

59
Aej



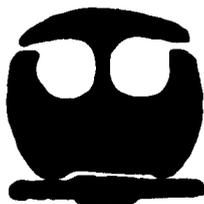
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"MODIFICACION DE CRISTALES
LIQUIDOS LIOTROPICOS"**

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A ;
RICARDO GONZALEZ ROSAS



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. FRANCISCO JAVIER GARFIAS AYALA.

VOCAL: Prof. JESÚS GRACIA FADRIQUE.

SECRETARIO: Prof. ALMA ROSA GARCÍA CHARRETON.

1er. SUPLENTE: Prof. AIDA JUDITH GÁNDARA TOVAR.

2do. SUPLENTE: Prof. AMANDO JOSÉ PADILLA RAMÍREZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas.
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:



Dr. Jesús Gracia Fadrique.

SUSTENTANTE:



Ricardo González Rosas

*A mis padres, por su ejemplo,
constancia y cariño inigualable, los
admiro profundamente.*

*A mis hermanos, por todas las
experiencias compartidas que nos
permiten seguir unidos.*

*A un trío excepcional: Ernesto, Irma
y Erika.*

*A todos mis buenos amigos, pero muy
especialmente a Verónica, Gonzalo, Jesús Hdez
y compañía, Efraín, Roberto P, Juanjo, Isidro,
Cristóbal, Lupita y a todos aquellos que hicieron
de mi estancia en la facultad un suceso
agradable.*

*Con mucho cariño dedico este trabajo
a mis amigos:*

*Lourdes, por tu incansable lucha que
siempre he admirado.*

*Rosario, por nuestros meses de
amistad nueva, siempre solidaria.*

*Javier Reyes, por tu apoyo
incondicional en todo momento.*

E.lia, por estar aquí acompañándome

Actúa sin la menor duda, pero de manera vaga y oscura. No obstante, hay una cosa que no ofrece la menor duda: se trata de un hombre raro y hasta original; Javier lo puede atestiguar.

El compartir un trabajo no es cosa fácil, sin embargo, el construirlo con Gracia fue más grato.

Llena de vida exterior, de honda sensibilidad y profunda sencillez, en muchas ocasiones me dejó perplejo, y en efecto la llamo genio; Glinda sabe a quien me refiero.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.

CAPÍTULO 1 CRISTALES LÍQUIDOS.

1.1. Antecedentes.

1.2. Clasificación de cristales líquidos.

1.2.1. Cristales líquidos termotrópicos.

1.2.1.1. Fases termotrópicas formadas por tensoactivos.

1.2.2. Cristales líquidos liotrópicos.

1.2.2.1. Anfifilos.

1.2.2.2. Micelas

1.2.2.2.1. Evidencia de formación de micelas.

1.2.2.2.2. Efectos de interacción entre agregados micelares

1.2.2.2.3. Consideraciones geométricas de empaquetamiento.

1.2.2.3. Fases de cristales líquidos formadas en sistemas agua-tensoactivo

1.2.2.4. Estructuras de fases formadas en sistemas agua-tensoactivo.

1.2.2.5. Determinación de diagramas de fases.

1.3. Referencias.

CAPÍTULO 2 FÍSICOQUÍMICA DE SUPERFICIES Y TEORÍA DE SOLUCIÓN REGULAR.

2.1. Aspectos fundamentales en termodinámica de superficies.

2.1.2. Tensión superficial.

2.1.3. Presión superficial.

2.1.4. Agentes tensoactivos.

2.1.5. Energía interna.

2.1.6. Ecuación de Gibbs-Duhem.

2.1.7. Ecuación de adsorción de Gibbs

2.1.8. Energía estándar de adsorción.

2.1.9. Energía estándar de micelización.

2.2. Teoría de solución regular.

2.2.1. Teoría de Van Laar.

2.2.2. Teoría de Scatchard y Hildebrand.

CAPÍTULO 3 DESCRIPCIÓN DE DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES AGUA-TENSOACTIVO NO IÓNICO.

- 3.1. Descripción general.**
 - 3.1.1. Punto Krafft.**
 - 3.1.2. Punto de enturbiamiento (cloud point).**
- 3.2. Diagramas de equilibrio agua-tensoactivo.**
 - 3.2.1. Sistemas alcohol etoxilado-agua.**
 - 3.2.2. Sistemas nonilfenol etoxilado-agua.**
- 3.3. Referencias.**

CAPÍTULO 4 INFLUENCIA DE TERCEROS COMPONENTES.

- 4.1. Variación del punto de enturbiamiento por la presencia de terceros componentes.**
 - 4.1.1. Comportamiento típico del punto de enturbiamiento en nonilfenol polietoxilado.**
 - 4.1.2. Efectos en el punto de enturbiamiento por la presencia de electrolitos.**
 - 4.1.3. Efectos en el punto de enturbiamiento por la presencia de compuestos orgánicos.**
- 4.2. Variación en la concentración micelar crítica por la presencia de terceros componentes.**
 - 4.2.1. Efectos en la cmc por la presencia de electrolitos.**
 - 4.2.2. Efectos en la cmc por la presencia de compuestos orgánicos.**
- 4.3. Referencias.**

CAPÍTULO 5 DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.

- 5.1. Reactivos utilizados.**
- 5.2. Análisis del tensoactivo.**
 - 5.2.1. Cromatografía gas-líquido.**
 - 5.2.2. Resonancia magnética nuclear.**
- 5.3. Preparación de las muestras.**
- 5.4. Procedimiento experimental**
 - 5.4.1. Microscopía de luz polarizada.**
 - 5.4.2. Transmisión de luz polarizada.**
- 5.5. Resultados experimentales.**
 - 5.5.1. Sistema NFE-10-OE-agua-electrolitos.**
 - 5.5.2. Sistema NFE-10-OE-agua-alcoholes.**
 - 5.5.3. Sistema NFE-10-OE-agua-poliglicoles**
 - 5.5.4. Sistema NFE-10-OE-agua-urea**

CAPÍTULO 6 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- 6.1. Antecedentes.**
- 6.2. Sistema NFE-10-OE-agua-electrolitos.**
- 6.3. Sistema NFE-10-OE-agua-alcoholes.**
- 6.4. Sistema NFE-10-OE-agua-poliglicoles.**
- 6.5. Sistema NFE-10-OE-agua-urea.**
- 6.6. Conclusiones.**
- 6.7. Referencias.**

APENDICE A

INTRODUCCIÓN

Los diagramas de fases ordinarios para sistemas líquido-líquido difieren notablemente de los diagramas de equilibrio agua-tensoactivo no iónico. En diagramas convencionales existen dos regiones morfológicas, esto es, una fase líquido isotrópica y una región de dos fases líquidas limitadas por un domo de coexistencia y un punto crítico de solubilidad superior. Los diagramas de fases para sistemas tensoactivo-agua, exhiben regiones isotrópicas y puntos críticos de solubilidad inferior. Cuando la solución sobrepasa esta temperatura crítica de solubilidad inferior el sistema segrega en dos fases, una pobre y otra rica en tensoactivo. Además estos sistemas presentan zonas anisotrópicas de cristales líquidos liotrópicos con diferentes puntos críticos de gelación.

Los cristales líquidos liotrópicos (del griego λνω: lyo, disuelve) se forman por la disolución de cierta clase de polímeros y de la mayoría de tensoactivos -- *sustancias anfifílicas*--, en un solvente apropiado, que es generalmente agua (Winsor, 1974). Las estructuras más comunes de este tipo de cristales son la fase lamelar, seguida de la fase hexagonal y la hexagonal inversa. Menos comunes son las fases cúbicas, las cuales se observan en los límites de composición y temperatura de las dos fases anteriormente mencionadas.

Los cristales líquidos basados en tensoactivos son de gran importancia en muchos procesos y aplicaciones tales como en la industria alimenticia, detergencia, lubricación, recuperación secundaria del petróleo (Oswald, 1984), emulsificación, polimerización en cristales líquidos (Friberg, 1987), etc. Además, los cristales líquidos son buenos solventes para muchos compuestos orgánicos y esto les hace útiles en cromatografía, en el estudio de cinética de reacciones y en espectroscopia.

No obstante de su importancia, las propiedades de sistemas liotrópicos en relación a la presencia de terceros componentes no ha sido estudiada en forma sistemática. Efectos por adición de electrolitos y sustancias orgánicas han sido identificados en regiones del punto de enturbiamiento (Doscher, 1951; Knowles y Krupin, 1953; MacLay, 1956; Iwagama y Aoki, 1959; Luck, 1960; Fugazza, 1962) y de la concentración micelar crítica (Hsiao, 1957; Schick, 1962; Becher, 1963; Schick y Gilbert, 1965; Deguchi, 1974), pero no existen estudios que informen la modificación de regiones anisotrópicas de cristales líquidos debido a la presencia de terceros componentes. Lo anterior, justifica la necesidad de realizar un estudio más profundo en este campo.

Este trabajo está destinado al estudio de la movilidad del punto crítico de gelación de un tensoactivo no iónico, nonilfenol con 10 moles de óxido de etileno, por la presencia de electrolitos (yoduro de potasio, sulfato de potasio, cloruro de cobre, sulfato de cobre, cloruro de cobalto y cloruro de potasio); alcoholes (metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol); poliglicoles (etilenglicol y propilenglicol) y urea.

CAPÍTULO 1

CRISTALES LÍQUIDOS

1.1. ANTECEDENTES.

Friedrich Reinitzer, botánico Austriaco⁽¹⁾, descubrió en 1888 que ciertas sustancias orgánicas cristalinas no fundían directamente a una fase líquida, sino que pasaban antes por una fase fluida intermedia, ópticamente anisotrópica*. A dicha fase intermedia se le llamó "*cristal líquido*". Este término fue adoptado debido a que los cristales líquidos muestran propiedades que corresponden simultáneamente al estado sólido y al estado líquido, muestran movilidad como los líquidos, sus moléculas tienen un orden definido, el cual es menor que la estructura tridimensional de los sólidos, pero su orden molecular es mayor que el de los líquidos ordinarios.

Gran parte del trabajo científico sobre cristales líquidos se debe a Glenn Brown⁽¹⁾, quien a partir de 1960 organizó una serie de conferencias internacionales y posteriormente fundó el Instituto de Cristales Líquidos, en la Universidad del Estado de Kent, el cual es ahora un importante centro de investigación en cristales líquidos.

Existe una gran variedad de términos descriptivos de este caso particular de la materia. Muchos investigadores lo han denominado cristal líquido, líquido cristalino, mesofase o estado mesomórfico, pero se emplean indistintamente.

Actualmente se conocen más de 4000 sustancias que presentan fases líquido cristalinas cuyas propiedades se han podido utilizar en numerosas aplicaciones. Como ejemplos de estas aplicaciones podemos citar: Las pantallas de cristal líquido⁽²⁾ de relojes y calculadoras. En el área médica, una aplicación en la que se involucran cristales líquidos es el encapsulado de medicamentos, los cuales son destruidos por enzimas en el tracto digestivo. En sistemas poliméricos, su uso se destina a la manufactura de materiales de alta resistencia basados en poliamidas aromáticas liotrópicas como la fibra Kevlar de Du Pont⁽³⁾

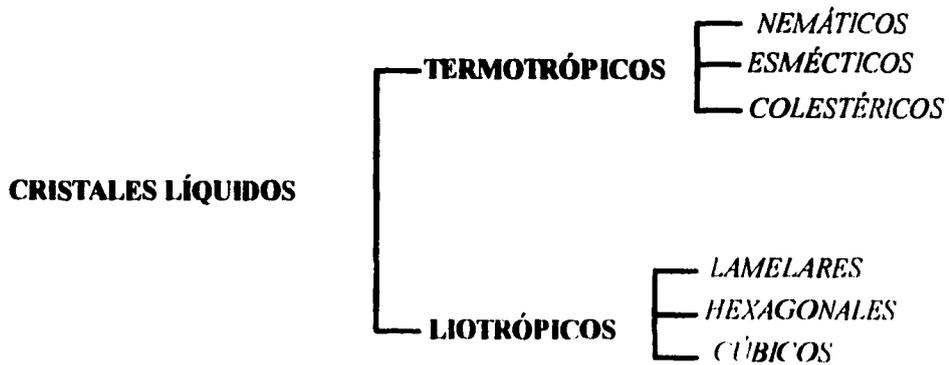
* Sus propiedades físicas tienen valores numéricos diferentes, dependiendo de la dirección en la que se les cuantifique

1.2. CLASIFICACIÓN DE CRISTALES LÍQUIDOS.

Existen dos clases principales de cristales líquidos: termotrópicos y liotrópicos. Los primeros se forman generalmente con sustancias orgánicas y los segundos por la disolución de tensoactivos, los cuales se distinguen por la manera en que presentan cambios de fase. Para los materiales termotrópicos, como su nombre lo indica, la temperatura determina el cambio de fase. Entonces, para las sustancias liotrópicas, la concentración es la variable de mayor importancia. Estos sistemas muestran *polimorfismo*, (Ver diagrama 1.1) es decir, pueden existir más de un tipo de fases de cristales líquidos.

Desde el punto de vista geométrico, se encuentran similitudes en algunas fases liotrópicas y termotrópicas. Afortunadamente las dos áreas buscadas se desarrollan separadamente y la notación usada para describirlos es diferente.

Diagrama 1.1. Transiciones polimorfológicas.



1.2.1. CRISTALES LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.

Los cristales líquidos termotrópicos se obtienen aumentando la temperatura de ciertas sustancias orgánicas.⁽⁴⁾ Estas sustancias presentan fases intermedias antes de formar líquidos isotrópicos. Típicamente exhiben tres tipos de mesofases: esméctica, nemática y colestérica.

En la fase de cristales líquidos (CL) esméctica, los cristales se pueden estructurar en redes bidimensionales (estructurados), o estocásticamente en capas superpuestas (no estructurados). En la fase de CL nemática, el ordenamiento es diferente, las moléculas se agrupan paralelamente unas con otras y esto implica alineación entre moléculas. Estimar el grado de alineación es uno de los mayores objetivos de muchos teóricos y experimentales. El grado de alineación puede ser calculado mediante la expresión:

$$S = (3 \cos \theta - 1) / 2$$

donde:

S es el grado de alineación.

θ es el ángulo entre el eje molecular y una referencia externa.

La evidencia de los arreglos se fundamenta principalmente en experimentos de difracción de rayos X.

La fase de CL colestérica, se considera como un caso especial de una mesofase nemática, pues muestra las mismas propiedades de orden pero difiere en la forma de empaquetamiento (en forma helicoidal).

1.2.1.1. FASES TERMOTRÓPICAS FORMADAS POR TENSOACTIVOS.

Prácticamente todos los estudios de fases termotrópicas se llevan a cabo con carboxilatos alquilados. Los carboxilatos involucran una amplia gama de contraiones, incluyendo a los iones univalentes y divalentes más comunes. Se ha informado de una gran variedad de transiciones de fases, las cuales son difíciles de identificar. Por ejemplo los estudios provenientes de Skouhos^(5,7) y sus colaboradores describen un gran número de transiciones polimorfológicas, entre ellas estructuras lamelares, estructuras tipo disco y estructuras tipo banda.

También se han elaborado muchos estudios concernientes a fases termotrópicas formadas en tensoactivos iónicos, como el sulfosuccinato de sodio, aerosol OI, aerosol MA⁽⁸⁾ y el cloruro de dimetilamonio⁽⁹⁾

La formación de esas fases termotrópicas es el resultado de un equilibrio de fuertes atracciones electrostáticas entre contraiones y grupos polares (ver sección 1.2.2.1) y fuerzas débiles de atracción entre las cadenas alquiladas. Las estructuras formadas representan el mayor compromiso entre esas dos fuerzas, dando un tamaño y número particular de contraiones. Las temperaturas a las cuales los cristales líquidos tienden a ocurrir son generalmente bajas para tensoactivos de cadenas grandes.

Se puede perturbar el empaquetamiento en el sólido si se introducen cadenas no lineales al tensoactivo, esto genera que se formen cristales líquidos a temperaturas mucho más reducidas.

1.2.2. CRISTALES LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS.

Otra manera de pasar del líquido isotrópico al sólido cristalino es el camino liotrópico. Este camino surge de la interacción de moléculas con forma de aguja con un solvente apropiado en cantidades progresivas. Los sistemas liotrópicos, en principio formados por solo dos componentes, se presenta en sistemas formados por moléculas tensoactivas y un solvente, generalmente agua, así como en soluciones de algunos polímeros.

En mezclas de tensoactivo-agua, se forman agregados moleculares con una variedad interesante de formas geométricas: algunos de esos agregados son cristales líquidos liotrópicos.

Los cristales líquidos son suficientemente estructurados como para difractar rayos X, transmitir luz polarizada y presentar birrefringencia^(2,10) que es una característica de la mayoría de las mesofases y es usada como técnica para identificarlas. Por ello, los cristales líquidos liotrópicos están tomando gran importancia para la investigación y la tecnología, pues de alguna manera ellos exhiben propiedades únicas de sus moléculas constituyentes.

1.2.2.1. ANFIFILOS.

Los CL liotrópicos, se forman por la disolución de polímeros y de tensoactivos - *sustancias anfifílicas*- en un solvente apropiado.⁽¹⁰⁾

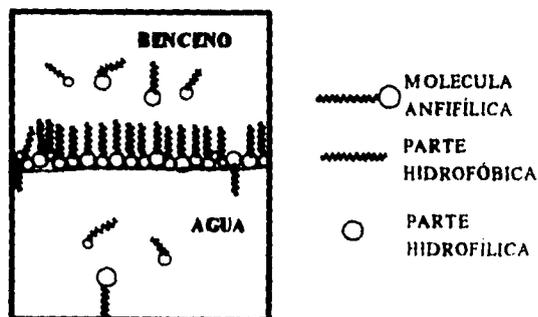
Las sustancias anfifílicas se caracterizan por tener dos grupos funcionales diferentes en su estructura, una parte hidrofílica, que es soluble en agua e insoluble en hidrocarburos y una parte hidrofóbica o lipofóbica que es insoluble en agua y soluble en hidrocarburos. A los compuestos que presentan estas características se les

denomina Anfifilos (del griego "amphi" que significa "ambos lados" y "philo" que significa "amante").

Las sustancias anfifílicas tienen la tendencia de adsorberse en interfases (agua-aire o agua-aceite), generando la orientación de la parte hidrofílica e hidrofóbica. La parte hidrofóbica (la cadena hidrocarbonada) tiene poca interacción con las moléculas de agua, mientras que la parte hidrofílica interacciona fuertemente con moléculas de agua. Por otra parte, también existe una fuerte interacción entre moléculas de agua, debida principalmente a las fuerzas de dispersión de London y a los puentes de hidrógeno. El resultado de este equilibrio de fuerzas es la tendencia a la orientación de moléculas anfifílicas en la interface, ya que esto es más factible que la disolución completa del anfifilo. De esta manera, la parte hidrofílica queda orientada hacia la fase acuosa y el grupo hidrofóbico queda orientado hacia la otra fase (ver figura 1.1), provocando el abatimiento de la tensión interfacial.

Si se aumenta la concentración del anfifilo, también aumentará la concentración de éste en la interfase y cuando se encuentre saturada, formará una monocapa. Entonces las moléculas anfifílicas tenderán a ordenarse en el bulto de la solución, formando *agregados moleculares o micelas*. A la concentración en la cual se comienzan a formar este tipo de agregados se le conoce como concentración micelar crítica (CMC).

FIGURA 1.1. Adsorción de moléculas anfifílicas en una interface benceno-agua.



1.2.2.2. MICELAS.

Las propiedades de disoluciones anfílicas en agua, han sido usadas por el hombre durante siglos, estas propiedades se han atribuido a la presencia de micelas. El término micela fue introducido en 1877 por Nägeli⁽¹¹⁾ (del latín "mica" que significa "migaja") para un agregado molecular de una sustancia orgánica de forma y tamaño definido.

Estudios sistemáticos comenzaron a aparecer en el siglo XIX, con el objetivo principal de demostrar su existencia.⁽¹²⁾ En 1846, Peroz informó que las moléculas anfílicas tenían poder para incrementar la solubilidad de varias sustancias insolubles en agua. En 1892, C. Engler y E. Dieckhoff observaron que la efectividad de los tensoactivos para inducir la solubilidad está íntimamente relacionada con la longitud de la cadena parafínica del tensoactivo. El concepto de agregado molecular, es responsable de esas propiedades inusitadas, que no fueron explicadas de manera convincente hasta este siglo. Con el trabajo de investigadores como J.W. Mc Bain (1913), se estimuló la investigación de agregados moleculares en soluciones anfílicas, al demostrar que la formación de micelas es un proceso de carácter reversible (Mc Bain and Salmon, 1920). Barry y E.R. Jones en 1927, relacionaron un cambio brusco en el coeficiente de actividad para soluciones de ácido butírico con la formación de micelas y sugirieron la naturaleza dual de las moléculas de tensoactivo (carácter hidrofóbico e hidrofílico). Barry y Davis en 1930 propusieron el concepto de concentración micelar crítica (concentración de tensoactivo a la cual se forman micelas), sus trabajos reportan que este número es función de la longitud de la cadena hidrocarbonada del tensoactivo. La interpretación correcta sobre la importancia de las fuerzas involucradas en la estructura del agua para la formación de micelas fue propuesta por G.S. Hartley en 1936, sugiriendo el modelo esférico de una micela, el cual es aceptado en la actualidad.

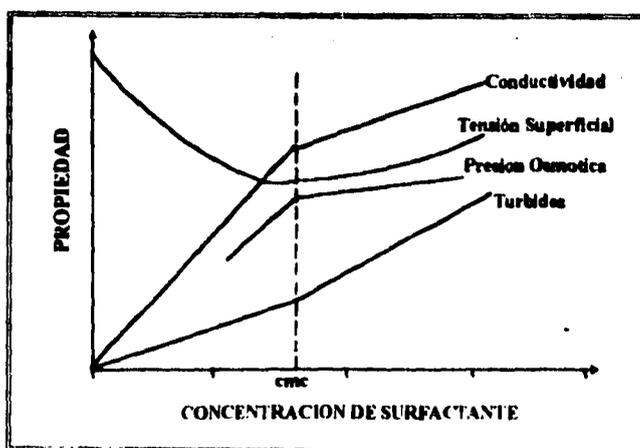
Los estudios más recientes sobre micelas, se han realizado con técnicas de espectroscopia óptica, resonancia magnética nuclear (RMN), dispersión de rayos X a bajo ángulo (Técnica SAXS), dispersión de neutrones a bajo ángulo (Técnica SANS), y otras técnicas que han permitido la investigación de muchas propiedades de micelas a nivel molecular. Especialmente durante la década de 60's y 70's, aparecieron una intensa variedad de estudios teóricos relacionados con la agregación micelar en solución. Mediciones a partir de microfotografías, sugieren que el radio de este tipo de agregados⁽¹³⁾ es de 3.0 ± 0.3 nm.

1.2.2.2.1. EVIDENCIA DE FORMACIÓN DE MICELAS.

Las propiedades coligativas de disoluciones de solutos convencionales no cambian con respecto a la concentración de la misma manera que en disoluciones acuosas de tensoactivos. Las disoluciones anfífilas, presentan dramáticos cambios en algunas propiedades físicas de solución (conductividad eléctrica, tensión superficial e interfacial, presión osmótica, conductividad equivalente, etc.) después de una concentración bien definida comúnmente denominada concentración micelar crítica (CMC). Esto se observa en la figura 1.2. En esta concentración, las moléculas de tensoactivo se asocian y forman micelas, generando un cambio en la pendiente que representa la propiedad coligativa en función de la concentración del tensoactivo. Además, esta concentración depende de la presión, la temperatura y la composición del sistema.

En concentraciones mayores a la CMC, las micelas toman la forma cilíndrica o laminar y en concentraciones mayores, ocurre una transición de fase de solución micelar a una fase de cristales líquidos, debido al ordenamiento del sistema. Entonces, la formación de cristales líquidos puede entenderse como el resultado de fuertes interacciones entre agregados moleculares, o dicho de otra manera, es producto del ordenamiento de muchas micelas. En este sentido, la evolución de las micelas es un factor importante en la ocurrencia de fases de cristales líquidos liotrópicos.

FIGURA 1.2. Variación de algunas propiedades fisicoquímicas en función de la concentración de tensoactivo.

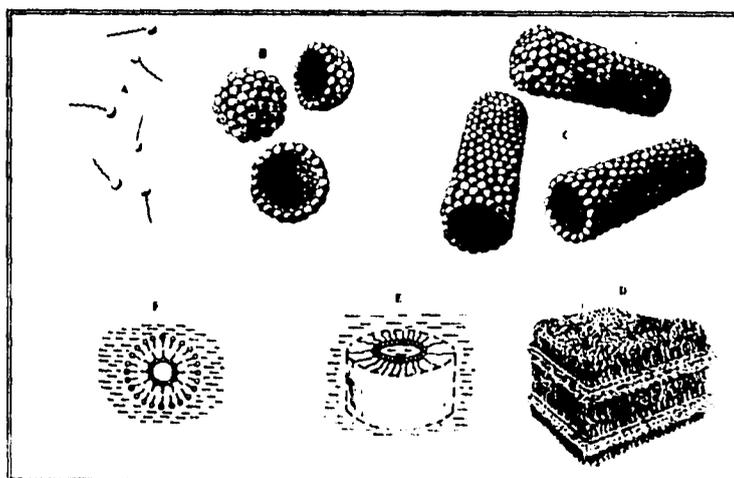


1.2.2.2. EFECTOS DE INTERACCIONES ENTRE AGREGADOS MICELARES.

Hasta el momento, hemos ignorado interacciones entre los agregados. Esto no puede ser despreciado en concentraciones altas de tensoactivo (bajo contenido en agua), donde comúnmente se observan transiciones en ordenamiento y fases de cristales líquidos. Las fuerzas atractivas y repulsivas entre agregados son responsables de transiciones de fases. Por ejemplo, si existen fuertes fuerzas repulsivas electrostáticas o fuerzas de hidratación entre agregados en una concentración donde existen micelas esféricas tratarán de mantenerse lo más alejadas que sea posible, esto no sucede en concentraciones menores a la CMC.

Las moléculas anfífilas pueden asociarse en diferentes estructuras (fig. 1.3.), las cuales pueden cambiar de una forma a otra, cuando las condiciones de la solución son alteradas, p.ej., la adición de electrolitos o el cambio del pH de la solución. En este sentido, el entendimiento de aspectos estructurales requieren la comprensión no sólo de la termodinámica de autoasociación, sino también el efecto de las fuerzas de interacción entre anfífilos y agregados. Estos factores, en sistemas más concentrados, determinan el equilibrio de las estructuras formadas.

FIGURA 1.3. Diferentes estructuras de micelas que puede formar una sustancia tensoactiva. A) monómeros de tensoactivo; B) micelas esféricas; C) micelas cilíndricas; D) micelas lamelares; E) micelas invertidas (aceite en agua); F) cilindros con empaquetamiento en bicapas.



1.2.2.3. CONSIDERACIONES GEOMÉTRICAS DE EMPAQUETAMIENTO.

La geometría o propiedades de empaquetamiento de agregados, dependen fundamentalmente del área óptima (a_0), del volumen la cadena hidrocarbonada (V), y de la longitud máxima que la cadena hidrocarbonada puede extenderse (l_c). El requerimiento teórico para la formación de estructuras con tensoactivo en agua y/o aceite, está dado por un parámetro adimensional⁽¹⁴⁾ que relaciona el área óptima, el volumen y la longitud máxima de la cadena hidrocarbonada. A este parámetro se le conoce con el nombre de "parámetro de empaquetamiento" (V/a_0l_c) y es establecido a partir de consideraciones termodinámicas, electrostáticas y de empaque. Este parámetro es característico de cada tensoactivo por lo que también se le denomina "parámetro efectivo del tensoactivo" y determina el tipo de estructura formada por moléculas de tensoactivo en soluciones acuosas. Esto puede ejemplificarse de la siguiente forma:

- 1.- Micelas esféricas, requieren valores de (V/a_0l_c) menores a $1/3$
- 2.- Micelas cilíndricas, requieren valores de $1/3 < (V/a_0l_c) < 1/2$
- 3.- Vesículas o bicapas, requieren valores de $1/2 < (V/a_0l_c) < 1$ y,
- 4.- Estructuras invertidas $1 < (V/a_0l_c)$

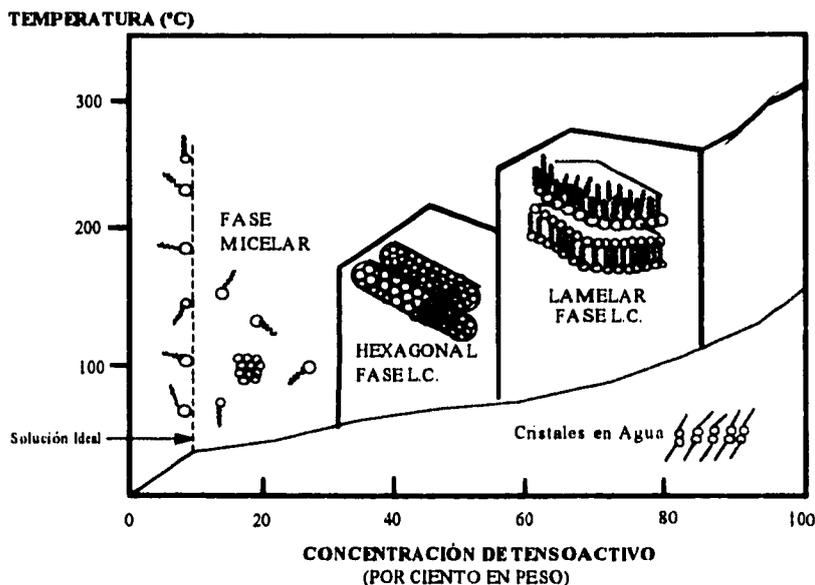
1.2.2.3. FASES DE CRISTALES LÍQUIDOS FORMADOS EN SISTEMAS AGUA-TENSOACTIVO.

Las fuerzas intermoleculares en soluciones anfífilas, conducen a orientaciones atractivas. En este sentido, los CL liotrópicos, se forman a partir de interacciones entre micelas en altas concentraciones de tensoactivo, dando de alguna manera una sucesión de fases, de las cuales las más prominentes son las fases de CL lamelar y hexagonal;⁽¹⁵⁾ el hecho esencial, de que los sistemas liotrópicos se muestren como en la figura 1.4

Los factores responsables para la formación de alguna fase de cristales líquidos, depende fundamentalmente de dos propiedades particulares de los tensoactivos. Estas son:

FIGURA 1.4. Fases de cristales líquidos en sistemas tensoactivo-agua.

Diagrama de fases.

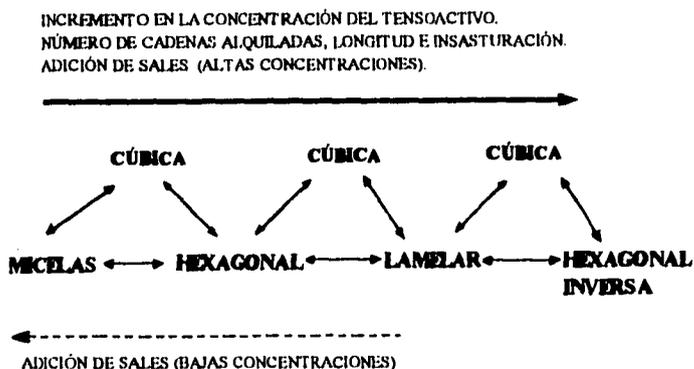


i) La magnitud de las fuerzas de repulsión entre las cabezas de grupo adyacentes en la interfase tensoactivo-agua.

ii) El grado de contacto entre la cadena alquilada-agua y el desorden conformacional en las cadenas alquiladas. Estas son influencias por el número, longitud y grado de insaturación de las cadenas alquiladas.

El efecto de estos factores en la ocurrencia de fases de CL está mostrado en el diagrama 1.2. No todas las fases ilustradas pueden ocurrir, puesto que en ocasiones la presencia de terceros componentes o influencias del solvente utilizado pueden perturbar la estructura de la fase. Auvray⁽¹⁶⁾ y sus colaboradores han publicado recientemente la presencia de diferentes fases de CL en el bromuro de cetiltrimetilamonio (BCTA), dependiendo de la naturaleza del solvente (prótico o aprótico) en el que se encuentre el tensoactivo.

Diagrama 1.2. Efectos de variables externas en estructuras de fases de CL.



1.2.2.4. ESTRUCTURAS DE FASES FORMADAS EN SISTEMAS AGUA-TENSOACTIVO.

Las estructuras de cristales líquidos más comunes son: la fase lamelar, seguida por la fase hexagonal y la hexagonal inversa.⁽¹⁷⁾ Menos comunes son las fases cúbicas, las cuales son normalmente observadas en los límites de composición y temperatura de las dos fases anteriores.

La fase lamelar, en inglés "neat phase" tiene una estructura como la mostrada en la figura 1.5a. Las moléculas de tensoactivo están arregladas en capas dobles separadas por capas de agua. Las capas se extienden a grandes distancias, comúnmente del orden de micrones o más. El espesor de las capas de agua usualmente son del orden de $0.5A^\circ$ (0.05nm), dependiendo de la concentración de agua y de la temperatura. El espesor disminuye con el incremento de la temperatura o con el aumento en contenido de agua. Esta fase es semilíquida, ligeramente translúcida y ópticamente anisotrópica.

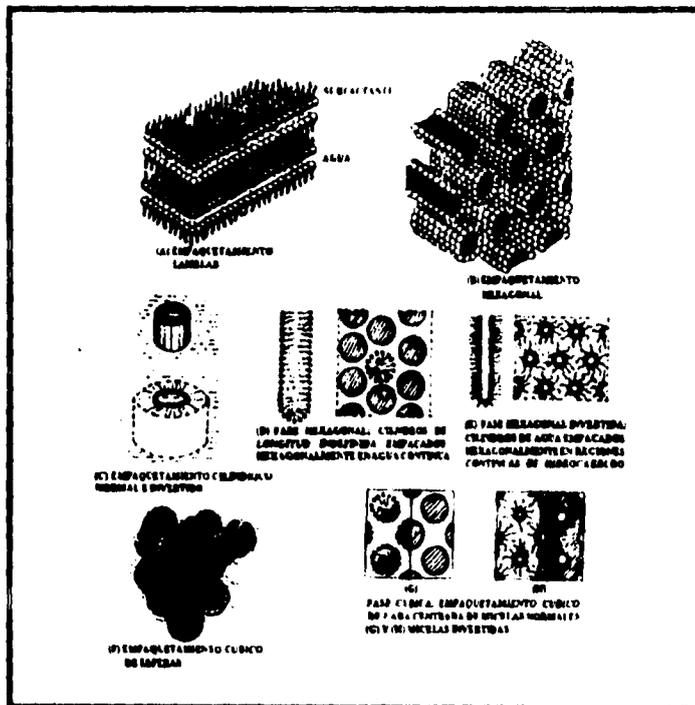
Para la fase hexagonal, en inglés "middle" existen dos estructuras bien definidas; la fase hexagonal y la hexagonal inversa (Ver fig. 1.5b, 1.5d y 1.5e).

La fase hexagonal consiste en cilindros de longitud infinita formada por micelas y separadas por regiones continuas de agua. En la fase hexagonal inversa, las cadenas hidrocarbonadas ocupan los espacios entre cilindros de agua hexagonalmente empaçados. La distancia entre los cilindros depende de la cantidad de agua, pero en muchos casos están en el rango de 8 a $50A^\circ$.b.

La fase cúbica también es conocida como fase viscosa isotrópica, no está bien establecida como las anteriores, pero actualmente se conocen dos estructuras y esas pueden ocurrir en forma normal o inversa. Una estructura propuesta de esas fases involucra micelas normales (o micelas inversas) empaçadas en forma de cubo. La figura 1.5g muestra un ejemplo de una estructura cúbica centrada en una cara. Esta fase ocurre a composiciones entre la fase micelar y hexagonal. El segundo tipo de estructura es en forma de varillas cortas de agua o tensoactivo (fig. 1.5h) y ocurre a composiciones entre la fase hexagonal y lamelar. La evidencia de esas estructuras se fundamenta en estudios de difracción de rayos X y mediciones espectroscópicas de resonancia magnética nuclear (RMN).

A diferencia de las fases lamelar y hexagonal, la fase cúbica no presenta birrefringencia y la evidencia de su existencia sólo se sustenta en estudios de rayos X y de RMN. La determinación de la fase cúbica es uno de los mayores problemas que aún hay que resolver.⁽¹⁷⁾

FIGURA 1.5. Estructuras de cristales líquidos liotrópicos formados por moléculas de tensoactivo en agua.



1.2.2.5. DETERMINACIÓN DE DIAGRAMAS DE FASES.

Primeramente, la técnica de microscopía óptica puede ser empleada para obtener una idea superficial del diagrama de fases que se quiere describir, seguido de un gran número de técnicas analíticas para deducir la estructura de fase exacta.

La identificación de estructuras de fases empleando la técnica de microscopía óptica, es muchas veces todo un arte. El experimentador debe encontrar la fase lamelar, cuya identificación se caracteriza por una textura tipo mosaicos, las fases hexagonales (normal e inversa), son caracterizadas por no tener una textura geométrica definida. La base fundamental de esta técnica, es que cada fase de cristal líquido no-cúbica, exhibe diferentes texturas cuando se observan a través de polos cruzados.^(18,19) Estos experimentos pueden realizarse usando un microscopio de luz polarizada. Cambios inmediatos son observados (si se forma una fase de CL), y después de poco tiempo, se pueden observar regiones bien definidas correspondientes a las varias fases de CL. Bajo polos cruzados, cada región expone una textura característica de las estructuras de CL. Con experiencia y por comparación de fotografías de la literatura, las estructuras se pueden definir.

Definitivamente, la técnica para la determinación de la estructura de fase es la de dispersión de rayos X a bajo ángulo. La observación de difracción en líneas típicas de empaquetamiento en forma hexagonal o cúbica es una fuerte prueba de estructura.

Evidencias adicionales de estructuras de fases son propuestas mediante viscosidad aparente, el orden observado en términos de viscosidad⁽²⁰⁻²³⁾ es: cúbica>>hexagonal>>lamelar.

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), puede ser empleada, explorando la presencia o ausencia de cambios en las líneas de absorción.

1.3. REFERENCIAS.

- (1) J.David Litster, Special Issue: Liquid Crystal, *Physics Today*, 1982, p.22.
- (2) Frederic J. Kahn. The molecular physics of liquid crystal devices, *Physics Today*, May 1982, p.66.
- (3) A. A. Coller. Lyotropic Liquid Crystal polymers of engineering applications, *Materials Science And Technology*, October 1990, Vol.6, p.981.
- (4) David Litster and Robert J. Birgeneau, Phases and Phase transitions, *Physics Today*, 1982, p.26.
- (5) B. Gallot and A.E. Skouhos, *Acta Cryst.* Vol. 17, 1962, p.826.
- (6) B. Gallot and A.E. Skouhos, *Kolloid Z.Z. Polymere*, 1966, p. 64.
- (7) A. E. Skouhos and V. Luzzati, *Acta. Cryst.* Vol. 14, 1961, p. 278.
- (8) R.R. Balmbra J.S. Claunie and J.F. Goodman. *Proc. Ray. Soc. (London) A* 285, 1965, p.534.
- (9) H. Kunieda and K. Shinoda. *J.Phys. Chem.* 1978, p. 1710.
- (10) P.A. Winsor in: *Liquid Crystal and Plastic Crystal*. eds. Dw, Gray and P.A. Winsor, 1974, vol 2, p 122
- (11) *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, *Christian Reichardt*, ed. VCH, 1990, p. 38.
- (12) L.K. Patterson. Micelles, *Encyclopedia of Phisical Science and Technology*. 8. p.281.
- (13) Bellare. J R.. Kaneko. T. and Evans. D.F Seing Micelles *Langmuir*. 4. p.1066. 1988.
- (14) Israelachvili. J. N., Mitchell. D. J., and Niham. B. W. J. *Chem. Soc Faraday Trans. I* 72. p. 1525. 1976.

- (15) Peter S. Pershan, Lyotropic Liquid Crystal, *Physics Today*, May 1982, p. 34.
- (16) X. Aurray, T. Perche, C. Petipas and R. Anthore. *Lamgmuir*, 1992, Vol. 8, p.2671.
- (17) G.J.T. Tiddy, Surfactan-Water Liquid Crystal Phases, *Physics Report*, 1982.
- (18) K. Lasson, *Arkiv Kem.* 23, 1964, p.35.
- (19) N.H. Hartsshorne. The Microscopy of Liquid Crystal, *Microscope Publication Liq.*, London, 1974, p.49.
- (20) P. Solyon and P. Ekwall, *Rheol. Acta.*, vol 8, 1969, p.316.
- (21) B. Tamamushi and M. Matsumoto in: *Liquid Crystal and Ordered Fluids*, 2a ed., J.F. Johnson and R.S. Porter, 1974 p.711.
- (22) B. Tamamushi. Y. Kodaira and M. Matsumara, *Colloid Polymer Sci.*, 1976, p.571.
- (23) M.J. Groves and A. B., *Ahmed-Reol. Acta*, Vol 15, 1976, p.50.

CAPÍTULO 2

FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES Y TEORÍA DE SOLUCIÓN REGULAR.

2.1. ASPECTOS FUNDAMENTALES EN TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES.

2.1.2. TENSIÓN SUPERFICIAL (σ)

La Fisicoquímica de superficies estudia los fenómenos que ocurren en interfases. Una propiedad de toda interfase es la tensión interfacial (caso de la interfase líquido-líquido) o superficial (en el caso de la interfase gas-líquido); en el caso de la interfase gas-líquido, la tensión superficial es una fuerza que actúa en dirección perpendicular sobre una línea de 1 cm de longitud en la superficie del líquido, esta fuerza es el resultado de la tendencia a adquirir el estado de mínima energía, como lo hace una gota que adquiere la forma esférica, la cual corresponde a un estado de mínima área de superficie (estado de mínima energía). El fenómeno de tensión superficial se debe a fuerzas de atracción intermoleculares en el seno del líquido. Desde otro punto de vista, se puede definir la tensión superficial como el trabajo necesario para aumentar en una unidad el área superficial. De aquí que las unidades de la tensión superficial sean ergio/cm² (sistema cgs), o por análisis dimensional (y comúnmente aceptado), también se puede representar por dina/cm. o bien, en sistema MKS, mN/m.

$$\sigma [=] \text{erg./cm.} [=] \text{dina/cm.} [=] \text{mN/m}$$

La adición de segundos componentes a un líquido puro, generalmente produce cambios en tensión superficial. Estos comportamientos se identifican claramente cuando se trata del caso acuoso: Si la tensión superficial aumenta, se trata generalmente de disoluciones de electrolitos fuertes, pero si la tensión superficial disminuye se trata de compuestos anfífilicos (Ver sección 1.2.2.1), como alcoholes, sustancias de alto peso molecular y tensoactivos formales de uso industrial.

2.1.3. PRESIÓN SUPERFICIAL (π)

La presión superficial se define como el abatimiento en la tensión superficial que se produce al agregar un soluto (tensoactivo) a un líquido. y se puede entender como

una presión bidimensional debido a la presión de una monocapa en expansión que se opone a la contracción normal de la interfase.

$$\pi = \sigma_0 - \sigma$$

Donde π =presión superficial; σ_0 =Tensión superficial del disolvente puro. σ =Tensión superficial de la disolución.

2.1.4. AGENTES TENSOACTIVOS

Los tensoactivos son materiales que en disolución presentan una mayor concentración en la superficie de contacto en relación a la que tienen en el bulto. Estos solutos tienden a orientarse en interfases, alterando drásticamente la energía interfacial del disolvente. Los tensoactivos (o anfifilos) presentan una estructura físicamente identificable, una parte hidrofóbica repulsiva al agua y otra parte hidrofílica atractiva al agua, (Ver sección 1.2.2.1). Los tensoactivos se clasifican de acuerdo con sus grupos funcionales en: aniónicos (p.ej. dodecilbencensulfonato de sodio), catiónicos (p. ej. cloruro de alquildimetilbencilamonio), no-iónicos (p. ej. alquil fenol etoxilado) y anfotéricos (p.ej. alquil dimetilbetania). Los tensoactivos tienen gran aplicación a nivel industrial, pues exhiben propiedades de detergencia, emulsificación, mojado, espumación, solubilización, dispersión, etc.

La cantidad de tensoactivo adsorbida en la superficie es uno de los mayores objetivos de la química de superficies, y la expresión termodinámica que establece esta relación, puede ser derivada a partir de potenciales termodinámicos simples con presencia de superficies. Para fines de este trabajo demostraremos esta relación, partiendo de la función de Energía Interna.

2.1.5. ENERGÍA INTERNA (U)

De acuerdo con la Termodinámica clásica, para un sistema cerrado compuesto de dos fases α y β en equilibrio, un cambio diferencial en la energía interna está dado por la ecuación (2.1):

$$dU = dQ + dW \quad (2.1)$$

Donde Q es calor y W es trabajo y pueden ser representados mediante las ecuaciones (2.2) y (2.3):

$$dQ = TdS \quad (2.2) \quad dW = -pdV \quad (2.3)$$

donde T es la temperatura absoluta, S la entropía, V el volumen y P la presión del sistema.

Sustituyendo (2.2) y (2.3) en la ecuación (2.1), queda:

$$dU = TdS - pdV \quad (2.4)$$

Si ahora consideramos un sistema es abierto y multicomponente, la ecuación (2.4) la podemos escribir como:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.5)$$

μ_i representa el potencial químico del componente i y n_i el número de moles de dicho componente. Ahora bien, el trabajo desarrollado por el sistema puede cambiar el volumen de la fases así como el área de la interfase, por lo tanto, se debe considerar un término adicional:

$$dW = -pdV + \sigma dA \quad (2.6)$$

Donde A es el área de la interfase, y el término σdA el trabajo de superficie. Entonces, la ecuación (2.5) es como:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.7)$$

De la Ec. (2.7), la expresión termodinámica de la tensión superficial como función de la energía interna es:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \quad (2.8)$$

2.1.6. ECUACIÓN DE GIBBS-DUHEM.

Considerando una fase que forma parte de un sistema heterogéneo, como un sistema abierto homogéneo y aplicando la ecuación (2.7) para superficies tenemos:

$$dU^s = TdS^s - pdV^s + \sigma dA + \sum_i \mu_i^s dn_i^s \quad (2.9)$$

Este potencial termodinámico es función únicamente de propiedades extensivas. entonces podemos emplear su forma integral

$$U^s = TS^s - pV^s + \sigma A + \sum \mu_i^s n_i^s \quad (2.10)$$

Podemos diferenciar la ecuación (2.10) obteniendo:

$$dU^s = TdS^s + S^s dT - pdV^s - V^s dp + \sigma dA + Ad\sigma + \sum \mu_i^s dn_i^s + \sum n_i^s d\mu_i^s \quad (2.11)$$

Ahora bien, si igualamos la ecuación (2.11) con la ecuación fundamental (2.7) aplicada a superficies, obtenemos:

$$S^s dT - V^s dp + Ad\sigma + \sum n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (2.12)$$

Que es la ecuación de Gibbs-Duhem considerando superficies. Esta expresión es fundamental en la termodinámica de superficies.

2.1.7. ECUACIÓN DE ADSORCIÓN DE GIBBS.

Aunque la interfase posee un espesor de algunos diámetros moleculares, tomaremos en cuenta la convención de Gibbs¹, la cual define a la interfase como un plano geométrico de separación entre dos fases, y por lo tanto con volumen cero, la ecuación (2.12) toma la forma:

$$S^s dT + Ad\sigma + \sum n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (2.13)$$

A temperatura constante, tenemos:

$$Ad\sigma + \sum n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (2.14)$$

Dividiendo por el área de la interfase se obtiene:

$$d\sigma + \sum \frac{n_i^s}{A} d\mu_i^s = 0 \quad (2.15)$$

El término n_i^s/A denota la concentración superficial del componente i y se representa como Γ_i , entonces esta última expresión se escribe como:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i^s \quad (2.16)$$

¹ Gibbs J. W. "On the equilibrium of heterogeneous substances". in Collected Works. Yale University Press. Vol 1 p. 219, 1948

$$U^s = TS^s - pV^s + \sigma A + \sum \mu_i^s n_i^s \quad (2.10)$$

Podemos diferenciar la ecuación (2.10) obteniendo:

$$dU^s = TdS^s + S^s dT - pdV^s - V^s dp + \sigma dA + Ad\sigma + \sum \mu_i^s dn_i^s + \sum n_i^s d\mu_i^s \quad (2.11)$$

Ahora bien, si igualamos la ecuación (2.11) con la ecuación fundamental (2.7) aplicada a superficies, obtenemos:

$$S^s dT - V^s dp + Ad\sigma + \sum n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (2.12)$$

Que es la ecuación de Gibbs-Duhem considerando superficies. Esta expresión es fundamental en la termodinámica de superficies.

2.1.7. ECUACIÓN DE ADSORCIÓN DE GIBBS.

Aunque la interfase posee un espesor de algunos diámetros moleculares, tomaremos en cuenta la convención de Gibbs¹, la cual define a la interfase como un plano geométrico de separación entre dos fases, y por lo tanto con volumen cero, la ecuación (2.12) toma la forma:

$$S^s dT + Ad\sigma + \sum n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (2.13)$$

A temperatura constante, tenemos:

$$Ad\sigma + \sum n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (2.14)$$

Dividiendo por el área de la interfase se obtiene:

$$d\sigma + \sum \frac{n_i^s}{A} d\mu_i^s = 0 \quad (2.15)$$

El término n_i^s/A denota la concentración superficial del componente i y se representa como Γ_i , entonces esta última expresión se escribe como:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i^s \quad (2.16)$$

¹ Gibbs J. W. "On the equilibrium of heterogeneous substances". in Collected Works, Yale University Press, Vol I, p. 219, 1948

La expresión (2.16) es una expresión general de adsorción, fue establecida originalmente en 1878 por Willard Gibbs y relaciona concentraciones adsorbidas en la superficie por unidad de área y cambios de tensión superficial; el principal objetivo de la Termodinámica de Superficies.

Si consideramos un sistema binario, la ecuación (2.16) toma la forma:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1^s + \Gamma_2 d\mu_2^s \quad (2.17)$$

Si el componente 1 es el disolvente, la convención de Gibbs indica que $\Gamma_1=0$, y se puede expresar la adsorción relativa:

$$-d\sigma = \Gamma_2^{(1)} d\mu_2^s \quad (2.18)$$

pero además, por termodinámica clásica se sabe que en la región de idealidad, el potencial químico de una especie en una mezcla en el seno de la disolución es:

$$\mu_2^b = \mu_2^{b_0} + RT \ln x_2 \quad (2.19)$$

donde $\mu_2^{b_0}$ es el potencial químico estándar del componente 2 y x_2 es su fracción mol, el superíndice b indica que se refiere al bulto o seno de la disolución. En el equilibrio, este potencial será igual al potencial del mismo componente en la superficie, $\mu_2^b = \mu_2^s$, entonces:

$$d\mu_2^s = RT d \ln x_2 \quad (2.20)$$

y la ecuación (2.18) de adsorción toma la forma:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln x_2} \right) \quad (2.21)$$

Expresando la ecuación (2.21) en términos de presión superficial:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln x} \quad (2.22)$$

o también:

$$\Gamma^{(1)} = \frac{x_2}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx_2} \right) \quad (2.23)$$

Que es la ecuación de adsorción de Gibbs en su forma más práctica

2.1.8 ENERGÍA ESTÁNDAR DE ADSORCIÓN.

De acuerdo con la ecuación de adsorción de Gibbs -Ec(2.16)-, tenemos que en términos de tensión superficial, o su equivalente en presión superficial:

$$-d\sigma = \sum \Gamma d\mu_i \quad ; \quad d\pi = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (2.24)$$

Por la convención de Gibbs, tenemos que $\Gamma_1=0$, es decir, estamos tomando como referencia al disolvente para poder evaluar la concentración de superficie. Bajo esta convención, la concentración superficial del tensoactivo está nominada por $\Gamma_2^{(1)}$ y la ecuación de adsorción en términos de la presión superficial es:

$$d\pi = \Gamma_2^{(1)} \cdot d\mu \quad (2.25)$$

ó

$$d\mu_i^s = \frac{d\pi}{\Gamma_2^{(1)}} \quad (2.26)$$

Pero además tenemos por la ecuación del gas ideal bidimensional que $\Gamma_2^{(1)} = \pi / RT$, por lo tanto la ecuación toma la forma:

$$d\mu_i^s = RT \frac{\delta\pi}{\pi} \quad (2.27)$$

Integrando para el potencial químico desde el potencial químico de referencia $\mu_i^{s_0}$ hasta μ_i^s , y para el término derecho desde la presión de referencia π_0 hasta π

$$\mu_i^s = \mu_i^{s_0} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} \quad (2.28)$$

Esta última ecuación representa al potencial químico de la especie i en la superficie en la región ideal. la ecuación (2.28) es similar a la conocida en la termodinámica clásica cuando se habla del bulto. sólo que en lugar de concentraciones o actividades, el potencial químico de superficie está en función de la presión superficial.

Este potencial químico de superficie, en el equilibrio, debe ser igual al potencial químico del mismo componente que se encuentre en el seno de la disolución (bulto):

$$\mu_i^s = \mu_i^b \quad (2.29)$$

Donde el superíndice b indica bulto o lejos del efecto de paredes

El potencial químico de una especie en disolución, en la región de idealidad es como:

$$\mu_i^b = \mu_i^{b^0} + RT \ln x_2 \quad (2.30)$$

Por la condición descrita de equilibrio, podemos comparar (2.28) y (2.30):

$$\mu_i^{b^0} + RT \ln x_2 = \mu_i^{s^0} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} \quad (2.31)$$

Sea $\pi_0=1$ un estado de referencia de superficie, la ecuación (2.31) queda:

$$\mu_i^{b^0} - \mu_i^{s^0} = RT \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (2.32)$$

La diferencia de potenciales químicos estándar se puede interpretar como un gradiente que provoca una transferencia de masa, y es un cambio de energía estándar de Gibbs, de acuerdo con estos criterios podemos escribir:

$$\Delta G^0 = RT \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (2.33)$$

El lado derecho de la ecuación (2.32) siempre será positivo, para que el lado izquierdo sea también positivo, se necesita cumplir que $\mu_i^{b^0} - \mu_i^{s^0} > 0$, lo cual implicaría que la transferencia de masa es de la superficie al bulto, lo cual experimentalmente no ocurre, el tensoactivo tiende a formar primero una monocapa en la superficie, es decir, hay una transferencia de masa del bulto a la superficie. Para que este proceso sea termodinámicamente espontáneo, se debe cumplir lo contrario:

$$-(\mu_i^{s^0} - \mu_i^{b^0}) = RT \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (2.34)$$

ó

$$-\Delta G^0 = RT \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (2.35)$$

El ΔG^0 es entonces, la energía estándar de adsorción.

Una vez definida la energía estándar de adsorción (ΔG^0), que establece la espontaneidad del proceso por el cual las moléculas del bulto pasan a la superficie, procederemos de manera análoga a definir la espontaneidad mediante la cual las moléculas de tensoactivo se autoasocian para formar micelas.

2.1.9. ENERGÍA ESTÁNDAR DE MICELIZACIÓN.

La micelización es el proceso mediante el cual las micelas de un tensoactivo se agregan en forma de micelas cuando se ha llegado a una concentración definida, generalmente denominada *concentración micelar crítica (CMC)*. En la sección 2.1.8 se obtuvo una expresión para calcular la energía estándar de adsorción (ΔG^0), considerando el equilibrio entre moléculas en la superficie y las del bulto. Ahora partiremos de un equilibrio entre moléculas que están formando agregados y las que no. Los potenciales químicos son como:

$$\mu^s = \mu^{s^0} + RT \ln \pi_s \quad (2.36)$$

$$\mu^b = \mu^{b^0} + RT \ln x_{c.m.c.} \quad (2.37)$$

Donde μ^s y μ^b representan los potenciales químicos de superficie (moléculas adsorbidas) y de bulto (moléculas en el seno de la solución) respectivamente, π_s es la presión de saturación y $x_{c.m.c.}$ es la fracción mol de anfífilo en la concentración micelar crítica. En el equilibrio, ambos potenciales son iguales y la diferencia de potenciales químicos estándar es la energía de micelización

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln \frac{\pi_s}{x_{c.m.c.}} \quad (2.38)$$

Las fracciones mol en la región de la c.m.c. en tensoactivos formales son del orden de 10^{-5} a 10^{-7} , por lo que el término $\ln \pi_s$ no es significativo, entonces la ecuación (2.38) toma la forma

$$\Delta G_{mic}^0 = -RT \ln x_{c.m.c.} \quad (2.39)$$

2.2. TEORÍA DE SOLUCIÓN REGULAR.

En esta sección se introducen algunos conceptos teóricos que se han empleado para describir e interpretar las propiedades de soluciones. Aquí, solamente se delinear conceptos básicos, sin proporcionar un análisis detallado sobre el tema. La finalidad reside en sustentar las ideas que conformen el análisis de resultados del presente trabajo experimental.

2.2.1. TEORÍA DE VAN LAAR

Van Laar considera en una mezcla de dos líquidos a X_1 , como los moles del líquido 1 y a X_2 , como los moles del líquido 2. Asume que la mezcla de los dos líquidos se lleva a cabo a temperatura y presión constante, de tal manera que: 1) no existan cambios en volumen, $v = 0$ y 2) que la entropía de mezclado este dada por la correspondencia de una solución ideal, $S = 0$.

A presión constante podemos escribir:

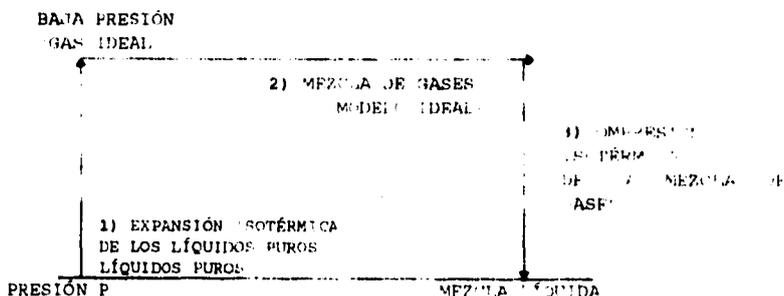
$$g = u + PV - TS \tag{2.40}$$

Ahora, aplicando la consideración de van Laar tenemos:

$$g = u \tag{2.41}$$

Para calcular el cambio de energía de mezclado, van Laar propuso un ciclo isotérmico en tres pasos, donde los líquidos puros son primero vaporizados a baja presión (arbitraria), mezclados a esa baja presión y comprimidos a su presión original. Este ciclo se ilustra en la siguiente figura.

Ciclo termodinámico. Formación de una mezcla líquida, a partir de líquidos puros a temperatura constante.



El cambio de energía es calculado en cada paso del ciclo, y el cambio total de mezclado, ΔU , está dado por la suma de los tres cambios de energía. Esto es:

$$\Delta U = U_T = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} \quad (2.42)$$

Paso 1.

Los dos líquidos puros son vaporizados isotérmicamente como en el caso de un gas ideal. El cambio en energía es calculado como:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (2.43)$$

Van Laar consideró que las propiedades volumétricas de fluidos puros están dados por la ecuación de van der Waals, en este caso,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \quad (2.44)$$

donde a es la constante que aparece en la ec. de van der Waals. De acuerdo con la teoría de van der Waals, el volumen molar de un líquido, lejos de la temperatura crítica puede ser aproximada por la constante b . Entonces:

$$\Delta U_I = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} \quad (2.45)$$

Paso 2.

La mezcla de gases se lleva a cabo a una presión baja, por lo tanto no existe un cambio energético,

$$\Delta U_{II} = 0 \quad (2.46)$$

Paso 3.

La mezcla (ideal) se comprime isotérmicamente y se condensa a su presión original. La ec. (2.43) es válida para una mezcla, y van Laar asume que las propiedades volumétricas de mezclado también están dadas por la ecuación de van der Waals entonces:

$$\Delta U_{III} = -\frac{a_{mezcla}}{b_{mezcla}} \quad (2.47)$$

Van Laar expresa las constantes a y b para una mezcla binaria, en términos de las constantes de los componentes puros como:

El cambio de energía es calculado en cada paso del ciclo, y el cambio total de mezclado, ΔU , está dado por la suma de los tres cambios de energía. Esto es:

$$\Delta U = U_T = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} \quad (2.42)$$

Paso 1.

Los dos líquidos puros son vaporizados isotérmicamente como en el caso de un gas ideal. El cambio en energía es calculado como:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (2.43)$$

Van Laar consideró que las propiedades volumétricas de fluidos puros están dados por la ecuación de van der Waals, en este caso,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \quad (2.44)$$

donde a es la constante que aparece en la ec. de van der Waals. De acuerdo con la teoría de van der Waals, el volumen molar de un líquido, lejos de la temperatura crítica puede ser aproximada por la constante b . Entonces:

$$\Delta U_I = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} \quad (2.45)$$

Paso 2.

La mezcla de gases se lleva a cabo a una presión baja, por lo tanto no existe un cambio energético,

$$\Delta U_{II} = 0 \quad (2.46)$$

Paso 3.

La mezcla (ideal) se comprime isotérmicamente y se condensa a su presión original. La ec. (2.43) es válida para una mezcla, y van Laar asume que las propiedades volumétricas de mezclado también están dadas por la ecuación de van der Waals entonces:

$$\Delta U_{III} = -\frac{a_{mezcla}}{b_{mezcla}} \quad (2.47)$$

Van Laar expresa las constantes a y b para una mezcla binaria, en términos de las constantes de los componentes puros como:

$$a_{mezcla} = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} \quad (2.48)$$

$$b_{mezcla} = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (2.49)$$

Sustituyendo de la ec. (2.45) a la (2.49) en la ec. (2.42) y arreglada algebraicamente, queda como:

$$g = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (2.50)$$

La ecuación (2.50) es conocida generalmente como la ecuación de van Laar.

2.2.3. TEORÍA DE SCATCHARD Y HILDEBRAND.

Scatchard y Hildebrand desarrollaron una teoría muy similar a la de van Laar, pero ellos introdujeron a su modelo un parámetro que contiene los términos de energía de vaporización y el volumen molar y no constantes empíricas derivadas de la ec. de van der Waals. Este parámetro lo definieron de la siguiente manera:

$$c \equiv \frac{\Delta U}{V} \quad (2.51)$$

donde ΔU es la energía total de vaporización, esto es, el cambio en energía debido a la vaporización isotérmica desde un líquido saturado hasta el estado gaseoso (modelo ideal), lo que implica que también asumieron que la energía de la mezcla binaria puede ser expresada como una función cuadrática de la fracción volumétrica.

Estos investigadores llegaron a una expresión muy semejante a la de van Laar sólo que explicaron las interacciones de atracción molecular involucrando fuerzas de dispersión, introduciendo así, el "parámetro de solubilidad",

$$R T \ln \gamma_1 = V_1 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.52)$$

$$R T \ln \gamma_2 = V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.53)$$

donde:

$$\phi_1 = \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2}; \quad \phi_2 = \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2},$$

son las fracciones volumétricas de los componentes 1 y 2 respectivamente, δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad de cada uno de los componentes. A las ecuaciones 6.13 y 6.14 se les conoce como ecuaciones de solución regular, originalmente propuestas por Hildebran en 1916.

CAPÍTULO 3

DESCRIPCIÓN DE DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES AGUA-TENSOACTIVO NO IÓNICO

3.1. DESCRIPCIÓN GENERAL.

Los diagramas de fases ordinarios para sistemas líquido-líquido difieren notablemente de los diagramas de equilibrio agua-tensoactivo no iónico. En diagramas convencionales, existen dos regiones morfológicas, esto es, una fase líquida isotrópica,* y una región de dos fases líquidas limitadas por un domo de coexistencia y un punto crítico de solubilidad superior. Los diagramas de fases para sistemas tensoactivo-agua, exhiben regiones isotrópicas y puntos críticos de solubilidad inferior. Cuando la solución sobrepasa la temperatura crítica de solubilidad inferior el sistema segrega en dos fases, una pobre y otra rica en tensoactivo. Además, estos sistemas presentan zonas anisotrópicas** de cristales líquidos con diferentes puntos críticos de gelación. Las fases anisotrópicas de cristales líquidos comúnmente encontradas en diagramas tensoactivo-agua son las fases lamelar, cúbica y hexagonal (explicadas en la sección 1.2.2.3.) y son generalmente encontradas en presencia de fracciones significativas de tensoactivo, mayores al 10% en peso.

A continuación, se describirán las características principales de los diagramas de fases para sistemas agua-tensoactivo no iónico, enfatizando en sistemas típicos de compuestos etoxilados, dado que en este trabajo, se involucra un tensoactivo de características similares, nonil fenol con 10 moles de óxido de etileno.

3.1.1. PUNTO KRAFFT.

La solubilidad de la mayoría de los solutos disueltos en agua, aumenta gradualmente al aumentar la temperatura. A fines de este siglo, fue demostrado que los tensoactivos tienen un comportamiento anómalo al respecto (Krafft, 1899). En este

* Los valores numéricos en algunas de sus propiedades físicas son constantes, en cualquier dirección en la que se les cuantifique

** Sus propiedades físicas tienen valores numéricos diferentes, dependiendo de la dirección en la que se les cuantifique

caso, aunque la solubilidad en agua aumenta con el incremento de temperatura, existe un punto en el cual la solubilidad aumenta dramáticamente. Esta temperatura se conoce como "*Temperatura Krafft*" T_k , temperatura en la cual la solubilidad del monómero es muy pequeña y por lo tanto no existe formación de micelas.

La Figura 3.1 ilustra un diagrama de fases típico de un tensoactivo no iónico. El punto Krafft corresponde a la intersección de la curva de solubilidad con la curva de la CMC. En las vecindades de la T_k se forman micelas, promoviendo en gran medida la solubilidad del tensoactivo. Por debajo de T_k , monómeros de tensoactivos permanecen en equilibrio con el tensoactivo cristalino. Por arriba de T_k y en concentraciones superiores a la CMC, existen fases micelares; en concentraciones aún mayores pueden ocurrir fases de cristales líquidos.

3.1.2. PUNTO DE ENTURBIAMIENTO.

Las soluciones micelares de tensoactivos no iónicos en soluciones acuosas, tienden a tornarse turbias después de una temperatura bien definida. Esta temperatura se conoce con el nombre de "*punto de enturbiamiento*" que corresponde en inglés a "*cloud point*." Cuando la solución sobrepasa esta temperatura, el sistema segrega en dos fases, una acuosa y la correspondiente al tensoactivo. Este comportamiento es ilustrado en la figura 3.2 por un diagrama de $C_{10}E_5$ en agua. En él se observa una región compuesta de dos fases, donde los dos líquidos permanecen en equilibrio y limitan un domo de coexistencia. Este ejemplo, exhibe una temperatura crítica de solubilidad inferior (TCSI), en 42°C y una temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS), en 290°C.

La región donde coexisten las dos fases, es conocida como "*región de solubilidad*". Al aumentar el número de moléculas de óxido de etileno en series homólogas de tensoactivos etoxilados, incrementa la TCSI y se reduce la región de solubilidad. La tabla 3.1 ilustra esas reglas (de manera general) para las series de C_xE_y de tensoactivos no iónicos. Por el contrario, aumentando la longitud de las cadenas alquiladas, disminuye la TCSI y el área de la región de solubilidad aumenta. Este efecto es ilustrado en la figura 3.2 donde el cambio en la longitud de la cadena alquilada aumenta o disminuye la región de solubilidad.

FIGURA 3.1. Diagrama de fases típico de un tensoactivo no iónico.

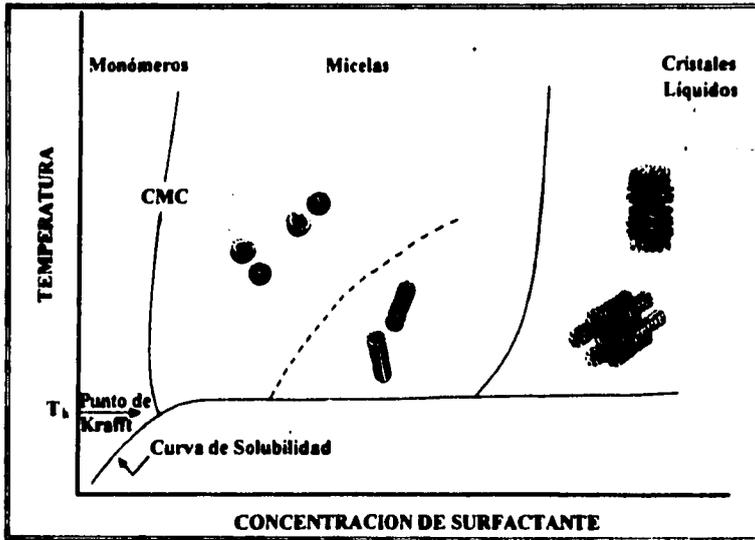


FIGURA 3.2. Diagrama de equilibrio de fases para un tensoactivo de carácter no iónico, $C_{10}E_5$ en agua. Este diagrama muestra una extensa región de solubilidad. Fuente: Surfactant Aggregation, John H. Clint.

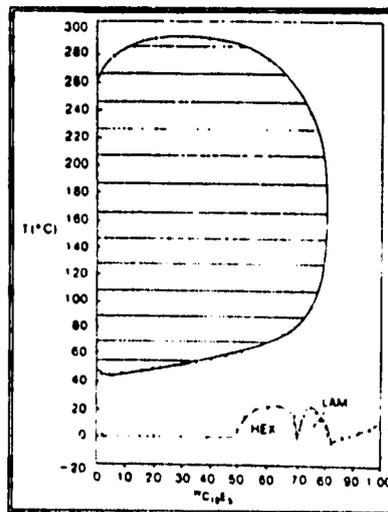


FIGURA 3.3. Diagrama de fases superpuesto. Óxido de decil dimetil fosfina-agua y dodecil dimetil fosfina-agua. Este diagrama muestra el cambio en el tamaño de la región de solubilidad debido a la modificación en la longitud de la cadena alquilada.

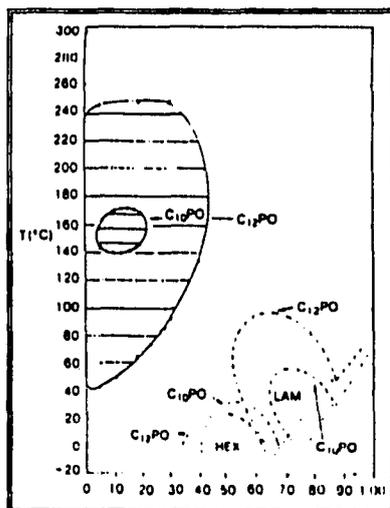


TABLA 3.1. Temperaturas críticas de solubilidad inferior (TCSI) (°C) para tensoactivos no-iónicos C_xE_y (Fuente: Surfactant Aggregation, John H. Clint).

	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_8
C_5	35					
C_6	0	35	60			
C_8		6	34	55	75	
C_{10}			20	42	60	
C_{12}			5	26	50	80
C_{14}					42	
C_{16}						63

3.2. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO AGUA-TENSOACTIVO.

La ocurrencia de diferentes soluciones y fases de cristales líquidos en sistemas binarios agua-tensoactivo son generalmente referidos a *puntos de enturbiamiento* y *puntos críticos de gelación*^{*} que en inglés se nombran *cloud points* y *melting points* respectivamente.

Los diagramas de equilibrio de fases presentados en este capítulo, son extraídos de la literatura, procedentes principalmente de colecciones y publicaciones al respecto. Debido a que no existe un consenso en la manera de presentar los diagramas de equilibrio y la notación empleada por los autores es diferente, es necesario enlistar las notaciones utilizadas con mayor frecuencia para facilitar la comparación y descripción de estos diagramas. La tabla 3.2 muestra los símbolos usados para describir las diferentes fases y estructuras formadas en sistemas Agua-Tensoactivo.

TABLA 3.2. Símbolos para las diferentes fases formadas en sistemas agua-tensoactivo.

NOMBRE	TIPO Y DESCRIPCIÓN BÁSICA	BREVE DESCRIPCIÓN DE ESTRUCTURA	PROP. ÓPTICA	NOTACIONES
I. Fases Fluidas				
1. Soluciones acuosas	Micelas Normales	Agregados Micelares + Monómeros	Isotrópica	L ₁ , S ₁
2. Soluciones acuosas ricas en tensoactivo	Micelas Invertidas	Agregados Moleculares, Micelas	Isotrópicas	L ₂ , S ₂
3. Soluciones acuosas	Ocurren a T>TCSI	Estructura no definida	Isotrópicas	L ₃ , L, S
II. Fases de Cristales Líquidos				
1. Fase Lamelar	Lamelar	Moléculas de tensoactivo arregadas en dobles capas, separadas por capas de agua.	Anisotrópica	D, L ₁ , N
2. Fase Hexagonal Normal	Hexagonal	Micelas Cilíndricas de longitud infinita, empaquetadas en un arreglo hexagonal.	Anisotrópica	E, H ₁ , M ₁
3. Fase Hexagonal Invertida	Hexagonal	Grupos polares ocupan espacios entre los cilindros de agua y se empaquetan hexagonalmente	Anisotrópica	F, H ₂ , M ₂
4. Fase Cúbica Normal	Bicontinua	Estructura no bien establecida	Isotrópica	V ₁ , Q, I ₁
5. Fase Cúbica Invertida	Bicontinua	Estructura no bien establecida	Isotrópica	V ₂ , Q, I ₂

* Temperatura en la cual alguna fase de Cristal Líquido ocurre

3.2.1. SISTEMAS ALCOHOL ETOXILADO-AGUA.

Este tipo de tensoactivos, se caracteriza por contener como grupo hidrofílico, cadenas de óxido de etileno (OE). Para estos compuestos, el equilibrio de fases no sólo está gobernado por el balance entre las interacciones repulsivas y atractivas derivadas de la asociación de moléculas del tensoactivo, sino también por la solubilidad que confieren las cadenas de OE al tensoactivo en soluciones acuosas. Esto es evidente, cuando se estudia el comportamiento de los diagramas al modificar la longitud de las cadenas alquiladas o al incrementar progresivamente el número de moléculas de OE.

La figura 3.4 muestra un diagrama de equilibrio de fases determinado por Saeki⁽¹⁾ (1976), para un tensoactivo con diferente número de moléculas de OE. Los sistemas son caracterizados por la ocurrencia de una TCSI. Cuando se incrementa el número de unidades de OE, la TCSI disminuye y el área de la región de solubilidad aumenta. En este sentido, se puede concluir que la ocurrencia de la TCSI es causada por efectos de interacciones entre grupos hidrofílicos con agua.

El caso de C_8E_6 (Fig. 3.5) muestra una fase de cristales líquidos con estructura hexagonal. Esa fase es formada a temperaturas inferiores a 293K. Para series homólogas (C_8E_j) con cadenas cortas de OE, la TCSI es disminuida, 156, 32 y 15°C para $j = 5, 4$ y 3 respectivamente donde no se observan fases de cristales líquidos.

Marland⁽²⁾ (1971) y colaboradores, reportan series homólogas para $C_{10}E_j$ con ($j = 3, 4$ y 5). Los diagramas de fases se presentan en la figura 3.6. El sistema $C_{10}E_4/H_2O$ (Fig. 3.6b), presenta dos fases de cristales líquidos; hexagonal y lamelar. El tensoactivo es soluble en la región ISO-2, (solución micelar normal) y la región ISO-3 (solución tipo L_2). El sistema segrega en dos fases líquidas a una temperatura de $20.556 \pm 0.002^\circ C$, la solubilidad del tensoactivo en fases más diluidas comienza a ser extremadamente baja. El diagrama de fases para $C_{10}E_5/H_2O$ (Fig. 3.6c), comparado con el sistema $C_{10}E_4/H_2O$ (Fig. 3.6b) muestra que la TCSI aumenta rápidamente al incrementar el número de moléculas de óxido de etileno.

Los diagramas de fases para las series homólogas $C_{12}E_j$, han sido estudiadas por Mitchell⁽³⁾ y colaboradores. El diagrama $C_{12}E_3$ es similar al diagrama $C_{10}E_3$ (Fig. 3.7a y 3.6a respectivamente). En estos diagramas se puede observar que en bajas concentraciones la fase lamelar coexiste en equilibrio con una fase Isotrópica formada por el tensoactivo; la región isotrópica L_2 , delimita el punto crítico de gelación de la fase lamelar. En altas temperaturas el sistema segrega en dos fases, una rica en tensoactivo (L_2) y la correspondiente al agua (1).

El sistema $C_{12}E_4/H_2O$ es mostrado en la figura 3.7b. La adición de una molécula de OE, incrementa la región de existencia de la fase L_1 (en composiciones superiores al 45% de agua). El comportamiento de este sistema, es similar al del sistema $C_{10}E_4$ (fig. 3.6b), incluyendo la ocurrencia de la región L_3 , la cual está separada por las fases L_2 o Lamelar. El sistema $C_{12}E_5/H_2O$ (Fig. 3.7c) presenta un comportamiento análogo, pero la ocurrencia de las diferentes fases es desplazada a temperaturas superiores. A bajas temperaturas, la fase L_1 se encuentra en equilibrio con una fase de cristales líquidos de estructura hexagonal. En un intervalo pequeño de concentraciones (aprox. 5%) entre la fase hexagonal y lamelar, existe una fase isotrópica (V_1) de cristales líquidos.

Las figuras 3.7d y 3.7e, muestran los diagramas de $C_{12}E_6/H_2O$ y $C_{12}E_8/H_2O$ respectivamente. El incremento en la hidrofobidad del tensoactivo, provoca la formación de micelas en una extensa región (L_1). En altas temperaturas, la solución segrega en dos fases de forma muy similar que la presentada por tensoactivos de cadenas hidrocarbonadas cortas. Las fases de cristales líquidos formadas en $C_{12}E_6$ y $C_{12}E_5$ son las mismas, pero la región de la fase lamelar se reduce y las regiones isotrópicas incrementan. Los puntos críticos de gelación son superiores en comparación con el sistema $C_{12}E_5$. En el sistema $C_{12}E_8$ la fase lamelar es extremadamente pequeña, el área de la fase hexagonal es extensa y aparecen fases isotrópicas (I_1) de cristales líquidos.

Para tensoactivos etoxilados $C_{14}E_j$, no existen diagramas de equilibrio de fases publicados. Para los tensoactivos $C_{16}E_j$, se han publicado diagramas de fases de tres homólogos, (fig. 3.8). En relación a la figura 3.8b se puede observar que la adición de 4 moléculas de OE modifica el diagrama de equilibrio en la dirección esperada; la TCSI incrementa y la región de solubilidad disminuye. El sistema muestra cuatro fases de cristales líquidos (I_1 , hexagonal, I_2 y lamelar). La fase lamelar presenta un punto crítico de gelación superior a los 100°C, y el punto de enturbiamiento de este sistema se encuentra cerca de los 65°C. Incrementando las unidades de OE (hasta 12, fig. 3.8c) se presentan cambios en el diagrama de fases, de manera similar que los sistemas $C_{12}E_5$ y $C_{12}E_8$ (fig. 3.7). La región de la fase lamelar comienza a ser pequeña, la fase cúbica I_1 predomina en las vecindades de la fase hexagonal.

FIGURA 3.4. Diagrama de equilibrio de fases para un tensoactivo no iónico con diferentes unidades de óxido de etileno, -variación en el peso molecular-. x: $M = 1.02 \cdot 10^6$; o: $M = 21.2 \cdot 10^3$; Δ : $M = 14.4 \cdot 10^3$; ∇ : $M = 8.0 \cdot 10^3$; \bullet : $M = 2.29 \cdot 10^3$; +: $M = 2.18 \cdot 10^3$.

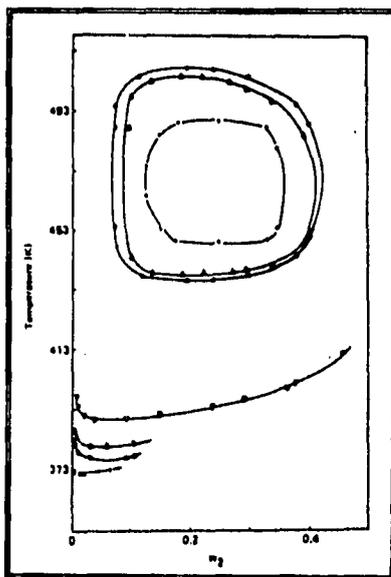


FIGURA 3.5. Diagrama de fases para el sistema $C_8E_6-H_2O$.

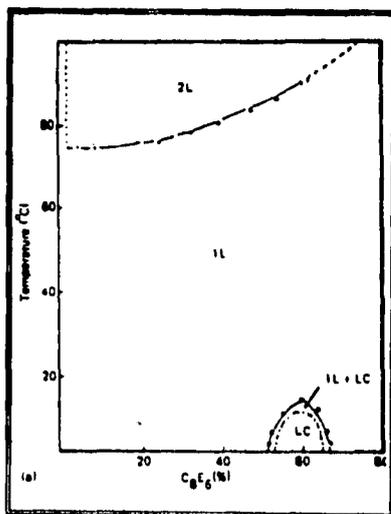


FIGURA 3.6. Diagrama de fases para el alcohol decílico con diferentes unidades de óxido de etileno. (a) $C_{10}E_3$, (b) $C_{10}E_4$, (c) $C_{10}E_5$.

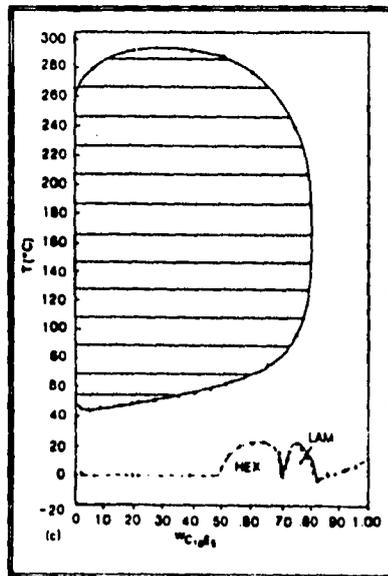
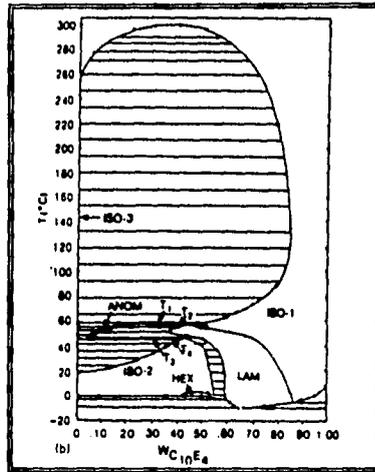
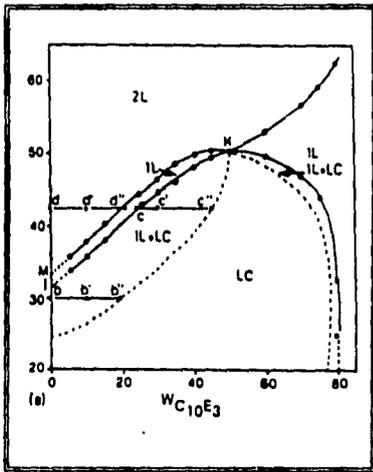


FIGURA 3.7. Diagrama de fases para el alcohol dodecílico con diferentes unidades de óxido de etileno. (a) $C_{12}E_3$, (b) $C_{12}E_4$, (c) $C_{12}E_5$, (d) $C_{12}E_6$ (e) $C_{12}E_8$.

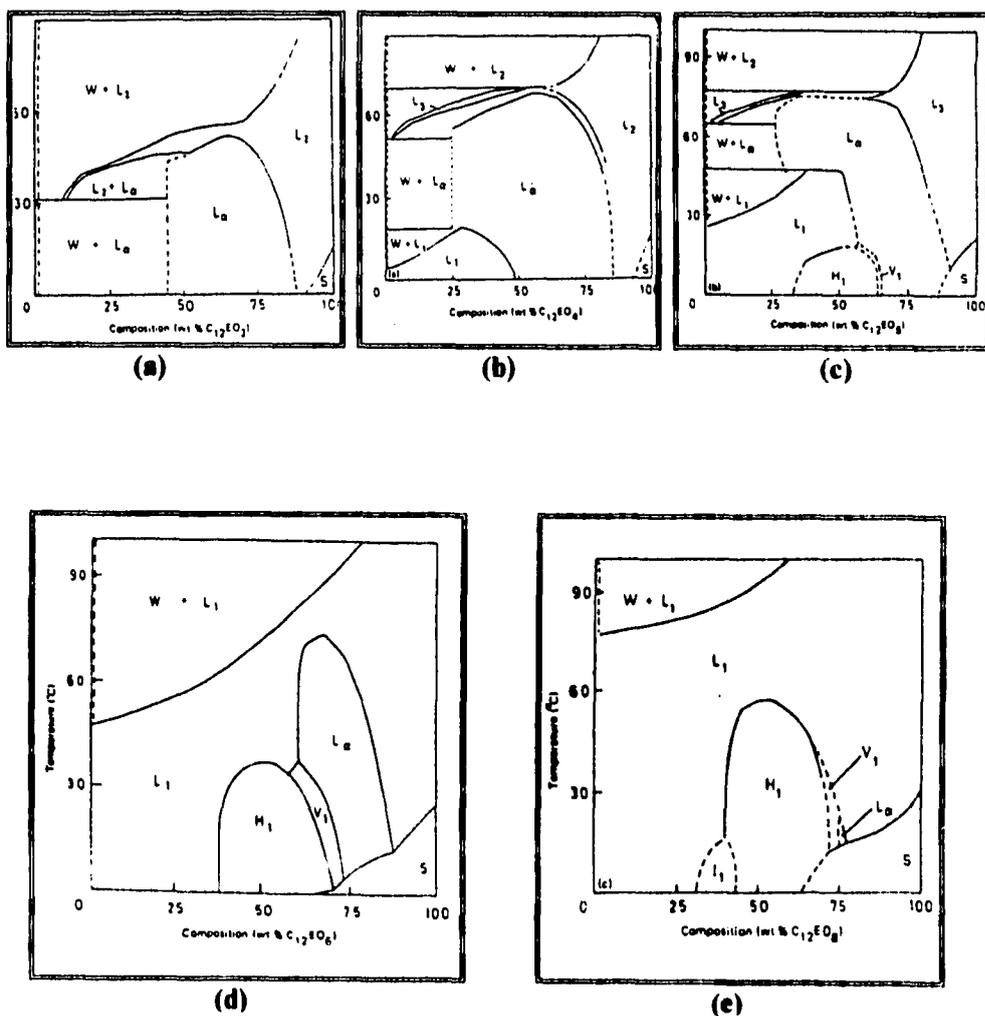
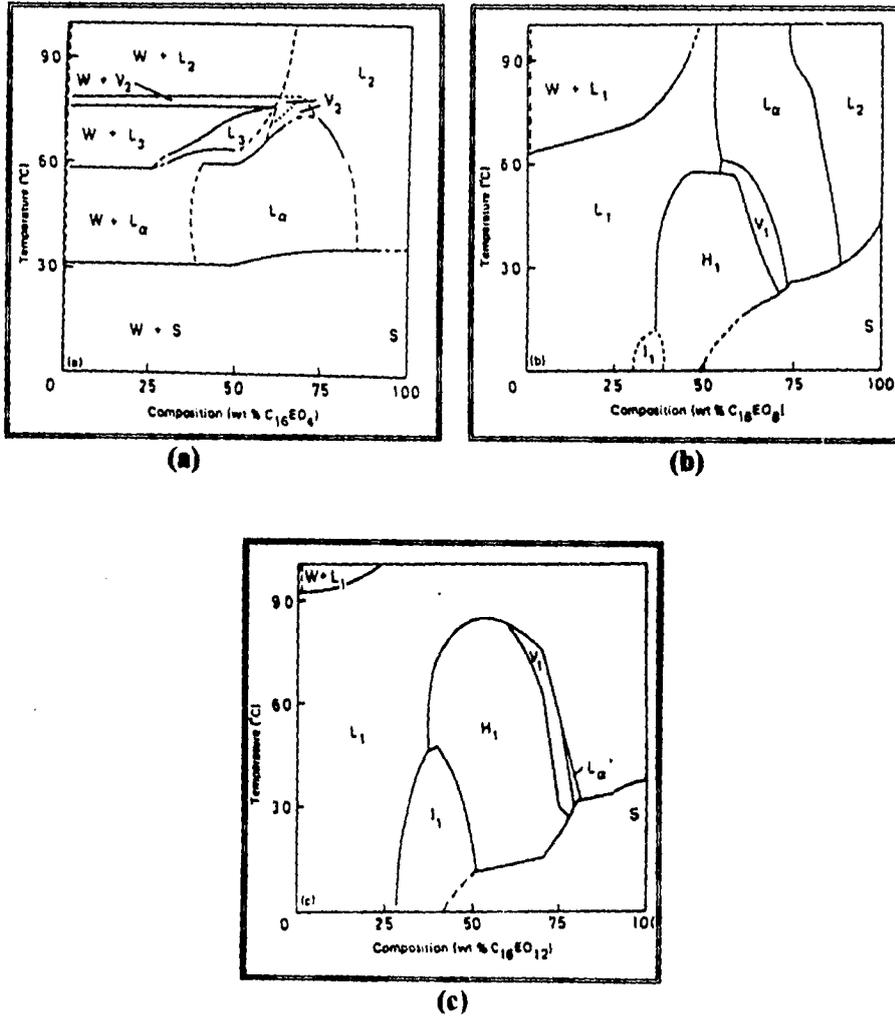


FIGURA 3.8. Diagrama de fases para el alcohol hexadécilico con diferentes unidades de óxido de etileno. (a) $C_{16}E_4$, (b) $C_{16}E_8$, (c) $C_{16}E_{12}$.



3.2.2. SISTEMAS NONILFENOL ETOXILADO-AGUA.

La diferencia entre los alcoholes y los nonilfenol etoxilados (NFE), es la presencia de un grupo nonil y un anillo aromático como parte hidrofóbica en su molécula. El comportamiento de los NFE en disolución y sus propiedades básicas (solubilidad, viscosidad, punto de solidificación, puntos de enturbiamiento, tensión superficial, etc.) dependen notablemente de la longitud de la cadena etoxilada.

En la literatura, se han publicado un número muy limitado de diagramas de equilibrio de fases de este tipo de tensoactivos no iónicos. Kazutoshi⁽⁴⁾ informó estudios concernientes a diagramas de equilibrio para sistemas binarios –nonilfenol polietoxilado-agua–, (NFE-5, 7.5, 8.5, 10, 12.5, 15, 18, 20, 25, 30 y 50 moles de OE). Estos estudios están enfocados a mediciones de turbidez y viscoelasticidad, por lo que en estos sistemas, se describen las diferentes fases encontradas pero no la estructura de las mismas. Barragán y Vale⁽⁵⁾ reportaron un diagrama de fases para NFE con 10 moles de óxido de etileno, mostrando dos fases de cristales líquidos: una fase hexagonal normal y otra lamelar. Su diagrama es homólogo en intervalos de composición y temperatura al determinado por Kazutoshi.

Los diagramas se muestran en la figura 3.9. En comparación con las figuras 3.6 y 3.7, se puede observar que al incrementar la longitud de la cadena hidrofílica, el comportamiento del cambio de fase es análogo al expuesto por los tensoactivos que contienen solamente grupos alquilados en su molécula.

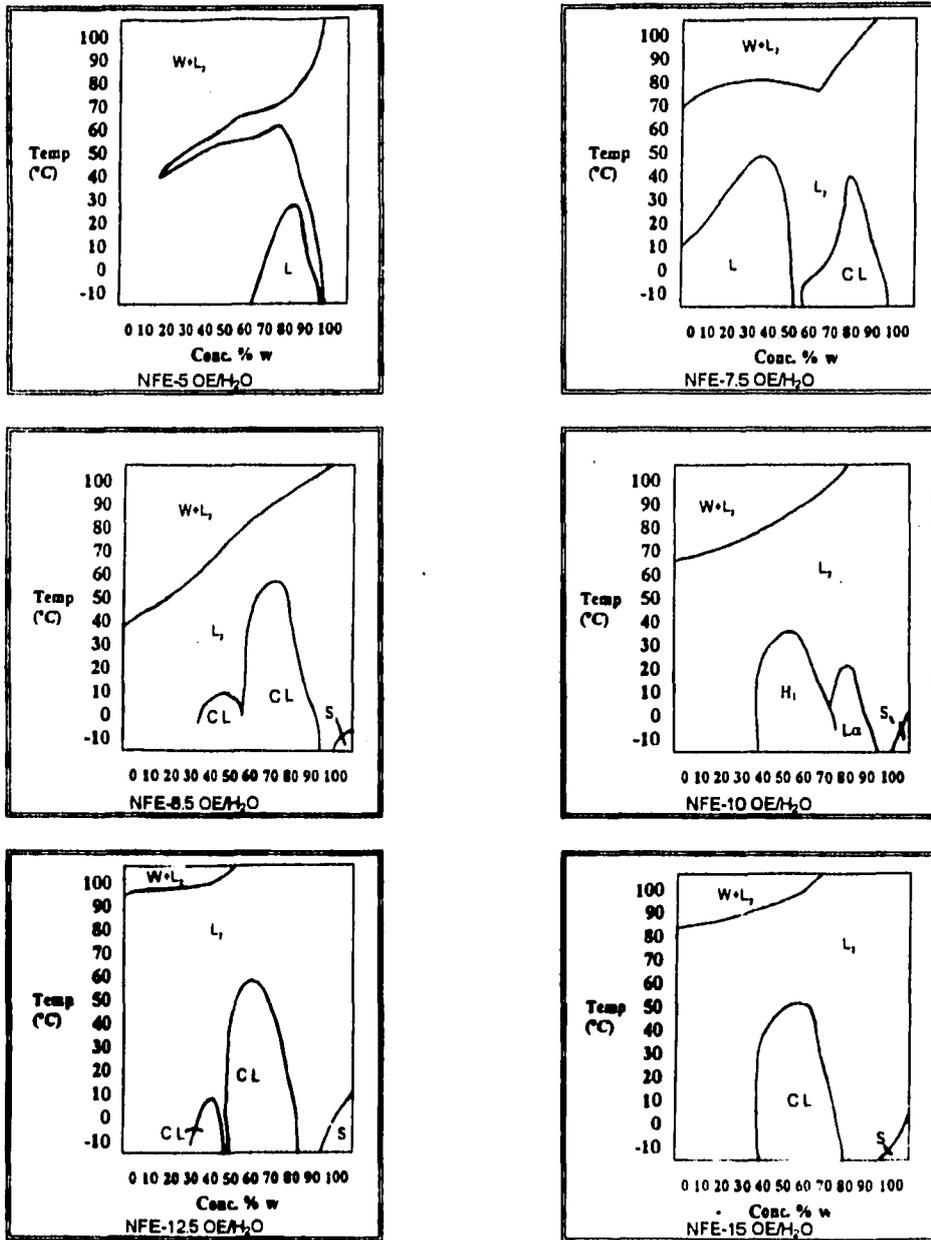


FIGURA 3.9. Diagrama de fases para el nonilfenol con diferentes unidades de óxido de etileno.

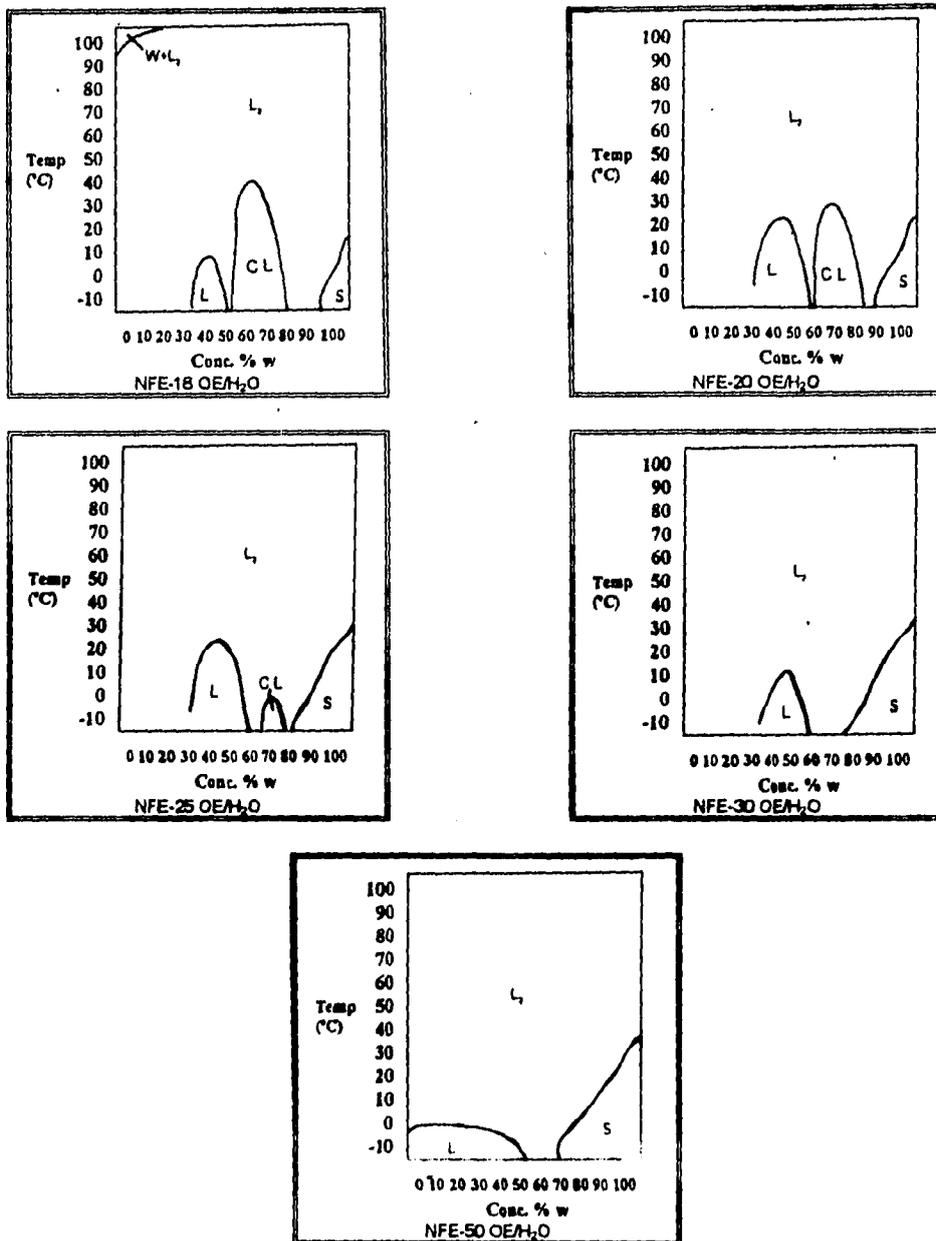


FIGURA 3 9 Diagrama de fases para el nonilfenol con diferentes unidades de óxido de etileno (continuación)

3.3. REFERENCIAS.

- (1) S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, and M. Kaneko, *Polymer* **17**: 685 (1976).*
- (2) J.S. Marland and B.A. Mulley, *J. Pharm. Pharmacol.* **23**: 561 (1971).*
- (3) D.J. Mitchell, G.J.T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, and M.P. MacDonald, J. "Phase Behaviour of Polyoxyethylene Surfactans with Water". *Chem. Soc. Faraday Trans. I* **79**: 975 (1983).
- (4) Kazutoshi Kenjo. "Colloid Chemical Studies of Phase Diagrams of Binary Polyoxyethylene Nonilphenyl Ether-Water Systems". *Bulletin of Chemical Society of Japan.* **39**. 685-694 (1966).
- (5) Barragan, V. A. y Vale, E. D. "Nonil Fenol Etoxilado, Propiedades Superficiales y de Bulto". *Tesis de Licenciatura*. UNAM. Facultad de Química, 1988.

* Referencias que no fueron consultadas directamente. Sin embargo, se proporcionan para una revisión detallada sobre el tema

CAPÍTULO 4

INFLUENCIA DE TERCEROS COMPONENTES

4.1. VARIACIÓN DEL PUNTO DE ENTURBIAMIENTO POR LA PRESENCIA DE UN TERCER COMPONENTE.

En la sección 3.1.2 hemos abordado el concepto del Punto de Enturbiamiento (PE) de una manera general, especificando que es la temperatura a la cual las disoluciones de tensoactivos se tornan fuertemente turbias y que además, este punto depende de las características del tensoactivo y de la concentración. Esta sección será dedicada al estudio del comportamiento del PE en presencia de terceros componentes (electrolitos y disolventes orgánicos), abocados a tensoactivos etoxilados, específicamente nonilfenol polietoxilados, puesto que en el trabajo experimental de esta tesis es involucrado un compuesto perteneciente a esta familia.

Aquí, se delinea solamente el comportamiento típico del punto de enturbiamiento para los nonilfenol polietoxilados y su variación en relación a la presencia de terceros componentes sin proporcionar detalles precisos. No obstante, al lector se le remite a la bibliografía⁽¹⁻¹²⁾ especializada para un estudio acucioso sobre el tema.

Es importante destacar, que en la búsqueda bibliográfica realizada, no se encontraron publicaciones referentes a la modificación de regiones de cristales líquidos o a la movilidad del punto crítico de gelación ocasionadas por la adición de terceros componentes; una de las justificaciones de este trabajo experimental.

4.1.1. COMPORTAMIENTO TÍPICO DEL PUNTO DEL ENTURBIAMIENTO EN NONILFENENOL POLIETOXILADO.

La solubilidad de los nonilfenol etoxilados en agua es el resultado de la hidratación de las uniones éter pertenecientes a la cadena polioxi-etilénica. La porción hidrofílica forma puentes de hidrógeno con agua, de aquí que el incremento de grupos etéreos resulte en una mayor cantidad de puentes de hidrógeno y en consecuencia la solubilidad del agua se vea incrementada.

En la tabla 4.1 se muestran los puntos de enturbiamiento para NFE-8 OE, NFE-9.4 OE y NFE-11.9 OE en un intervalo de concentraciones entre el 5 y el 30% en peso. Estos PE fueron obtenidos por Jelinek y Mayhew⁽³⁾ en agua destilada y son ilustrados en la figura 4.1. En estos resultados se puede apreciar que el PE

incrementa notablemente con el incremento del número de entidades de óxido de etileno.

4.1.2. EFECTOS EN EL PUNTO DE ENTURBIAMIENTO POR LA PRESENCIA DE ELECTROLITOS.

Los nonilfenol etoxilados, debido a su carácter iónico a diferencia de los tensoactivos iónicos, son solubles 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.

Con los ácidos orgánicos, las uniones éter de la cadena etoxilada se hidratan fuertemente, efecto que redundará en una solubilidad mayor y en puntos de enturbiamiento más altos, comparados con el comportamiento de soluciones acuosas, ya que los ácidos actúan como donadores de protones.⁽²⁾ En el caso de las sales, el comportamiento es diferente, generalmente se presenta una competencia de solubilidades entre la sal y el compuesto etoxilado, lo cual produce un decremento en la solubilidad del tensoactivo, de aquí que el punto de enturbiamiento sea abatido.

La presencia de sales producen cambios en propiedades superficiales y de bulto en las disoluciones acuosas de tensoactivos no iónicos.⁽²⁾ La figura 4.2 muestra los efectos de sales inorgánicas y urea en el PE en disoluciones del $C_{12}E_7$ ($5.0 \cdot 10^{-3} M$). El Punto de Enturbiamiento para este compuesto es de $63.4^{\circ}C$ en ausencia de terceros componentes. Los efectos de sales inorgánicas han sido generalmente referidas a un fenómeno denominado "salting out" (desalado, decremento en solubilidad) o "salting in" (salado, incremento en solubilidad) en tensoactivos no iónicos. Una comparación entre aniones, indica que el orden del efecto salting out es: $SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > NO_3^-$. Una tendencia similar ha sido reportada por Shick⁽⁴⁾ para el caso de NFE-15 OE. Sus resultados sugieren que pequeños iones hidratados son más efectivos en el efecto salting out. Por otro lado, el orden en salting out para tres cationes metálicos alcalis es: $Na^+ > K^+ > Li^+$. El efecto de estos cationes tienen la misma tendencia que los resultados publicados por Maclay⁽⁵⁾ para el tritón X-100.

El cambio ocasionado en el PE por la adición del ion tiocianato y urea es explicado en términos estructurales; estos compuestos rompen puentes de hidrógeno entre moléculas del agua y en la parte hidrofóbica del tensoactivo, favoreciendo la hidratación de las partes etéreas de la molécula del tensoactivo.

Knowles y Krupin,⁽⁶⁾ examinaron el efecto de electrolitos (en soluciones al 3%) en nonilfenol con diferentes unidades de óxido de etileno. Los resultados de sus mediciones se muestran en la tabla 4.2. El hidróxido de sodio presenta efectos drásticos, disminuyendo notablemente el PE, mientras el carbonato de sodio presenta efectos ligeros y el fosfato de sodio aún más pequeños. En cuanto a ácidos se refiere, el ácido sulfúrico abate el PE pero el ácido clorhídrico lo incrementa.

Doscher,⁽⁷⁾ realizó pruebas con renex (ácido graso con 10 moles de OE), tween 80 (10 etoxi-mono-oleato de sorbitan), y tritón X-100 (9-10 etoxi-isooctilfenol) en soluciones salinas. Cuando 0.05 g/mL de cloruro de sodio fueron adicionados a las soluciones de tritón X-100, se incrementó notablemente la turbidez, la misma cantidad de cloruro de calcio ocasionó efectos ligeros. La adición de 0.15 g/mL de cloruro de calcio provocó un abatimiento apreciable en el PE. Estos efectos se ilustran en la Fig. 4.3.

Luck,⁽⁸⁾ considera que la adición de sales afectan a los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua; sustancias que contienen el grupo sulfato, disminuyen el PE e incrementan la asociación entre moléculas de agua. El caso inverso lo presentan los compuestos perclorados, éstos, reducen la asociación entre moléculas de agua e incrementan los PE. Experimentos realizados mediante técnicas de espectroscopia de grupos OH sustentan esta teoría.

Schick,⁽⁴⁾ en sus investigaciones sobre la influencia de electrolitos en la CMC (Tabla 4.5), sugiere un mecanismo semejante. En él propone que las cadenas de óxido de etileno tienden a colapsarse cuando los electrolitos son añadidos, provocando el incremento en número de agregación y la disminución del PE del tensoactivo.

TABLA 4.1. Puntos de enturbiamiento en °C para disoluciones acuosas de nonilfenol con diferentes unidades de OE.⁽¹⁾

	NFE-9 OE				NFE-9.4 OE				NFE-11.9 OE			
	5%	10%	20%	30%	5%	10%	20%	30%	5%	10%	20%	30%
PE °C	24	28	38	51	58	59	65	71	81	81	82	85

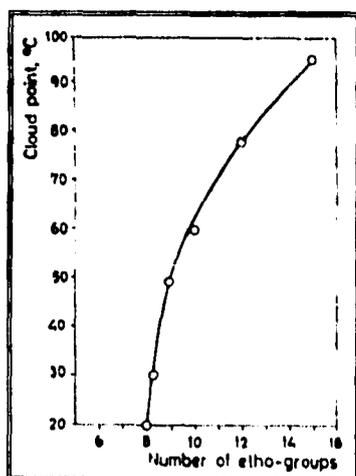


FIGURA 4.1. Puntos de enturbiamiento para nonilfenol en función del número de unidades de OE.⁽¹⁾

TABLA 4.2. Influencia de electrolitos en el punto de enturbiamiento de los nonilfenol polietoxilados.⁽¹⁾

NONILFENOL CON DIFERENTES UNIDADES DE OE.	PUNTOS DE ENTURBIAMIENTO °C.						
	H ₂ O Destilada	NaCl 3%	Na ₃ PO ₄ 3%	Na ₂ CO ₃ 3%	NaOH 3%	HCl 3%	H ₂ SO ₄ 3%
NFE-9 OE	50	45	43	32	31	60.5	51
NFE-10.5 OE	72	61	60	46	45.5	78	69
NFE-15 OE	98	84.5	83.5	70	67	>100	96
NFE-20 OE	>100	95	92	78	73	>100	>100

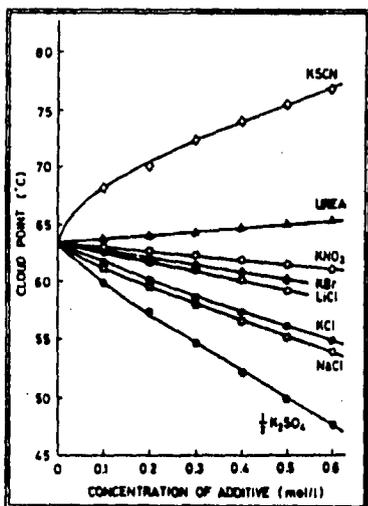


FIGURA 4.2. Efectos de terceros componentes en el punto de enturbiamiento del C₁₂E₇ (5.0*10⁻³M)⁽²⁾

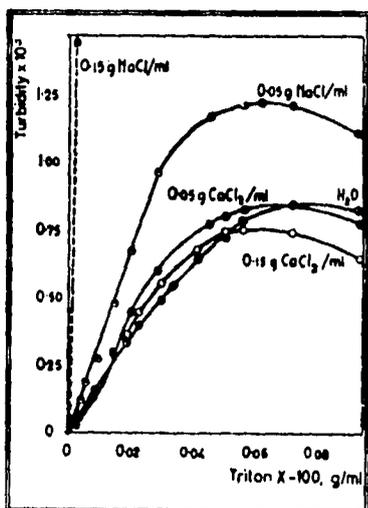


FIGURA 4.3. Efectos en turbidez, ocasionados por la adición de diferentes sales a disoluciones acuosas de tritón X-100.⁽¹⁾

4.1.3. EFECTOS EN EL PUNTO DE ENTURBIAMIENTO POR LA PRESENCIA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Iwagama y Aoki,⁽⁹⁾ determinaron los puntos de enturbiamiento de compuestos etoxilados en presencia de varios disolventes orgánicos. Ellos explican que el fenómeno de enturbiamiento es originado no sólo por el resultado de la deshidratación de la cadena polietoxietilénica, sino también, a la formación de complejos entre compuestos etoxilados y sustancias orgánicas. Estos investigadores también muestran que la distribución en series homólogas afectan el PE de tensoactivos etoxilados. Un caso bien conocido es el de los poliglicoles. De manera general, la presencia de glicoles en tensoactivos con bajo contenido de OE, abaten los PE, de forma análoga, tensoactivos con alto contenido de OE lo incrementan. Shönfeldt,⁽¹⁾ estudió los efectos de cuatro poliglicoles (de pesos moleculares entre 200 y 3500) en el punto enturbiamiento de soluciones en agua destilada para nonil fenol al 1% con diferentes entidades de óxido de etileno (12, 15 y 50). Los tensoactivos fueron purificados por recristalización y las pruebas se realizaron por triplicado. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 4.3. En esta tabla, se puede observar que la adición de poliglicoles al 1%, en soluciones de nonil fenol etoxilado al 1%, no ocasionan efectos importantes en el PE. En este sentido, se puede decir que el contenido de poliglicoles en compuestos etoxilados comerciales, no provocan efectos drásticos en el PE.

En altas concentraciones, los poliglicoles incrementan el PE. Esto fue estudiado especialmente para determinar los efectos ocasionados al adicionar varias cantidades de poliglicol-400 en soluciones de NFE-12 OE al 1%. Los resultados son ilustrados en la Tabla 4.4. Incrementos considerables en el PE requieren cantidades significativas de poliglicol, p.ej., para elevar el punto de enturbiamiento del NFE-12 OE de 76.8 a 100°C, se requiere una concentración del 30% en peso de poliglicol-400.

MacLay,⁽⁵⁾ informó que líquidos no polares o compuestos aniónicos aumentan el PE, al mismo tiempo que los aromáticos y sustancias alifáticas lo reducen fuertemente. De acuerdo con esto, Weiden y Norton⁽¹⁰⁾ informaron que la adición de un compuesto aromático en concentraciones entre 1 y 10g/L, a una solución acuosa de tritón X-100, puede causar la disminución de la temperatura de separación de fases en un intervalo entre 5 y 50°C.

El Punto de Enturbiamiento puede ser afectado no sólo por la presencia de grupos polares, sino también por el peso molecular de las sustancias orgánicas añadidas. Fugazza,⁽¹¹⁾ publicó que la adición de compuestos de bajo peso molecular a soluciones etoxiladas disminuyen el PE, al mismo tiempo que las sustancias de alto peso molecular lo incrementan. El efecto inverso fue encontrado en alcoholes grasos.

TABLA 4.3. Efectos de poliglicoles en el punto de enturbiamiento de soluciones de nonilfenol- polietoxilado al 1% ⁽¹⁾

Poliglicoles. peso molecular promedio	PUNTOS DE ENTURBIAMIENTO °C								
	NFE-12 OE			NFE-15 OE			NFE-50 OE		
	El contenido de poliglicoles es expresado como % en peso.								
	1	5	10	1	5	10	1	5	10
200	77.0	79.0	81.5	89.0	90.5	93.5	74.5	77.5	80.5
400	77.5	80.0	83.5	89.0	91.5	95.5	75.0	78.5	83.0
1500	76.8	78.0	80.0	88.5	90.5	94.0	74.5	77.5	81.0
3500	76.8	77.0	79.0	89.0	91.0	93.5	74.5	77.5	81.0
En ausencia de poliglicoles.		76.8			88.5			74.0	

TABLA 4.4. Efecto del poliglicol-400 en el punto de enturbiamiento de una solución de NFE-12 OE al 1%. ⁽¹⁾

POLIGLICOL- 400 CONC. % PESO	PUNTOS DE ENTURBIAMIENTO
1	77.5
5	80.0
10	83.5
20	88.0
30	>100

4.2. VARIACIÓN EN LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) POR LA PRESENCIA DE TERCEROS COMPONENTES.

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 CMC 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,^(12,13) muestran que la CMC de los nonilfenol etoxilados aumenta con el incremento del número de entidades de óxido de etileno; esto se debe a que al aumentar la solubilidad del material, se requiere de concentraciones mayores para que las moléculas inicien el fenómeno de agregación.

La presencia de un tercer componente en un sistema tensoactivo/disolvente, provoca cambios dramáticos en propiedades micelares.⁽²⁾ De manera general estos efectos se consideran desde dos puntos de vista: el primero, propone que terceros componentes afectan las propiedades micelares como consecuencia de las interacciones micelas/disolvente y en el segundo caso, se contempla que la adición de aditivos afecta esencialmente la solubilidad del tensoactivo.

4.2.1. EFECTOS EN LA CMC POR LA PRESENCIA DE ELECTROLITOS.

La adición de un electrolito a disoluciones acuosas de nonilfenol etoxilado, disminuye el valor de la CMC de manera comparable a lo que ocurre en tensoactivos iónicos, pues se establece una competencia entre solubilidades.

Hsiao,⁽¹²⁾ determinó la concentración micelar crítica (CMC) de un grupo de compuestos etoxilados, NFE-10.5, 15, 20 y 30 moles, mediante determinaciones de tensión superficial. Estos resultados se muestran en la figura 4.4. Los puntos de inflexión en la curva representan la CMC. Esta concentración aparece en bajas concentraciones cuando se trata de tensoactivos pobres en moléculas de óxido de etileno. La reducción en la naturaleza hidrofílica abate la tensión superficial de compuestos etoxilados.

La adición de cloruro de sodio reduce en ciertos límites la CMC en forma proporcional a la concentración de la sal. Los efectos son ilustrados en la figura 4.4. La dependencia de la CMC en la longitud de la cadena etoxilada y en la concentración de los electrolitos adicionados, puede ser expresada de acuerdo a los autores, mediante la siguiente expresión

$$\ln \text{CMC} = 0.56n + K$$

en donde la CMC está expresada en molaridad, n es el promedio del número de grupos etoxilados y K una constante. La constante K es independiente de n , pero el tipo y concentración del electrolito presente la afectan, $K=3.87$ para la función mostrada en la figura 4.5.

La hidratación de compuestos etoxilados, aumenta con el incremento en el número de moles de óxido de etileno (n). Largas cadenas de óxido de etileno son necesarias para generar atracciones de radicales hidrofóbicos, generando el incremento de la CMC. La adición de cloruro de sodio, presenta un efecto de deshidratación, lo cual reduce la CMC. Diferentes tipos de electrolitos tienen efectos similares, esto es probablemente debido a la disminución en la densidad de puentes de hidrógeno presentes en la porción hidrofílica y al incremento en la parte hidrofóbica de la molécula del tensoactivo.

Schick,⁽⁴⁾ también investigó los efectos de varios electrolitos y de urea en propiedades micelares del nonilfenol polietoxilado. Los resultados están compilados en la tabla 4.5. La CMC disminuye con el incremento de la concentración de cloruro de sodio, más rápidamente en el caso de NFE-50 OE que en el NFE-15 OE.

Hsiao,⁽¹²⁾ define el grado de asociación o número de agregación 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. Para los nonilfenol etoxilados, el número de agregación disminuye al incrementar el número de moles de óxido de etileno, ya que decrece el carácter hidrofóbico de la molécula. Por otra parte, 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 de la concentración en que éste sea añadido (ver tabla 4.5).

FIGURA 4.4. Determinación de la CMC del nonilfenol con distintas unidades de óxido de etileno, a través de mediciones de tensión superficial a 25°C. (11)

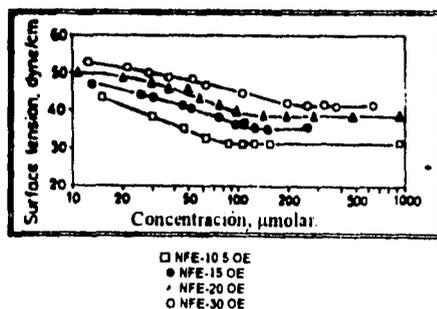


FIGURA 4.5. Efecto en la CMC por adición de NaCl en nonil fenol con diferentes entidades de óxido de etileno.⁽¹¹⁾

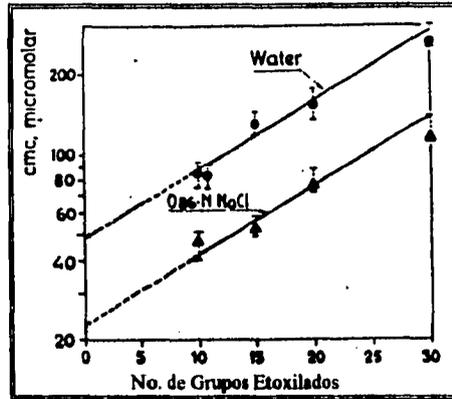


TABLA 4.5. Efectos en la CMC ocasionados por la adición de terceros componentes en nonilfenol con 15 y 50 moles de OE.^{(4) resumida}

ENTIDADES DE OE	DISOLVENTE	CMC (10 ⁻⁴ M/L)	No. DE AGREGACIÓN
15	H ₂ O	110	80
	0.5 M UREA	90	82
	0.43 M NaCl	65	63
	0.83 M NaCl	55	
	1.29 M NaCl	45	
50	H ₂ O	280	20
	0.43 M NaCl	200	19
	0.86 M NaCNS	225	19
	1.86 M LiCl	200	19
	0.86 M NaCl	150	26
	0.86 M TMACI ^a	100	24
	0.66 M Na ₂ SO ₄	7	32
	1.29 M NaCl	100	26

^a Cloruro de tetrametilamonio

4.2.2. EFECTOS EN LA CMC POR LA PRESENCIA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS.

A diferencia de los efectos ocasionados por electrolitos en la CMC, pocos estudios se han reportados concernientes a la modificación de propiedades micelares por la presencia de compuestos orgánicos, específicamente disolventes. Becher⁽¹³⁾ publicó efectos micelares en alcohol láurico con 23 moles de óxido de etileno, en mezclas agua-dioxano y agua-etanol. Schick y Gilbert⁽¹⁴⁾ presentaron resultados para el nonilfenol de 10, 20 y 30 entidades de óxido de etileno en presencia de agua-dioxano. Ambos resultados se muestran en la tabla 4.6.

Una interpretación de estos resultados, reside en el poder de mezclado de los disolventes (el cual podría ser expresado cuantitativamente en términos del parámetro de solubilidad de Hildebrand).⁽¹⁵⁾ Acorde con esto, Becher⁽¹⁶⁾ sugiere que las micelas desaparecen por la adición de disolventes orgánicos en tensoactivos no iónicos. Deguchi⁽¹⁷⁾ estudió efectos provocados en disoluciones acuosas de $C_{12}E_7$ en presencia de 1,4 dioxano, n-propano, i-propanol, etanol y metanol, encontrando una concordancia con el parámetro de solubilidad (PS). Sus resultados se muestran en la figura 4.6 y 4.7. Las gráficas de CDM^* (obtenidos mediante datos de absorbancia) VS parámetro de solubilidad del disolvente adicionado, muestran un carácter lineal. Estos resultados indican que el disolvente de menor PS es responsable de la destrucción de micelas en el $C_{12}E_7$. Una posible explicación de estos efectos, es sustentada en la solubilidad del $C_{12}E_7$ para el caso acuoso. Shich y Gilbert⁽¹⁴⁾ (Tabla 4.6), proponen que el incremento en la CMC del nonilfenol polietoxilado en mezclas dioxano-agua, es atribuido al incremento en la solubilidad del tensoactivo. Análogamente, un incremento en la CMC del bromuro de dodeciltrimetilamonio en adición de 1,4 dioxano, etilenglicol y metanol es debido al incremento en la solubilidad del tensoactivo, tal como lo confirman los resultados reportados por Harkins.⁽¹⁸⁾

Las figuras 4.6 y 4.7 muestran que la CDM en sistemas $C_{12}E_7$ -disolventes orgánicos aparece en valores de PS inferiores (19,4-22) en comparación al sistema $C_{12}E_7$ -Agua Pura (23.53), lo que significa que algunos disolventes orgánicos pueden formar micelas en $C_{12}E_7$ de la misma manera que el agua en las concentraciones empleadas por Deguchi.⁽¹⁷⁾

La figura 4.7 muestra la dependencia de la CDM con respecto a la temperatura. Las dos líneas se interceptan en un valor de PS aproximado a 17. Los valores de la CDM decrecen con el incremento de la temperatura, en el caso de los disolventes orgánicos cuyos PS son inferiores a 17, mientras que a medida que el PS de aproxima a 17 el caso inverso es encontrado. Este fenómeno es atribuido a la

* Concentración de disolvente requerida para desaparecer micelas

diferencia en la dependencia de la temperatura con respecto a la solubilidad de $C_{12}E_7$. Es conocido que la solubilidad de los tensoactivos no iónicos en agua decrece y que el fenómeno de micelización es desfavorecido, incrementando el valor de la CMC por el aumento de temperatura. En esta dirección, la dependencia de la temperatura con respecto a la solubilidad de $C_{12}E_7$ en presencia de disolventes con valores de PS superiores a 17 puede ser esperada de forma similar que en el agua; esto es, la CDM incrementa con el incremento en temperatura. Por otro lado, la presencia de disolventes con valores de PS inferiores a 17 reducen la CDM al aumentar la temperatura, efecto que redunda en el incremento de la solubilidad del tensoactivo.

TABLA 4.6. Efecto de etanol y dioxano en propiedades micelares en disoluciones acuosas a 25°C. ⁽¹⁵⁾

TENSOACTIVO	ENTIDADES DE OE	SOLVENTE CONC. EN %MOL	CMC $\mu\text{mol/L}$	NÚMERO DE AGREGACIÓN
Alcohol Láurico	23	0	91	35
		1.6 Etanol	99	32
		3.3 Etanol	124	29
		5.2 Etanol	165	23
		7.0 Etanol	240	12
		1.1 Dioxano	107	33
		2.3 Dioxano	165	30
		3.6 Dioxano	215	26
		5.0 Dioxano	297	22
		Nonilfenol	10	0
3.6 Dioxano	100			
20	6.6 Dioxano		180	
	0		140	
	3.0 Dioxano		240	
30	6.6 Dioxano		390	
	0		185	
	3.0 Dioxano		260	
	6.6 Dioxano		570	

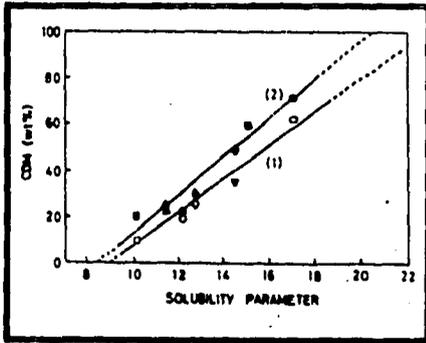


FIGURA 4.6. Dependencia de la CDM en C₁₂E₇ a 25°C. Concentraciones: (1) 1.0*10⁻³M (símbolo abierto); (2) 5.0*10⁻³M

- y 1,4-dioxano.
- y i-propanol.
- y n-propanol.
- y etanol.
- y metanol.

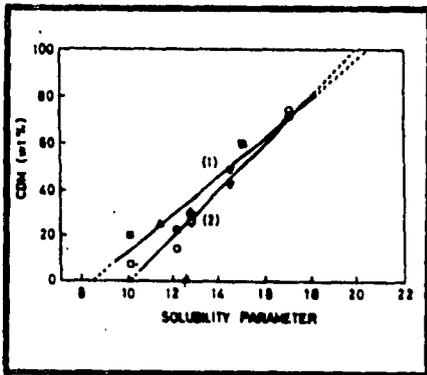
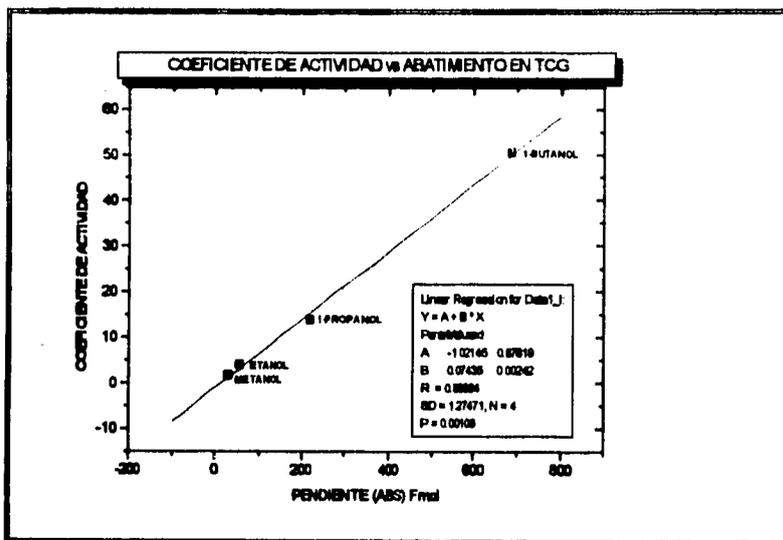


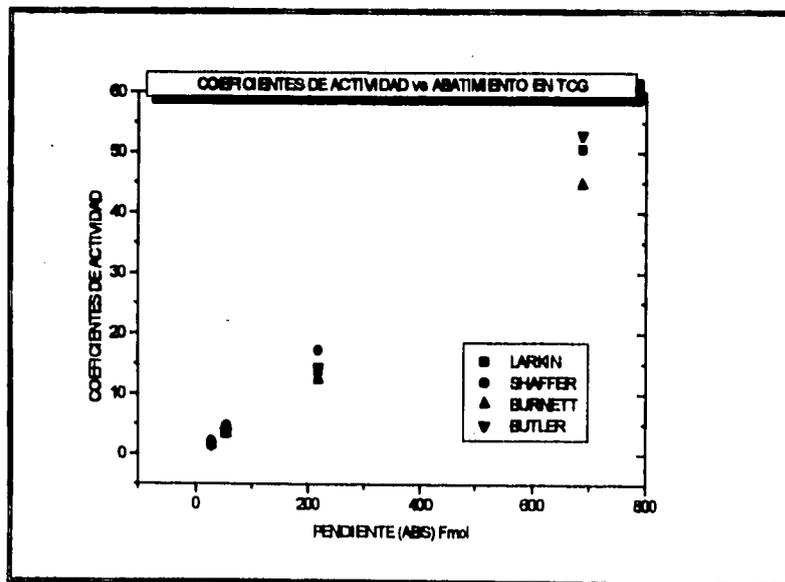
FIGURA 4.7. Dependencia de la CDM con temperatura para C₁₂E₇, 5.0*10⁻³M. Temperaturas: (1) 25°C (símbolo cerrado); (2) 35°C (símbolo abierto).

Los símbolos que ejemplifican a terceros componentes son los mismos que los mostrados en la Figura 4.6.

FIGURA 6.7. Correspondencia entre coeficientes de actividad⁽⁷⁾ y abatimiento de la temperatura crítica de gelación.



(a) Coeficientes de actividad reportados por Larkin.



(b) Coeficientes de actividad reportados por diferentes autores.

Obsérvese que el 1-butanol fue el compuesto que provocó la movilidad del punto crítico de gelación dramáticamente y es el compuesto más alejado del comportamiento ideal.

CAPÍTULO 5

DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

5.1. REACTIVOS UTILIZADOS.

El tensoactivo empleado en el presente trabajo experimental fue el nonilfenol con 10 moles de óxido de etileno (NFE-10-OE), grado comercial, proporcionado por Stepan México S.A.

Las sales empleadas fueron: yoduro de potasio (KI), sulfato de cobre (CuSO_4), sulfato de potasio (K_2SO_4), cloruro de cobalto (CoCl_2), cloruro de cobre (CuCl_2) y cloruro de potasio (KCl). Fueron obtenidas de laboratorios Baker, grado reactivo.

Los alcoholes utilizados fueron: metanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$), etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$), 1-propanol ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-OH}$), y 1-butanol ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-OH}$), provenientes de industrias Merck, grado analítico.

Poliglicoles: etilenglicol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$) y propilenglicol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$), fueron adquiridos de Aldrich Chem. Co., grado reactivo analítico.

Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), proveniente de Industrias Merck, grado analítico.

Las sustancias anteriormente mencionadas fungieron como terceros componentes en mezclas Tensoactivo/Agua y se emplearon sin purificación adicional. El agua utilizada para la preparación de las muestras fue bidestilada y desmineralizada.

5.2. ANÁLISIS DEL TENSOACTIVO.

Los nonilfenol etoxilados, constituyen una mezcla homóloga que varía en el número de entidades de óxido de etileno en su molécula y presentan una distribución de pesos moleculares.

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

Para conocer de una manera cualitativa la distribución de homólogos presentes en las muestras de NFE-10-OE se realizó un análisis de cromatografía gas-líquido y para calcular el peso molecular promedio, se empleó un análisis por Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

5.2.1. CROMATOGRAFÍA GAS-LÍQUIDO.

Los productos de reacción de una etoxilación presentan una distribución de pesos moleculares cercana a una distribución tipo Poisson.* La muestra de NFE-10-OE empleada en este trabajo, fue sometida a un análisis de cromatografía gas-líquido (Apéndice A). Los cromatogramas indican que la etoxilación del nonilfenol resulta en una distribución de productos con diferentes pesos moleculares. Los picos surgidos en el cromatograma advierten una clara separación entre sí y cada uno de estos corresponde a un nonilfenol con un número determinado de óxidos de etileno. 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 de los objetivos de este trabajo.

5.2.2. RESONANCIA MAGNÉTICA 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 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 existen en una molécula, la posición de estas señales informa a cerca 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 cercanos.

* Barragan, V. A. y Vale, E. D. "Nonil Fenol Etoxilado, Propiedades Superficiales y de Bulfo". Tesis de Licenciatura. UNAM. Facultad de Química, 1988.

La muestra de nonilfenol fue sometida a un análisis por RMN. El espectro de absorción, así como las condiciones al las que éste fue obtenido, se presentan en el apéndice A. El peso molecular promedio obtenido mediante el espectro RMN para el NFE-10-OE fue de 633.57 con 9.4 unidades de óxido de etileno. Existen variaciones en el número de óxidos de etileno obtenidos en el espectro y el número de óxidos de etileno que el productor estima tiene en su producto. Estas diferencias probablemente se deben a que el productor está considerando la relación nonilfenol/óxido de etileno que utiliza en la reacción para nombrar a sus productos, sin considerar que tal vez en el producto de reacción exista óxido de etileno o nonilfenol sin reaccionar.

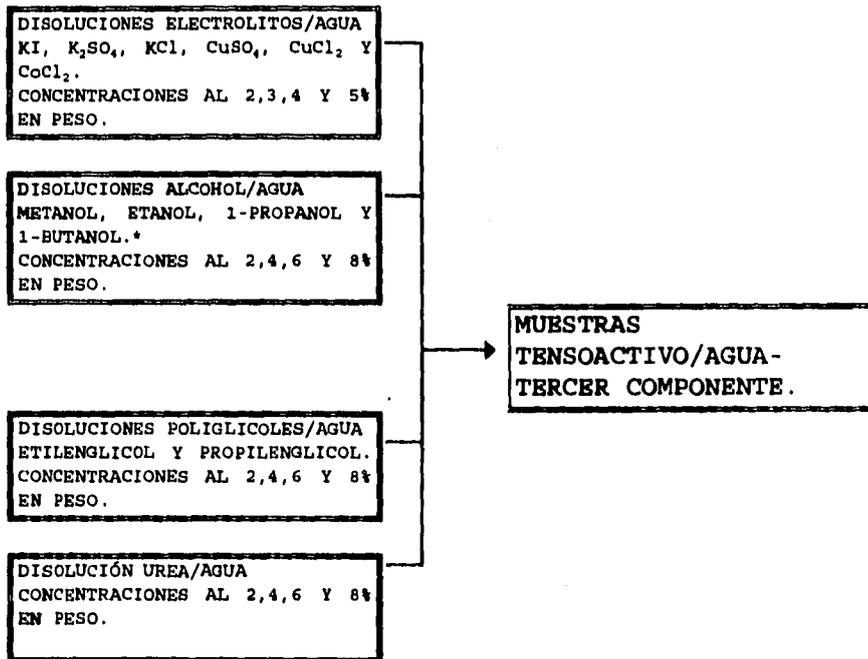
5.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

Las disoluciones acuosas de electrolitos fueron preparadas por el método de pesada (utilizando una balanza analítica marca Metter-PM 400, con una precisión de 0.1 mg) en matraces aforados con capacidad de 25 mL (marca Brand, con precisión de ± 0.04 mL) en concentraciones al 2, 3, 4 y 5% en peso.

De manera análoga a las disoluciones de electrolitos, se prepararon las disoluciones de alcoholes y poliglicoles, en concentraciones al 2, 4, 6 y 8% en peso. La urea fue preparada en concentraciones del 2, 3, 4, 5 y 7% en peso.

Las muestras de Tensoactivo-Agua-Tercer componente, se prepararon pesando los componentes en vasos de precipitados de 100 mL en composiciones al 50% en peso, referida a tensoactivos-disolución. En esta composición existe una fase de cristales líquidos y un punto crítico de gelación (PCG). Una vez preparadas las muestras, se colocaron en frascos de vidrio y fueron selladas herméticamente, con el fin de evitar pérdidas de humedad. En la figura 5.1 se encuentra resumida la metodología llevada a cabo en la preparación de las muestras.

FIGURA 5.1. Procedimiento experimental seguido para la preparación de las muestras en los sistemas NEE-10-OE/agua-tercer componente.



* El 1-butanol en concentraciones mayores al 6% en peso es insoluble en agua.

5.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El procedimiento experimental de este trabajo contempló dos técnicas experimentales. La primer técnica contiene experimentos de microscopía óptica de luz polarizada y la segunda técnica se fundamenta en una propiedad denominada birrefringencia, característica de las fases lamelares y hexagonales de cristales líquidos liotrópicos. A continuación se describen con detalle las dos técnicas empleadas.

5.4.1. MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA.

La técnica de microscopía de luz polarizada se utilizó para confirmar la formación de fases de cristales líquidos. Las observaciones se realizaron en un microscopio (marca Zeiss West-Germany, ICM405) al cual se le adaptó una celda de cuarzo

(Hellma, modelo QS100) de doble pared, para enfriar o calentar las muestras (Ver figura 5.2). Para este propósito se empleó un baño de regulación térmica (Cole Parmer, Refrigerated Circulator, con una precisión de $\pm 0.01^\circ\text{C}$), utilizando agua para temperaturas de hasta 5°C y una mezcla de etilenglicol-agua, para temperaturas inferiores según fuera el caso.

En la celda se colocaba una pequeña cantidad de muestra con ayuda de una microjeringa (Hamilton, Co., 0.5 mL), cuidando que la muestra no se adheriera a las paredes de la celda. Este arreglo era sellado herméticamente con el fin de evitar pérdidas de humedad. Una vez que el equipo se encontraba listo, se procedía a calentar hasta 40°C y se mantenía a esta temperatura durante 30 minutos para estabilizar el sistema. En esta temperatura, el sistema se encontraba en forma de líquido isotrópico. Posteriormente se procedía a enfriar la celda a una velocidad de 2°C por minuto y se comenzaban las observaciones en el microscopio hasta detectar visualmente alguna transición de fases de cristales líquidos.

En principio se analizó el sistema NFE-10-OE-agua, con el objeto de observar las estructuras formadas y obtener una lectura aproximada de la temperatura crítica de gelación (TCG). Es importante señalar que con esta técnica no fue posible determinar con precisión la TCG, pues a pesar de que las mangueras que conectaban el baño con la celda eran enchaquetadas, la temperatura que se podía registrar era la del baño y no la de la celda (debido a sus pequeñas dimensiones). Sin embargo, esta técnica fue una herramienta que colaboró en gran medida al trabajo experimental de esta Tesis.

Un caso que destacó por su fenomenología dentro de esta técnica, fue el del sistema NFE-10-OE-agua- K_2SO_4 . La presencia de este electrolito ocasionaba perturbaciones importantes en la fase de cristales líquidos, de las cuales podemos mencionar las siguientes:

El punto crítico de gelación (PCG) era abatido considerablemente. En concentraciones del 4% en peso (en relación al electrolito), la TCG decrecía hasta 1.2°C y en concentraciones mayores (5% en peso) no se identificaron fases de cristales líquidos.

Secuencialmente, se pudo observar que las estructuras formadas en este sistema diferían del caso NFE-10-OE-agua. Los cristales se presentaban más aglutinados y el tamaño de éstos decrecía (ver figura 5.3).

Estas evidencias contribuyeron a un interés más profundo sobre el tema y al empleo de otras técnicas que ratificaran este comportamiento.

FIGURA 5.2. Celda con temperatura controlada utilizada para calentar o enfriar las muestras en el microscopio de luz polarizada.

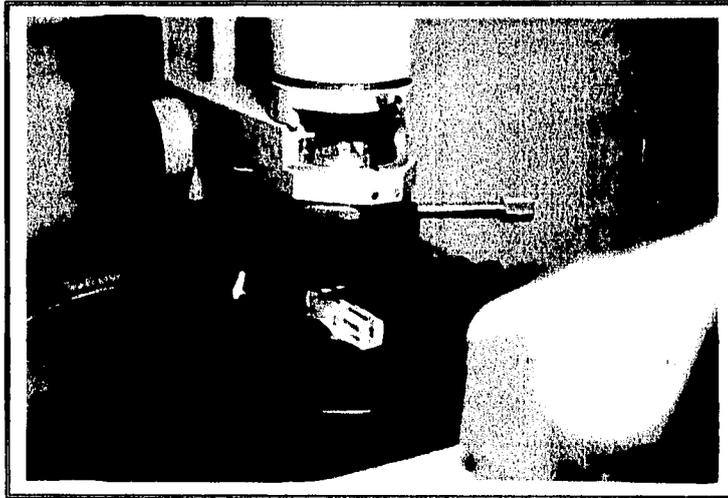


FIGURA 5.3. Cristales líquidos liotrópicos. a) sistema tensoactivo-agua; b) sistema tensoactivo-agua- K_2SO_4 . Los cristales del sistema (a) fueron obtenidos a $25.2^{\circ}C$ y los del sistema (b) a $1.2^{\circ}C$



(a)



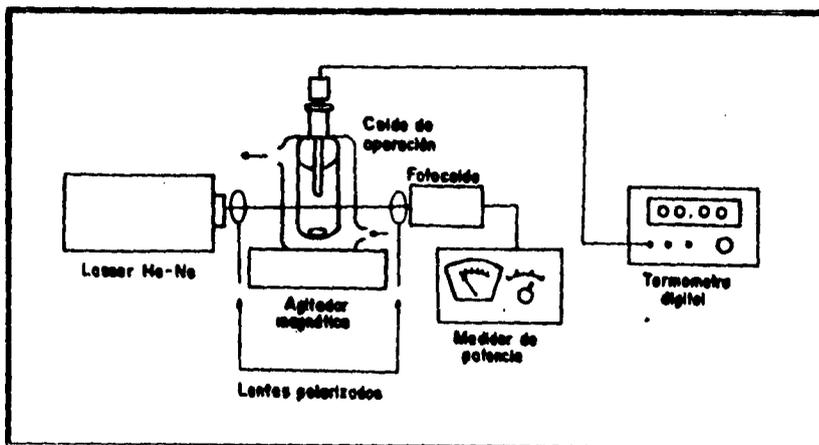
(b)

5.4.2. TRANSMISIÓN DE LUZ POLARIZADA.

Esta técnica se fundamenta en una propiedad llamada birrefringencia, característica de las fases de cristales líquidos no cúbicas. Para este propósito se empleó una celda de operación, una fuente láser He-Ne (3mV), una fotocelda (spectra physics, Mod. 385), un medidor de potencia (spectra physics, Mod. 404) apropiado a la longitud de onda del láser, un par de lentes polarizados y un termómetro digital (BCR Industries Inc. -50 a 200°C).

La fuente láser era colocada en forma perpendicular a la celda de operación y los lentes eran acomodados uno antes y otro después de la celda, de tal manera que el haz luminoso pasara a través de los lentes y de la celda e incidiera en el medidor de potencia (ver figura 5.4.). La celda, consistía en un envase de vidrio de doble pared, la parte exterior contenía el medio de regulación térmica y la parte interior contenía la muestra que presentaba burbujas de aire, por lo que se hizo necesario que la mezcla preparada se dejara reposar durante un día. Posteriormente las muestras eran calentadas hasta 40°C y eran mantenidas a esta temperatura durante 30 minutos, con el fin de que el sistema se estabilizara. Después se comenzaba el enfriamiento a una velocidad de 2°C por minuto. Cuando el sistema se encontraba en forma de líquido isotrópico (en una temperatura de 40°C) y los lentes polarizados eran colocados en forma cruzada, la transmisión luminosa era nula, registrándose una potencia cero en el detector, pero cuando la solución tocaba una región anisotrópica, el detector registraba lecturas de potencia debido a la formación de estructuras birrefringentes. Estos experimentos se realizaron por duplicado en un laboratorio totalmente oscuro, con el fin de eliminar perturbaciones luminosas que pudieran afectar los datos recolectados durante la experimentación.

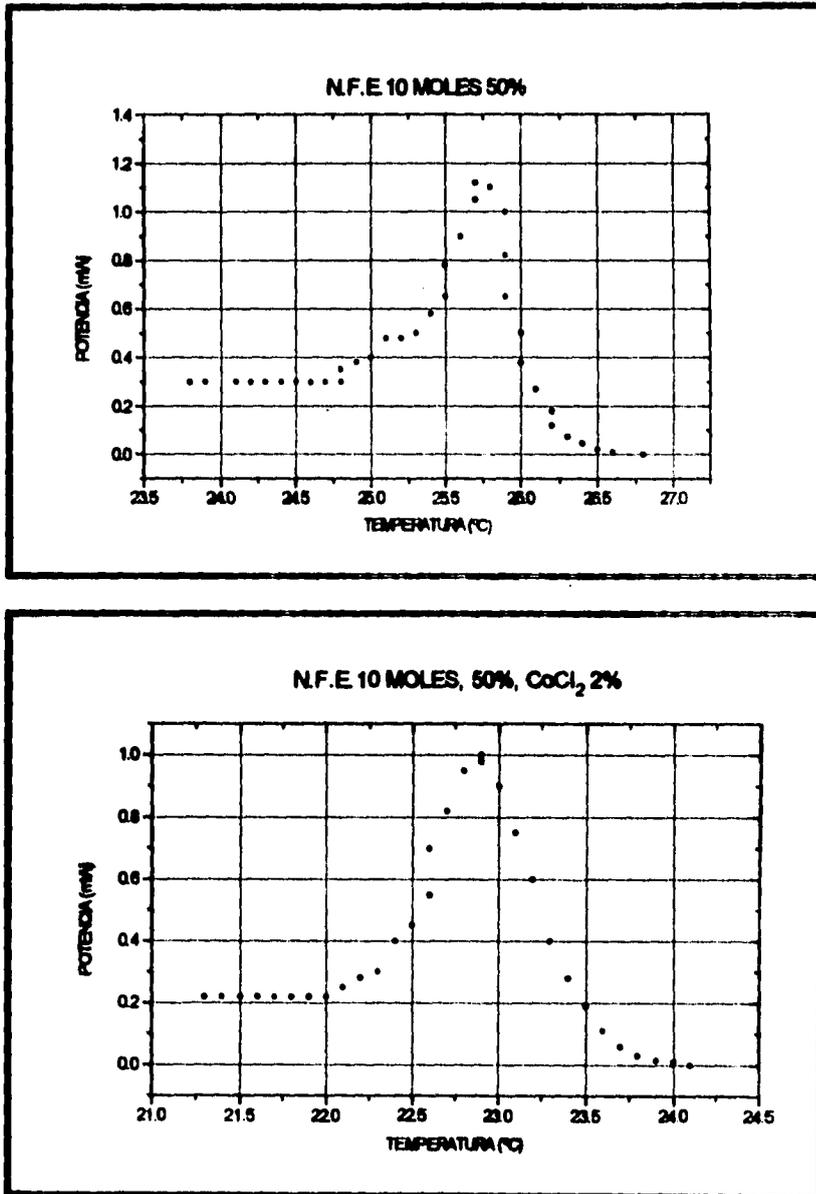
FIGURA 5.4. Equipo de transmisión de luz polarizada.



En la figura 5.5 se muestran las gráficas de temperatura vs potencia para los sistemas NFE-10-OE-agua y NFE-10-OE-agua-CoCl₂(2%). En estas gráficas se advierte claramente la región isotrópica en temperaturas superiores a los 27°C, en la cual la dispersión luminosa era nula. Cuando el sistema se comenzaba a enfriar y la solución alcanzaba una región anisotrópica, el medidor de potencia registraba un máximo que paulatinamente descendía hasta una lectura constante. Este comportamiento fue característico en todos los experimentos elaborados y se interpretaron de la siguiente manera:

Cuando el sistema se mantiene en forma de líquido isotrópico y la temperatura es abatida, el estructuramiento del sistema se favorece, dando lugar a la formación incipiente de fases liotrópicas. En este momento se observa la transmisión del haz luminoso y las lecturas en el medidor de potencia registran un máximo. Posteriormente la intensidad del haz luminoso decrece, manifestándose en la disminución en el valor de las lecturas registradas por el medidor de potencia hasta llegar a una región estable y constante de lecturas. En este momento el sistema se encuentra en una región declaradamente anisotrópica, esto es, una región de cristales líquidos en equilibrio. Esto sucede a una temperatura bien definida, conocida como temperatura crítica de gelación. En este sentido, la presencia de terceros componentes, provocan la movilidad de este punto crítico que se refleja directamente en el aumento o disminución de la TCG.

FIGURA 5.5. Gráficas de temperatura vs potencia para los sistemas NFE-10-OE-agua y NFE-10-OE-agua-CoCl₂(2%).*



* Todos los sistemas involucrados en el presente trabajo experimental mostraron este comportamiento y sólo se incluyen dos gráficas para fines de representación.

5.5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

La TCG para el sistema NFE-10-OE-agua determinada mediante la técnica de transmisión de luz polarizada fue de 24.8°C.

5.5.1. SISTEMA NFE-10-OE/AGUA-ELECTROLITOS.

La presencia de electrolitos tales como cloruro de cobre (CuCl_2), cloruro de cobalto (CoCl_2), cloruro de potasio (KCl), sulfato de potasio (K_2SO_4) y sulfato de cobre (CuSO_4) ocasionaron el abatimiento de la TCG. En la Tabla 5.1 se exponen los valores de la TCG para los sistemas NFE-10-OE-agua-electrolitos y en la figura 5.6 se muestran las gráficas de cada sistema. Las gráficas correspondientes indican que la TCG disminuye de manera proporcional al incremento de la concentración de estos electrolitos. Efectos drásticos fueron encontrados en presencia del sulfato de cobre y el sulfato de potasio (nótese que son los sistemas que presentaron mayores pendientes, lo que se relaciona directamente con el abatimiento del punto crítico). Estos casos muestran que la presencia del anión sulfato es determinante en la destrucción de fases líquido cristalinas. El sistema NFE-10-OE-agua- K_2SO_4 (5%) no mostró evidencias de fases anisotrópicas aún por debajo de los 0°C.

El efecto inverso fue encontrado en el caso del yoduro de potasio (KI). Este electrolito incremento la TCG.

TABLA 5.1. Temperatura crítica de gelación para el sistema NFE-10-OE-agua-tercer componente (electrolitos).

ELECTROLITO	CONCENTRACIÓN (% PESO)	TEMPERATURA CRÍTICA DE GELACIÓN (°C)	ELECTROLITO	CONCENTRACIÓN (% PESO)	TEMPERATURA CRÍTICA DE GELACIÓN (°C)
1) CoCl_2	0	24.8	4) CuSO_4	0	24.8
	2	22		2	16.1
	3	20.9		3	11.8
	4	19.8		4	6.6
	5	19.1		5	1.6
2) CuCl_2	0	24.8	5) K_2SO_4	0	24.8
	2	21.8		2	11.7
	3	20.5		3	5.4
	4	19.7		4	0.4
	5	18.6		5	-----
3) KCl	0	24.8	6) KI	0	24.8
	2	21.4		2	25.3
	3	20.1		3	25.6
	4	19.1		4	26.1
	5	18		5	26.4

FIGURA 5.6. Sistemas NFE-10-OE-agua-electrolitos. Estas gráficas muestran el comportamiento de la TCG en presencia de varios electrolitos en diferentes concentraciones.

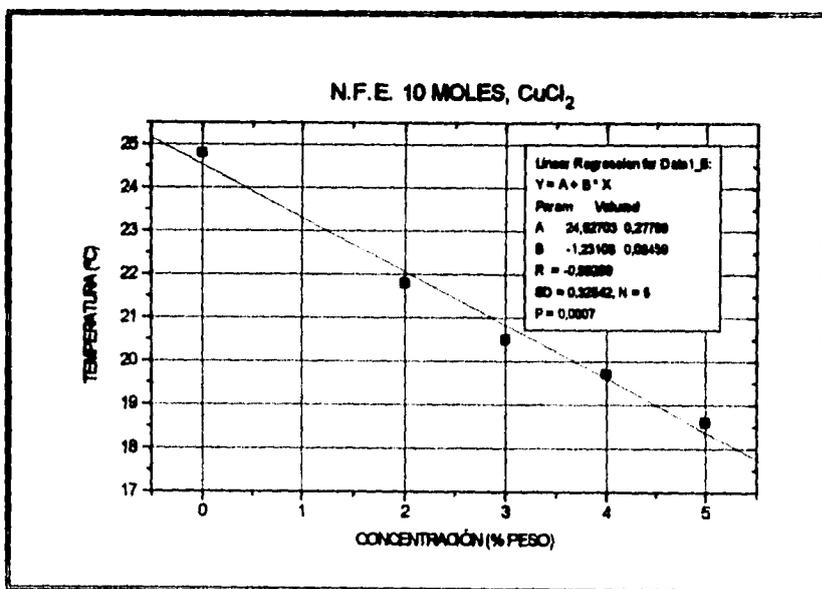
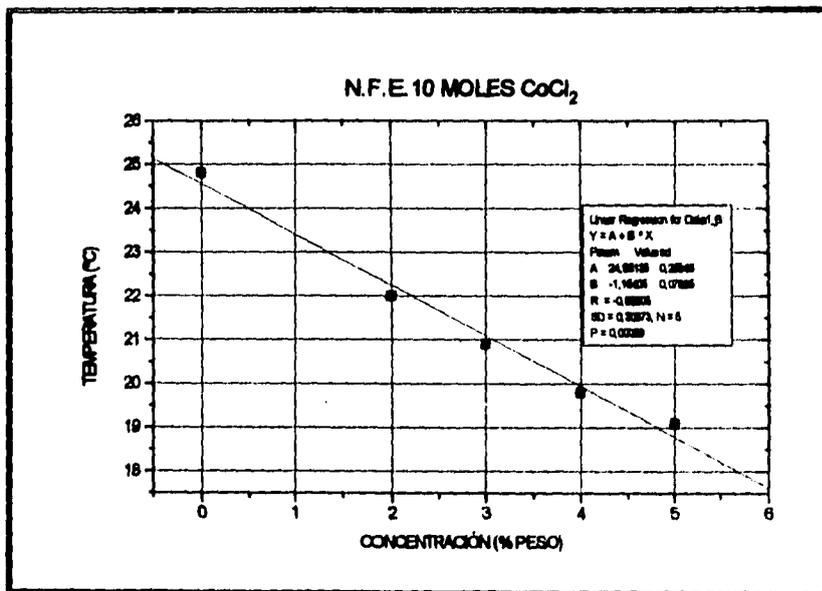


FIGURA 5.6. Sistemas NFE-10-OE-agua-electrolitos. Estas gráficas muestran el comportamiento de la TCG en presencia de varios electrolitos en diferentes concentraciones.

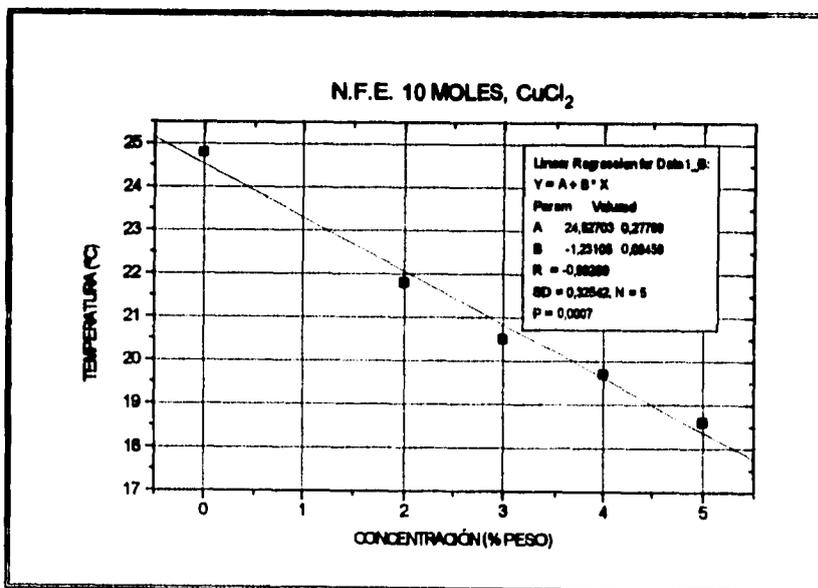
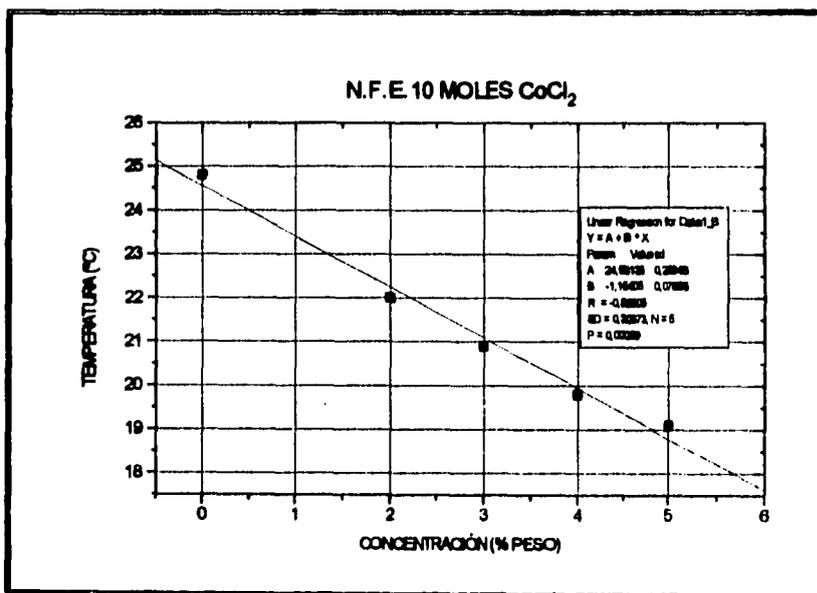


FIGURA 5.6. Sistemas NFE-10-OE-agua-electrolitos. Estas gráficas muestran el comportamiento de la TCG en presencia de varios electrolitos en diferentes concentraciones (continuación).

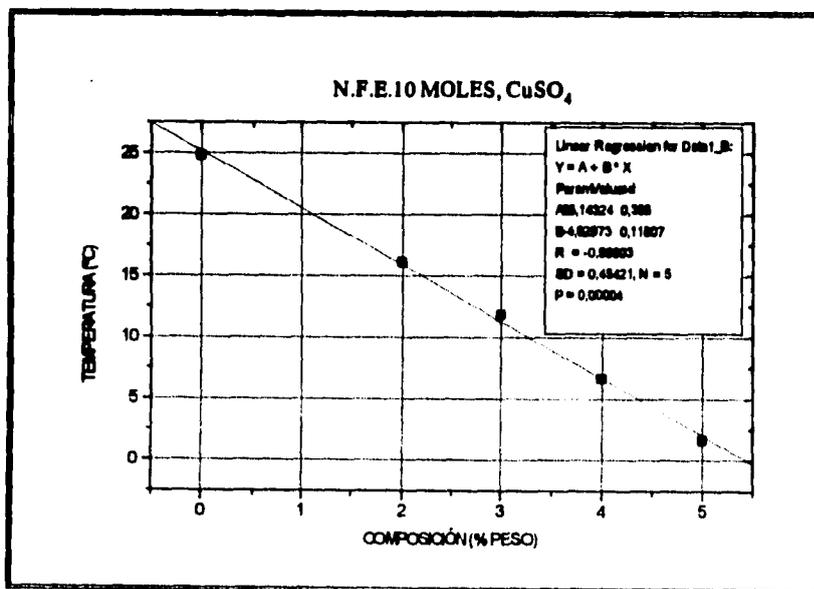
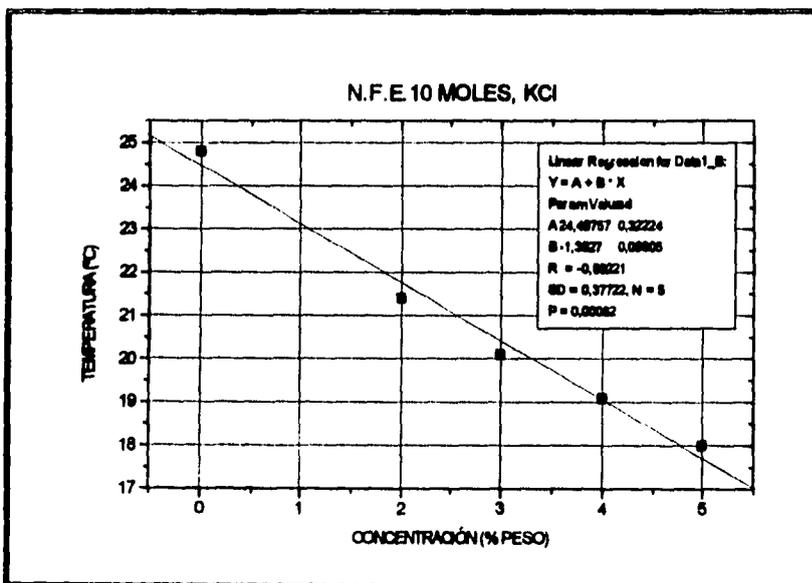
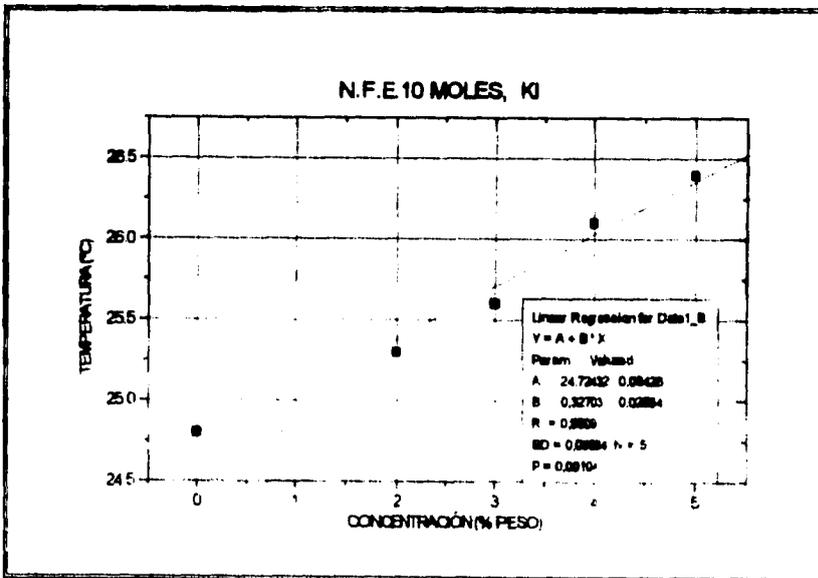
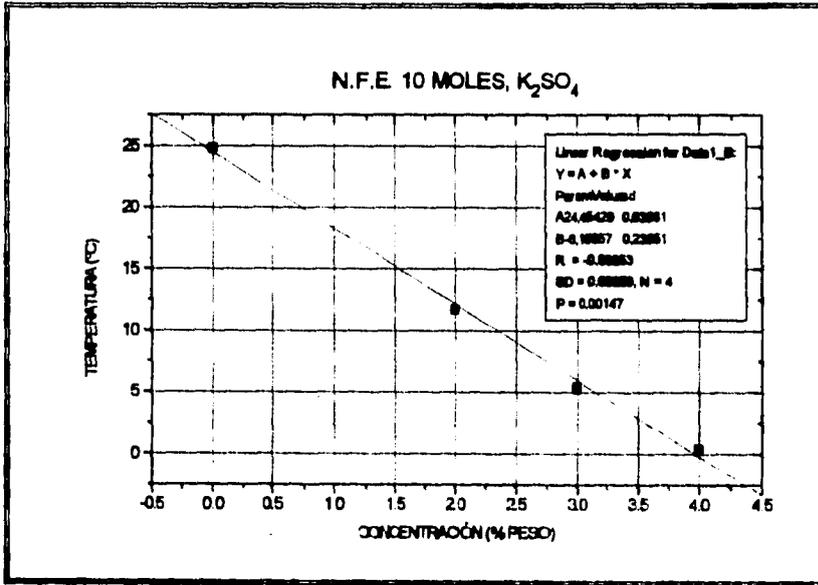


FIGURA 5.6. Sistemas NFE-10-OE-agua-electrolitos. Estas gráficas muestran el comportamiento de la TCG en presencia de varios electrolitos en diferentes concentraciones (continuación).



5.5.2. SISTEMA NFE-10-OE/AGUA-ALCOHOLES.

En relación a la familia homóloga de alcoholes (metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol) se encontró que estos compuestos contribuyeron a la destrucción de fases de cristales líquidos. Este comportamiento se exhibe en la Tabla 5.2 y en la figura 5.7 donde se encuentran recolectadas las determinaciones experimentales de la TCG.

En forma similar al caso de los electrolitos, la presencia de alcoholes en el NFE-10-OE ocasionó el decremento de la TCG de manera proporcional a la concentración en que se hallaban presentes en cada sistema. El caso de los alcoholes muestra una tendencia más clara en relación al abatimiento de la TCG; los valores numéricos de las pendientes aumentan conforme incrementa el número de carbonos de esta familia. Así, el componente que presentó mayor capacidad para destruir fases de cristales líquidos fue el 1-butanol. Cuando se visualiza este efecto es evidente la existencia de una relación entre el abatimiento de la TCG y el peso molecular del alcohol.

TABLA 5.2. Temperatura crítica de gelación para el sistema NFE-10-OE-agua-tercer componente (alcoholes).

ALCOHOL	CONCENTRACIÓN (% PESO)	TEMPERATURA CRÍTICA DE GELACIÓN (°C)
Metanol	0	24.8
	2	24.4
	3	23.9
	4	23.5
	5	23.2
Etanol	0	24.8
	2	24.3
	3	23.9
	4	23.2
	5	22.7
1-Propanol	0	24.6
	2	23.7
	3	22.0
	4	20.6
	5	18.2
1-Butanol	0	24.5
	2	22.1
	3	15.4
	4	11.8
	5	----

FIGURA 5.7. Sistemas NFE-10-OE-agua-alcoholes. Estas gráficas muestran el comportamiento de la TCG en presencia de varios alcoholes en diferentes concentraciones.

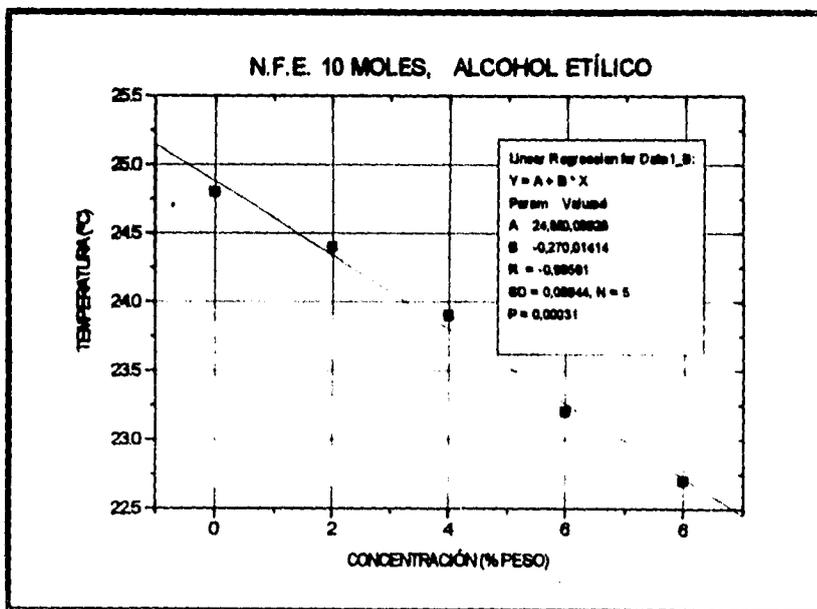
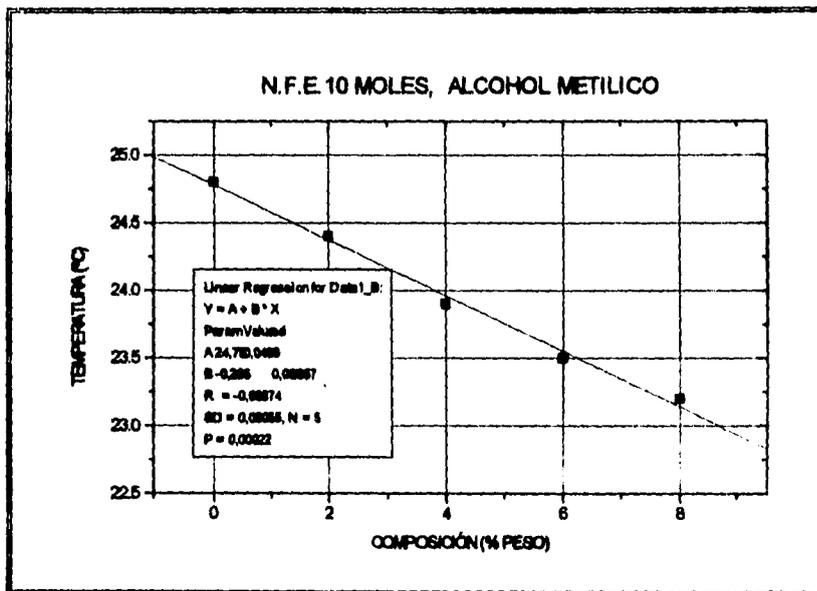
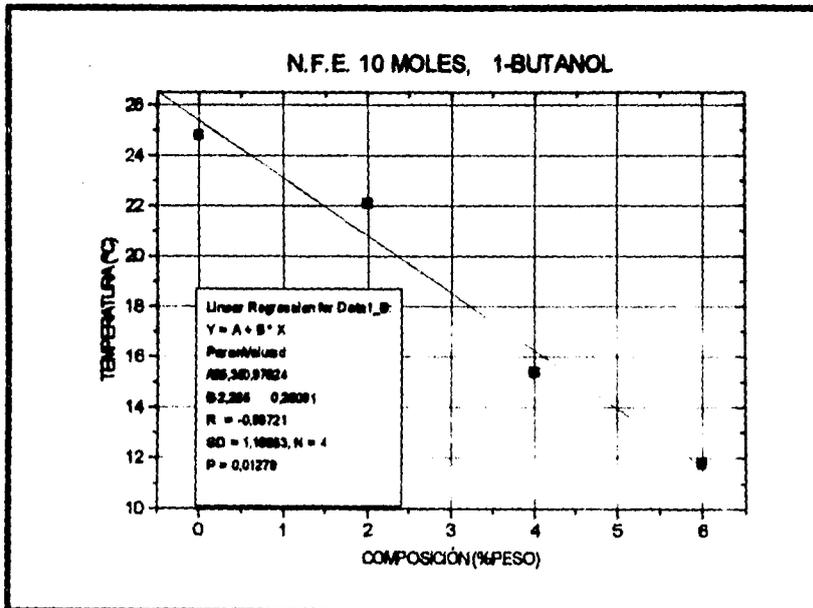
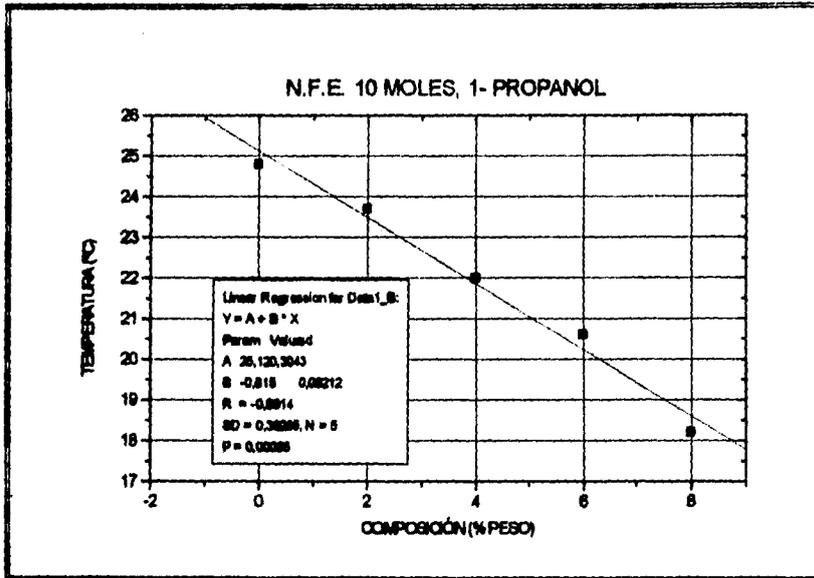


FIGURA 5.7. Sistemas NFE-10-OE-agua-alcoholes. Estas gráficas muestran el comportamiento de la TCG en presencia de varios alcoholes en diferentes concentraciones (continuación).



5.5.3. SISTEMA NFE-10-OE-AGUA-POLIGLICOLES.

En cuanto a la familia homóloga de poliglicoles (etilenglicol y propilenglicol) se encontró que estos compuestos también presentaron abatimientos en el punto crítico de gelación de manera similar que la presentada por los alcoholes, aunque en este caso el decaimiento de la pendiente (abatimiento en la TCG) no fue tan pronunciado como en el esquema exhibido por los alcoholes, además de no encontrarse una relación tan clara en cuanto a la concentración de estos componentes en el NFE-10-OE.

En la figura 5.8 se encuentran las gráficas que muestran el comportamiento de este tipo de compuestos.

FIGURA 5.8. Sistemas NFE-10-OE-agua-poliglicoles. Estas gráficas muestran el comportamiento de la TCG en presencia de etilenglicol y propilenglicol en diferentes concentraciones.

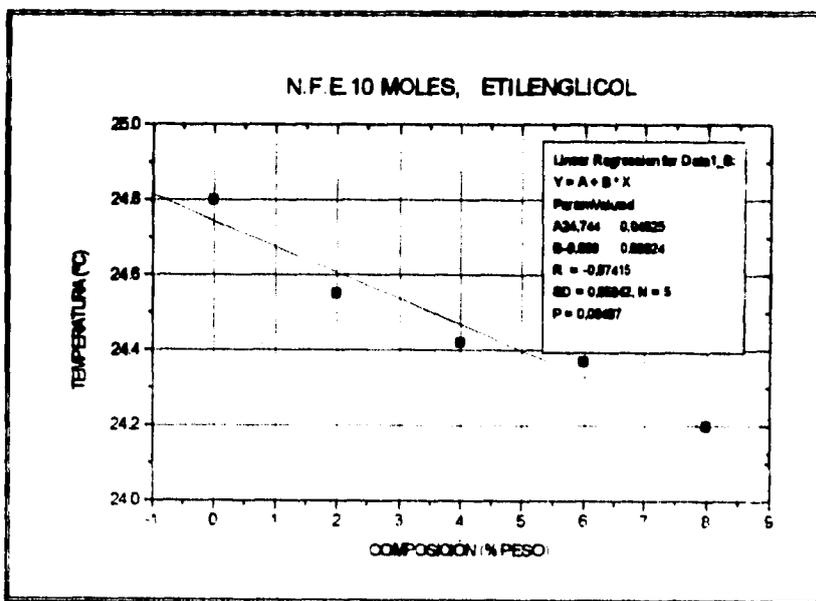
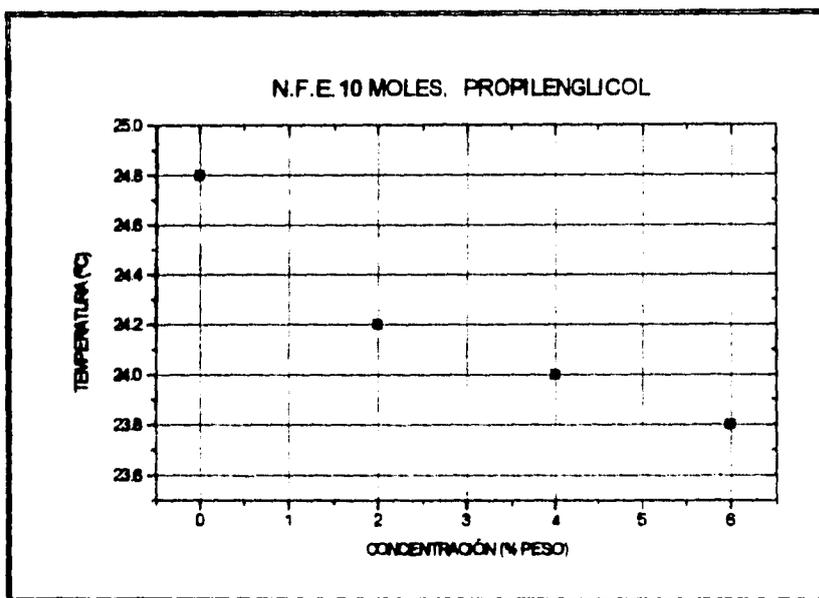


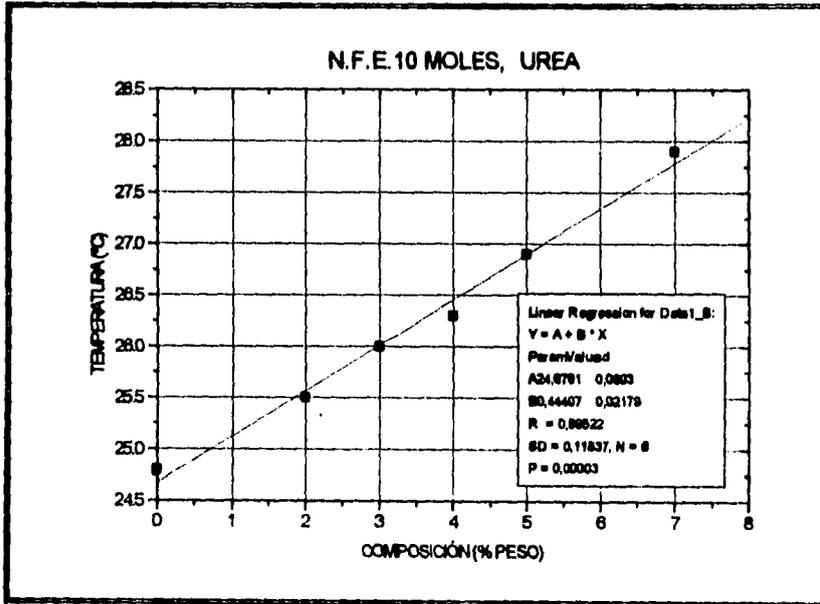
FIGURA 5.8. Sistemas NFE-10-OE-agua-poliglicoles. Estas gráficas muestran el comportamiento de la TCG en presencia de etilenglicol y propilenglicol en diferentes concentraciones (continuación).



5.5.4. SISTEMA NFE-10-OE/AGUA-UREA.

A diferencia de los sistemas NFE-10-OE-agua-electrolitos (exceptuando el yoduro de potasio), NFE-10-OE-agua-alcoholes y NFE-10-OE-agua-poliglicoles, la urea provocó notables incrementos en la TCG (de 24.8 a 27.9°C). El incremento en este punto crítico también responde a la proporcionalidad encontrada en el caso de los alcoholes en relación a la concentración de urea y al incremento en la TCG. Los resultados experimentales se muestran en la figura 5.9.

FIGURA 5.9. Sistema NFE-10-OE-agua-urea en diferentes concentraciones.



CAPÍTULO 6

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

6.1. ANTECEDENTES.

La interpretación de los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo constituyeron una labor exhaustiva, debido a la poca información que se tiene a cerca de efectos por terceros componentes en el punto crítico de gelación (PCG) en tensoactivos no iónicos etoxilados.

Como hipótesis inicial se trató de interpretar el abatimiento de la temperatura crítica de gelación (TCG) de manera similar al descenso del punto de congelación de disoluciones ordinarias, esto es, mediante propiedades coligativas. En este caso se considera que el descenso del punto de congelación depende del número de moles de la sustancia que está presente en el disolvente y es válida para soluciones diluidas;⁽¹⁾ por lo que nuestra hipótesis contemplaba a los sistemas de la siguiente manera: el solvente estaba constituido por el sistema NFE-10-OE-agua y el soluto era el tercer componente, evidentemente en bajas concentraciones. El objetivo fundamental de esta hipótesis era determinar el calor involucrado en la destrucción de fases de cristales líquidos (considerando el punto crítico de gelación como un punto de congelación) es decir, el calor implicado en la transición de una fase anisotrópica de cristales líquidos a una fase isotrópica. Estos calores resultaron muy elevados, (comparados con los datos extraídos de la literatura⁽²⁾ por análisis térmico diferencial) lo cual no proporcionaba ningún sentido físico coherente a la interpretación de resultados.

Por otra parte, se intentó explicar el abatimiento de la TCG mediante la información que proporciona la ecuación de Clausius Clayperon, donde el objetivo fue encontrar el calor involucrado (entalpía molar parcial) en la transición de una fase isotrópica a una fase anisotrópica de cristales líquidos, lo que se interpretaría como un ΔH de gelación en lugar de un ΔH de vaporización. De esta manera se planteaba la posibilidad de establecer una relación entre el abatimiento del punto crítico de gelación y el calor involucrado en la transición. Esta hipótesis también resultó fallida.

Como tercer propuesta para la interpretación de resultados se contemplaron dos elementos. Estos son:

i) Coeficientes de Actividad.

ii) Parámetros de solubilidad mediante la teoría de solución regular.

Los coeficientes de actividad a disolución infinita (extraídos de la literatura) para la serie homóloga de alcoholes mostraron relación con el abatimiento del punto

crítico de gelación. Los materiales pertenecientes a esta familia y que presentan mayores desviaciones del caso ideal, provocaron la movilidad del PCG dramáticamente.

El concepto de coeficiente de actividad establece una distinción entre los componentes de una mezcla, es decir, contempla interacciones entre el soluto y el disolvente. En este sentido, la teoría de solución regular propuesta por Gildebrand y Scarthar⁽³⁾ otorga información sobre interacciones de atracción molecular al introducir el parámetro de solubilidad. Esta teoría es semicuantitativa y no se debe esperar una buena representación entre los coeficientes de actividad calculados y los determinados experimentalmente. No obstante, una representación aceptable, en relación al abatimiento de la TCG fue obtenida al descomponer el parámetro de solubilidad en las contribuciones propuestas por Hansen.

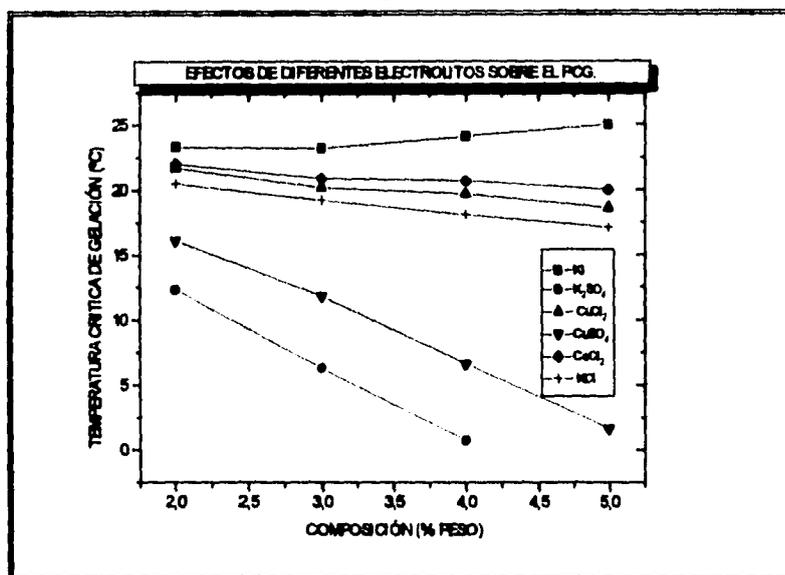
Una parte importante en la discusión aquí presentada, es relacionar los efectos por adición de terceros componentes en regiones del punto de enturbiamiento (PE) y concentración micelar crítica (CMC) con los efectos encontrados en fases de cristales líquidos liotrópicos.

Gran parte de la literatura consultada, refiere efectos por adición de terceros componentes en PE y CMC a la naturaleza peculiar de las sustancias anfífilas. Estas sustancias tienen la tendencia a adsorberse en interfases; -la mayor parte del anfífilo añadido al líquido se concentra en la interfase con la parte hidrofílica orientada hacia la fase acuosa y la parte hidrofóbica orientada hacia la otra fase, disminuyendo notablemente la tensión interfacial-. La relación entre la tensión interfacial, la concentración del anfífilo en el seno de la fase acuosa y el exceso de la concentración interfacial del anfífilo está dada por la ecuación de adsorción de Gibbs (ec. 2.23). Si se aumenta la concentración del anfífilo en la fase acuosa, aumentará consecuentemente la concentración del anfífilo en la interface, manteniéndose entre ambas el equilibrio dinámico. Cuando la interfase se encuentra saturada de anfífilo y se sigue añadiendo anfífilo, las moléculas de éste empezarán a asociarse entre sí, dentro de la fase acuosa, formando agregados multimoleculares o micelas. La concentración del anfífilo en la fase acuosa a la cual comienzan a formarse en cantidad apreciable dichas micelas, se conoce como CMC, (ec. 2.37). A las sustancias con carácter anfífilico que provocan el abatimiento de la tensión superficial de la fase en que están disueltas, o a la disminución de la tensión interfacial entre dos fases líquidas inmiscibles entre sí y que, además tienen la capacidad de formar agregados micelares y fases mesomórficas (meso \cong entre, morfos \cong forma) en presencia de cantidades variables de agua, se les conoce comúnmente como agentes tensoactivos (sección 2.1.4). Así, la ocurrencia de estructuras organizadas, tales como fases de cristales líquidos liotrópicos, tienen como antecedente la misma tendencia dual y la estructura asimétrica de las moléculas de tensoactivo

6.2. SISTEMA NFE-10-OE-AGUA-ELECTROLITOS.

Mediante la técnica de transmisión de luz polarizada, se observó que la TCG es abatida en presencia de electrolitos tales como: cloruro de cobalto (CoCl_2), cloruro de cobre (CuCl_2), cloruro de potasio (KCl), sulfato de cobre (CuSO_4) y sulfato de potasio (K_2SO_4); mientras que, el yoduro de potasio (KI) ocasionó el incremento de ésta temperatura. Este comportamiento es ilustrado en la figura 6.1.

FIGURA 6.1. Sistema NFE-10-OE-agua-electrolitos.



Los electrolitos que disminuyeron la TCG en orden de abatimiento (a medida que aumenta el valor de la pendiente) fueron: CoCl_2 , CuCl_2 , KCl , CuSO_4 y K_2SO_4 .

En la figura 6.1 se observan tres regiones características; la primera está constituida por cloruros (cloruro de cobalto, cloruro de cobre y cloruro de potasio), la segunda está formada por sulfatos (sulfato de cobre y sulfato de potasio) y la tercera la constituye el yoduro de potasio; el caso atípico de esta serie.

La región de cloruros, no presenta diferencias significativas en pendientes de abatimiento, y en particular entre el cloruro de cobalto y el cloruro de cobre. Si estos sistemas se comparan estadísticamente (ver figura 6.2), se observa que ambos casos caen dentro de las mismas bandas de confianza. La diferencia entre estos electrolitos está dada por el tipo de catión. Con la finalidad de encontrar una correlación entre el comportamiento exhibido de estos sistemas frente a la TCG y el tipo de catión, se recurrió a consultar propiedades atómicas de ambos cationes (tabla 6.1) donde se encontró que las variaciones en estas propiedades también son poco significativas.

FIGURA 6.2. Bandas de confianza entre los sistemas NFE-agua-CoCl₂ y NFE-agua-CuCl.

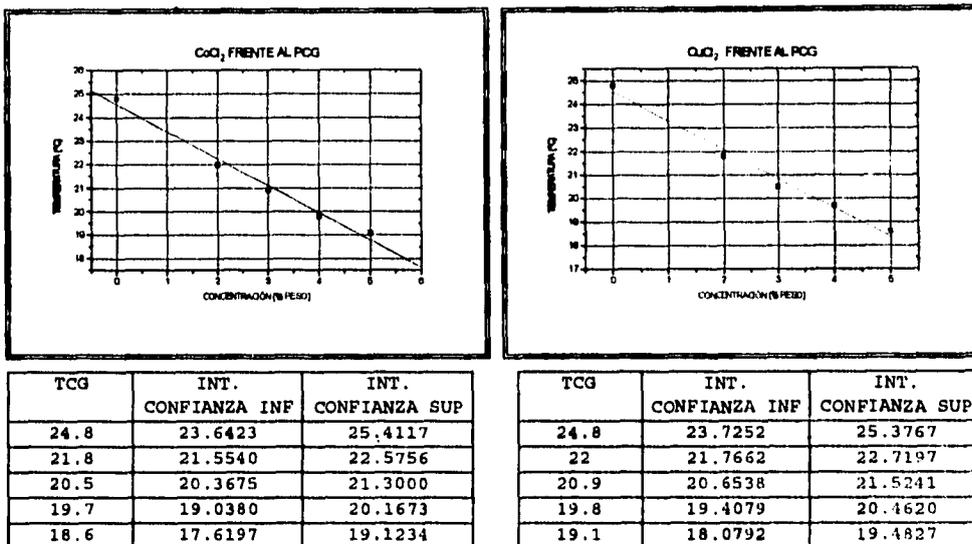


TABLA 6.1. Propiedades atómicas de diferentes cationes.*

CATION	RADIO IÓNICO °A	RADIO COVALENTE °A	RADIO ATÓMICO	VOLUMEN ATÓMICO	ELECTRONEGATIVIDAD DE PAULING
Cu ⁺⁺	0.69	1.17	1.28	7.1	1.9
Co ⁺⁺	0.74	1.16	1.25	6.7	1.8
K ⁺	1.33	2.03	2.35	45.3	0.8

* Tomados de Lang's Handbook of Chemistry.

Bajo estas circunstancias, resulta difícil establecer diferencias en el comportamiento de estos dos electrolitos frente a la TCG. En cambio, las propiedades atómicas del ión potasio difieren notablemente de los casos cobre y cobalto, pero la tendencia exhibida en el abatimiento del PCG es análoga; lo que hace pensar que la contribución de la parte aniónica del electrolito es el factor más importante en el abatimiento de la TCG.

Esta hipótesis es sustentada, al revisar el caso de los sulfatos, el sulfato de cobre y el sulfato de potasio ocasionaron la disminución de la TCG dramáticamente. Los cationes pertenecientes a estos electrolitos (Cu⁺⁺ y K⁺), mostraron un comportamiento diferente en el caso de los cloruros; entonces, el anión sulfato resulta ser el componente con mayor capacidad destructiva en fases de cristales liotrópicos.

El yoduro de potasio, como tercer componente, constituye un caso atípico en este trabajo experimental. A diferencia de otros electrolitos y de alcoholes, este material incrementa la TCG.

Mediante la observación visual, se detectó un cambio en la coloración de las disoluciones acuosas de nonilfenol al adicionar el yoduro de potasio. Estas disoluciones en breve tiempo se tornaban a un color amarillento y aumentaban su viscosidad. Este efecto fue inquietante y después de haber obtenido resultados anómalos respecto a este electrolito, se comenzaron a explorar fuentes bibliográficas que condujeran a la explicación del comportamiento exhibido.

Glascok⁽⁴⁾ fue uno de los primeros en presentar evidencias cuantitativas de que las disoluciones de yodo forman compuestos de coordinación dependiendo de la naturaleza del disolvente. Las disoluciones de yodo son violetas en solventes compuestos por hidrocarburos alifáticos y en tetracloruro de carbono; en otros disolventes incluyendo alcoholes y éteres es rojo o café. El espectro máximo visible de absorción en soluciones de color violeta está localizado en una región de 520-540 m μ . El máximo para las soluciones de color café ocurren a menores longitudes de onda, 460-480 m μ .

Ha sido conocido durante algún tiempo que el calor de solución y la solubilidad del yodo es generalmente mayor en solventes "café" que en "violetas". Además las soluciones en la cual el halógeno es de color rojo, amarillo o café presentan serias desviaciones a la ley de Raoult, (Hildebrand,⁽⁵⁾ 1916).

Extensos estudios espectrofotométricos de disoluciones de yodo en diferentes disolventes se han desarrollado con el fin de demostrar la formación de complejos. Los complejos moleculares de halógenos son un ejemplo especial de gran asociación entre dos sustancias, en la cual un componente actúa como donador y el otro como aceptor de electrones, así que, la formación de complejos en disoluciones de yodo han sido explicadas en términos de "ácidos de Lewis."

Lo anterior, generó la pauta para realizar pruebas de solubilidad de yodo en disoluciones de NFE-10-OE a diferentes concentraciones. Todas las disoluciones se tomaron a un color rojo intenso.

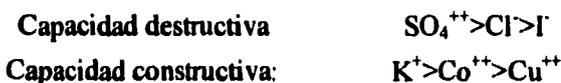
La lista de sustancias con las cuales el yodo forma complejos es vasta y abarca a un gran número de compuestos orgánicos, que contienen átomos con pares electrónicos desapareados. Esta gama no solo incluye aromáticos sino también sustancias que contienen múltiples enlaces carbono-carbono y oxígeno atómico con sitios electrónicos disponibles como en el caso de alcoholes, éteres, compuestos carbonilos, ácidos y éteres. En esta dirección, la propia estructura del NFE-10-OE (que contiene el grupo aromático fenol, y una extensa cadena hidrocarbonada con

grupos OH) otorga una fuerte tendencia para formar complejos, así el efecto en el PCG por presencia de yoduro de potasio puede ser explicado en estos términos.

Por otra parte, Balasubramanian y Mitra,⁽⁶⁾ reportaron efectos concernientes a la adición de sales inorgánicas en el punto de enturbiamiento del iso-octilfenol de 10 moles de óxido de etileno (triton X-100). Dentro de las sales contempladas en sus estudios, están el yoduro de potasio, el cloruro de potasio y el sulfato de potasio, — materiales considerados en este trabajo—, el sulfato de potasio abate abruptamente el punto de enturbiamiento, en cambio, el yoduro de potasio lo incrementa (ver figura 6.3). Los efectos encontrados con estos electrolitos en el PCG mostraron una tendencia similar. La capacidad de un ión para perturbar la estructura de un solvente ha sido referida a los efectos “salting in” y “salting out” (incremento y decremento en solubilidad respectivamente). Las series de Hofmeister proponen en secuencia los agentes que modifican la estructura del solvente y debilitan las interacciones hidrofóbicas. Así, la secuencia en el efecto salting out, para los estudios de Balasubramanian son:



Las series de Hofmeister han sido intuitivamente aceptadas. En éste trabajo, se propone una secuencia en capacidad destructiva o constructiva de los electrolitos aquí estudiados:



En este ámbito, algunos investigadores,⁽⁶⁾ explican sus resultados en términos de solubilidad. El yoduro de potasio ocasiona un incremento en la solubilidad del tensoactivo, mientras que el sulfato de potasio la disminuye, efectos que se reflejan directamente en el punto de enturbiamiento.

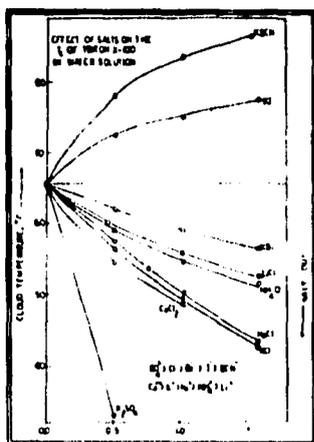
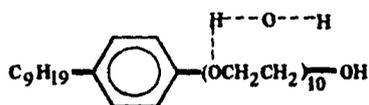


FIGURA 6.3. Efectos de sales inorgánicas en el punto de enturbiamiento en el sistema triton X-100-agua.⁽⁶⁾

SALA DE LA BIBLIOTECA

En este sentido, la movilidad del PCG por presencia de electrolitos puede ser explicada en términos de solubilidad.

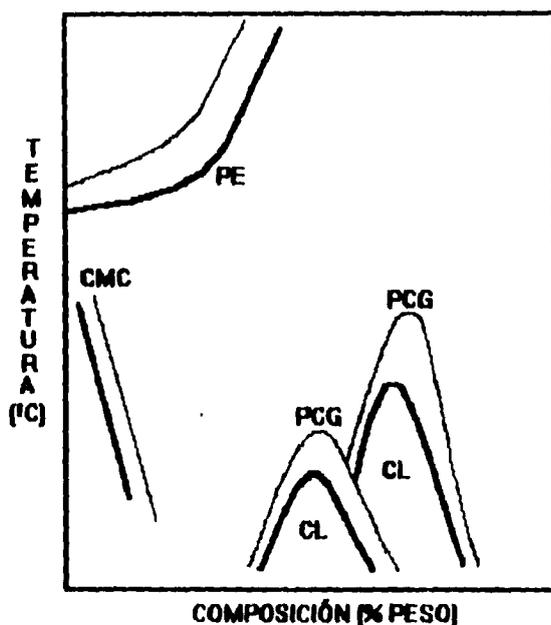
El NFE-10-OE es soluble en agua debido a que en la parte etérea de la molécula se conforman puentes de hidrógeno.



Los puentes de hidrógeno son débiles (p. ej. comparados con un enlace covalente) y se rompen con facilidad (razón por la cual los efectos por puentes de hidrógeno disminuyen en altas temperaturas, donde la energía cinética de las moléculas es suficiente para romperlos), confiriendo a las moléculas fuertes tendencias a solvatarse. La habilidad de una molécula a solvatarse es casi siempre relacionada a su estructura electrónica y en este caso si los aniones procedentes de electrolitos son suficientemente negativos y se encuentran en condiciones favorables en la disolución podrán solvatarse e interactuar con puentes de hidrógeno.

Cuando se adiciona un electrolito a una disolución acuosa de tensoactivo, se produce un decremento en solubilidad y como consecuencia el punto de enturbiamiento es abatido por la deshidratación que sufre la cadena etoxilada y el incremento en la longitud de la cadena hidrocarbonada. De manera genérica, se observó que al incrementar la concentración de los electrolitos se agudiza el abatimiento de la TCG. Esto conlleva a pensar que el área de regiones liotrópicas disminuye de manera análoga al comportamiento encontrado en el punto de enturbiamiento y en la concentración micelar crítica (Capítulo 4). Esto podría extenderse a la modificación de todo el diagrama de fases, tal como lo muestra la figura 6.4.

FIGURA 6.4. Diagrama de equilibrio de fases generalizado. En él se muestran las modificaciones por la presencia de electrolitos.



- PCG → PUNTO CRÍTICO DE GELACIÓN.
 CL → REGIONES DE CRISTALES LÍQUIDOS.
 CMC → CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA.
 PE → PUNTO DE ENTURBIAMIENTO.

La línea gruesa muestra los cambios en las diferentes regiones del diagrama debidas a la presencia de electrolitos; la línea delgada corresponde a un diagrama típico tensoactivo/agua.

6.3. SISTEMA NFE-10-OE-AGUA-ALCOHOLES.

La relación entre el abatimiento de la TCG y la sustancia que funge como tercer componente, en este caso la familia homóloga de alcoholes está dada por la pendiente que resulta al trazar la gráfica TCG vs composición. Debido a la metodología desarrollada durante la discusión de resultados, esta pendiente se obtuvo en algunas ocasiones a partir de datos de composición expresados en % en peso y en otras en fracción mol; lo que hace necesario identificar su correspondencia (ver tabla 6.2) para facilitar la interpretación de gráficas posteriores

TABLA 6.2. Pendientes de abatimiento empleadas durante la discusión de resultados, determinadas a partir de datos de composición expresados en % en peso o en fracción mol.

TERCER COMPONENTE	PENDIENTES DE ABATIMIENTO		
	°C/%Peso	°C/Fracción Mol Valor Absoluto	°C/Ln Fracción Mol
Metanol	-0.205	30.8383	3.4287
Etanol	-0.27	56.4602	4.0335
1-Propanol	-0.815	219.5519	5.3916
1-Butanol	-0.9872	687.3762	6.5328

Alcoholes (metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol) como terceros componentes, provocaron el abatimiento del punto crítico de gelación en la región de cristales líquidos aquí estudiada. En esta situación, se observó que las pendientes incrementaron con el aumento en número de carbonos. Estas observaciones se ilustran en la figura 6.5. En ella se observa que el componente que contribuyó en mayor medida a la destrucción de fases de cristales líquidos fue el 1-butanol, mientras que el alcohol metílico no presentó perturbaciones importantes en la TCG. Este enfoque descriptivo resulta claro al relacionar el logaritmo natural de la pendiente de abatimiento, considerando la composición en fracción mol con el número de carbonos del tercer componente, tal como lo muestra la figura 6.6. donde surge una tendencia hacia la destrucción de fases de cristales líquidos al aumentar el número de carbonos de la familia homóloga.

FIGURA 6.5. Sistema NFE-10-OE-agua-alcoholes.

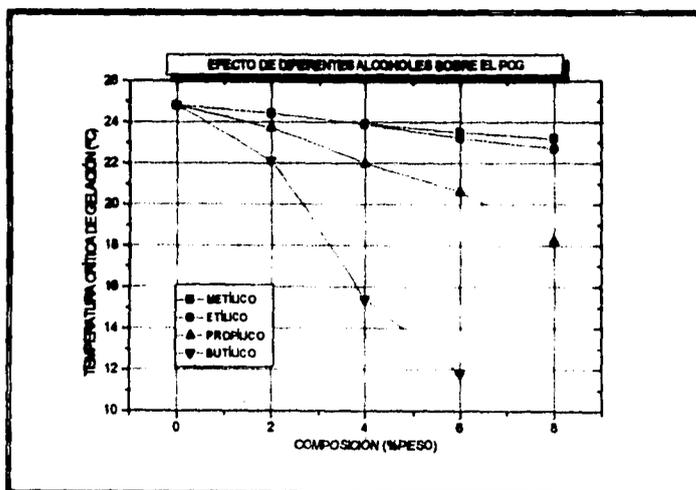
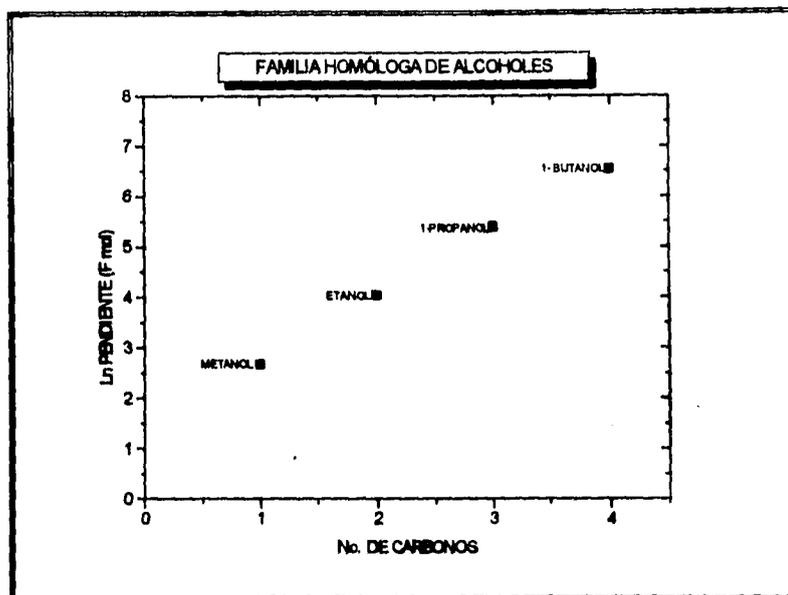


FIGURA 6.6. Abatimiento de la TCG vs número de carbonos.

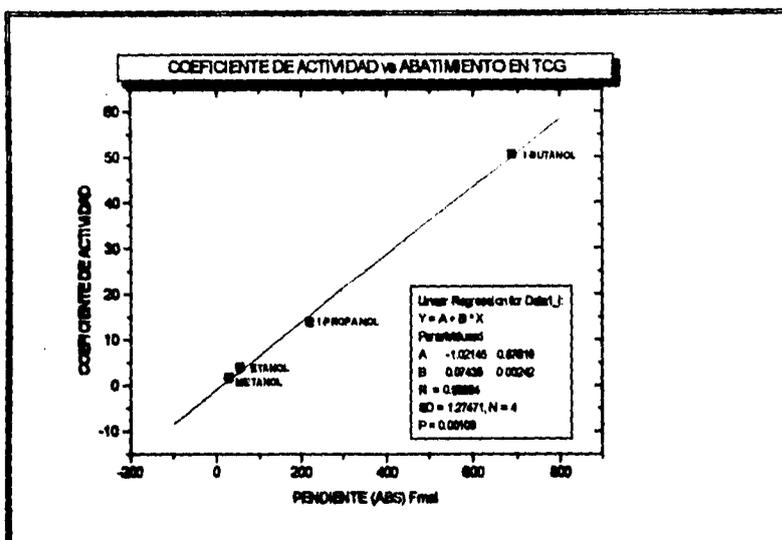


Las evidencias descritas anteriormente, dieron la pauta para relacionar los resultados experimentales con coeficientes de actividad a dilución infinita.

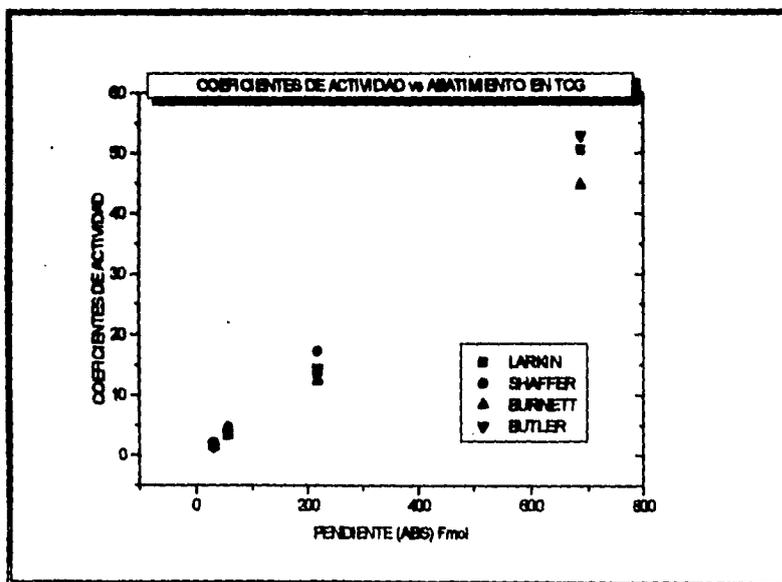
Los coeficientes de actividad indican el grado de desviación de una solución ideal. Según datos de coeficientes de actividad⁽⁷⁾ reportados por Larkin, Shaffer, Barnett y Buttler, entre otros, la serie homóloga de alcoholes –metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol–, presenta una desviación positiva (con referencia al estado ideal, $\gamma > 1$) que incrementa al aumentar el número de carbonos de la familia homóloga, así el 1-butanol en disoluciones acuosas diluidas, constituye el caso más alejado de la idealidad, por presentar un valor elevado en coeficiente de actividad ($\gamma \approx 50.5, \pm 0.4$) en cambio, el metanol no presenta serias desviaciones del comportamiento ideal ($\gamma \approx 1.661, \pm 0.002$). El interés fundamental en el empleo de coeficientes de actividad para la interpretación de los datos obtenidos, resulta al comparar estos coeficientes con la pendiente de abatimiento en los sistemas NFE-10-OE-agua-alcoholes.

A continuación se ilustra en la figura 6.7 la correspondencia entre el abatimiento de la TCG y los coeficientes de actividad para la serie homóloga de alcoholes.

FIGURA 6.7. Correspondencia entre coeficientes de actividad⁽⁷⁾ y abatimiento de la temperatura crítica de gelación.



(a) Coeficientes de actividad reportados por Larkin.



(b) Coeficientes de actividad reportados por diferentes autores.

Obsérvese que el 1-butanol fue el compuesto que provocó la movilidad del punto crítico de gelación dramáticamente y es el compuesto más alejado del comportamiento ideal.

Los coeficientes de actividad son empleados en termodinámica de superficies (especialmente cuando se trata de determinar energías mediante funciones en exceso) al establecer una distinción entre los componentes de una mezcla, es decir, contempla interacciones entre el soluto y el disolvente. Dada esta interpretación, el concepto de coeficiente de actividad puede ser extrapolado a nuestro caso en el que el planteamiento a dilucidar, establecería una competencia de interacción entre moléculas de alcohol con moléculas de tensoactivo o moléculas de alcohol con moléculas de agua. En este sentido la teoría de solución regular (tratada en el capítulo 2) desarrollada por Hildebrand y Scatchard otorga información sobre interacciones de atracción molecular al introducir el concepto de parámetro de solubilidad.

Es importante considerar que las ecuaciones de solución regular (2.52 y 2.53), otorgan una representación semicuantitativa aceptable de los coeficientes de actividad para muchas soluciones. No obstante, debido a las suposiciones y simplificaciones que se derivan en el desarrollo de esta teoría, resulta difícil encontrar una concordancia completa entre los valores calculados y los valores experimentales de coeficientes de actividad. Esto probablemente es debido a que el modelo de solución regular contempla interacciones moleculares específicas (fuerzas de dispersión) entre el soluto y el disolvente. Al respecto, Hansen⁽⁶⁾ propone que el parámetro de solubilidad, δ , está constituido por varias contribuciones, esto es,

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

donde δ_d es la contribución debida a fuerzas de dispersión, δ_p es la contribución debida a interacciones dipolares y δ_h es la contribución debida a efectos por puentes de hidrógeno.

Los datos de parámetro de solubilidad empleados en la interpretación de resultados fueron extraídos de la literatura⁽⁹⁾ y se relacionaron con el abatimiento del punto crítico de gelación. La tabla 6.3 contiene los parámetros de solubilidad y las contribuciones por Hansen para la familia homóloga de alcoholes.

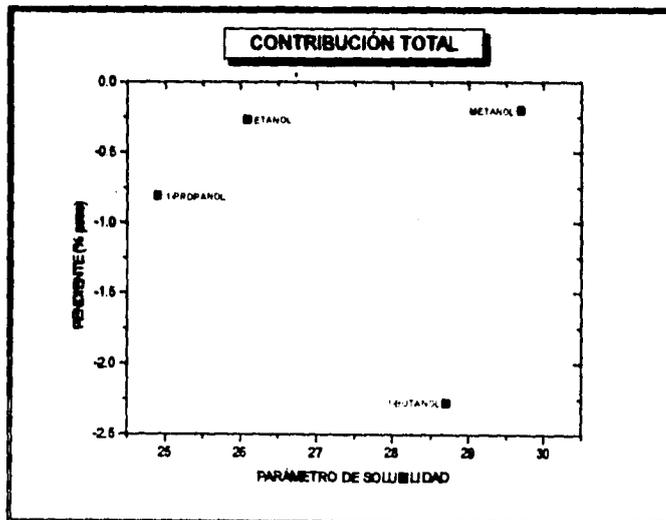
TABLA 6.3. Parámetros de solubilidad, contribuciones por Hansen y pendiente de abatimiento de la TCG.

ALCOHOLES	δ_d	δ_p	δ_h	δ_T	PENDIENTE °C/¼ PESO
METANOL	11.6	13	24	29.7	-0.20
ETANOL	12.6	11.2	20.0	26.1	-0.27
1-PROPANOL	14.1	10.5	17.7	24.9	-0.81
1BUTANOL	15	10	15.4	28.7	-2.28

La primera representación entre el parámetro de solubilidad y la temperatura crítica de gelación esta ilustrada en la figura 6.8. El parámetro de solubilidad total disminuye con el incremento en número de carbonos de la serie homóloga. El 1-butanol queda excluido de esta tendencia. Cuando el parámetro de solubilidad y el abatimiento de la TCG son relacionados, se observa que el 1-butanol nuevamente queda fuera de la tendencia exhibida por los demás componentes de la serie. La correspondencia más clara surge al descomponer el parámetro de solubilidad en las contribuciones propuestas por Hansen. La figura 6.9. muestra la relación entre contribuciones por puentes de hidrógeno, fuerzas de dispersión e interacciones dipolares. Las gráficas contenidas en esta figura, merecen una seria consideración. Las contribuciones por interacciones dipolares (6.9b) e interacciones por puentes de hidrógeno (6.9a) exhiben un comportamiento similar. Dichas contribuciones disminuyen con el incremento en número de carbonos de la familia homóloga y sus valores son directamente proporcionales a la pendiente de abatimiento de la TCG. Por otro lado, las contribuciones por fuerzas de dispersión presentan una tendencia inversa (el parámetro incrementa con el aumento en número de carbonos), además de ser las contribuciones de menor peso, comparado con las contribuciones dipolares por puentes de hidrógeno.

Estas consideraciones permiten realizar un análisis descriptivo a cerca de la destrucción de fases de cristales líquidos, esto es, las interacciones dipolares y por puentes de hidrógeno constituyen un argumento sólido para interpretar el abatimiento en la TCG.

FIGURA 6.8. Relación entre parámetros de solubilidad de Hildebrand y abatimiento en la TCG.



La primera representación entre el parámetro de solubilidad y la temperatura crítica de gelación esta ilustrada en la figura 6.8. El parámetro de solubilidad total disminuye con el incremento en número de carbonos de la serie homóloga. El 1-butanol queda excluido de esta tendencia. Cuando el parámetro de solubilidad y el abatimiento de la TCG son relacionados, se observa que el 1-butanol nuevamente queda fuera de la tendencia exhibida por los demás componentes de la serie. La correspondencia más clara surge al descomponer el parámetro de solubilidad en las contribuciones propuestas por Hansen. La figura 6.9. muestra la relación entre contribuciones por puentes de hidrógeno, fuerzas de dispersión e interacciones dipolares. Las gráficas contenidas en esta figura, merecen una seria consideración. Las contribuciones por interacciones dipolares (6.9b) e interacciones por puentes de hidrógeno (6.9a) exhiben un comportamiento similar. Dichas contribuciones disminuyen con el incremento en número de carbonos de la familia homóloga y sus valores son directamente proporcionales a la pendiente de abatimiento de la TCG. Por otro lado, las contribuciones por fuerzas de dispersión presentan una tendencia inversa (el parámetro incrementa con el aumento en número de carbonos), además de ser las contribuciones de menor peso, comparado con las contribuciones dipolares por puentes de hidrógeno.

Estas consideraciones permiten realizar un análisis descriptivo a cerca de la destrucción de fases de cristales líquidos, esto es, las interacciones dipolares y por puentes de hidrógeno constituyen un argumento sólido para interpretar el abatimiento en la TCG.

FIGURA 6.8. Relación entre parámetros de solubilidad de Hildebrand y abatimiento en la TCG.

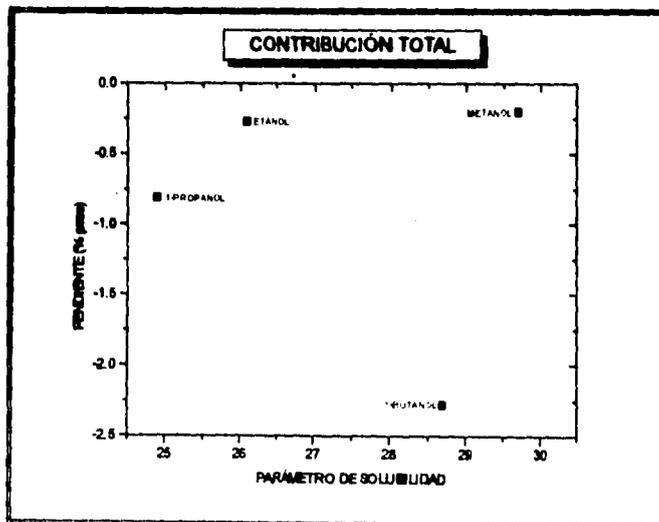
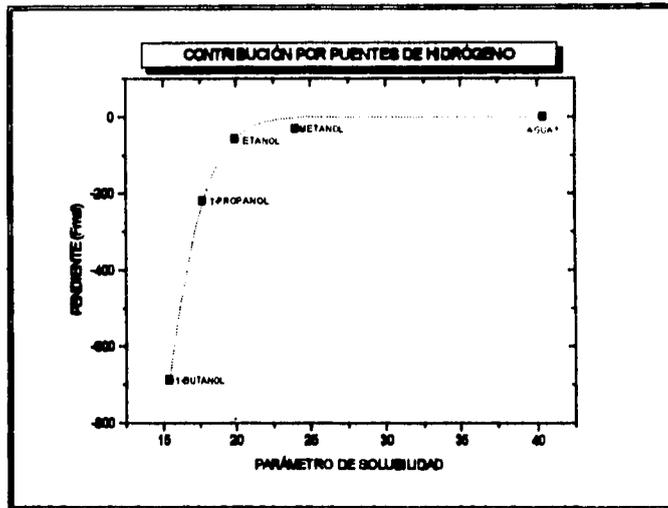
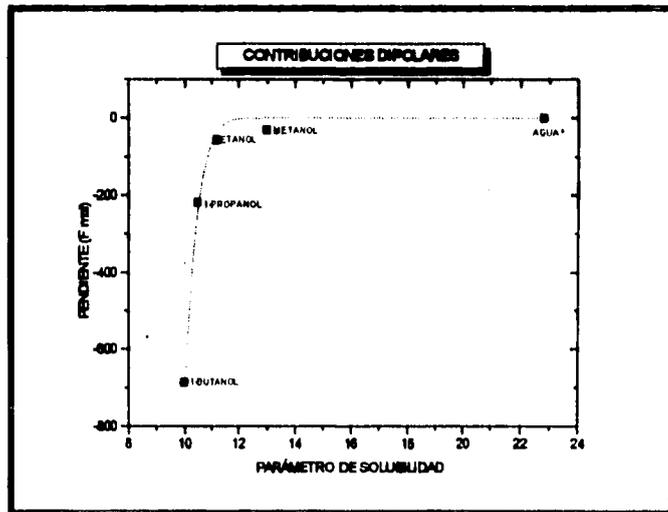


FIGURA 6.9. Relación entre parámetro de solubilidad por contribuciones y abatimiento en la TCG.

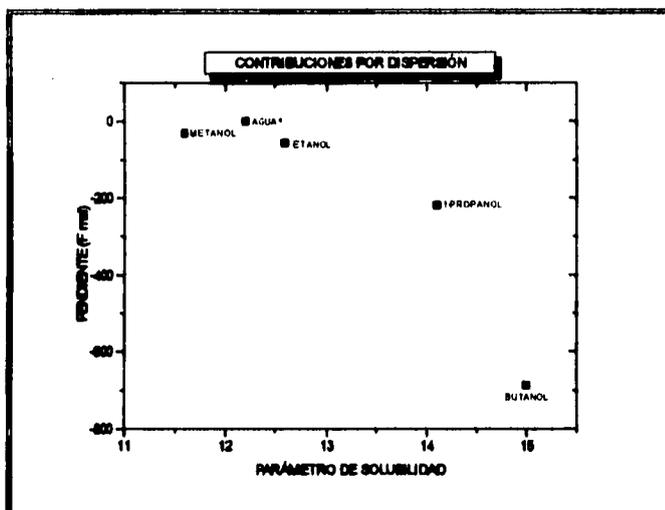


(a)



(b)

FIGURA 6.9. Relación entre parámetro de solubilidad por contribuciones y abatimiento en la TCG (continuación).



(c)

(a) contribuciones por puentes de hidrógeno, (b) contribuciones debidas a interacciones dipolares y (c) contribuciones por fuerzas de dispersión.

6.4. SISTEMA NFE-10-OE-AGUA-POLIGLICOLES.

Los resultados experimentales de los sistemas NFE-10-OE-agua-etilenglicol y NFE-10-OE-agua-propilenglicol (figura 5.8) fueron interpretados de manera similar a los sistemas NFE-10-OE-agua-alcoholes. El parámetro de solubilidad es retomado y las contribuciones de Hansen para sustentar el análisis de estos sistemas.

La presencia de etilenglicol y propilenglicol en regiones de cristales líquidos ocasionaron la disminución de la TCG. Estas sustancias presentaron pendientes de abatimiento inferiores a las exhibidas por la serie de alcoholes. La tabla 6.4 contiene datos experimentales de pendientes de abatimiento y parámetros de solubilidad por contribuciones de Hansen.

TABLA 6.4. Parámetros de solubilidad, contribuciones por Hansen y pendiente de abatimiento de la TCG

POLI GLICOLES	δ_d	δ_p	δ_h	δ_r	PENDIENTE °C/%PESO
ETILEN GLICOL	10.1	15.1	29.8	34.9	-0.069
PROPILEN GLICOL	12.4	14.1	27.1	33.00	-0.16

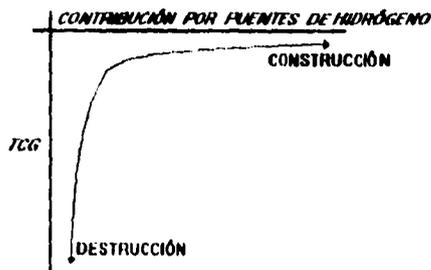
Las pendientes de abatimiento mostradas por el etilenglicol y propilenglicol son pequeñas y resulta difícil exigir precisión en las determinaciones; en este caso, los errores experimentales no pueden ser ignorados. No obstante, es evidente que estas materiales, como terceros componentes, no perturban considerablemente el punto crítico de gelación.

Es necesario destacar que ambos componentes presentan parámetros de solubilidad elevados y su mayor contribución la constituyen efectos por puentes de hidrógeno (ver tabla 6.4).

Las observaciones anteriormente descritas, apoyan las hipótesis desarrolladas en este trabajo y son confirmadas al comparar las contribuciones por puentes de hidrógeno del etilenglicol y propilenglicol con la de los alcoholes. Las contribuciones en el caso de los poliglicoles son marcadamente superiores que las presentadas por cualquier alcohol, y el descenso en la TCG es directamente relacionado con este efecto.

En este sentido, las contribuciones por puentes de hidrógeno de terceros componentes en sistemas liotrópicos generan una tendencia (hacia la destrucción) en las estructuras de fases de cristales líquidos, tal como lo ilustra la figura 6.10.

FIGURA 6.10. Relación esquemática entre contribuciones por puentes de hidrógeno y temperatura crítica de gelación.



6.5. SISTEMA NFE-10-OE-AGUA-UREA.

Urea, como el caso de yoduro de potasio, constituye un caso atípico en este trabajo experimental (figura 5.9). Este material provocó notables incrementos en la TCG, de 24.8 a 27.9°C.

La urea frente a sustancias tensoactivas, se ha distinguido durante mucho tiempo como un material hidrótopo, es decir, promueve la solubilidad de un tensoactivo en disoluciones acuosas. Diversos estudios han sido desarrollados para confirmar este comportamiento.

Maclay (sección 4.2.1) publicó incrementos en el punto de enturbiamiento en disoluciones acuosas de $C_{17}H_7$ por presencia de urea. Las variaciones presentadas en el punto de enturbiamiento fueron explicadas en términos estructurales; "este compuesto actúa como un rompedor de puentes de hidrógeno en la molécula de agua y en la parte hidrofóbica del tensoactivo, favoreciendo la hidratación de partes etéreas." Balasubramanian y Mitra⁽⁶⁾ también encontraron incrementos en el punto de enturbiamiento en iso-octilfenol de 10 moles de óxido de etileno (triton X-100), en presencia de urea y tiourea; "materiales como urea, tiourea y guanidina perturban la estructura del agua y desfavorecen las interacciones hidrofóbicas, confiriendo solubilidad al tensoactivo." Estos investigadores encontraron un comportamiento inverso cuando azúcares y glicerol funcionaban como terceros componentes (figura 6.11). Por otro lado, Wetlaufer y sus colaboradores,⁽¹⁰⁾ publicaron observaciones similares en la concentración micelar crítica de varios tensoactivos.

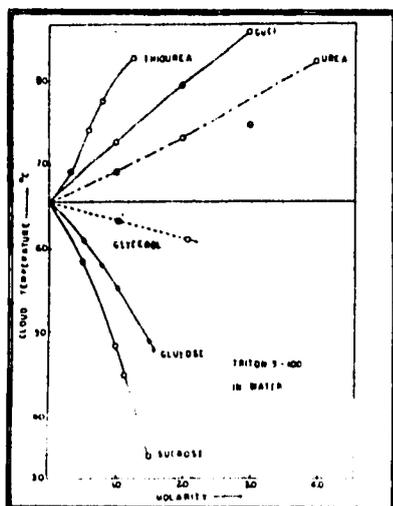


FIGURA 6.11. Efectos en el punto de enturbiamiento por la presencia de azúcares y derivados de urea en disoluciones acuosas de triton X-100.⁽⁶⁾

El efecto en regiones anisotrópicas de cristales líquidos encontrado por presencia de urea en este trabajo concuerda con las evidencias anteriormente mencionadas.

Los derivados nitrogenados, en el caso particular de la urea y tiourea confieren solubilidad a las sustancias anfífilas. Al respecto, el concepto de HLB es de utilidad para evidenciar su comportamiento.

El concepto de HLB es empleado en la elaboración de emulsiones, es un valor semiempírico asignado a la molécula de tensoactivo. El HLB es una expresión del balance hidrofílico-lipofílico de un tensoactivo, fue originalmente introducido por Griffin.⁽¹¹⁾ Los números HLB son asignados en una escala adimensional (de 0 a 18) y describen la correlación entre la solubilidad en agua de un tensoactivo y su efectividad para diversas aplicaciones. Esta escala se encuentra citada en la tabla 6.5.

TABLA 6.5. Escala HLB y números HLB por grupos funcionales.

ESCALA HLB		NÚMEROS HLB POR GRUPOS	
COMPORTAMIENTO DE LA SOLUBILIDAD DEL TENSOACTIVO EN AGUA	HLB	GRUPOS HIDROFÍLICOS	HLB
NO DISPERSABLES	0	-COONa	19.1
	2	Sulfonato	11.0
	4		
POBREMENTE DISPERSABLES	6	-N(amina terciaria)	9.4
		Ester(libre)	2.4
DISPERSIÓN LECHOSA	8	-COOH	2.1
	10	-OH(libre)	1.9
		-O-	1.3
DISOLUCIÓN TRANSLÚCIDA A CLARA	12		
	14		
DISOLUCIÓN COMPLETAMENTE CLARA	16		
	18		

Davis⁽¹¹⁾ complementó este principio al proporcionar una lista de números HLB para diferentes grupos funcionales, dada en la tabla 6.5. En esta tabla se puede observar que el número HLB para derivados nitrogenados es alto (9.4), comparado con las contribuciones por otros grupos funcionales (p.ej. -COOH, OH, -O-, entre otros) y si además se contempla que la escala HLB está en un intervalo entre 0 y 18, resulta que los derivados nitrogenados promueven la solubilidad de tensoactivos en gran medida; razón por la cual la urea sea considerada como un material hidrótopo.

Por todo lo anterior, los efectos de urea en el PCG son explicados en términos de la solubilidad que confiere éste material al NFE-10-OE. Entonces, la adición de urea en disoluciones acuosas de tensoactivos no iónicos de tipo etoxilado, modifica las regiones de concentración micelar crítica, punto de enturbiamiento y puntos críticos de gelación pertenecientes al diagrama original de equilibrio de fases de este tipo de compuestos.

6.6. CONCLUSIONES.

Con el trabajo experimental de esta tesis se encontró que los efectos ocasionados en el PCG por la presencia de terceros componentes, responden análogamente a los efectos encontrados en regiones del punto de enturbiamiento y concentración micelar crítica.

Se propone la modificación del diagrama original de fases de tensoactivos no iónicos etoxilados (figura 6.4) debido a la presencia de terceros componentes; una de las contribuciones más importantes del presente trabajo experimental.

Se estudiaron efectos de electrolitos (cloruro de cobalto, cloruro de cobre, cloruro de potasio, sulfato de cobre, sulfato de potasio y yoduro de potasio) en el PCG del sistema liotrópico NFE-10-OE-Agua.

Se propone una secuencia en capacidad destructiva de la serie de electrolitos aquí estudiada, de manera similar a las series de Hofmeister. El efecto de electrolitos en el PCG fue estudiado en términos de tensión iónica, coeficientes de actividad (teoría de Debye-Hückel) y propiedades iónicas (radios y volúmenes iónicos). Conceptos teóricos que no mostraron alguna correspondencia en relación a la movilidad del PCG.

La influencia de yoduro de potasio en fases de cristales líquidos fue considerado como un caso atípico al incrementar el PCG. Se encontraron evidencias de que este material forma compuestos de coordinación con el tensoactivo bajo estudio. Al respecto, y para un trabajo futuro en este ámbito se proponen estudios espectrofotométricos que demuestren la formación de complejos y comprueben las hipótesis de este trabajo.

La serie de alcoholes (metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol), provocaron el abatimiento del PCG en la región de cristales líquidos aquí estudiada. Los resultados experimentales mostraron relación con coeficientes de actividad a dilución infinita. Datos de parámetro de solubilidad por contribuciones de Hansen de esta familia homóloga responden al abatimiento del PCG.

El comportamiento de PCG frente a urea, fue explicado en términos de la solubilidad que confiere éste material al ser considerado como un compuesto de carácter hidrótopo.

6.7. REFERENCIAS.

- (1) D. Shoumaker and C. W. Garland, *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw-Hill, 1962.
- (2) Aplicatin Brief, Termal Analysis of Soaps and Detergents, Number TA7, *Dupon De Nemours & Co.*, Intrument Products Division, Wilmington, Delaware, 1988.
- (3) John M. Prauznitz., *Molecular Thermodynamics of Fluid, -Phase Equilibria-*, Prentice Hall, New Yersey.
- (4) L.J. Andrews and R. M. Keefer, Molecular Complexes of Halogens
- (5) J.H. Hidelbrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 1452, 1916.
- (6) Balasubramanian and P.Mitra, *The Journal of Physica Chemistry*, vol **33**, No. 21, 1979.
- (7) *Third International Conference on Chemical Thermodynamics*, 3-7 September 1973, Baden Near Vienna, Austria.
- (8) C. Hasen and A. Beerbower, *Kirk-Othomer Encyclopedia of Chemical Tecnology*, 2d. ed., Supplement Volume, Wiley-Interscience, New York, 1971, pp.889-910.
- (9) CRC, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, 1990.
- (10) D.B. Wetlaufer, S.K. Malik, L. Stoller, and R.L. Coffin, *J. Am.Chem. Soc.*, **86**, 508, 1964
- (11) Becher Paul. *Emulsiones teoría y práctica*. ed. Blume, 1957

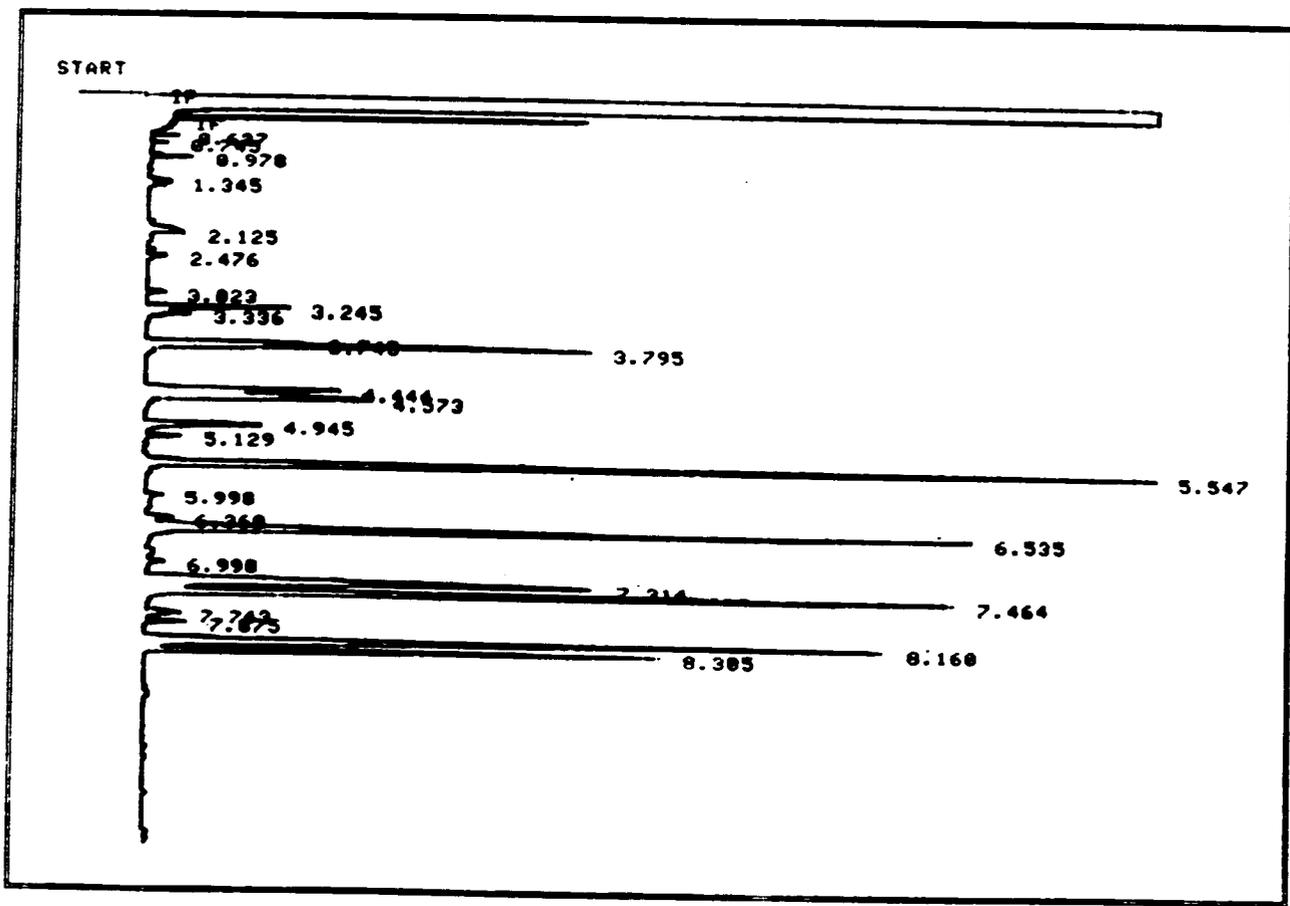
APÉNDICE A

CROMATOGRAFÍA GAS-LÍQUIDO PARA EL NFE-10-OE

El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases HP 5890 con detector de ionización de flama, la columna capilar empleada fue de metilsilicón de 6m de largo, 0.25 mm de diámetro y 0.25 mm de espesor de película.

Condiciones analíticas:

Fase móvil:	Hidrógeno
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 la temperatura final de 290°C
Disolvente de la muestra:	Cloroformo



ESPECTRO RMN PARA EL NFE-10-OE.

El espectro RMN se realizó en un espectrómetro Varian modelo EM 390. Se usó como estándar tetrametilsilano (TMS). Para obtener el número promedio de óxidos de etileno en la muestra se midió la altura de la integral para la zona de hidrógenos del grupo aromático y la zona de hidrógenos etéreos. Conociendo la altura del grupo aromático se obtiene el número promedio de óxidos de etileno de la muestra.

Condiciones analíticas:

Disolvente de la muestra:	Cloroformo deuterado
Tiempo de barrido:	5 min
Amplitud de barrido:	10 ppm

