rendimientos. (3).

La reacción del noneno con el fenol puede llevarse a cabo mediante un proceso intermitente (batch) o continuo. Tanto el noneno como el fenol se deben secar antes de reaccionar para incrementar el rendimiento de la reacción. Dependiendo del proceso, las temperaturas de reacción varían desde 50 hasta 180 °C, los tiempos de reacción desde 20 minutos hasta 15 horas y la presión de trabajo entre 1 y 10 atmósferas.

Los procedimientos que se detallan a continuación, representan casos típicos en la producción del NF.

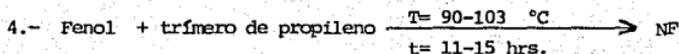


Referencia: (25)



Rendimiento: 95 %

Referencia: (26)



Rendimiento: 82-86 %

Referencia: (27)

Existen otros procedimientos, semejantes a los descritos anteriormente (referencias 28 a 32).

Con el propósito de producir NF con los mejores rendimientos, Bichet propone las siguientes reglas (33):

- a) Aumentar la proporción de trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ).
- b) Poner en contacto al fenol con el  $\text{HF}_3$  por varias horas previamente a la reacción.
- c) Agregar fenol en una proporción mayor a la requerida.
- d) Adicionar rápidamente el noneno.
- e) Aumentar el tiempo de contacto de los reactantes.
- f) A una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  se obtienen los mejores rendimientos.
- g) Agregar dinonilfenol al sistema reaccionante.
- h) Eliminar los peróxidos y agua.

### 2.2.2. MANUFACTURA DE LOS NONILFENOL ETOXILADOS (NFE).

Para producir los NFE se usan procesos intermitentes o continuos. Generalmente se prefieren los procesos intermitentes ya que presentan mayor versatilidad para controlar y modificar el número de unidades de OE. Los procesos intermitentes se realizan a temperaturas promedio de  $170 \pm 30$  °C, presiones de OE entre 1.4 v 4.1 atm y concentraciones de catalizador que varían entre 0.1 y 0.5 % en peso de NaOH ó KOH.

Los reactores utilizados son construidos de acero inoxidable con agitador y chaqueta o en su defecto con un cambiador de calor externo para el control de temperatura. El reactor se carga con el NF y el catalizador, se purga con gas inerte ( $N_2$ ) y se produce vacío para eliminar la humedad. Se agrega OE para aliviar el vacío y ejercer la presión de trabajo (3).

Stein y Umbach propusieron el proceso continuo para la etoxilación de alquilfenoles. Por este proceso se producen grandes cantidades de un producto homogéneo en corto tiempo. Se utiliza un reactor tubular con un área transversal pequeña en relación a su longitud, Stein utilizó reactores con las siguientes dimensiones (34,35,36):

Reactor 1: volúmen = 0.4 litros, longitud = 15 metros y diámetro interno = 6 mm

Reactor 2: volúmen = 0.8 litros, longitud = 12.5 metros y diámetro interno = 9 mm

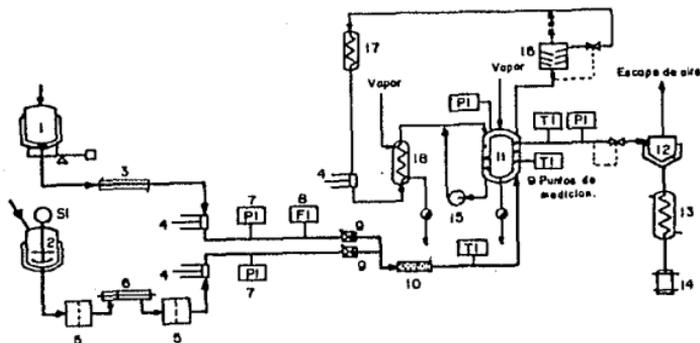
El reactor se rodea con una chaqueta de agua para remover el calor producido por la reacción. La presión deberá mantener la mezcla de reacción en estado líquido, aun a elevadas temperaturas de reacción. El rango de presión varía entre 50 y 100 atmósferas. Las relaciones de reacción NF:OE pueden variar desde 1:1 hasta 1:6, para relaciones mayores se debe utilizar una operación en serie. La cantidad de agua permitida para los reactivos es de 0.1 a 0.8 % en peso, la cual resulta en una producción equivalente de glicoles. La temperatura máxima permitida es de 230 a 290 °C dependiendo de las unidades de OE agregadas. Se debe cuidar que la temperatura no sobrepase la máxima permitida para evitar que el producto se descomponga. Como regla general se deben usar temperaturas inferiores a 200 °C, si la temperatura excede los 200 °C se tiene que reducir el tiempo de residencia. Los tiempos de reacción varían desde 8 hasta 150 segundos, el tiempo que la mezcla de reacción debe permanecer en el reactor después de alcanzar la máxima temperatura debe ser menor o igual al 30 % del tiempo de residencia; es decir, después de que la mezcla reaccionante alcanza la máxima temperatura, ésta debe salir rápidamente del reactor. Debe evitarse alcanzar la temperatura máxima prematuramente ya que el producto se oscurece y pierde calidad. Al salir la mezcla del reactor, ésta se debe enfriar inmediatamente a 100 - 150 °C ya que de lo contrario se produce una coloración en el producto. Para medir la temperatura de la mezcla reaccionante, se colocan termómetros a lo largo del reactor para así obtener el perfil de temperaturas durante la reacción. Se utilizan catalizadores alcalinos como  $\text{NaOCH}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  así como  $\text{Na}$  y  $\text{K}$  metálicos. El rango de concentraciones del catalizador varía entre 0.05 y 0.1 % en peso.

De acuerdo al diagrama de flujo de la Figura 2.3, la técnica a seguir es la siguiente: el NF junto con el catalizador son precalentados previamente y se alimentan a una bomba pasando por filtros y un aparato medidor, después la mezcla pasa por válvulas de control y de no retorno, entonces se transporta a una cámara de mezclado a una presión entre 50 y 100 atmósferas. La mezcla de NF y catalizador es precalentada a 120 °C en caso de que se requieran altos flujos. El OE es bombeado a la cámara de mezclado después de pasar por un enfriador de salmuera, un control de presión, un medidor de flujo y una válvula de no retorno. El control de presión interrumpe automáticamente el proceso si la presión excede el límite permitido. La temperatura de la mezcla en la cámara es de 60 a 70 °C. La mezcla reaccionante se transporta al reactor y posteriormente el producto de reacción pasa por una válvula de control de presión llegando a un separador, entonces pasa a un enfriador y finalmente llega a un tanque receptor de productos (35). La longitud y el diámetro del reactor pueden variar de 10 a 100 metros y de 5 a 10 milímetros respectivamente. La zona específica de reacción es rodeada por un intercambiador de calor el cuál ofrece a la mezcla reaccionante por un lado, un rápido calentamiento y por otro, garantiza una rápida eliminación del calor producido por la reacción; el cambiador puede ser llenado con agua u otro líquido. El calor es eliminado aprovechando el alto calor de vaporización que ofrece el agua; como regla general, la temperatura del cambiador se mantiene entre 160 y 240 °C. El calentamiento durante la reacción puede ser controlado por la temperatura del cambiador, la velocidad de alimentación de la mezcla reaccionante y/o por el tipo ó cantidad de catalizador utilizado.

FIGURA 2.3. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE ETOKILACION CONTINUA.

- 1.- Recipiente para OF.
- 2.- Recipiente para NF con catalizador.
- 3.- Enfriador de salmuera.
- 4.- Bombas dosificadoras.
- 5.- Filtros.
- 6.- Aparato medidor.
- 7.- Control de presión.
- 8.- Medidor de flujo.
- 9.- Válvula de no retorno.
- 10.- Cámara de mezclado.
- 11.- Reactor.
- 12.- Separador.
- 13.- Enfriador.
- 14.- Tanque receptor.
- 15.- Bomba de recirculación.
- 16.- Separador de gotas.
- 17.- Condensador.
- 18.- Intercambiador de calor

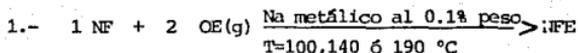
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE ETOKILACIÓN CONTINUO.



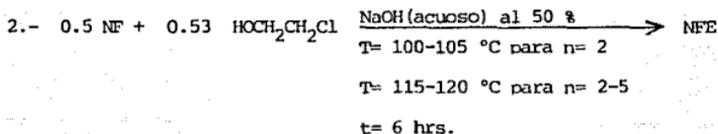
Es importante hacer notar que mientras mayor sea el grado de etoxilación requerido, mayor será la cantidad de calor liberada por la reacción; por eso en un solo paso se pueden agregar como máximo 6 unidades de OE. Mientras menor sea el peso molecular del material a etoxilar, mayor será la cantidad de calor liberada. Para regular la temperatura en el cambiador se utiliza una válvula de relevo la cuál controla la presión. El vapor que escapa por la válvula, es condensado y bombeado de regreso al cambiador de tal manera que el nivel del agua permanezca constante para así asegurar una suficiente transferencia de calor. El agua del intercambiador se recircula, ayudando a mantener la temperatura uniforme. La cantidad de producto obtenido en un reactor con una capacidad de 0.8 litros varía de 80 a 120 Kg/hr (34,35, 36).

Existe un método de etoxilación continua previo al anteriormente descrito, fué desarrollado por Mills y Leis (37). Se utilizó para poliglicoles, consiste en agregar a un reactor de tubos y coraza por un lado el poliglicol junto con el catalizador (en este caso NaOH al 50 % en peso), y por el otro el OE. A lo largo del reactor se encuentran varios puntos donde se puede agregar OE en estado líquido. La temperatura del reactor varía entre 120 y 180 °C, la presión de 400 a 600 psig con una  $\Delta P$  en los tubos de 200 a 225 psig, el flujo de 1200 a 1600 lb/hr con tubos de 18 pies de largo y 5/8 y 1 pulgada de diámetro, la longitud total del reactor utilizado es de 4000 pies.

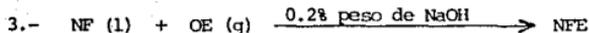
Algunas rutas químicas encontradas en la literatura para la obtención de NFE se presentan a continuación:



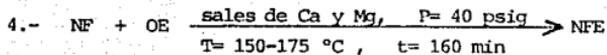
Se utiliza OE con 99 % de pureza. El OE se burbujea en NF con Na metálico como catalizador. La reacción se lleva a cabo a 3 distintas temperaturas. Los productos se neutralizan con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se elimina el agua con vacío y se filtra (38).



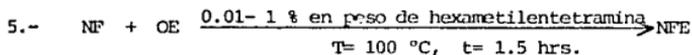
Referencia: 39



Al NF se le agrega NaOH, se elimina el agua y la mezcla se alimenta por la parte superior de un reactor enchaquetado con dos secciones, mientras que el OE se alimenta continuamente por la parte inferior de cada sección del reactor ( 40 ).



Sales de Ca y Mg de ácidos tales como el acético o el 2-etilhexanoico son muy útiles como catalizadores para la etoxilación de alcoholes y alquilfenoles. Los etoxilados presentan pequeñas distribuciones de peso molecular y un bajo contenido de material sin reaccionar (41).



La mezcla de reacción junto con el catalizador pasa por un reactor de tubos en espiral a una presión tal que mantenga la mezcla en estado líquido. La reacción es incompleta (42).

### 2.3. USOS DE LOS NONILFENOL ETOXILADOS (NFE).

Los NFE presentan una amplia gama de aplicaciones debido a la versatilidad que ofrece la molécula con respecto al contenido de OE el cuál varía desde una hasta varias decenas. Los NFE se utilizan en las siguientes industrias (3,4):

- En la agricultura en concentrados emulsionables como germicidas.
- En la curtiduría para el desengrasado y engrasado de pieles.
- En la fotografía para baños de revelado y enjuague.
- En la industria de las resinas para producir emulsificantes primarios, coemulsificantes en las polimerizaciones en la emulsión y como estabilizantes del caucho.
- En la industria de la detergencia como limpiadores industriales y case-ros, detergentes comunes, detergentes de lavandería de gran poder y espuma controlada, removedores de pintura y cera, limpiadores abrasivos.
- En la industria petrolera para el tratamiento de pozos de gas, acidificación de pozos de aceite, recuperación de aceite secundario y como aditivo para lodos de perforación.
- En el proceso de metales como limpiadores alcalinos para tanques, limpiadores ácidos, limpieza electrolítica, piclado, baños de dispersión y compuestos para templado y corte.
- En la industria del papel para lavado de pulpa y trapos de desperdicio, para el destintado del papel y como humectante de pañuelos y toallas de papel suave.
- En la industria química como intermedarios para la síntesis de otros tensoactivos.
- En la industria textil en el carbonizado, hervido, enrollado, blanqueo, teñido y mercerizado.

En relación al número promedio de OE los usos más comunes son los siguientes (3,4):

NFE- 1

- Antiespumante en altas concentraciones para los detergentes de baja espuma.
- Coemulsificante en las mezclas de tensoactivos no iónicos.
- Agente antiespumante en los limpiadores que trabajan en agua fría.
- Detergente soluble en aceite, agente dispersante para aceites de petróleo.

NFE- 4

- Agente emulsificante soluble en aceite.
- Intermediario para la síntesis de compuestos sulfatados de alta espuma y solubles en agua.
- Detergente y agente dispersante para aceites de petróleo.

NFE- 5

- Intermediario para la síntesis de tensoactivos aniónicos.
- Antiestático para plásticos.
- Emulsificante y dispersante para aceites de petróleo.

NFE- 6

- Emulsificante de silicones.
- Emulsificante en el área agrícola.
- Emulsificante, detergente y dispersante para aceites de petróleo.
- Intermediario para síntesis químicas.

NFE- 7

- Tensoactivo soluble en agua con bajo poder espumante, ampliamente utilizado como detergente, humectante y emulsificante.

NFE- 8

- Tensoactivo soluble en agua.
- Se utiliza en todas las fases del proceso textil.
- Agente rehumectante para pañuelos y toallas de papel suave.
- Tensoactivo de enjuague rápido para la limpieza de fieltros en las máquinas de papel.
- Agente humectante en los licores grasos para pieles.
- Tensoactivo para detergentes industriales y caseros.

NFE- 9

- Tensoactivo soluble en agua con las mismas propiedades que el anterior pero con un poder espumante mucho mayor.

NFE- 10

- Usos similares a los dos anteriores, particularmente efectivo cuando se utiliza a temperaturas elevadas.
- Detergente textil altamente eficiente en medios neutros, ácidos ó alcalinos.

NFE- 10.5

- Ligeramente más hidrofílico que el anterior con las mismas propiedades tensoactivas, detergentes y humectantes, pudiendo trabajar en sistemas acuosos a 60 °C.
- Usado para elaborar limpiadores caseros e industriales.
- Emulsionante en pinturas.
- Intermediario en la producción de otros tensoactivos.
- Utilizado en la industria textil.

NFE- 13

- Tensoactivo soluble en agua.
- Detergente que se emplea a temperaturas cercanas a 85 °C y en presencia de altas concentraciones de electrolitos.

NFE- 15

- Tensoactivo utilizado a altas temperaturas, en detergencia general y dispersabilidad.
- Agente emulsificante para grasas, aceites y ceras.
- Agente humectante y penetrante en soluciones cáusticas.
- Puede emplearse en presencia de altas concentraciones de electrolitos.
- Agente humectante en inhibidores de corrosión y ácidos minerales.

NFE- 20

- Tensoactivo con acción detergente, humectante y dispersante en sistemas próximos a la ebullición ó en ebullición en presencia de altas concentraciones de electrolitos.
- Emulsificante de grasas, aceites y ceras.
- Estabilizante para resinas sintéticas.

NFE- 30

- Emulsificante en la polimerización de acetato de vinilo y acrilato.
- Estabilizante para resinas sintéticas.
- Asistente del teñido con colorantes azóicos y ácidos.
- Tensoactivo para altas temperaturas.
- Detergencia general y acción dispersante.
- Agente humectante en altas concentraciones de electrolitos.
- Emulsificante de aceites, grasas y ceras.

Existen NFE con 40, 50 y hasta 100 moles de OE los cuales tienen aplicaciones similares al NFE- 30.

Para determinar, entender y predecir las aplicaciones que se pueden dar a los NFE, una herramienta que resulta fundamental es el diagrama de fases para estos productos, tanto en el agua como en otros solventes, ya que éste delimita los límites de concentración y temperatura donde el tensoactivo opera adecuadamente dependiendo de las condiciones en que el producto sea utilizado. El conocer el diagrama de fases para la familia de los NFE, permite seleccionar el tensoactivo que mejores resultados ofrezca desde el punto de vista tanto funcional como económico.

#### 2.4. PRODUCTORES DE LOS NONILFENOL ETOXILADOS (NFE)

A partir de 1950, los NFE se empezaron a utilizar en grandes cantidades. En la Tabla 2.10 se presentan los principales productores de NFE a nivel mundial, y en la Tabla 2.11 los principales productores de NFE en México.

TABLA 2.10. PRINCIPALES PRODUCTORES DE NFE EN EL MUNDO (2,3).

PRODUCTOR	NOMBRE COMERCIAL
- Continental Chemical Co.	Conco NI-40
- General Aniline and Film Corp., Chemical Products.	Igepal CO series
- Stepan Chemical Co.	Makon series
- Onyx Chemical Co.	Neutronyx 600
- Olin Corp., Olin Chemicals	Poly Tergent 13 series
- Hart Chemical, Ltd.	Rexol 25 series
- Monsanto Industrial Chemical Co., Detergents and Phosphate Division.	Sterox N series
- Texaco, Inc., Texaco Chemical Co.	Surfonic N series
- Thompson Hayward Chemical Co.	T-DET N series
- Union Carbide Corp., Ethylene Oxide Derivates Division.	Tergitol NP series
- Rohm and Hass, Co.	Triton N series

TABLA 2.11. PRINCIPALES PRODUCTORES DE NFE EN MEXICO (43).

PRODUCTOR	LOCALIZACION DE LA PLANTA.
- Canamex S.A. de C.V. (ICI)	Cholula, Puebla.
- Christianson S.A. de C.V.	Cuernavaca, Morelos.
- Ingsam, S.A.	Lerma, Edo. de México.
- Polaquimia, S.A.	San Pedro Xalostoc, Edo. de México.

### CAPITULO 3.

#### TERMODINAMICA DE SUPERFICIES.

##### 3.1. INTRODUCCION.

Una fase es un sistema termodinámico homogéneo con propiedades intensivas constantes, pero no podrá ser considerada estrictamente homogénea si se tienen en cuenta los efectos de superficie. Tanto los sólidos como los líquidos y las soluciones, presentan características que únicamente se explican en función de la acción de su superficie, debido a que las moléculas o los átomos de las superficies están en un medio circundante diferente al de las moléculas o los átomos de la fase de bulto.

##### 3.2. TENSION SUPERFICIAL.

###### 3.2.1. TENSION SUPERFICIAL DE UN LIQUIDO PURO Y ENERGIA LIBRE SUPERFICIAL.

Una gota de un líquido en equilibrio con su vapor y en ausencia de fuerzas externas, asume espontáneamente la forma esférica, estado que corresponde a la mínima relación superficie/volumen. Debido a la diferencia en las interacciones moleculares, las moléculas superficiales poseen una energía diferente a las presentes en el interior de la gota. Para incrementar el área superficial de la gota, debe realizarse un trabajo, debido a que las moléculas que se encuentran en la superficie tienen un estado de mayor energía libre, comparadas con las que se encuentran en el bulto del líquido.

Las moléculas superficiales tienen un número menor de vecinos  $v$  en consecuencia, un estado potencial diferente en relación a las moléculas de bulto. La formación isotérmica y reversible de una superficie líquida tiene asociado un cambio de energía libre llamado "energía libre superficial en exceso" la cuál no es la energía libre total de las moléculas superficiales, sino que es la energía libre en exceso que poseen las moléculas debido a su ubicación superficial.

Las moléculas superficiales están sujetas a una atracción normal hacia el interior de la superficie. La superficie, por sí misma contiene un estado de tensión lateral y de aquí resulta el concepto de "tensión superficial". Para una superficie plana, la tensión superficial se define como la fuerza que actúa paralelamente a la superficie y en ángulo recto en una línea de longitud unitaria localizada en la superficie ó desde otro punto de vista, es el trabajo requerido para aumentar el área superficial. Las unidades de la tensión superficial ó interfacial son ergios/cm<sup>2</sup> y es simbolizada por  $\gamma$ . Para líquidos puros en equilibrio con su vapor las unidades de tensión superficial y de energía libre de superficie en exceso específica son equivalentes (44).

La definición termodinámica de tensión superficial para un líquido puro es:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,V} \quad (3.1)$$

dónde  $G$  es la energía libre de Gibbs del sistema,  $A$  es el área de la superficie y  $T$  y  $V$  son temperatura y volumen respectivamente.

En el caso de dos líquidos parcialmente inmiscibles la energía libre requerida para formar una nueva interfase es el exceso de energía libre interfacial y éste exceso específico para líquidos puros es equivalente a la tensión interfacial.

Para la mayoría de los líquidos orgánicos e inorgánicos,  $\delta$  tiene un valor a temperatura ambiente entre 15 y 50 dinas/cm, el agua constituye un caso atípico ya que  $\delta$  presenta el elevado valor de 73 dinas/cm a 20 °C, debido a las fuertes interacciones intermoleculares asociadas con el enlace de hidrógeno. Una compilación recomendada para los valores de las tensiones superficiales de líquidos puros es la elaborada por Jasper (45).

A medida que la temperatura aumenta en un sistema de dos fases fluidas, dichas fases se tornan gradualmente más parecidas hasta que desaparece la interfase al llegar a la temperatura crítica, en este momento el valor de  $\delta$  es cero.

La  $\delta$  de los líquidos disminuye con el incremento de la temperatura en forma prácticamente lineal lejos de la  $T_c$ , y con un exponente característico en las vecindades de dicha temperatura. Este comportamiento ha sido representado de diferentes formas. Por ejemplo, la relación de Fowkes:

$$\delta \sqrt{V}^{2/3} = K (T_c - T) \quad (3.2)$$

que involucra el volumen molar  $V$ , donde  $K$  es una constante característica de la sustancia y  $T$  la temperatura del sistema.

Ramsay y Shields intercambian en la ecuación (3.2.)  $T_c$  por  $(T_c-6)$  (46).

Mediciones recientes han mostrado que la constante K es muy parecida para la mayoría de los líquidos ordinarios (aproximadamente 2.1 erg/°K).

Van der Waals, en 1894 representó por primera ocasión este comportamiento, en función de un exponente crítico, que desarrollaría posteriormente Guggenheim (47):

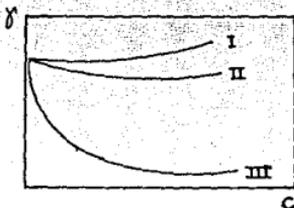
$$\gamma^l = \gamma^o \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \quad (3.3)$$

en el cuál la tensión superficial se encuentra en función de un exponente crítico ( $n= 11/9$  para muchos líquidos orgánicos, pero puede estar más cercano a la unidad para metales). Actualmente, la universalidad del exponente crítico parece confirmarse.

### 3.2.2. TENSION SUPERFICIAL DE SOLUCIONES.

La adición de un componente ajeno al líquido puro repercute en modificaciones de la tensión superficial del solvente. Las variedades se ejemplifican en la Figura 3.1. donde se muestran tres tipos generales de comportamiento.

FIGURA 3.1. (48)



En soluciones del tipo I, la adición de soluto conduce a un incremento en la tensión superficial, pero por lo general el aumento no es apreciable. Este comportamiento es característico de soluciones acuosas de electrolitos inorgánicos fuertes.

En el caso de electrolitos débiles en agua, el comportamiento encontrado con más frecuencia es el indicado por la gráfica del tipo II, donde las soluciones presentan abatimientos tenues de la tensión superficial con el aumento de concentración.

Finalmente, las curvas del tipo III corresponden a soluciones de jabones, a ciertos ácidos sulfónicos y sulfonatos y a otros tipos de compuestos orgánicos. Estas sustancias denominadas generalmente agentes tensoactivos, poseen la facultad de abatir la tensión superficial del agua a valores bajos aún a concentraciones mínimas.

### 3.2.3. PRESION SUPERFICIAL.

En el caso de los tensoactivos solubles en agua, la presión superficial se define como el abatimiento en la tensión superficial que produce la adición del tensoactivo en relación a la tensión superficial del agua pura y constituye una fuerza que actúa por unidad de longitud de la película. La presión superficial es equivalente a una presión bidimensional. Las unidades de presión superficial son análogas a las de tensión superficial.

$$\pi = \gamma^{\circ} - \gamma \quad (3.4)$$

dónde  $\pi$  representa la presión superficial,  $\gamma^{\circ}$  la tensión superficial del soluto puro y  $\gamma$  la tensión superficial de la solución.

En soluciones diluidas por lo general, se observa que la tensión superficial disminuye linealmente con la concentración:

$$\gamma = \gamma^{\circ} - b c \quad (3.5)$$

dónde b es una constante y c es la concentración del tensoactivo, por lo cual la presión de la película se puede expresar como:

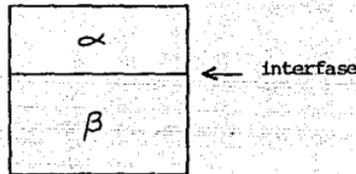
$$\pi = b c \quad (3.6)$$

### 3.3. PARAMETROS TERMODINAMICOS SUPERFICIALES.

#### 3.3.1. ENERGIA INTERNA SUPERFICIAL.

Sea un sistema cerrado constituido por dos fases de bulto  $\alpha$  y  $\beta$  en equilibrio y por lo tanto también lo estará su interfase ( Figura 3.2).

FIGURA 3.2.



Para un sistema cerrado, los efectos de superficie se consideran despreciables y la expresión diferencial para la energía interna  $U$  de dicho sistema para un componente es:

$$dU = dQ + dW \quad (3.7)$$

dónde  $dQ$  es el calor capturado por el sistema de un cambio diferencial y  $dW$  es el trabajo realizado sobre el sistema. Para un sistema en equilibrio los cambios diferenciales son reversibles y si el trabajo efectuado es asociado enteramente con cambios de volumen ( $V$ ),  $dW = -p dV$ , en el cual  $V$  es el volumen y  $P$  la presión del sistema. Además,  $dQ = Tds$  donde  $S$  es la entropía y  $T$  la temperatura absoluta del sistema. La ecuación (3.7.) adquiere la forma:

$$dU = T ds - p dV \quad (3.8)$$

6 si el sistema es abierto y multicomponente:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.9)$$

dónde  $\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$  y  $n_i$  el número de moles del componente  $i$  en el sistema.

Si ahora se toma en cuenta que el trabajo realizado puede cambiar el área de la interfase, así como el volumen de las fases de bulto, se debe considerar un nuevo término, asociado con dicho trabajo:

$$dW = -p dV + \gamma dA \quad (3.10)$$

dónde  $A$  es el área de la interfase. Si la interfase está en equilibrio con el bulto,  $\mu_i$  será el mismo en ambas regiones:

$$dU = T dS - p dV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.11)$$

De aquí, la tensión superficial e interfacial podrá ser expresada como:

$$\gamma = \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \quad (3.12)$$

## 3.3.2. ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ,

La diferencial completa de la energía libre de Helmholtz se puede expresar como:

$$dA = dU - T dS - S dT \quad (3.13)$$

que en combinación con la ecuación (3.11):

$$dA = -S dT - p dv + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.14)$$

Integrando (3.13) manteniendo constantes las propiedades intensivas

$T, p, \mu_i$  y  $\gamma$ :

$$A = -p v + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i \quad (3.15)$$

Se obtiene la tensión superficial expresada en función de la energía libre de Helmholtz:

$$\gamma = \left( \frac{\partial A}{\partial A} \right)_{T, v, n_i} \quad (3.1)$$

## 3.4. ECUACION DE ADSORCION DE GIBBS.

Uno de los principales objetivos de la química de superficie es determinar la cantidad de material que se adsorbe en la interfase y las características de la superficie en relación con las de la fase de bulto.

La ecuación de adsorción de Gibbs relaciona la concentración superficial ( $\delta$  exceso superficial) con  $\gamma$  y la actividad de bulto del adsorbato. En sistemas donde  $\delta$  y  $n_i$  pueden medirse directamente (sistemas líquido-líquido y líquido-vapor), la ecuación de adsorción de Gibbs puede ser utilizada para determinar la concentración superficial, proporcionando así parámetros físicos como el área superficial y parámetros termodinámicos como la energía estándar de adsorción (49).

Diferenciando la ecuación (3.15):

$$dA = -p dV - V dp + \delta dA + A d\delta + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (3.17)$$

La comparación de (3.14) con (3.17) será:

$$s dT - v dp + A d\delta + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (3.18)$$

Si la ecuación (3.18) contempla solamente la región superficial, adquiere la forma:

$$s^\sigma dT - v^\sigma dp + A d\delta + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (3.19)$$

donde el superíndice  $\sigma$  representa las propiedades de la región superficial.

Teniendo en cuenta la convención de Gibbs(50) en la cuál la interfase es una superficie plana bidimensional de espesor nulo, el término  $v^{\sigma} dp$  es cero y a una temperatura constante,

$$A d\gamma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (3.20)$$

Dividiendo (3.20) por  $A$ ,

$$d\gamma + \sum_i \frac{n_i^{\sigma}}{A} d\mu_i = 0 \quad (3.21)$$

dónde  $\frac{n_i^{\sigma}}{A}$  es la concentración superficial ó exceso superficial  $\Gamma_i^{\sigma}$  del componente  $i$ . La ecuación (3.21) adquiere la forma:

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i^{\sigma} d\mu_i \quad (3.22)$$

expresión que representa la forma general y más común de la ecuación de adsorción de Gibbs. Considerando una mezcla de dos componentes líquidos, la ecuación de adsorción de Gibbs se expresa como:

$$-d\gamma = \Gamma_1^{\sigma} d\mu_1^{\sigma} + \Gamma_2^{\sigma} d\mu_2^{\sigma} \quad (3.23)$$

dónde los subíndices 1 y 2 se refieren a los dos componentes de la mezcla. Tanto  $\Gamma_1^{\sigma}$  como  $\Gamma_2^{\sigma}$  son excesos superficiales y considerando que el componente 1 es el solvente,  $\Gamma_1^{\sigma} = 0$ , se puede expresar la adsorción relativa:

$$-d\gamma = \Gamma_2^{(1)} d\mu_2^{\sigma} \quad (3.24)$$

Por otro lado,  $\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln X_2$ , donde  $\mu_2^{\circ}$  es el potencial químico estándar del componente 2 en la solución y  $X_2$  es su fracción mol. En el equilibrio  $\mu_2^{\sigma}$  será igual al potencial químico del componente 2 en la superficie ( $\mu_2^{\sigma}$ ):

$$d\mu_2 = RT d \ln X_2 \quad (3.25)$$

y (3.24) será:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln X_2} \right)_T \quad (3.26)$$

que expresado en términos de presión superficial:

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi}{d \ln X_2} \right)_T \quad 6$$

$$\Gamma_2 = \frac{X_2}{RT} \left( \frac{\partial \pi}{\partial X_2} \right)_T \quad (3.27)$$

### 3.5. ECUACIONES DE ESTADO SUPERFICIALES.

En el tratamiento de datos experimentales de tensión superficial (o presión superficial) contra concentración de la solución, es necesario recurrir a ecuaciones de estado superficiales con objeto de evaluar concentraciones de intercara y otras propiedades termodinámicas.

La ecuación de Szyszkowski, propuesta empíricamente, es uno de los modelos más versátiles y utilizados hasta la fecha (51); en especial, resulta ser adecuado en la descripción del comportamiento de soluciones acuosas de ácidos, alcoholes, ésteres, cetonas y aminas (52). Dicha ecuación presenta la forma original:

$$\frac{\gamma^0 - \gamma}{\gamma^0} = b \ln \left( 1 + \frac{X_2}{a} \right) \quad (3.28)$$

dónde  $\gamma^0$  y  $\gamma$  representan la tensión superficial del solvente y de la solución respectivamente,  $X_2$  es la concentración de bulo de la solución y  $b$  y  $a$  son constantes empíricas de ajuste.

Langmuir desarrolló un modelo que relaciona la cantidad de material adsorbido con la concentración de dicho material en la solución (53).

Representando el proceso de adsorción por medio de una ecuación química:



dónde  $A$  es el adsorbato,  $S$  es un sitio desocupado sobre la superficie y  $AS$  representa una molécula de  $A$  adsorbida o un sitio ocupado sobre la superficie. La constante de equilibrio puede expresarse:

$$K = \frac{X_{AS}}{X_S C}$$

dónde  $X_{AS}$  es la fracción molar de sitios ocupados en la superficie,  $X_S$  es

la fracción molar de sitios libres en la superficie y  $C$  es la concentración molar del adsorbato. Es más común utilizar  $\theta$  en lugar de  $X_{AS}$ . Entonces  $X_S = (1 - \theta)$  y la ecuación puede escribirse como:

$$K C = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

que es la isoterma de Langmuir, donde  $K$  representa la constante de equilibrio para la adsorción. Resolviendo para  $\theta$  se obtiene:

$$\theta = \frac{K C}{1 + K C}$$

Posteriormente Langmuir demuestra que la ecuación de Szyszkowski contiene implícitamente el modelo de monocapa superficial, afirmación que resulta evidente al combinar el modelo con la isoterma de adsorción de Gibbs.

Derivando la ecuación (3.28) se tiene:

$$\frac{d\Gamma}{dX_2} = d b \delta^0 \ln ( 1 + (X_2/a) ) = b \delta^0 \left( \frac{A}{1 + AX_2} \right) \quad (3.29)$$

donde  $A = 1/a$ , sustituyendo en (3.27) se obtiene:

$$\Gamma_2 = \left( \frac{b \delta^0}{RT} \right) \left( \frac{A X_2}{1 + A X_2} \right) \quad (3.30)$$

donde se identifica  $\theta$  de la isoterma de Langmuir en el segundo factor de la ecuación.

Tomando límites a saturación se obtiene:

$$\lim_{X_2 \rightarrow 0} \frac{A X_2}{1 + A X_2} = e = 1$$

en donde finalmente se tiene que

$$b = \frac{\Gamma_s RT}{\delta^0} \quad (3.31)$$

donde  $\Gamma_s$  es la concentración de saturación superficial. Finalmente, la ecuación (3.28) puede expresarse como:

$$\Pi = \Gamma_s RT \ln(1 + A X_2) \quad (3.32)$$

### 3.6. ENERGIA ESTANDAR DE ADSORCION Y REGLA DE TRAUBE.

#### 3.6.1. ENERGIA ESTANDAR DE ADSORCION.

A dilución infinita,  $\Pi$  varía linealmente con  $X_2$ , pudiéndose representar este comportamiento como:

$$\Pi = m X_2 \quad \delta \quad X_2 = \frac{\Pi}{m} \quad (3.33)$$

donde  $m$  es una constante. Derivando la ecuación (3.33) se obtiene:

$$d\Pi = m dX_2 \quad ; \quad \frac{d\Pi}{dX_2} = m \quad (3.34)$$

Sustituyendo (3.33) y (3.34) en (3.27) se obtiene:

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{A} = \frac{\Pi}{RT} \quad ; \quad \Pi A = RT \quad (3.35)$$

que es una ecuación superficial de estado la cuál representa el comportamiento de un gas bidimensional perfecto (54).

Si en la ecuación (3.24) se reemplaza  $\Gamma_2^{(1)}$  por  $\Pi/RT$  se obtiene:

$$-d\gamma = d\Pi = \frac{(dM_2)\Pi}{RT} \quad (3.36)$$

En la solución de bulto en el equilibrio químico con la superficie el potencial químico del soluto  $M_2$  está dado por:

$$M_2 = M_2^\circ + RT \ln X_2 \quad (3.37)$$

y si la ecuación de estado ideal, puede ser aplicada a la capa superficial adoptando una presión unitaria como un estado de superficie estándar,

( $\Pi_{ref} = 1$  dina/cm):

$$M_2^\sigma = M_2^{\circ\sigma} + RT \ln \Pi \quad (3.38)$$

dónde  $M_2^{\circ\sigma}$  es el potencial químico estándar de 2 en la superficie, combinando (3.37) y (3.38) y tomando en cuenta que en el equilibrio  $M_2 = M_2^\sigma$

la energía libre estándar de adsorción está dada por:

$$\Delta G_a^\circ = M_2^{\circ\sigma} - M_2^\circ = RT \ln (X_2/\Pi) \quad (3.39)$$

$\Delta G_a^\circ$  se obtiene de la pendiente inicial  $dX_2 / d\Pi$ , a concentraciones muy diluidas considerando actividad igual a concentración,

$$\left( \frac{d\pi}{dX_2} \right)_{X_2 \rightarrow 0} = \text{EXP} \left( - \Delta G_a^\circ / RT \right) \quad (3.47)$$

Así, con base en datos de presión superficial contra concentración, se puede obtener el valor de la energía estándar de adsorción como:

$$- \Delta G_a^\circ = RT \ln \left( \partial \pi / \partial X_2 \right)_{X_2 \rightarrow 0} \quad (3.41)$$

### 3.6.2. REGLA DE TRAUBE.

Traube encontró que cada grupo  $\text{CH}_2$  adicional en series homólogas de hidrocarburos alifáticos, causa un decremento de tres veces la concentración requerida para producir una presión superficial dada ( $\pi$ ), y lo anterior puede ser atribuido a un incremento constante de la energía libre de adsorción  $\Delta G_a^\circ$  por cada grupo  $\text{CH}_2$  adicional (55).

Si se supone que para capas formadas por miembros de series homólogas de tensoactivo, la presión superficial resulta del valor particular del área que ocupa una molécula adsorbida ( $\Lambda$ ) o  $\Gamma$ , entonces para los tensoactivos semejantes, 1 y 2, las actividades  $a_1$  y  $a_2$  al equilibrio con una capa o una presión superficial dada, son expresadas en la forma:

$$\frac{a_1}{a_2} = \text{EXP} \left( \Delta G_a^{\circ,1} / RT \right) / \text{EXP} \left( \Delta G_a^{\circ,2} / RT \right) \quad (3.42)$$

$$= \text{EXP} \left( \left( \Delta G_a^{\circ,1} - \Delta G_a^{\circ,2} \right) / RT \right)$$

donde  $\Delta G_a^{\circ,1}$  y  $\Delta G_a^{\circ,2}$  son las energías libres estándar de adsorción de 1 y 2 respectivamente.

La contribución hecha tanto por la cabeza del grupo  $\Delta G_a^{\circ,h}$  como la realizada por los grupos  $\text{CH}_2$  a la energía libre de adsorción  $\Delta G_a^{\circ}$  se representa por:

$$\Delta G_a^{\circ} = \Delta G_a^{\circ,h} + n_c W$$

donde  $W$  representa el trabajo efectuado por el número de grupos de  $\text{CH}_2$  ( $n_c$ ).

Si el tensoactivo 2 tiene un grupo más que 1:

$$\frac{a_1}{a_2} = \text{EXP} (- W / RT)$$

y colocando  $a_1/a_2 = 3$  de acuerdo con la Regla de Traube, se obtendrá que es necesario un trabajo de  $-2.72$  kJ/mol por cada grupo  $\text{CH}_2$  a  $25$  °C. El incremento del  $\Delta G_a^{\circ}$  se indica por los valores dados en la tabla 3.1 para ácidos  $n$ -carboxílicos, el cual es de  $-3.26$  kJ/mol por cada grupo  $\text{CH}_2$ .

Reglas similares pueden ser aplicadas en la adsorción de  $n$ -alcoholes en la interfase aceite/aqua (Mitchell, 1969), comparadas con la interfase aire/aqua (Clint et al., 1968).

TABLA 3.1. ENERGÍAS LIBRES ESTANDAR DE ADSORCIÓN EN UNA INTERFASE AIRE/  
 AGUA DE ÁCIDOS n-CARBOXILICOS A 20 ° C.

ACIDO	$n_C$	$(-\Delta G_a^\circ)$	$\delta\Delta G_a^\circ$
Propiónico	2	6.8	3.3
n-butírico	3	10.1	3.3
n-valérico	4	13.4	2.1
n-capríico	5	15.6	3.4
n-heptanóico	6	19.0	3.7
n-octanóico	7	22.7	2.9
n-nonanóico	8	25.6	4.1
n-decanóico	9	29.7	

## CAPITULO 4

### DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA TENSION SUPERFICIAL DE SOLUCIONES NONIL-FENOL ETOXILADO - AGUA.

#### 4.1. INTRODUCCION.

La determinación de la tensión superficial en un ámbito amplio de concentraciones en soluciones acuosas y no acuosas en presencia de anfífilos, proporciona una gran información acerca del tensoactivo, de aquí que el técnico e investigador obtenga un gran provecho del reconocimiento, valoración y características de la tensión superficial de un tensoactivo. De su comparación formal a través de datos termodinámicos, es posible seleccionar el tensoactivo de mejores cualidades para un uso específico.

Los parámetros termodinámicos derivados de la determinación de la tensión superficial como son la concentración micelar crítica, la concentración superficial o su inverso que resulta en el área por molécula así como la energía estándar de adsorción son de fundamental importancia para determinar la óptima utilidad de un tensoactivo.

#### 4.2. ANALISIS DE LAS MUESTRAS.

Los NFE constituyen una mezcla homóloga que varía en el número de OE en su molécula y en la estructura molecular de su porción hidrofóbica, es decir, presentan una distribución de pesos moleculares.

Con el fin de caracterizar a los NFE, surge la necesidad de establecer métodos de análisis para conocer su distribución de acuerdo al número de OE en la molécula así como para determinar su peso molecular promedio.

Para conocer en una muestra de NFE de una manera cualitativa su distribución de homólogos, se utiliza generalmente un análisis por cromatografía gas-líquido y para calcular el peso molecular promedio, se realiza un análisis por resonancia magnética nuclear (RMN).

En el presente trabajo experimental, se utilizaron mezclas comerciales de NFE (proporcionadas por la firma Christianson S.A. de C.V.). Estos materiales no se sometieron a ningún tipo de purificación ya que el trabajo está dedicado al estudio de productos comerciales y de las propiedades que éstos ofrecen al consumidor.

El primer paso de la investigación consistió en analizar las muestras a utilizar por RMN así como por cromatografía gas-líquido.

#### 4.2.1. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN).

El análisis por RMN se basa en que todos los protones o núcleos de hidrógeno ordinarios, al colocarse dentro de un campo magnético absorben la energía. Si se coloca una sustancia en un campo magnético manteniendo la frecuencia de radiación constante y variando la intensidad del campo, se obtiene un grupo de señales conocidas como espectro de RMN. Las señales son producidas en el momento que los protones absorben la radiación. La intensidad a la que los protones absorben la energía depende del ambiente que los rodea.

El diagrama de absorción energética, mejor conocido como espectro RMN, muestra varias señales de absorción que reflejan cuantos tipos diferentes de protones hay en una molécula, la posición de estas señales informa acerca del ambiente electrónico de cada tipo de protón, la intensidad de las señales revela cuantos protones de cada tipo hay y por último, la división de una señal en varios picos indica el ambiente de un protón con respecto a otros protones cercanos (57).

Las muestras de NFE fueron sometidas a un análisis por RMN. Los espectros RMN, así como las condiciones a la que éstos fueron obtenidos, se presentan en el Apéndice A. Los espectros RMN muestran tres señales originadas por igual número de tipos de hidrógenos ó protones. Los picos en la zona de 7.4 a 6.5  $\delta$  se producen por los hidrógenos del grupo aromático, los de la zona entre 4.4 y 2.6  $\delta$  se atribuyen a los hidrógenos etéreos y por último, la zona entre 0.2 y 1.3  $\delta$  corresponde a los hidrógenos del grupo alifático. El área de cada señal es directamente proporcional al número de protones que da origen a ella, de aquí es posible calcular el número promedio de óxidos de etileno para cada muestra. Como patrón se toma la altura de la integral de la señal RMN para la zona aromática ya que se sabe que a ésta le corresponden cuatro hidrógenos. Debido a la diversidad de ramificaciones que presenta el noneno así como a que los picos de la señal para la zona alifática son muy pequeños en comparación a los de la zona de hidrógenos etéreos (sobre todo para muestras que contienen un alto número de unidades de OE), la integral del espectro RMN no se presenta muy clara en esta zona, pero de cualquier manera se asume que las muestras tienen nueve carbonos en su porción alifática ya que el noneno que se utiliza para producir el NF tiene un 99% de pureza (58,59).

Los pesos moleculares promedio obtenidos mediante el espectro RMN para las cinco muestras utilizadas fueron los siguientes:

MUESTRA	ESTRUCTURA	$\bar{M}$
NFE-6	$C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{7.64}-OH$	556.16
NFE-9	$C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{8.70}-OH$	602.80
NFE-10	$C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{9.29}-OH$	628.76
NFE-30	$C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{17.05}-OH$	970.20
NFE-40	$C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{32.41}-OH$	1646.04

Como se observa, existen variaciones en el número de OE obtenidos mediante el espectro RMN y el número de OE que el productor estima tiene en su producto. Estas diferencias probablemente se deben a que el productor está considerando la relación NF:OE que utiliza en la reacción para nombrar a sus productos, sin considerar que tal vez en el producto de reacción exista OE ó NF sin reaccionar. Las diferencias se incrementan al aumentar el número de OE en la muestra.

#### 4.2.2. CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO.

Los productos de reacción de una etoxilación presentan una distribución de pesos moleculares cercana a una distribución tipo Poisson. Las muestras de NFE utilizadas en este trabajo, fueron sometidas a una cromatografía gas-líquido ( Apéndice B). Los cromatogramas indican que la etoxilación del NF resulta en una distribución de productos con distintos pesos moleculares y que, de acuerdo a la literatura, esta distribución es del tipo Poisson (60,61,62). Los picos surgidos en la cromatografía advierten una clara separación entre sí y cada uno de éstos corresponde a un NFE con un número determinado de OE. Dentro de cada pico se observan varias subdivisiones atribuibles a las distintas ramificaciones de la porción alifática de la molécula. La determinación cuantitativa de los homólogos etoxilados en cada una de las muestras no se realizó pues es una labor de alta inversión en costo y tiempo, además de escapar a los objetivos de este trabajo.

#### 4.3. TENSION SUPERFICIAL. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El parámetro que proporciona mayor información acerca de un tensoactivo es su tensión superficial en solución a distintas concentraciones, pues a partir de este valor se derivan propiedades superficiales.

Para la determinación de la tensión superficial existen varios métodos, cada uno de ellos ofrece ciertas cualidades y limitaciones. De entre las posibles alternativas se eligió el método del anillo. Este método proporciona lecturas rápidas, precisas y requieren tan sólo de un tensiómetro y un anillo.

#### 4.3.1. METODO DEL ANILLO.

El método del anillo se basa en determinar la fuerza requerida para separar un anillo de alambre de una superficie líquida, este método fué creado por Du Noüy e incorporado a los métodos internacionales por Harkins y Jordan. El tensiómetro es en realidad una balanza de torsión y su exactitud depende del largo del brazo. La calibración del tensiómetro consiste esencialmente en ajustar la longitud del brazo de torsión.

De acuerdo a la norma ASTM (63) el tensiómetro debe colocarse en un soporte exento de vibraciones y otras perturbaciones. El anillo deberá estar libre de dobleces o irregularidades y perfectamente circular. Cuando el anillo se coloque en el tensiómetro deberá estar paralelo al plano de la superficie del líquido a medir. El contenedor de la muestra deberá tener un diámetro no menor de 6 cm para asegurar que el ángulo de contacto entre el anillo y la interfase sea cero. El material de vidrio utilizado durante la determinación debe ser lavado con mezcla crónica y posteriormente enjuagado con agua destilada. Para limpiar el anillo se debe utilizar un solvente adecuado dependiendo de la muestra a medir y posteriormente el anillo es lavado con agua destilada, entonces se calienta al rojo vivo en la parte reductora de una flama de gas para después ser colocado en el tensiómetro.

El tensiómetro debe ser nivelado colocando un nivel (el cual tiene una burbuja indicadora) en el sitio donde va a ser puesta la muestra y posteriormente, ajustar los tornillos de las patas del tensiómetro hasta que el nivel indique que el tensiómetro se encuentra completamente horizontal.

#### 4.3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

El equipo utilizado para realizar el experimento fué un tensiómetro Du Nouý marca Cenco, un anillo de Pt-Ir de la misma marca con circunferencia y relación de radios especificada por el fabricante, así como una balanza analítica. Para preparar las soluciones se pesó la muestra del NFE en la balanza analítica, se disolvió en agua destilada hasta llegar a la concentración deseada. La concentración se calculó utilizando el peso molecular promedio de la muestra proporcionado por el análisis RMN. La solución a medir se colocó en una caja Petri.

En un principio, la determinación de la tensión superficial se realizó inmediatamente después de haber sido preparada la solución, pero se observó que para una misma concentración no se presentaba reproducibilidad en las lecturas. Se supuso que los factores causantes podrían ser la evaporación, la contaminación, la alteración en la concentración de la dilución o la cinética de adsorción. Como se trabajó a temperatura ambiente se consideró que la evaporación no era un factor determinante ya que tanto el agua como el NFE poseen una presión de vapor baja. Por lo que respecta a la contaminación, ésta podía ser debida a impurezas presentes en la dilución, por lo cuál el material utilizado se lavó perfectamente y las diluciones se colocaron dentro de la caja Petri. Para evitar alteraciones en la concentración debidas a que el anillo remueve una cantidad considerable de tensoactivo al ser levantado, cada solución se midió una sola vez. A pesar de estas precauciones persistía la falta de reproducibilidad en los resultados experimentales, finalmente se decidió dejar las soluciones en reposo antes de realizar la determinación, observándose que las soluciones más diluidas requerían hasta de doce horas para proporcionar resultados reproducibles, concluyéndose así que el factor determinante era la cinética de adsorción.

Por lo anteriormente descrito el procedimiento a seguir fue preparar las diluciones y colocarlas en cajas Petri un día antes de ser medidas para así asegurarse que la muestra alcanzara el equilibrio en su superficie; de cualquier manera se tomaron de tres a cinco determinaciones para cada concentración utilizándose en cada una de éstas distintas cajas Petri.

Después de haber eliminado los efectos difusionales al dejar en reposo la solución por un intervalo de quince a veinte horas, la caja Petri con la dilución se colocó en el tensiómetro cuidadosamente, tratando de perturbar la superficie lo menos posible. Se esperaron treinta minutos más antes de realizar la determinación, para así asegurarse que la solución se encontraba en equilibrio. La determinación debía hacerse cuidadosamente ya que cualquier perturbación alteraría la lectura. Por esto se trabajó dentro de un cuarto cerrado en una mesa con cimentación independiente para eliminar vibraciones, corrientes de aire y cambios bruscos de temperatura. Para cada concentración se tomaron de tres a cinco lecturas, Las determinaciones se realizaron a una temperatura ambiente entre 19.5 y 24.5 °C.

#### 4.3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Siguiendo la técnica anteriormente descrita, se determinaron las tensiones superficiales de las muestras de los NFE a distintas concentraciones, para así obtener los parámetros superficiales de los sistemas NFE-H<sub>2</sub>O. Para las soluciones más concentradas, se realizaron tres determinaciones, mientras que para las más diluidas se tomaron cinco. Los valores obtenidos para cada concentración se promediaron para posteriormente corregirlos de acuerdo al procedimiento propuesto por Harkins y Jordan (64). En las Tablas 4.1 a 4.5. se muestran los resultados obtenidos experimentalmente.

TABLA 4.1 TENSION SUPERFICIAL APARENTE PARA LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE NFE-6

CONCENTRACION (moles/litro) $\times 10^5$	LECTURA EXPERIMENTAL (p) (dinns/cm)	LECTURA EXPERIMENTAL PROMEDIO (dinns/cm)	DESVIACION ESTANDAR
146.4	32.8, 32.5	32.65	0.21
92.58	32.8, 32.6, 32.9	32.77	0.15
33.55	33.0, 33.1, 33.1	33.07	0.06
28.12	33.5, 34.0, 33.7	33.73	0.25
21.76	35.4, 35.6, 35.7	35.57	0.15
15.56	38.9, 38.7, 38.7	38.77	0.12
8.22	43.5, 43.6, 43.7	43.60	0.10
4.23	51.5, 50.5, 50.4, 51.2, 51.1	50.94	0.55
2.14	55.8, 56.0, 56.5, 55.4, 57.0	56.14	0.62
0.686	64.4, 64.7, 65.1, 64.4, 66.2	64.96	0.75
0.347	68.9, 69.9, 68.5, 69.5, 68.0	68.96	0.76
0.192	71.6, 71.4, 71.5, 72.2, 71.1	71.56	0.44

TABLA 4.2. INESION SUPERFICIAL APARENTE PARA LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE NFE-9

CONCENTRACION (moles/litro) $\times 10^6$	LECTURA EXPERIMENTAL (p) (dinns/cm)	LECTURA EXPERIMENTAL PROMEDIO (dinns/cm)	DESVIACION ESTNDAR
158.6	33.2, 33.2	33.20	0.0
97.198	33.2, 33.2, 33.2	33.20	0.0
51.10	33.2, 33.2, 33.3	33.23	0.06
38.83	33.7, 33.7, 33.7	33.70	0.0
32.50	34.7, 35.6, 35.0	35.10	0.46
18.11	41.3, 41.0, 41.1	41.13	0.15
9.60	46.9, 47.5, 46.1	46.83	0.70
4.95	53.4, 53.0, 52.8, 52.5, 52.6	52.86	0.36
2.51	58.3, 57.2, 57.8, 57.0, 57.3	57.52	0.53
0.793	64.7, 63.7, 64.1, 64.6, 64.2	64.26	0.40

TABLA 4.3 TENSION SUPERFICIAL APARENTE PARA LAS SOLUCIONES ACuosAS DE NFE-10.

CONCENTRACION (moles/litros) X 10 <sup>6</sup>	LECTURA EXPERIMENTAL (p) (dinas/cm)	LECTURA EXPERIMENTAL PROMEDIO (dinas/cm)	DESVIACION ESTANDAR
135.5	34.1, 34.2, 34.4	34.23	0.15
89.56	34.4, 34.2, 34.2	34.27	0.12
42.99	34.3, 34.2, 34.4	34.30	0.10
37.83	34.6, 34.8, 34.7	34.7	0.10
32.05	35.8, 35.2, 35.6	35.53	0.31
18.18	41.8, 41.1, 41.4	41.43	0.35
9.74	46.7, 47.4, 47.8	47.30	0.56
5.05	53.0, 53.4, 54.5, 53.2, 53.4	53.50	0.58
2.57	57.0, 58.8, 57.9, 57.2, 56.9	57.56	0.80
1.04	63.4, 65.2, 65.0, 63.8, 63.3	64.14	0.90
0.523	66.8, 66.9, 67.5, 66.3, 66.6	66.82	0.44

TABLA 4.4. TENSION SUPERFICIAL APARENTE PARA LAS SOLUCIONES ACOSAS DE NFE-30

CONCENTRACION (moles/litro) $\times 10^6$	LECTURA EXPERIMENTAL ( $\rho$ ) (dinas/cm)	LECTURA EXPERIMENTAL PROMEDIO (dinas/cm)	DESVIACION ESTANDAR
222.43	36.9, 37.0, 36.8	36.90	0.10
158.78	36.3, 37.1, 36.7	36.70	0.40
127.01	37.0, 36.9, 37.4	37.10	0.26
95.26	38.4, 38.5, 38.9	38.60	0.26
63.51	40.9, 40.7, 40.3	40.63	0.31
31.75	43.9, 43.0, 44.2	43.70	0.62
15.88	49.0, 49.4, 49.4	49.27	0.23
7.94	53.9, 54.0, 54.4	54.10	0.26
3.97	59.2, 58.8, 58.3	58.77	0.45
1.59	63.3, 63.2, 63.1	63.20	0.10
0.794	65.0, 66.0, 66.1	65.70	0.61

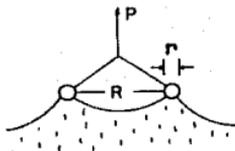
TABLA 4.5 TENSION SUPERFICIAL APARENTE PARA LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE NFE-40

CONCENTRACION (moles/litro) X 10 <sup>6</sup>	LECTURA EXPERIMENTAL (p) (dinas/cm)	LECTURA EXPERIMENTAL PROMEDIO (dinas/cm)	DESVIACION ESTANDAR
181.28	45.5, 42.6	42.55	0.07
120.29	42.8, 42.6, 42.5	42.63	0.15
96.23	42.6, 42.5, 42.4	42.50	0.10
72.17	43.0, 42.4, 42.5	42.63	0.32
48.12	43.9, 43.7, 43.4	43.67	0.36
24.06	45.0, 45.9, 44.8	45.23	0.59
12.03	50.5, 51.8, 51.0	51.10	0.66
6.01	54.2, 56.5, 55.1	55.27	1.16
3.01	59.9, 59.5, 59.1	59.50	0.40
1.20	62.9, 62.7, 62.7	62.77	0.12
0.602	65.6, 66.2, 65.9	65.90	0.30

#### 4.3.4. CORRECCION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Para la obtención de la tensión superficial real se utilizó el sistema desarrollado por Harkins y Jordan (64), procedimiento aceptado por las normas internacionales ASTM. El procedimiento se basa en encontrar un factor adimensional que depende del tamaño del anillo y del volumen de líquido levantado. Las lecturas obtenidas con el tensiómetro de Du Noüy presentan desviaciones debidas a que, al tirar del anillo, éste eleva consigo una cantidad considerable de muestra, por esto, lo que realmente se mide es el máximo tiro ( $p$ ). La cantidad de muestra levantada por el anillo depende de la densidad del material ( $\rho$ ), el radio del anillo ( $R$ ) y el radio del alambre ( $r$ ). Se puede observar en la Figura 4.1 como el anillo "levanta" al líquido de la superficie.

FIGURA 4.1.



El método consiste en encontrar el factor de corrección denominado  $\gamma/\rho$  que corresponde a cada determinación, para así, obtener la tensión superficial corregida. Conociendo la relación de radios  $R/r$  y la circunferencia ( $c$ ) del anillo utilizado, se obtiene el factor de corrección  $\gamma/\rho$  correspondiente a cada determinación. Las ecuaciones utilizadas son las siguientes:

$$R = c / 2\pi \quad (4.1)$$

$$P = 4\pi R p \quad (4.2)$$

$$M = P / g \quad (4.3)$$

$$V = M / \rho \quad (4.4)$$

donde:  $p$  es el tiro máximo (dinas/cm),  $R$  es el radio del anillo medido desde el centro del anillo hasta el centro del alambre (cm),  $r$  es el radio del alambre (cm),  $V$  es el volumen del líquido levantado ( $\text{cm}^3$ ),  $\delta$  es la tensión superficial corregida (dinas/cm),  $c$  es la circunferencia media del anillo (cm),  $P$  es el tiro total del anillo (dinas),  $M$  es el peso del líquido levantado (gr),  $g$  es la aceleración de la gravedad ( $\text{cm}/\text{seg}^2 = 977.9416 \text{ cm}/\text{seg}^2$ ), y  $\rho$  es la densidad del líquido levantado (0.99707 g/cm)

La relación de radios para el anillo utilizado ( $R/r$ ) reportado por el fabricante es de 53.6 y su circunferencia es de 5.992 cm.

Así que con la ecuación (4.1) se obtiene el radio  $R = 5.992 \text{ cm} / 2\pi = 0.9537 \text{ cm}$ , posteriormente con la ecuación (4.2), (4.3) y (4.4) se puede conocer el valor de  $R^3/V$  para cada lectura:

$$P = 4\pi R p = 11.984 p$$

$$M = 11.984 p / 977.9416 = 1.2254 \text{ EXP } -2 p$$

$$V = 1.2254 \text{ EXP } -2 p / 0.99707 = 1.2290 \text{ EXP } -2 p$$

$$R^3/V = ((0.9537)^3) / 1.2290 \text{ EXP } -2 p$$

$$R^3/V = 70.5785 / p \quad (4.5)$$

Ahora, conociendo la relación de radio del anillo utilizado ( $R/r$ ) y el valor  $R^3/V$  correspondiente a cada lectura (Ec. (4.5)), se puede obtener el factor de corrección con tan solo buscarlo en las tablas realizadas por Harkins y Jordan (64). Los valores de la tensión superficial corregida (real) así como el factor de corrección  $\delta'/p$  para cada concentración se muestran en las Tablas 4.6 a 4.10.

#### 4.4. TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

A partir de la determinación de la tensión superficial a distintas concentraciones para una familia de homólogos etoxilados, se puede establecer la variación de la CMC con respecto al número de OE, la variación del área por molécula, así como la energía estándar de adsorción ( $\Delta G_a^0$ ).

##### 4.4.1. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION MICELAR CRITICA.

La concentración micelar crítica se determinó gráficamente localizando el punto en el cual la tensión superficial detiene su variación con respecto a la concentración. Se trabajó con gráficas de presión superficial ( $\pi$ ) contra el logaritmo de la concentración ( $\ln X_2$ ), ya que de esta manera se observa fácilmente el punto donde la pendiente de la curva cambia abruptamente, lo cual significa que a partir de esa concentración la superficie se encuentra completamente saturada y el tensoactivo comienza a organizarse en micelas. La presión superficial está definida como la diferencia entre la tensión superficial del solvente puro ( $\delta^0$ ) y la tensión superficial de la solución ( $\delta'$ ).

$$\pi = \gamma^{\circ} - \gamma^f$$

y la concentración se expresó en fracción mol de NFE, así  $X_2$  = moles de NFE/ moles totales, donde las moles totales de la solución corresponden a la suma de las moles de agua más las moles de NFE, pero como el número de moles de NFE es despreciable con respecto a las moles de agua, se puede considerar que:

$$X_2 = \text{moles de NFE} / \text{moles de H}_2\text{O}$$

Si se toma como base un litro de solución se tendrá:

$$X_2 = \text{conc. NFE (moles/litro)} / 55.5556 \text{ M} \quad (4.6)$$

En las Figuras 4.2 y 4.3 se muestran las gráficas obtenidas con los datos experimentales de las cuales se deduce que las CMC para las muestras utilizadas son:

No. DE MOLES DE OE	ln $X_2$	CMC (mol/litro) $\times 10^5$
6	-14.46	2.92
9	-14.22	3.71
10	-14.25	3.60
30	-13.33	9.03
40	-13.88	5.21

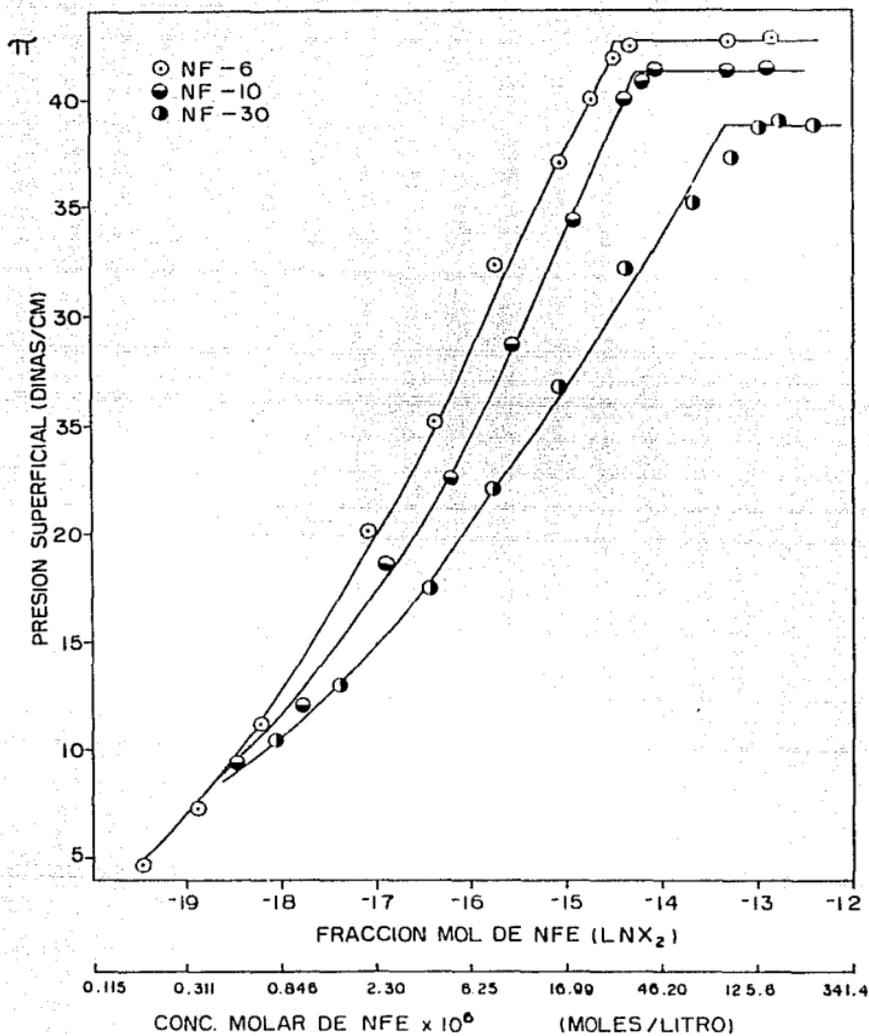


FIGURA 4.2.

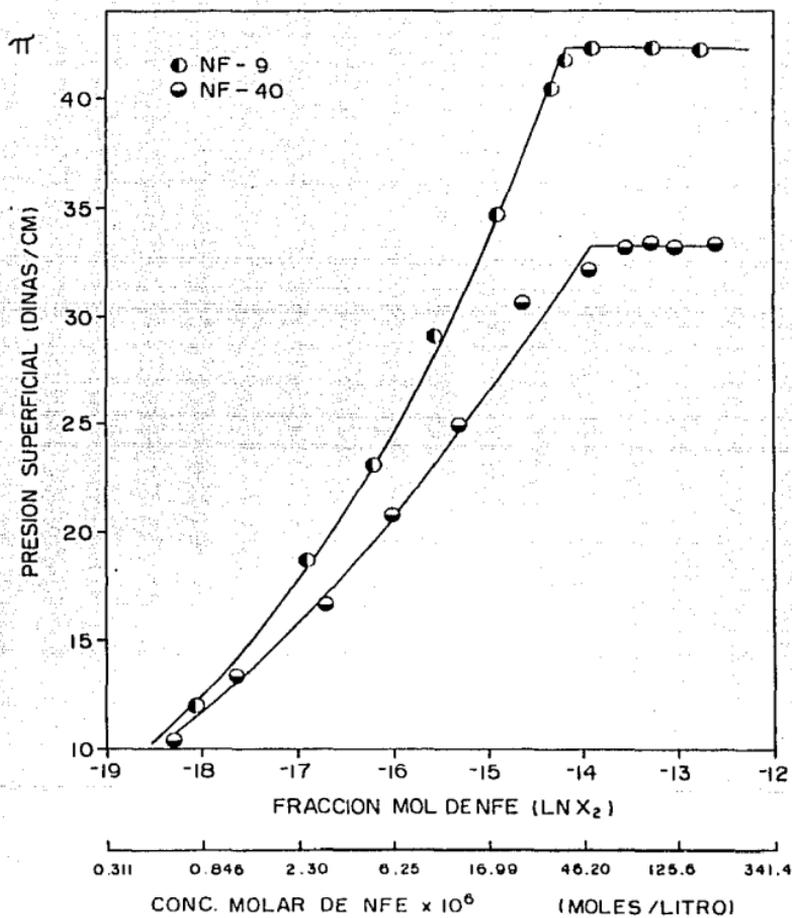


FIGURA 4.3.

No se observa relación lineal entre la CMC y el No. de moles de OE a diferencia de lo reportado por Hsiao(2.1.5.2).

La discrepancia entre los datos encontrados en este trabajo y los de la literatura, puede deberse a que las muestras utilizadas no fueron purificadas y por tanto presentan amplias distribuciones.

Se puede apreciar que la familia de los NFE alcanza su CMC a muy bajas concentraciones, motivo por el cual se dificulta la determinación de esta propiedad con precisión.

La tensión superficial del agua destilada se determinó experimentalmente, utilizando el mismo tensiómetro y anillo empleados para las soluciones. La lectura promedio fué de  $76.1 \pm 0.1$  dinas/cm.

El valor correspondiente para  $R^3/V$  fué de 0.9274 al cual, según las Tablas de Harkins y Jordan, le corresponde un valor de  $\gamma/p = 0.941$ , entonces el valor experimental de la tensión superficial para el agua resultó ser:

$$\gamma^o = 76.1 \times 0.941 = 71.6 \text{ dinas/cm}$$

La temperatura promedio de realización de las mediciones fue de 22 °C con una variación de  $\pm 2.5$  °C, la cual se considera que no afecta en gran medida los resultados experimentales.

#### 4.4.2. TENSION SUPERFICIAL EN RELACION AL CONTENIDO DE OXIDO DE ETILENO.

Las tensiones superficiales de saturación experimentales, resultaron ser menores a las reportadas en la literatura (Tabla 2.5), es decir, se logró un mayor abatimiento en la tensión superficial, comprobándose de esta forma que realmente la determinación se realizó una vez alcanzado el equilibrio, hecho que probablemente no se logró con los datos publicados en la literatura.

Al graficar el número de OE promedio contra la tensión superficial de saturación se observa un comportamiento lineal, por tanto, con los resultados obtenidos, se podrán predecir las tensiones superficiales de saturación para cualquier miembro de esta familia homóloga (Figura 4.4).

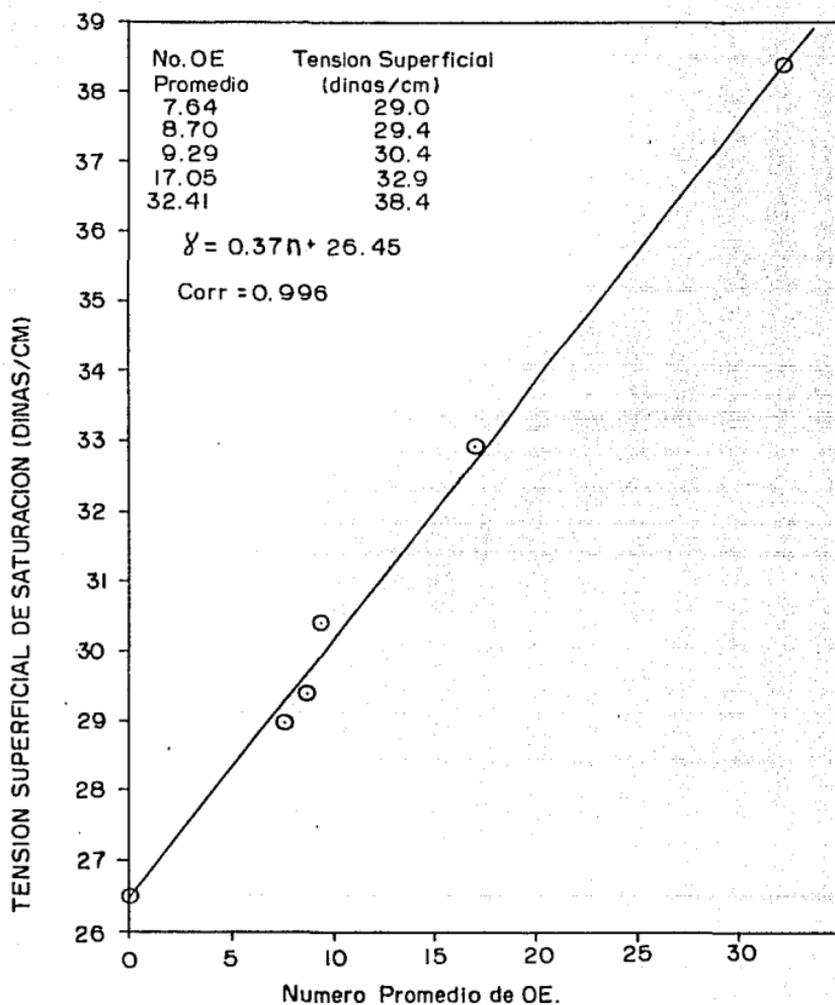


FIGURA 4.4.

TABLE 4.6. VALORES REALES DE LA TENSION SUPERFICIAL PARA EL NFE-6.

(Correcciones según Harkins y Jordan)

CONCENTRACION EMPE-	$\bar{p}$ (tiro máximo)	$R^2/V$	$\delta/p$	$\delta$ experimental	$\ln X_2$	$\pi$ experimental
RIMENTRAL ( $X_2$ ) $\times 10^7$	(din/cm)	(cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )		(din/cm)		(din/cm)
26.35	32.65	2.16	0.885	28.90	-12.85	42.70
10.66	32.77	2.15	0.895	29.00	-13.75	42.60
6.03	33.07	2.13	0.885	29.27	-14.32	42.33
5.06*	33.73	2.09	0.896	29.88	-14.50	41.72
3.92*	35.57	1.98	0.889	31.62	-14.75	39.98
2.80*	38.77	1.82	0.894	34.66	-15.09	36.94
1.48*	43.60	1.62	0.902	39.33	-15.73	32.27
0.761*	50.94	1.39	0.912	46.46	-16.39	25.14
0.385*	56.14	1.26	0.919	51.59	-17.07	20.01
0.123*	64.96	1.09	0.928	60.28	-18.21	11.32
0.0625*	68.96	1.02	0.933	64.34	-18.89	7.26
0.0346*	71.56	0.99	0.936	66.98	-19.48	4.62

\* Datos introducidos en la ecuación de Szyzkowski (4.4.3.1.)

TABLA 4.7. VALORES REALES DE LA TENSION SUPERFICIAL PARA NPE-9.

(Corrección según Harkins y Jordan)

CONCENTRACION EXPERIMENTAL ( $X_2$ ) X $10^7$	$\bar{p}$ (litro máximo)	$R^3 / V^3$	$\gamma/p$	$\gamma$ experimental	$\ln X_2$	$\Gamma$ experimental
28.55	33.2	2.13	0.884	29.35	-12.77	42.25
17.49	33.2	2.13	0.884	29.35	-13.26	42.25
9.20	33.23	2.12	0.884	29.38	-13.90	44.22
6.99	33.70	2.09	0.886	29.86	-14.17	41.74
5.85*	35.10	2.01	0.889	31.20	-14.35	40.40
3.26*	41.13	1.72	0.898	36.93	-14.94	34.67
1.73*	46.83	1.51	0.907	42.47	-15.57	29.13
0.891*	52.86	1.34	0.915	48.37	-16.23	23.23
0.452*	57.52	1.23	0.921	52.98	-16.91	18.62
0.143*	64.26	1.10	0.928	59.63	-18.06	11.97

\* Datos introducidos a la ecuación de Szyzkowski. (4.4.3.1)

TABLA 4.8. VALORES DE LA TENSION SUPERFICIAL PARA EL NFE-10.

(Corrección según Harkins y Jordan).

CONCENTRACION EXPERIMENTAL ( $X_2$ ) X 10 <sup>7</sup>	$\bar{p}$ (tiro máximo) (dinas/cm)	$R^3/V^3$ (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	$\delta/p$	$\delta$ experimental (dinas/cm)	$\ln X_2$	$\pi$ experimental (dinas/cm)
24.39	34.23	2.06	0.887	30.36	-12.92	41.24
16.12	34.27	2.06	0.887	30.40	-13.34	41.20
7.74	34.30	2.06	0.887	30.42	-14.07	41.18
6.81	34.70	2.03	0.889	30.85	-14.20	40.75
5.77*	35.53	1.99	0.890	31.62	-14.37	39.98
3.27*	41.43	1.70	0.899	37.25	-14.93	34.35
1.75*	47.30	1.49	0.908	42.95	-15.56	28.65
0.909*	53.50	1.32	0.916	49.01	-16.21	22.59
0.463*	57.56	1.23	0.921	53.01	-16.89	18.59
0.187*	64.14	1.10	0.928	59.52	-17.79	12.08
0.0941*	66.82	1.06	0.931	62.21	-18.48	9.39

\* Datos introducidos a la ecuación de Szyzkowski (4.4.3.1.).

TABLA 4.9. VALORES REALES DE LA TENSION SUPERFICIAL PARA EL NFE-30.

(Corrección según Harkins y Jordan).

CONCENTRACION EXPERIMENTAL $(X_2) \times 10^7$	$P$ (tiro máximo) (din/cm)	$R^3 / V^3$ (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	$\delta / \rho$	$\delta$ experimental (din/cm)	$\ln X_2$	$\Pi$ experimental (din/cm)
40.04	36.90	1.91	0.892	32.91	-12.43	38.69
28.58	36.70	1.92	0.891	32.70	-12.77	38.90
22.86	37.10	1.90	0.892	33.09	-12.99	38.51
17.15	38.60	1.83	0.894	34.51	-13.28	37.09
11.43	40.63	1.74	0.898	36.49	-13.68	35.11
5.71*	43.70	1.62	0.902	39.42	-14.38	32.18
2.86*	49.27	1.43	0.910	44.84	-15.07	26.76
1.43*	54.10	1.30	0.916	49.56	-15.76	22.04
0.715*	58.77	1.20	0.922	54.19	-16.45	17.41
0.286*	63.20	1.12	0.927	58.59	-17.37	13.01
0.143*	65.70	1.07	0.930	61.10	-18.06	10.50

\* Datos introducidos a la ecuación de Szyszkowski (4.4.3.1.).

TABLA 4.10. VALORES REALES DE LA TENSION SUPERFICIAL PARA NFE-40.  
(Correcciones según Harkins y Jordan).

CONCENTRACION EXPERIMENTAL ( $X_2$ ) X $10^7$	$\bar{r}$ (círculo máximo) (dinas/cm)	$R^3/V^3$ $cm^3/cm^3$	$\delta/p$	$\delta$ experimental (dinas/cm)	$\ln X_2$	$\bar{T}$ experimental (dinas/cm)
32.63	42.55	1.66	0.901	38.34	-12.63	33.26
21.65	42.63	1.66	0.901	38.41	-13.04	33.19
17.32	42.50	1.66	0.901	38.29	-13.27	33.31
12.99	42.63	1.66	0.901	38.41	-13.55	33.19
8.66	43.67	1.62	0.902	39.39	-13.96	32.21
4.33*	45.23	1.56	0.905	40.93	-14.65	30.67
2.17*	51.10	1.38	0.913	46.65	-15.34	24.95
1.08*	55.27	1.28	0.918	50.74	-16.04	20.86
0.542*	59.50	1.19	0.923	54.92	-16.73	16.68
0.216*	62.77	1.12	0.927	58.19	-17.65	13.41
0.108*	65.90	1.07	0.930	61.29	-18.34	10.31

\* Datos introducidos a la ecuación de Szyzkowski (4.4.3.1).

#### 4.4.3. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE SUPERFICIE Y LA ENERGIA ESTANDAR DE ADSORCION.

Para el tratamiento formal de los datos tensión superficial (ó presión superficial) contra concentración de la solución se utilizan ecuaciones superficiales, en este caso se empleó la ecuación de Langmuir-Szyszkowski ya que es una de las ecuaciones de estado superficiales más versátiles y utilizadas.

##### 4.4.3.1. INTRODUCCION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES A LA ECUACION DE LANGMUIR-SZYSZKOWSKI.

Al introducir los datos experimentales  $X_2$  contra  $\pi$  a la ecuación de Langmuir-Szyszkowski mediante el uso de un método iterativo, se obtienen los valores de las constantes A y B.

La ecuación de Szyszkowski, como se señaló en el capítulo anterior, se utiliza en su forma:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + A X_2) = B \ln(1 + A X_2) \quad (4.7)$$

Despejando A de la ecuación (4.7) se obtiene:

$$A = (e^{\pi/B} - 1) / X_2 \quad (4.8)$$

Para obtener un valor inicial de B se realiza una regresión lineal con los valores de  $X_2$  contra  $\pi$  (utilizando los datos de las concentraciones más diluidas) pues en esta zona el comportamiento es prácticamente lineal así B inicial será la pendiente de  $X_2$  contra  $\pi$ . Posteriormente se obtiene el valor de A (4.8) para cada punto experimental, entonces utilizando el valor promedio de A, se recalcula el valor teórico de  $\pi$  para cada concentración y así obtener la desviación cuadrática media entre los valores teóricos y experimentales. Posteriormente, mediante un programa, se iteran los valores de B de tal manera que sea elegido el valor con el que se obtenga la menor desviación cuadrática media. La desviación cuadrática media se calcula mediante la fórmula siguiente:

$$\text{DESVIACION CUADRATICA MEDIA} = \left( \sum (\pi_{\text{teo}} - \pi_{\text{exp}})^2 / N \right)^{1/2} \quad (4.9)$$

donde N es el número promedio de puntos experimentales utilizados (la desviación cuadrática media resulta tener unidades de dinas/cm).

Es importante aclarar que la ecuación de Langmuir-Szyszkowski pierde su poder predictivo a concentraciones mayores a la CMC, debido a que a partir de este punto  $\pi$  permanece constante, por lo tanto, únicamente deben introducirse a la ecuación los valores de  $X_2$  contra  $\pi$  correspondientes a concentraciones inferiores a la CMC.

Ahora, conociendo los valores de las constantes A y B para cada muestra, se calcula la concentración de saturación superficial ( $\Gamma_s$ ) así como su inverso que resulta ser el área superficial ocupada por la molécula. A partir de la ecuación (4.7) se tiene que:

$$\Gamma_s = B / RT \quad (4.10)$$

y conociendo que:

$$\bar{T} = 22.5 \text{ } ^\circ\text{C} = 295.65 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$R = 1.987 \text{ cal/g-mol } ^\circ\text{K} = 8.3173 \times 10^7 \text{ erg/g-mol } ^\circ\text{K}$$

$$RT = 2.459 \times 10^{10} \text{ erg/g-mol}$$

$$\Gamma_s = \left( B \frac{\text{dina}}{\text{cm}} \right) / 2.459 \times 10^{10} \text{ dina-cm/g-mol} \times (1 \text{ EXP } -16 \text{ cm}^2/\text{Å}^2) \\ \times (6.023 \text{ exp } 23 \text{ molécula/g-mol})$$

$$\Gamma_s = B \times 2.44937 \text{ EXP } -3 \text{ moléculas}/\text{Å}^2$$

$$1/\Gamma_s = (1/B \times 2.44937 \text{ EXP } -3) \text{ Å}^2/\text{molécula}$$

Los resultados se exponen en la Tabla 4.11.

#### 4.4.3.2. CALCULO DE LA ENERGIA ESTANDAR DE ADSORCION A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES.

La energía estándar de adsorción está definida como:

$$-\Delta G_a^\circ = RT \ln \left( \frac{d\pi/dX_2}{X_2} \right)_{X_2 \rightarrow 0} \times (1/\pi_r) \quad (4.11)$$

dónde  $\pi_r$  es una presión de referencia.

Derivando la ecuación (4.7) considerando temperatura constante, comportamiento a dilución infinita ( $X_2 \rightarrow 0$ ) y  $\pi_r = 1$  (1 dina/cm), la ecuación (4.11) toma la forma:

$$-\Delta G_a^\circ = RT \ln \left( \Gamma_s RT \Lambda / \pi_r \right) \quad (4.12)$$

Mediante la ecuación (4.12) se obtiene la energía libre de adsorción para cada muestra de NFE. Los resultados se exponen en la Tabla 4.11. Se observa que los valores de  $\Delta G_a^\circ$  se mantienen casi constantes debido a que la pendiente ( $d\pi/dX_2$ ) es aproximadamente la misma para todas las muestras ( Figuras 4.2 y 4.3 ).

Existe otro método para calcular la energía libre de adsorción para los tensoactivos no iónicos (65). A partir de la ecuación (4.7) y recordando que la concentración de saturación superficial ( $\Gamma_s$ ) resulta ser el inverso del área superficial de saturación ( $A_s$ ) se tiene lo siguiente:

$$\frac{\pi A_s}{RT} = \ln ( 1 + A X_2 ) = \ln ( 1 + \frac{X_2}{a'} ) \quad (4.13)$$

donde  $A = 1/a'$ , de tal manera que:

$$\frac{\pi A_s}{RT} = \ln ( a' + X_2 ) - \ln a' \quad (4.14)$$

Por otro lado, la ecuación (4.12) puede expresarse como:

$$-\Delta G_a^\circ = RT \ln ( \Gamma_s RT / a' ) \quad (4.15)$$

ahora, despejando  $a'$  y sustituyendo en la ecuación (4.14) se tiene que:

$$\frac{\pi A_s}{RT} = \ln ( a' + X_2 ) - \frac{\Delta G_a^\circ}{RT} - \ln \Gamma_s RT \quad (4.16)$$

La fracción de espacios cubiertos por el soluto de acuerdo al modelo de Langmuir se define como:

$$\theta = \frac{x_2}{a' + x_2}$$

despejando  $a'$  y sustituyendo en la ecuación (4.16) resulta que:

$$\frac{\pi A_s}{RT} = \ln x_2 - \ln \theta - \frac{\Delta G_a^\circ}{RT} - \ln \Gamma_s \quad RT \quad (4.17)$$

Si se supone que la superficie se encuentra saturada a la concentración micelar crítica, entonces  $\theta = 1$ , así que despejando  $\Delta G_a^\circ$ , la ecuación (4.17) queda como:

$$-\Delta G_a^\circ = \pi_s A_s - RT (\ln x_{cmc} - \ln \Gamma_s \quad RT) \quad (4.18)$$

Los resultados se muestran en la Tabla 4.11. Se observa que los valores obtenidos mediante las ecuaciones (4.12) y (4.18) se corresponden en magnitud, de lo que se puede concluir que los dos métodos funcionan correctamente para calcular la energía estándar de adsorción de los NFE.

TABLA 4.11. RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA ECUACION DE SZYSZKOWSKI.

MUESTRA	A $\times 10^{-8}$	B = $\int_0^T$ (dinas/cm)	T <sub>IT</sub> (dinas/cm)	DESVIACION MEDIA (dinas/cm)	1/ $\sqrt{g}$ ( $\text{\AA}^2$ /molecula)	$\Delta G_{\text{A}}^{\circ}$ Ec. (4.12) (cal/g-mol)	$\Delta G_{\text{A}}^{\circ}$ Ec. (4.18) (cal/g-mol)
NFE-6	2.004876	9.121	0.4167	44.76	-12,528.6	-12,508.0	
NFE-9	1.853139	8.467	0.7132	48.22	-12,434.0	-12,624.0	
NFE-10	1.756801	8.478	0.7893	48.16	-12,408.1	-12,568.0	
NFE-30	2.398446	6.380	0.7462	63.99	-12423.9	-12,556.0	
NFE-40	4.048745	5.714	0.8758	71.45	-12,666.74	-12674.0	

## CAPITULO 5

### DIAGRAMA DE FASES NONILFENOL ETOXILADO-10 - AGUA.

#### 5.1. INTRODUCCION.

Los tensoactivos no iónicos tienen importancia creciente en la industria a nivel mundial, por lo que en especial el grupo de los etoxilados del nonilfenol posee amplias aplicaciones debido a su versatilidad (ver Capítulo II). Como los usos más frecuentes de estos tensoactivos suceden a nivel acuoso, se seleccionó una muestra representativa de los etoxilados del NF con diez moles de OE (NFE-10) y agua, ya que este sistema presenta varios cambios de fase como funciones dependientes de la temperatura y composición (68).

A diferencia de un diagrama de fase de un sistema líquido-líquido convencional y en estado de equilibrio en donde existen solamente dos regiones morfológicas (una primera fase líquida, un domo que la circunda y una segunda fase líquida, con un solo punto de coordenadas críticas superior o inferior), en el diagrama de fases de los materiales etoxilados y el agua existen regiones isotrópicas diferentes \* que pueden dar lugar a la formación de micelas, además de dos regiones anisotrópicas de cristales líquidos\*\* con puntos críticos superiores, un domo cerrado y una región de doble punto de enturbiamiento (70).

\* Región isotrópica es aquella en donde el valor numérico de sus propiedades físicas es constante en todas direcciones en las que se mida.

\*\* Región anisotrópica es aquella en donde diferentes propiedades físicas, como el índice de refracción o la conductividad por ejemplo, poseen valores numéricos diferentes si se cuantifican en distintas direcciones.

A continuación se describirán las características generales de estas regiones.

## 5.2. REGIONES ISOTROPICAS.

Una solución de NFE-10-  $H_2O$  calentada arriba del punto de enturbiamiento (cloud point) se separa en dos fases, una acuosa y la correspondiente al tensoactivo; la composición de cada fase corresponde a la composición de la curva de enturbiamiento representada por la solubilidad del  $H_2O$  y del NFE. Tanto la fase acuosa (solución en la cuál una pequeña cantidad de tensoactivo no iónico monomolecular se dispersa) como la fase de tensoactivo (en la cual una apreciable cantidad de agua se disuelve), representan regiones isotrópicas.

El contenido de agua en la fase de tensoactivo se incrementa progresivamente con el decremento de la temperatura (69) y llega a ser hasta del 90 % a una temperatura ligeramente superior al punto de enturbiamiento. Al descender más la temperatura, el sistema alcanza una fase continua al grado de que con temperatura ligeramente más baja que la del punto de enturbiamiento (1 °C) se observa una tercera región isotrópica formada por una sola fase. En la interfase entre el NFE-10 y el  $H_2O$  las moléculas del tensoactivo se agregan lateralmente con una orientación cabeza-cola, con lo que el agua se solvata entre los grupos hidrofílicos (polioxietilénicos) de dicho tensoactivo dando lugar a una inversión en pseudofase a la que corresponde una configuración micelar (inversión en la escala bimolecular de hoja).

### 5.3. REGIONES ANISOTROPICAS.

#### 5.3.1. GENERALIDADES.

Cuando se agrega un tensoactivo al agua se pueden presentar tres tipos de comportamiento: el primero en el cual el tensoactivo es prácticamente insoluble y permanece como un cristal, más una solución acuosa del tensoactivo en forma de monómero. El segundo caso es cuando algo de tensoactivo se disuelve para formar una solución micelar acuosa. La tercera situación se presenta si se forma un cristal líquido liotrópico\* y éste a su vez puede disolverse en más cantidad de agua para formar una solución micelar acuosa. Cerca del punto Krafft (temperatura en la cual la solubilidad del monómero es muy pequeña y por tanto no se forman micelas) la mayoría de los tensoactivos no iónicos tienen una región angosta de temperatura en la cual forman micelas pero no cristales líquidos. En la mayoría del rango de temperaturas entre el punto Krafft y el punto de fusión del tensoactivo, se forman cristales líquidos liotrópicos.

Los cristales líquidos liotrópicos se encuentran en la vida diaria con la misma frecuencia que las soluciones micelares, aunque normalmente su presencia no es advertida, no obstante que existen productos que se venden en forma de cristal líquido, como son algunas soluciones acuosas de detergentes no iónicos y catiónicos.

\* Se dice que se presenta un cristal líquido liotrópico cuando la estructura ordenada de un cristal se rompe en secciones debido a la acción de un solvente dando como resultado un estado intermedio entre el cristal y el líquido.

La formación de cristales líquidos liotrópicos se puede considerar desde dos puntos de vista. Los cristales líquidos pueden estudiarse como arreglos ordenados de micelas, en este sentido se consideran surgidos de las interacciones entre las micelas, cuando se tienen grandes concentraciones de tensoactivo. El punto de vista alternativo considera que las fases de cristal líquido se encuentran en un estado intermedio entre la fase sólida y la líquida. En este caso la formación de cristales líquidos se atribuye a la aparición de interacciones intermoleculares fuertes en intervalos cortos, como las existentes entre los sólidos.

### 5.3.2. ESTRUCTURAS DE FASE FORMADAS POR SISTEMAS TENSOACTIVO NO IONICO- NQA.

Las fases que se describen a continuación ocurren en presencia de fracciones significativas de tensoactivo (mayores al 10 % en peso). Las fases bien establecidas de cristales líquidos son : lamelar, hexagonal y cúbica (L, H y V respectivamente) (71), cada una de las cuales se describe a continuación.

#### 5.3.2.1. FASE LAMELAR.

Conocida como la fase ordenada, en ella, las moléculas de tensoactivo se arreglan en capas dobles separadas por capas de agua. Las capas se extienden grandes distancias, del orden de micrones o más (Figura 5.1.). Esta fase presenta birrefringencia (70).

#### 5.3.2.2. FASE HEXAGONAL.

Hay dos estructuras de fase bien establecidas, la hexagonal y la hexagonal inversa (reversa). La fase hexagonal consiste en cilindros de longitud indefinida formados por micelas y separados por una región continua de agua. En la fase hexagonal inversa las cadenas de hidrocarburo ocupan los espacios entre cilindros de agua hexagonalmente empacados, de longitud indefinida (Figura 5.2.). Esta fase también presenta birrefringencia.

#### 5.3.2.3. FASE CUBICA.

Usualmente conocida como fase "viscosa isotrópica". Actualmente esta estructura no está tan bien definida como las anteriores. Hay al menos dos tipos de esta estructura: fase normal e inversa. Una estructura propuesta para estas fases involucra micelas normales (o inversas) empacadas en algunos tipos de arreglos cúbicos. Un ejemplo de estructura cúbica, centrada en una cara, se muestra en la Figura 5.3. Esta fase ocurre a composiciones entre la fase lamelar y la hexagonal. El segundo tipo de estructura tiene varillas cortas de tensoactivo o de agua, unidas para formar una malla continua. Las fases cúbicas son más viscosas que las lamelares y hexagonales, no presentan birrefringencia.

#### 3.3.2.4. FASES EQUIVOCAS.

Al estudiar cristales líquidos liotrópicos formados por nuevos tensoactivos es difícil establecer la estructura de una mezcla ya que se presentan asociados con la formación de dos o más fases de cristal líquido. Puede

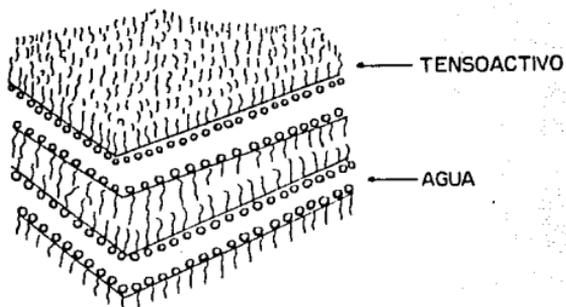


FIGURA 5.1. FASE LAMELAR

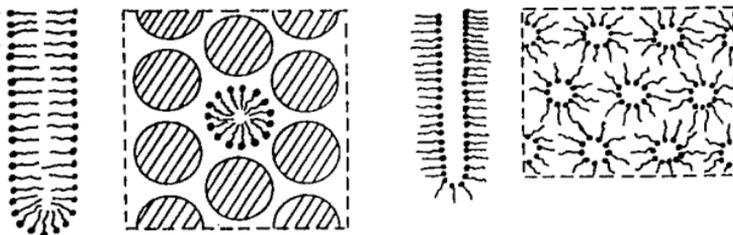


FIGURA 5.2. FASE HEXAGONAL

FASE HEXAGONAL INVERSA

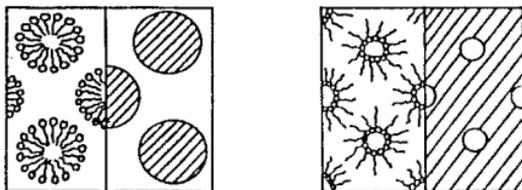


FIGURA 5.3. FASE CÚBICA  
CENTRADA EN UNA CARA

FASE CÚBICA INVERSA  
CENTRADA EN UNA CARA

incurrirse en errores al proponer una estructura de una sola fase disponiendo de pocas técnicas para examinar el sistema\*. La transición de una solución micelar a una mesofase o la transición entre las mesofases, puede surgir como resultado de cambios de concentración y/o temperatura.

Para observar estas transiciones se han hecho estudios con tensoactivos del tipo de los polioxietilenados empleando el método de salto de temperatura por calentamiento Joule (72) y así inducir las transiciones de fase. Estas transiciones se detectan ópticamente por cambios en birrefringencia y turbidez\*.

No todas las fases mencionadas anteriormente, ocurren en todos los sistemas. El efecto de variables externas en estructuras de cristal líquido se muestra en la Figura 5.4.

FIGURA 5.4. EFECTO DE VARIABLES EXTERNAS EN ESTRUCTURAS DE CRISTAL LIQUIDO.



—————→  
Incremento en la concentración de tensoactivo, número de cadena alquímica, longitud e insaturación. Sal agregada (alta concentración).

\* Generalmente, para determinar la estructura del cristal líquido se utilizan técnicas como birrefringencia, observación al microscopio polarizado, rayos X, etc.

El comportamiento de los NFE se explica de la siguiente forma: la hidratación de la cabeza del grupo decrece repentinamente con el incremento de la temperatura y este factor es responsable del bajo punto de fusión de fases de cristal líquido, la aparición de una fase lamelar y la dispersión del  $H_2O$  a altas temperaturas. También la cabeza del grupo es hidratada fuertemente a bajas temperaturas y alto contenido de OF, lo que propicia la aparición de una fase micelar y el predominio de la fase hexagonal. La estabilidad del cristal líquido es menor para longitudes de cadena alquílica menores a  $C_{12}$ .

#### 5.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para elaborar la curva de coexistencia de fases es necesario disponer de datos de composiciones en equilibrio a una temperatura fija, los que se obtienen por diversos métodos. Alexejew (73) en 1882 clasificó estos métodos según el tipo de determinación en: sintéticos y analíticos, términos que aún son vigentes.

El método analítico es aquel en el que la composición de la solución se determina por análisis físico o químico en un sistema con soluto en exceso a una temperatura y presión dada. En sistemas binarios los líquidos se agitan a temperatura fija hasta lograr el equilibrio de fases, ya segregadas, se obtiene una muestra de cada fase determinando su composición.

El método sintético se aplica a un sistema soluto disolvente a composición constante en que la temperatura, presión o ambos, se varían hasta que el soluto se disuelve. La variante más utilizada en sistemas binarios es el método del punto de opalescencia (cloud point); en éste se prepara la composición deseada a ser evaluada para formar el diagrama de fases de la mezcla

y se coloca en un recipiente sellado para evitar pérdidas de material y por ende incertidumbre en la composición. Esta mezcla se agita de manera que la temperatura sea homogénea, variando dicha temperatura en forma controlada para observar la aparición o desaparición de dos fases. El método sintético es más rápido y preciso que el analítico pero tiene la desventaja de no proporcionar directamente información de la composición en la segunda fase. Cuando el sistema se encuentra a una temperatura y composición constante y se separa en dos fases, la composición de éstas puede ser evaluada una vez que se obtiene la curva de enturbiamiento completa, es decir, la composición de cada una de estas fases corresponderá a la intersección de la temperatura del sistema con la curva de enturbiamiento.

El método utilizado para la elaboración del diagrama de fases que a continuación se describe es una variante del método sintético. Para determinar la curva de coexistencia del NFE-10-H<sub>2</sub>O se procedió como se describe a continuación: se prepara por pesada (balanza analítica con precisión de 0.1mg) una composición determinada de mezcla de NFE-10-H<sub>2</sub>O, se coloca en una celda que consiste en un envase de vidrio de doble pared, la parte exterior contiene el medio de regulación térmica (temperatura de baño controlada utilizando agua para temperaturas de hasta 5°C y una mezcla glicerina-agua para temperaturas inferiores según convenza al caso) y la parte interior contiene la mezcla en estudio que presenta espuma y burbujas de aire, por lo que se hizo necesario que la mezcla preparada se dejara reposar un día (Figura 5.5.). Gradualmente se varía la temperatura de la mezcla hasta observar la aparición o desaparición de dos fases (dependiendo de la región en que se encuentre el sistema será el comportamiento observado) y ésto puede ser detectado por la opalescencia o transparencia del sistema respectivamente. Cada punto detectado se puede medir más de una vez, regresando al sistema a la temperatura de partida.

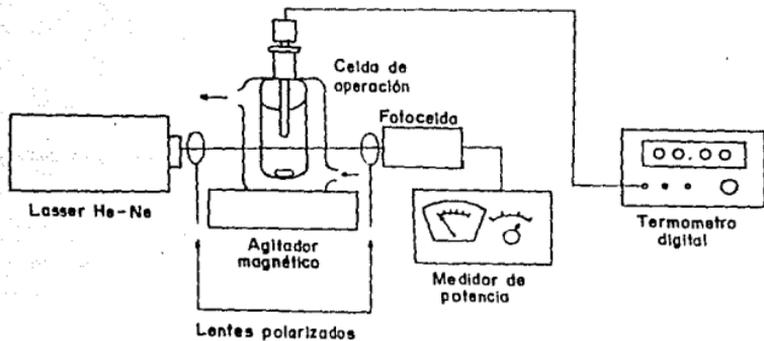
Para la Zona I, es decir, para la zona que se encuentra arriba de la curva de enturbiamiento, donde se separa el sistema en dos fases (la acuosa y la del tensoactivo), el procedimiento se puede realizar comenzando en la Zona II y elevando la temperatura gradualmente, manteniéndola en equilibrio ( $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ) aproximadamente un minuto y continuando hacia temperaturas superiores hasta observar el cambio de una a dos fases. A continuación se sigue el proceso inverso disminuyendo lentamente la temperatura hasta volver a observar el cambio, ahora de dos fases a una sola. Este procedimiento se repite en promedio tres veces para la determinación de cada punto de cambio obteniendo la temperatura de solubilidad como el valor medio de las temperaturas registradas durante el proceso. Esta transición en las Zonas I y II dada por la curva de solubilidad, se muestra en las Figuras 5.6 y 5.7, en las cuales se trazan tanto la temperatura de cambio mínima como la máxima alcanzadas por el calentamiento y el enfriamiento respectivamente.

El procedimiento anteriormente descrito puede ser utilizado para detectar las regiones anisotrópicas, pero sólo se realiza a partir de la Zona II, la cuál está compuesta de una sola fase, enfriando hasta llegar a la Zona III o IV que corresponden a cristales líquidos que presentan opalescencia. Como los cristales líquidos tienen una viscosidad mayor que la región isotrópica, no puede ser evaluado el cambio de las Zonas III y IV a la Zona II debido a que para romper el cristal líquido y homogeneizar la mezcla es necesario sobrecalentarla, por lo cuál no se detecta la desaparición del cristal líquido y la formación de la región isotrópica.

Este método puede ser modificado por un sistema que evite la apreciación subjetiva por parte del observador de aparición, desaparición ó cambio de

FIGURA 5.5.

MONTAJE DEL EQUIPO



fase, incrementando la precisión en la medición. Este sistema deberá ser capaz de cuantificar el grado de opalescencia identificando así las diferentes zonas.

Para este propósito se utilizó una fuente laser He-Ne (3 mW), la cual se coloca en posición perpendicular a la celda de operación, de manera que el rayo laser pase a través de ella y finalmente incida en un medidor de potencia apropiado a la longitud de onda del laser, utilizando el método turbidimétrico ó nefelométrico.

Si el sistema se encuentra en la Zona II y se mantiene con agitación constante y calentamiento paulatino, se llegará a la Zona I (ambas regiones son isotrópicas), en este momento la dispersión del haz, al atravesar la mezcla, es total y sólo una mínima cantidad de dicho haz llega a la fotocelda que conectada al medidor de potencia registra una lectura cercana a cero y constante. Cuando el sistema se encuentra en la Zona II, se tiene una sola fase, la cual permite el paso del rayo laser, que incide en una fotocelda, con una mínima pérdida de potencia. El medidor de potencia registra en este caso una lectura constante aproximada de 0.8 mW.

En el caso de la formación de las regiones anisotrópicas (Zonas III y IV), se presenta también la dispersión del haz luminoso en el sistema, la diferencia en este caso es que la agitación se detiene debido a la alta viscosidad de los cristales líquidos. No fue posible partir de las Zonas III y IV y detectar el cambio que sufren al pasar a la Zona II debido a que para obtener una sola fase isotrópica es necesario sobrecalentar el cristal líquido, como se mencionó anteriormente.

Un método para determinar la existencia de cristales líquidos (lamelares y hexagonales), es observar si el sistema en cuestión presenta birrefringencia. Con este fin se utilizan lentes polarizados, los cuales se adaptan al equipo ya montado de manera que cuando se tenga un líquido isotrópico, el haz sea completamente desviado detectándose una potencia mínima y al tener una sustancia birrefringente el haz de luz se detectará en su máxima potencia.

Aunque la birrefringencia no puede ser tomada como único argumento para identificar la formación de cristales líquidos, en este trabajo sólo se utilizó como confirmación de que éstos se forman, apoyándose en estudios realizados previamente de las estructuras que se forman en las zonas anisotrópicas del diagrama de fases NFE-10-H<sub>2</sub>O (74). En las Figuras 5.8 y 5.9 se pueden observar los límites encontrados entre las zonas anisotrópicas (III y IV) y la isotrópica (II). Con los datos obtenidos de potencia y temperatura a una composición dada, se realiza una gráfica que tiene aspecto similar al de una curva bilogarítmica (Figura 5.10), de la cual se obtiene la temperatura de cambio con el punto de inflexión de la curva. Así para cada composición se obtiene la temperatura de cambio con las que posteriormente se trazó el diagrama de fases. Hay que hacer notar que principalmente para los puntos cercanos a la temperatura crítica inferior, la curva de potencia contra temperatura muestra un punto de inflexión no bien definido el cual tuvo que ser medido de 4 a 7 veces hasta poder considerarlo como punto de cambio real. Otro problema encontrado cuando se detectaron cristales líquidos, es que a bajas temperaturas (de 8°C hacia abajo del baño de enfriamiento) el agua de la atmósfera se condensa en la superficie del reactor, proporcionando una lectura errónea ya que disminuye la intensidad del rayo y para eliminar este factor el reactor se cubría con una

capa de etanol que debido a su bajo punto de fusión evita la condensación.

Las temperaturas obtenidas mediante el máximo punto de inflexión para las curvas de potencia contra temperatura detectando cristales líquidos coinciden en el punto de inflexión para una misma composición utilizando y sin utilizar lentes polarizados. Dichas curvas son inversas ya que cuando no se utilizan lentes polarizados se parte de un máximo de potencia constante, cae la potencia llegando a un mínimo, y cuando se utilizan lentes polarizados se parte de un mínimo de potencia que repentinamente aumenta hasta llegar a un máximo y permanece constante, debido a la formación de estructuras birrefringentes.

Cuando es posible, la nueva composición del sistema se prepara a partir de otra composición ya conocida, añadiéndolo una cantidad perfectamente definida de agua (corregida por densidad en volumen y temperatura controladas). El agua se añade cuando el sistema se encuentra en una fase y la adición se hace paulatinamente dando tiempo suficiente para que el sistema se homogenice, aproximadamente se deja reposar 24 horas para eliminar las burbujas de aire contenidas en la mezcla así como la espuma.

## 5.5. DATOS EXPERIMENTALES.

La construcción del diagrama de fases se realizó a partir del conjunto de datos experimentales (n=40) de temperaturas de cambio (°C) con sus respectivas composiciones referidas a por ciento en peso de NFE-10 y están registradas en la Tabla 5.1.

TABLA 5.1. TEMPERATURA CORRESPONDIENTE AL CAMBIO DE FASE PARA DIFERENTES COMPOSICIONES DE MEZCLA DE NFE-10-AGUA.

ZONA I - II (Figuras 5.6. y 5.7. ).

No.	% peso NFE-10	% peso H <sub>2</sub> O	T <sub>mín</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	T <sub>prom</sub> (°C)*
1	00.05	99.95	69.60	70.60	70.10
2	00.10	99.90	69.10	69.95	69.53
3	00.25	99.75	68.40	68.70	68.55
4	00.99	99.01	67.83	67.90	67.87
5	01.96	98.04	67.75	68.00	67.88
6	03.85	96.15	66.85	68.00	67.42
7	04.76	95.24	66.30	67.90	67.10
8	05.66	94.34	66.90	68.10	67.50
9	06.54	93.46	67.50	68.40	67.95

TABLA 5.1. (Continuación).

No.	% peso NFE-10	% peso H <sub>2</sub> O	Tmín. (°C)	Tmáx. (°C)	Tprom. (°C)*
10	09.09	90.91	68.80	68.95	68.88
11	10.71	89.29	69.60	69.80	69.70
12	12.00	88.00	70.30	70.50	70.40
13	15.00	85.00	71.45	71.63	71.54
14	23.00	77.00	75.90	75.97	75.94
15	25.00	75.00	78.10	78.35	78.23

## ZONA II- III (Figura 5.8).

No.	% peso NFE-10	% peso H <sub>2</sub> O	T (°C) P/ T = máximo
16	34.50	65.50	-0.2°C**
17	35.00	65.00	08.47
18	35.67	64.33	17.45
19	36.50	63.50	22.33
20	37.51	62.49	26.80
21	40.40	59.60	34.05
22	45.00	55.00	38.51
23	46.51	53.49	38.50
24	47.17	52.83	38.45
25	48.90	51.10	37.85
26	52.17	47.83	36.42
27	55.00	45.00	33.70
28	57.30	42.70	28.42
29	60.00	40.00	22.35
30	61.96	38.04	10.38
31	63.00	37.00	02.22

\* La temperatura promedio fue la que se utilizó para elaborar el diagrama total de fases.

\*\* Este punto presenta un comportamiento que conduce a suponer un cambio de fase líquida a sólida del cristal líquido en cuestión, como se muestra en la Figura 5.11. Se observa un sobre-enfriamiento seguido de una perturbación para llegar al equilibrio que se identifica cuando se estabiliza la temperatura del sistema.

TABLA 5.1. (Continuación).

## ZONA II-IV (Figura 5.9)

No.	% peso NFE-10	% peso H <sub>2</sub> O	T (°C) P/ T = máximo
32	65.00	35.00	03.45**
33	66.00	34.00	08.20
34	67.72	32.28	17.10
35	70.00	30.00	20.35
36	72.13	27.87	19.70
37	74.00	26.00	18.80
38	76.00	24.00	15.35
39	78.00	22.00	12.18
40	80.80	19.20	01.75

\*\*Este punto presenta un comportamiento que conduce a suponer un cambio de fase líquida a sólida del cristal líquido en cuestión, como se muestra en la Figura 5.12. Se observa un sobre- enfriamiento seguido de una perturbación para llegar al equilibrio que se identifica cuando se estabiliza la temperatura del sistema.

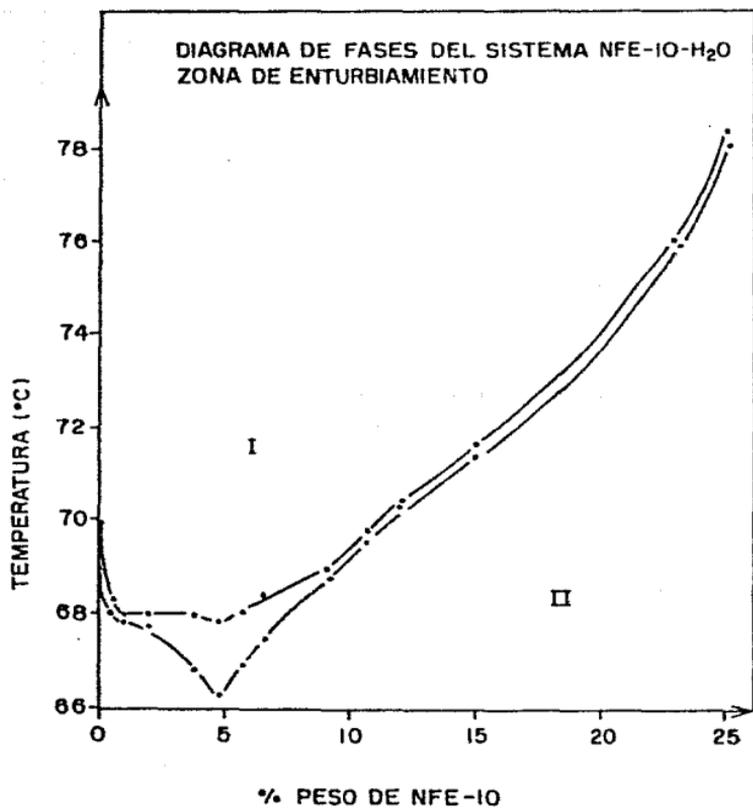


FIGURA 5.6.

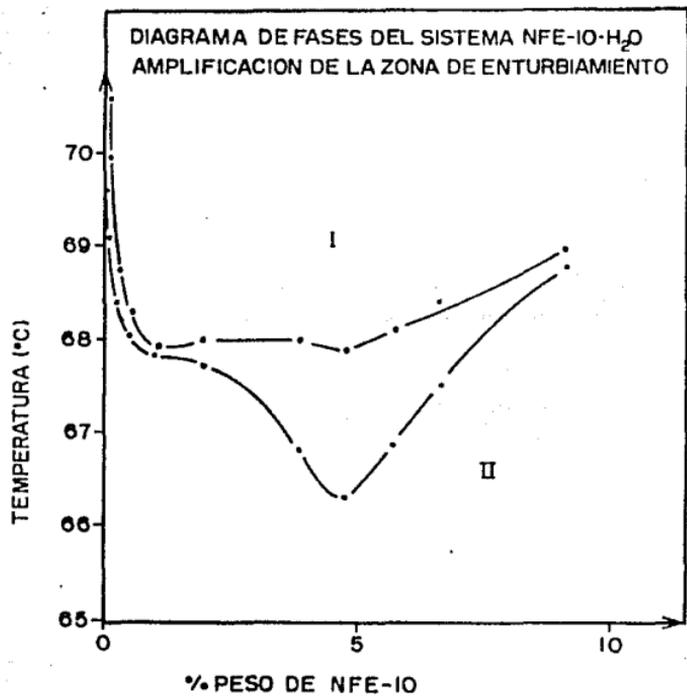


FIGURA 5.7.

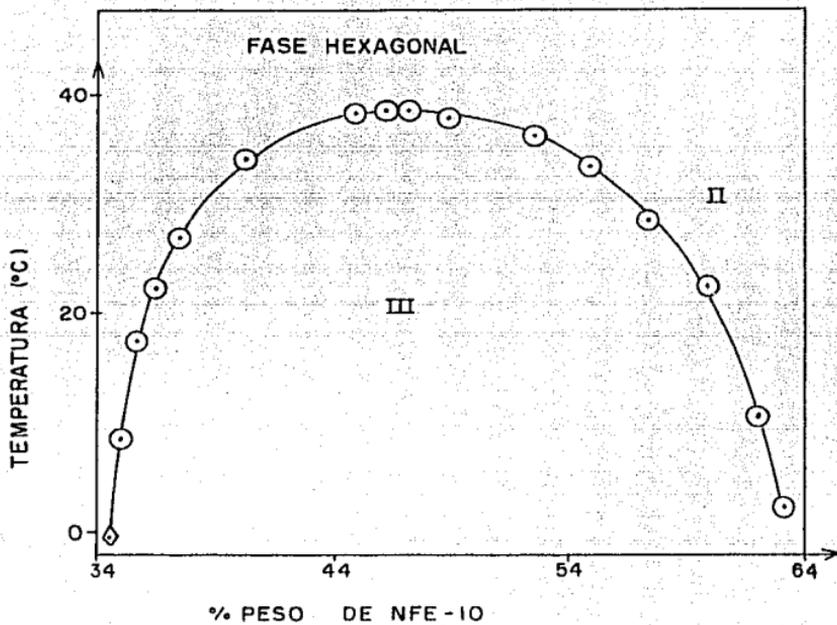


FIGURA 5.8

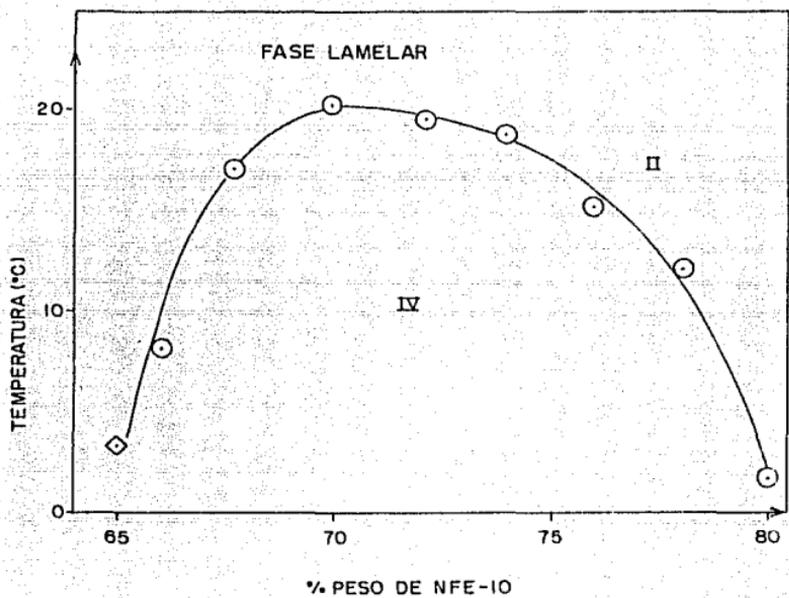


FIGURA 5.9.

### 70% PESO DE NFE - IO CON AGUA

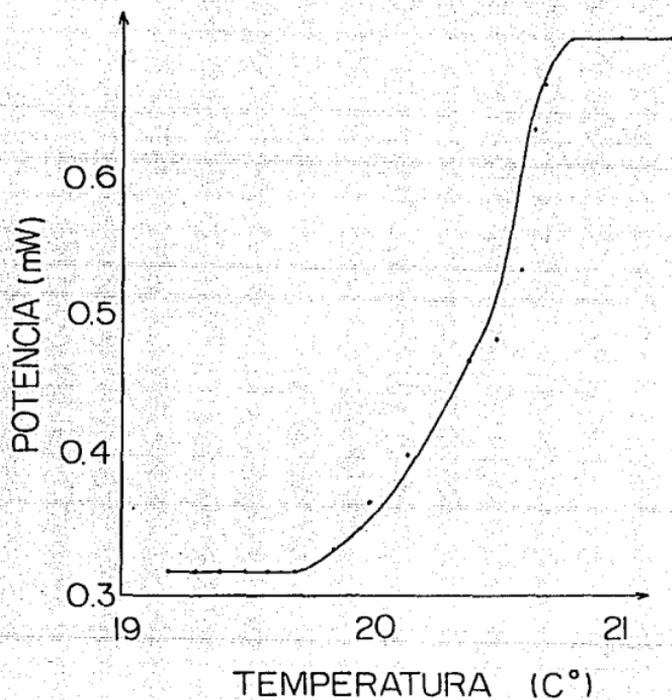


FIGURA 5.10.

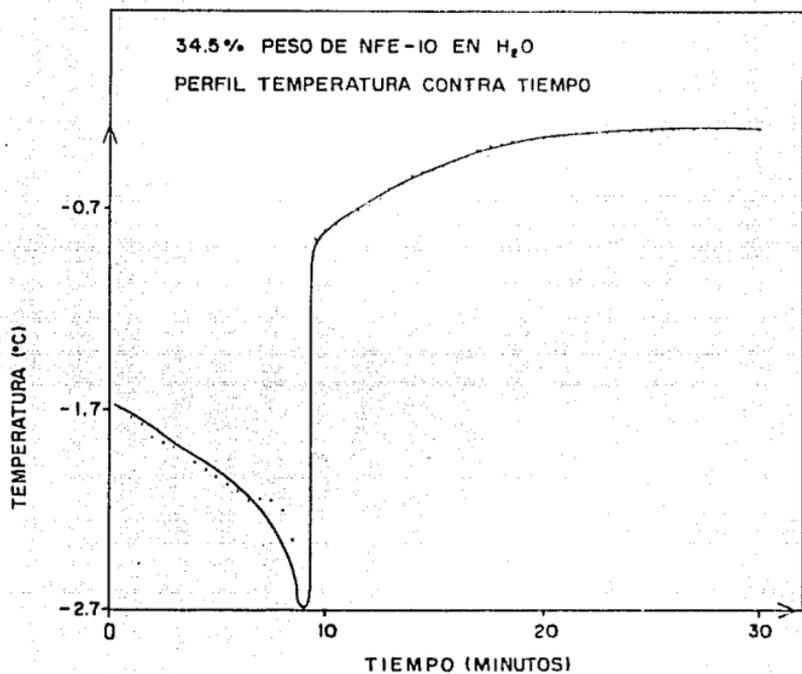


FIGURA 5.11.

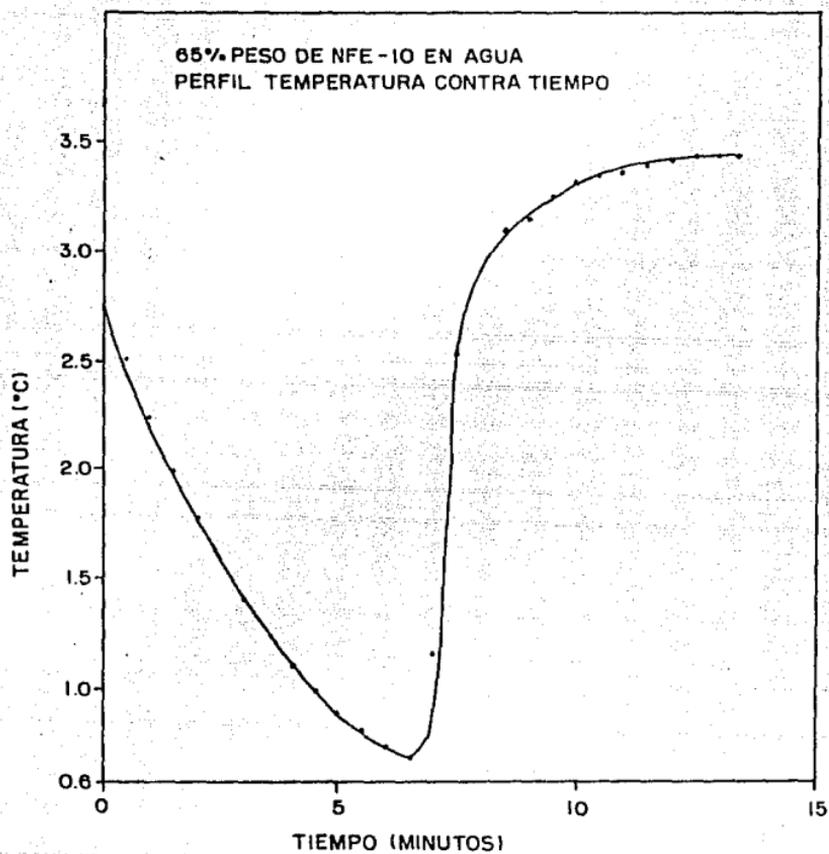


FIGURA 5.12.

## 5.6. RESUMEN Y DISCUSION DE RESULTADOS.

A partir de los datos obtenidos para las diversas regiones, se construyó el diagrama de fases mostrado en la Figura 5.13\* y se discute a continuación.

### ZONA I-II.

Mientras que los líquidos ordinarios presentan un comportamiento en dispersión luminosa como lo muestra la Figura 5.14, con un claro punto de inflexión en el cambio de fases, las mezclas NFE-10-H<sub>2</sub>O muestran un comportamiento atípico como se muestra en la Figura 5.15., que se acentúa especialmente en las vecindades del punto crítico inferior, donde la transición de fase ocurre desde una primera región opalescente hasta una segregación formal.

Los líquidos ordinarios conforme se acercan a la temperatura crítica, difieren menos en sus propiedades, especialmente sus índices de refracción se asemejan y la zona de cambio de fases presenta intervalos cada vez más estrechos de temperaturas. Para la mezcla NFE-10-H<sub>2</sub>O, el rango de temperaturas crece, llegando al máximo en el punto crítico inferior ( $T_c = 67.1$  °C para 4.76 % en peso de NFE-10). Suponemos que esto es debido a que el NFE-10 con el cual se trabajó es una muestra comercial con distribución de homólogos etoxilados en los cuales predomina el de diez moles de OE.

\* El intervalo de temperaturas trabajado fué de -2 a 80 °C debido a la limitación del equipo.

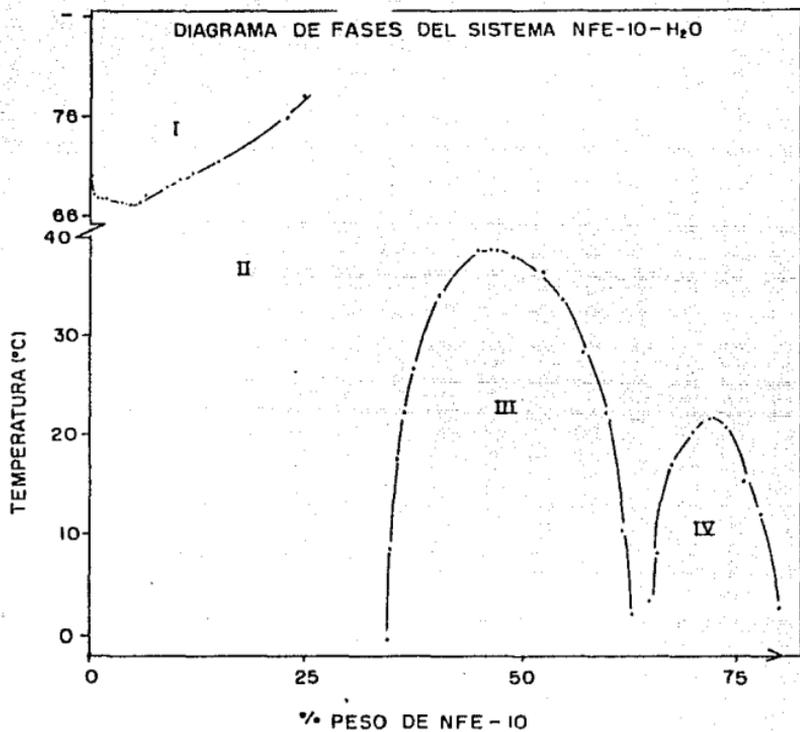
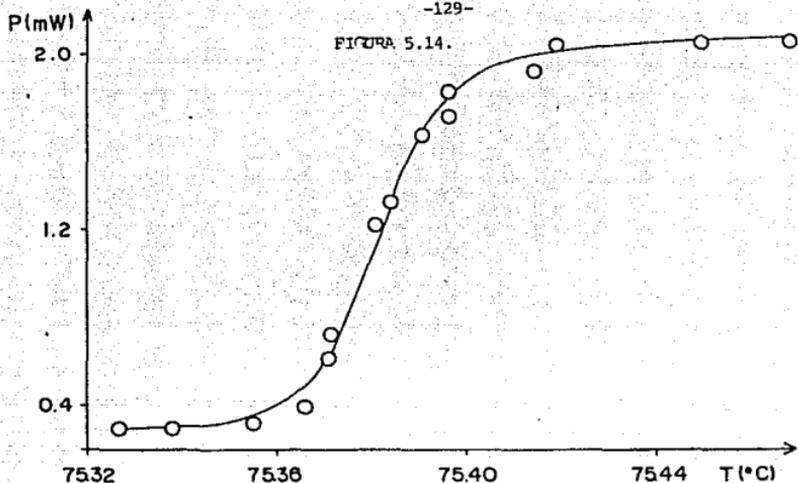


FIGURA 5.13.

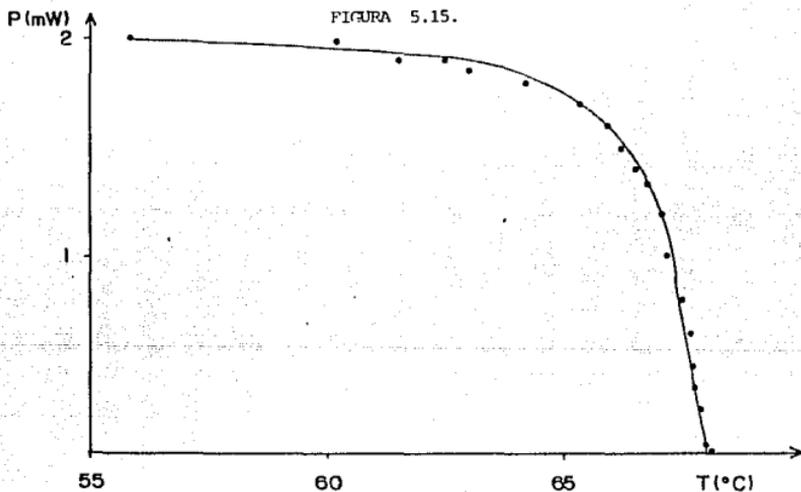
La Zona I sometida a agitación presenta turbidez, pero si dicha agitación cesa se inicia la separación de las fases (acuosa y de tensioactivo), proceso que transcurre en una hora aproximadamente.

#### ZONAS II- III y II- IV.

A bajas temperaturas y concentraciones superiores a la crítica inferior, se presentan regiones anisotrópicas birrefringentes. De acuerdo a la literatura (70), la Zona III corresponde a un cristal líquido de estructura hexagonal y la Zona IV a una estructura lamelar. Existe también una zona isotrópica de estructura cúbica que no pudo ser detectada debido a que no presenta birrefringencia pero se sabe que se presenta en la transición entre la estructura lamelar a hexagonal y en la transición del líquido isotrópico a cristal líquido lamelar ó hexagonal.



SISTEMA ACETONITRILLO - CICLOHEXANO EN LAS VECINDADES DEL PUNTO CRÍTICO



SISTEMA NFE - 10 - H<sub>2</sub>O EN LAS VECINDADES DEL PUNTO CRÍTICO

## CONCLUSIONES

Por medio de los resultados obtenidos se puede tener una idea de la forma en que trabajan los NFE en base a un conocimiento formal y no puramente empírico.

Al introducir los datos de la tensión superficial a la ecuación de Langmuir-Szyszkowski se comprobó que ésta trabaja favorablemente con los NFE. Se observó la importancia que tiene el considerar los efectos difusionales en la determinación experimental de la tensión superficial, pues los resultados obtenidos mostraron un mayor abatimiento de la misma al compararlos con datos reportados en la literatura; con esto se confirma que las mediciones se realizaron cuando el sistema alcanzó un equilibrio completo en la superficie.

Por lo que respecta a la CMC vs. número de moles de OE no se encontró relación alguna, a diferencia de lo reportado por otros autores.

El área superficial por molécula de NFE se vio incrementada al aumentar el número de OE, resultando que concuerda en dirección mas no en magnitud con los datos de la literatura.

Este trabajo logra predecir mediante el uso de la ecuación de estado fundamental el comportamiento único a dilución infinita clásico de los materiales etoxilados, esto es, la energía estándar de adsorción para los NFE se mantie-

ne prácticamente constante con respecto al número de OE, hecho que indica que la Regla de Traube se aplica únicamente a la porción hidrocarbonada de la molécula.

Con respecto al diagrama de fases NFE-10-H<sub>2</sub>O se encontró un punto crítico inferior, al 4.76% en peso de NFE-10, el cual, a diferencia de los líquidos ordinarios se presenta en un rango amplio de temperatura debido a que la muestra analizada no fué purificada y por tanto está compuesta de una serie de homólogos etoxilados.

Se encontraron regiones isotrópicas (de tensoactivo y de agua) así como también se detectaron experimentalmente dos regiones anisotrópicas (hexagonal y lamelar) , éstas últimas se caracterizan por presentar birrefringencia.

A P E N D I C E A

ESPECTROS RMN PARA LOS NFE.

Los espectros RMN se realizaron en un espectrómetro Varian modelo EM 390. Se usó como estándar al tetrametilsilano (TMS) y como disolvente de la muestra al cloroformo deuterado. El tiempo de barrido fue de cinco minutos y la amplitud de barrido de 10 ppm. Para obtener el número promedio de óxidos de etileno en cada muestra se midieron las alturas de la integral para la zona de hidrógenos del grupo aromático (de 7.4 a 6.5  $\delta$ ) y la zona de hidrógenos etéreos (de 4.4 a 2.4  $\delta$ ). Conociendo la altura del grupo aromático (equivalente a cuatro hidrógenos) se obtiene el número promedio de OE para las muestras.

Ejemplo: Para el NFE-6 la altura de la zona de hidrógenos aromáticos fué de 0.9 cm y la de la zona de hidrógenos etéreos de 7.1 cm, entonces:

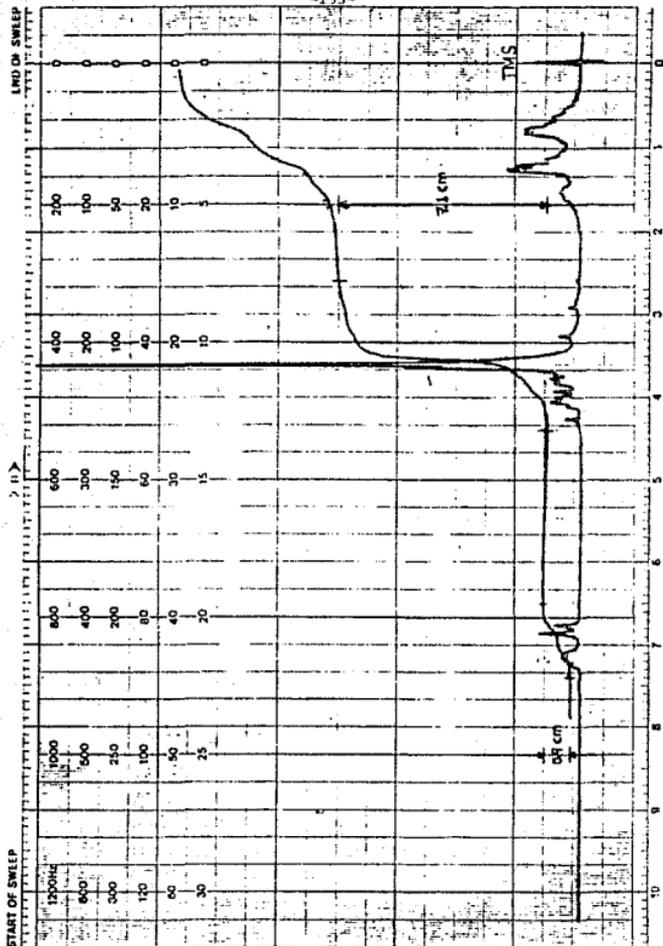
$$\begin{array}{l} 0.9 \text{ cm} \longrightarrow 4 \text{ H} \\ 7.1 \text{ cm} \longrightarrow x \text{ H} \quad x = 31.55 \text{ H} \end{array}$$

Menos un hidrógeno del grupo  $\text{OH}^-$  y dividiendo entre 4, pues cada OE contiene 4 hidrógenos se tiene que:

$$30.55 / 4 = 7.64 \text{ unidades de OE.}$$

INTERPRETADOS POR: Alejandro M. Barraquán V.

NFF-6

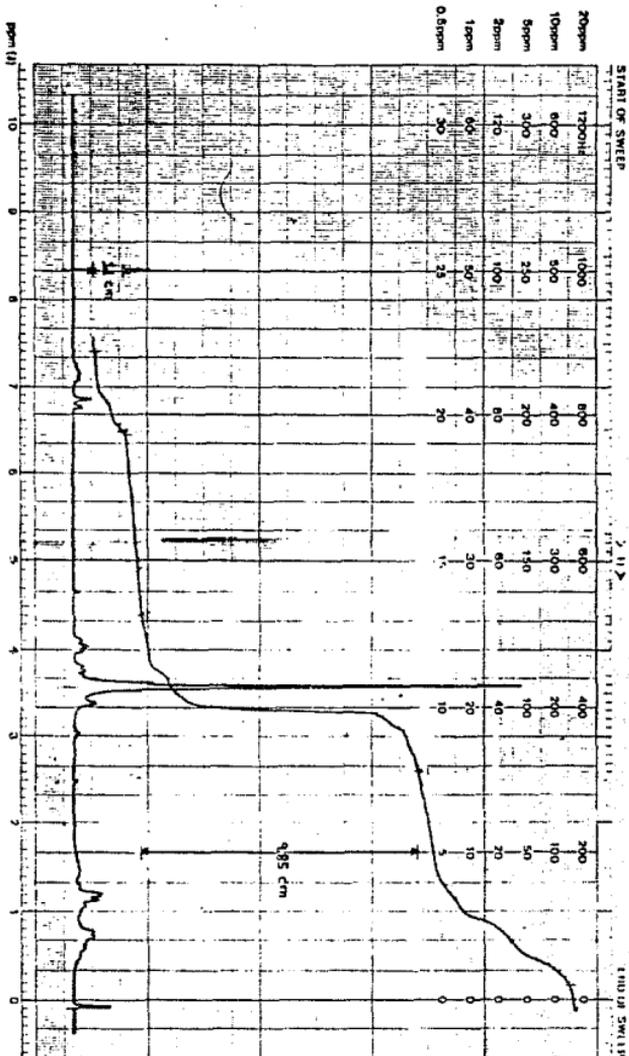




varian instrument division

palo alto, california

NEE-9



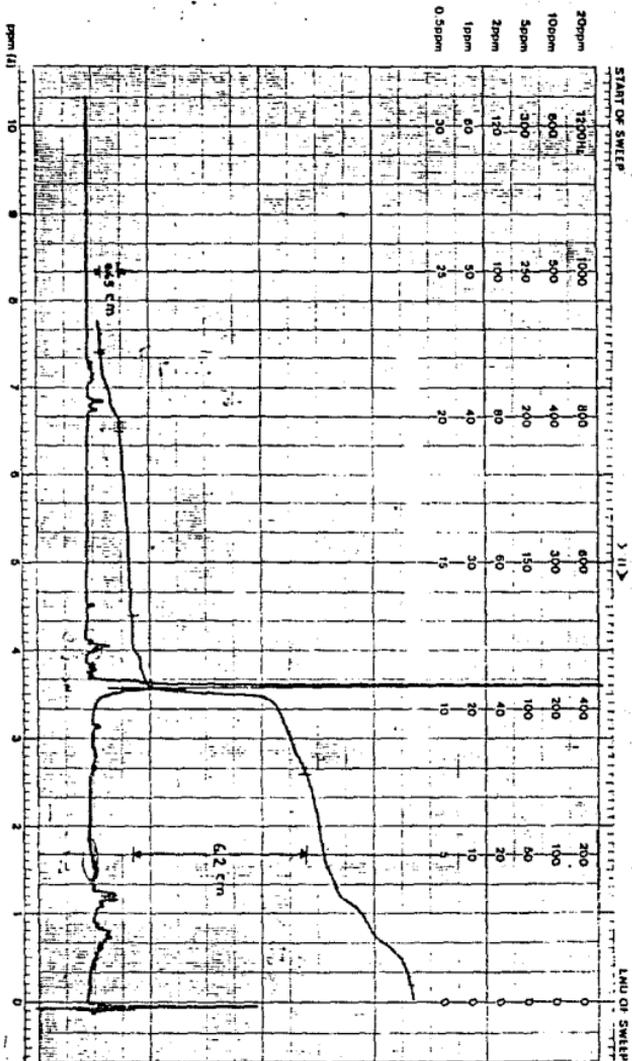
EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER



varian instrument division

palo alto, california

NFE-10



-11-

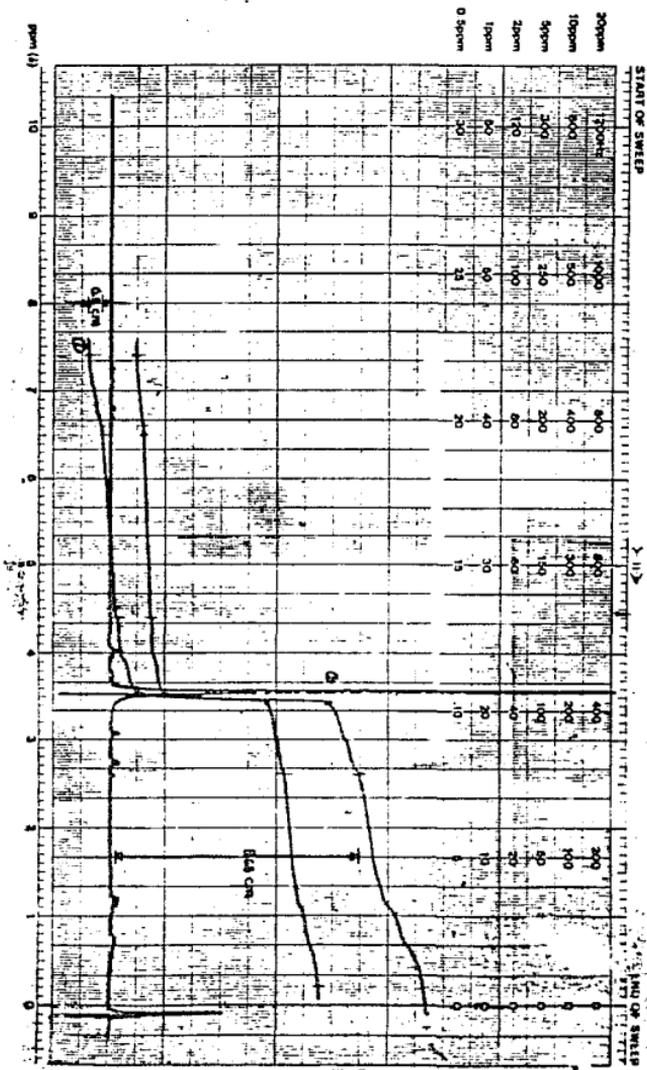
EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER



varian instrument division

palo alto, california

NFE-30



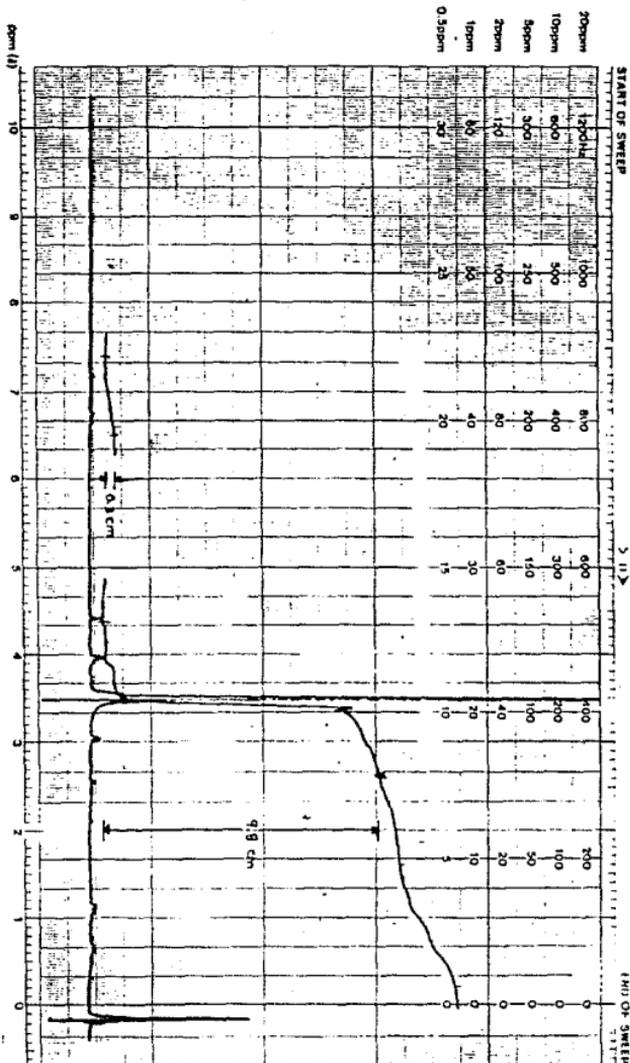
NEUTRON FLUX DISTRIBUTION



varian instrument division

palo alto, california

NFE - 40



EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

A P E N D I C E B

CROMATOGRAFÍAS GAS-LIQUIDO PARA LOS NFE.

El aparato utilizado fue un cromatógrafo de gases HP 5890 con detector de ionización de llama, la columna capilar de metilsilicón con 6 m de largo, 0.25 mm de diámetro y 0.25  $\mu$ m de espesor de película.

Condiciones analíticas:

Fase móvil:  $H_2$

Temperaturas: Inyector 290 °C

Detector 290 °C

Temperatura de la columna: Temperatura inicial: 150 °C

Temperatura final: 290 °C.

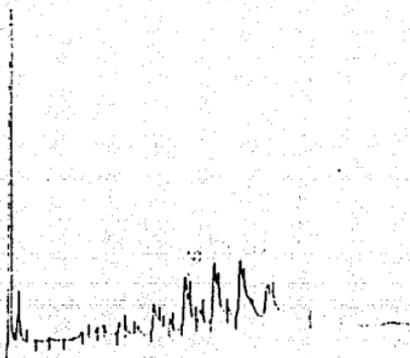
Tiempo inicial: 0.1 min.

Velocidad de programación: 15°/min hasta temperatura final de 290 °C.

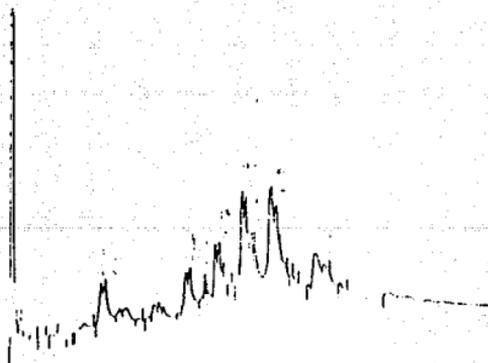
Disolvente de la muestra: Cloroformo.

INTERPRETADOS POR: Alejandro M. Barraquán V.





CROMATOGRAFIA PARA NFE-30



CROMATOGRAFIA PARA NFE-40

B I B L I O G R A F I A .

- (1) Tensioactivos y sus aplicaciones en la industria. Sociedad Química de México (1978).
- (2) R.E. Kirck y D.F. Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol.22 pp. 387-89 (1984).
- (3) M.J. Schick. Nonionic Surfactants. Cap.3 . Marcel Dekker, Inc. New York (1967).
- (4) Boletín Técnico Polaquimia. México.
- (5) Boletín Técnico Canamex. México.
- (6) A. Kitahara y K. Kon-no. J. Phys. Chem. 70, 3394 (1966)
- (7) M. Matell. Surface Chemistry. pp. 127-31 Academic Press, New York (1965)
- (8) J.A. Komor y J.P.G. Beiswager, J. Am. Oil Chemist's Soc., 43, 435 (1966).
- (9) D.A. Mc. Kenzie, J. Am. Oil Chemist's Soc., 55, 93 (1978).
- (10) M.J. Schick. J. Colloid Sci., 17, 801 (1962).
- (11) P. Becher. J. Colloid Sci., 18, 665 (1963).
- (12) A.M. Mankowich., J. Am. Oil Chemist's Soc., 40, 96 (1963).
- (13) Resultados obtenidos en el presente trabajo . Cap. 4.
- (14) L. Hsiao, H.N. Dunning y P.B. Lorenz., J. Phys. Chem.60, 657 (1956).
- (15) M.J. Schick, J. Phys. Chem., 66,1326 (1962).
- (16) M.J. Schick., J. Phys. Chem., 67, 1987 (1963).
- (17) Milton Rosen. Surfactants and Interfacial Phenomena. Wiley Sons, New York (1978).
- (18) P Becher, J. Colloid Sci., 16, 49 (1961).
- (19) M. J. Schick. J. Colloid Sci., 18, 378 (1963).
- (20) E.H. Crook. J. Phys. Chem., 68, 3592 (1964).

- (21) A. J. Smith. J. Phys. Chem., 56, 963 (1952).
- (22) R. Kramer. J. Am. Oil Chemist's Soc., 55, 93 (1978).
- (23) D.A. Mc Kenzie. J. Am. Oil Chemist's Soc., 55, 93 (1978).
- (24) Feith. Industrial Chemicals. John Wiley & Sons, Inc. New York (1975).
- \* (25) C.A. 60, 11944 c (1963). J.B. Roddely Universal Oil Products Co.  
Fr. 1,334, 636 (1963).
- \* (26) C.A. 90, 87018 s (1979). E. Grzywa et al. Pol. 93, 812 (1977).
- \* (27) C.A. 93, 46107 p (1980). M. Kiedik et al. Przem. Chem. 1980, 59 (2)  
74-6 (pol.).
- \* (28) C.A. 58, 8972 g (1961). H. Spaening y J. Beck. BASF Brit. 906,  
219 (1962).
- \* (29) C.A. 66, 37626 x (1967). T. Fujimoto, Y. Shibahara y Y. Shimoyama.  
Sanyo Chemical Industry Co. Japan 19, 344 (1964).
- \* (30) C.A. 91, 107798 x (1979). M. Kiedik et al. Pol. 97, 840 (1978).
- \* (31) C.A. 95, 132403 e (1981). L. Gutiérrez et al. Ing. Química (Madrid)  
1981, 13 (146), 149-52.
- \* (32) C.A. 96, 125813 f (1982). A.N. Shadrina Khim. Tekhnol. Topl. Masel  
1981, (12), 36-8 (Ruso).
- \* (33) G. Bichet. French Pat. 1, 103, 485 (1955).
- (34) Stein et al. U.S. Pat. 3,426,425 (1969).
- (35) Umbach y Stein. J. Am. Oil Chemist's Soc., 48, 394 (1971).
- \* (36) Fette, Seifen, Antrichm 1969, 71 (11), 938-47 (Ger.).
- (37) Mills y Leis U.S. Pat. 2,988,572 (1961).
- (38) Takacshi Ishiwata. Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 129 (1963)
- \* (39) C.A. 71, 60916 d (1969). S. Ropusknski y O. Staroojcica. Przem. Chem.  
1969 48 (4) 220-2 (Pol.).

- \* (40) C. A. 81, 25072 k (1974) U. Onken y H. Clasen Pat. Ger. 2,248,424 (1974).
- \* (41) C.A. 100, 8986 G.L. Nield y Pift. Washecheck Eur Pat. Appl. EP 85 167 (1983)..
- \* (42) French Pat No. 947,250 (Encontrada en U.S. Pat 3,426,425).
- (43) Directorio de la Industria Química Mexicana. ANIQ. México 8a Ed. (1986).
- (44) Aveyard. An Introduction to the principles of surface chemistry. pp 2 Cap. 1. University Printinghouse, Cambridge (1973).
- (45) J.J. Jasper. J.Phys. Chem. Ref. Data 1, 841 (1972).
- \* (46) W. Ramsey y J. Shields. J. Chem. Soc., 1893, 1098.
- (47) E.A. Guggenheim. J. Chem. Phys., 13, 253 (1945).
- (48) Maron S. Fundamentos de Fisicoquímica. Edit. Limusa 9a reimpresión (1978).
- (49) Aveyard. An Introduction to the principles of surface chemistry. pp. 15-17. Cap. 1. University Printinghouse, Cambridge (1973).
- (50) Levine Ira N. Fisicoquímica, pp.233, Edit. Mc Graw-Hill Latinoamericana S.A. México (1981).
- \* (51) B. Von Szyszkowski, Z. Phys. Chem., 64, 385 (1908).
- (52) H.P. Meissner, A.S. Michaels. Ind. Eng. Chem., 41, 2782 (1949).
- (53) Gilbert W. Castellan. Fisicoquímica. 1a Ed. en español. Fondo Educativo Interamericano S.A. México (1982).
- (54) Couper. Surfactants. "Proceedings of a meeting held" . pp.31 Ed. Th. F. Thadros. England (1983).
- \* (55) I. Traube, Annalen, 265, 27 (1891).
- (56) Couper. Surfactants. "Proceedings of a meeting held". pp.34 Ed. Th. F. Thadros. England (1983).
- (57) R.T. Morrison y R.N. Boyd. Química Orgánica. Fondo Educativo Interamericano. México (1976).

- (58) Grefft y Flanagan. J. Am. Oil Chemist's Soc., 40, 118 (1963).
- (59) M.J. Schick. J. Chem. Soc., 20, 464 (1965).
- (60) J. Kelly y H.L. Greenwald. J. Phys. Chem., 62, 1096 (1958).
- (61) H.G. Nadeu. Analytical Chem., 36, 1914 (1964).
- (62) T. Jshiwata. Bull. Chem. Soc. of Japan., 36, 129 (1963).
- (63) Norma ASTM, d 1331-56. Parte 30.
- (64) Harkins y Jordan. J. Am. Chem. Soc., 52, 1751 (1930).
- (65) J.L. Katz. J. Colloid and Interface Science., 56, 179 (1976).
- (66) J.M. Prausnitz. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Prentice Hall, New York (1969).
- (67) J.H. Hildebrand, R.L. Scott. Regular Solution. Prentice Hall Inc. New Jersey (1962).
- (68) J.T. Smith. J. Phys. Chem. 89, 16, (1985).
- (69) Kozo Shinoda. Solvent Properties of surfactant solutions. Marcel Dekker Inc. New York, (1967).
- (70) G.J.T. Tiddy. Physics Reports. Surfactant-water liquid crystal phases. (1982).
- \* (71) M. Matsushima and K. Shinoda. Annual Meeting of Chemical Society, Japan (1965).
- (72) P. Knight, E. Wyn-Jones and G.J.T. Tiddy. J. Phys. Chem. 89, 3445-49 (1985).
- \* (73) Alexow, W. Parkt.Chem., 25, 518 (1882).
- (74) C.A. 93, 206499 (1980). Tuross-Biernacka, M. (Pol.) Organika, 1979.

\* Bibliografía no consultada en la referencia original.