



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES
SUPERFICIALES PARA LA FAMILIA
HOMÓLOGA DEL 2,5,8,11-TETRAMETIL-
6-DODECIN-5,8-DIOL
ETOXILADOS.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A:
A N D R É S A D O L F O V E L A S C O M E D I N A



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

INTEGRANTES DEL JURADO

PROFESORES

Presidente: Jesús Gracia Fadrique

Vocal: Joaquín Palacios Alquisira

Secretario: Luis Miguel Trejo Candelas

1º suplente: José Esequiel Gutiérrez Gómez

2º suplente: María Guadalupe Lémus Barajas

Esta tesis fue desarrollada en:

Departamento de Fisicoquímica
Edificio B, Laboratorio 104
Facultad de Química
Ciudad Universitaria
Universidad Nacional Autónoma de México

ASESOR

Dr. Jesús Gracia Fadrique

SUSTENTANTE

Andrés Adolfo Velasco Medina

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por todas las experiencias vividas durante mi desarrollo profesional.

Al Dr. Jesús Gracia, por su amistad, apoyo y tiempo invertido en el desarrollo de este trabajo de tesis.

A los doctores Joaquín Palacios y Luis Miguel Trejo, miembros del jurado, por sus comentarios y sugerencias en este trabajo.

A las profesoras Ernestina Cevera y Silvia Mendoza del departamento de Química Analítica por su ayuda en el desarrollo de este trabajo.

A Esteban Olvera por su disposición y ayuda en la edición de este trabajo.

A Ximena, Melissa, Carlos, Noemí, Javier, José Luis, Miriam, Dulce, Carolina y todos los miembros del laboratorio de Superficies, por hacer mas que agradable la estancia en el laboratorio.

DEDICATORIAS

A mis padres, Adolfo y Guadalupe por su apoyo a lo largo de toda mi formación profesional.

*A mis hermanos Andrea, Alejandro y Abel.
Alondra Mancilla, por tu apoyo, cariño y compañía en todos aquellos momentos difíciles en la Facultad.*

A mis abuelos Domingo, Javier, Indalecia y María Carmen, que por medio del ejemplo, siempre me impulsaron a seguir adelante.

A mis tíos Adolfo, Arturo, Hugo, Javier, José de Jesús, Julián, Edmundo, Angelina y Edith, por el apoyo, la comprensión y la confianza depositada a lo largo de mi carrera.

A María Carmen Macías por todos los consejos y las palabras de aliento en todos los momentos difíciles.

A mis compañeros de la carrera Ariel, Oscar, Maricela, Karina, Esteban Aguilar, Iván y todos aquellos con los que compartí tareas, responsabilidades triunfos y fracasos a lo largo de toda la carrera.

ÍNDICE GENERAL

Introducción	1
1. Tensión superficial	2
1.1. Fuerzas Intermoleculares	2
1.2. Tensión Interfacial	3
1.3. Tensión superficial	5
1.4. Método del anillo	6
2. Tensoactivos	10
2.1. Tensoactivos	11
2.2. Concentración Micelar Crítica	12
2.2.1. Actividad Superficial	15
2.3. Clasificación de los tensoactivos	16
2.3.1. Tensoactivos iónicos	16
2.3.2. Tensoactivos no iónicos	18
2.4. Oxido de etileno	19
2.5. Tensoactivos etoxilados	20
2.6. Tensoactivos Gemini	21
2.7. Tensoactivos acetilénicos	22
3. Termodinámica de Superficies	27
3.1. Ecuación de Adsorción de Gibbs	28
3.1.1. Potencial Químico	30
3.2. Concentración Micelar Crítica	31
3.3. Isoterma de Langmuir	33
3.4. Ecuación de Volmer	35
4. Procedimientos Experimentales	38
4.1. Control de Temperatura	38
4.2. Preparación de las soluciones	40

4.3.	Tensiómetro Digital	42
4.4.	Anillo	44
4.5.	Turbidimetría	45
4.6.	Precauciones y medidas de seguridad	47
4.6.1.	Control de Temperatura	47
4.6.2.	Preparación de las disoluciones	47
4.6.3.	Tensiometro Digital	48
4.6.4.	Anillo	49
4.6.5.	Turbidimetría	49
5.	Resultados	51
5.1.	Turbidimetría	51
5.2.	Tensión superficial	54
5.2.1.	Ecuación de adsorción Gibbs a saturación	58
5.2.2.	Ecuación de Volmer	62
5.2.3.	Ecuación de Langmuir	65
5.2.4.	Actividad superficial	65
6.	Conclusiones	69
A.	Lista de Símbolos	70
B.	Datos Experimentales	73
B.1.	Datos de Turbidimetría	73
B.2.	Datos de tensión superficial	78
	Referencias Bibliográficas	86

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Molécula en la Interfase	3
1.2. Tensión Superficial: Marco con lado movable	4
1.3. Balanza de du Noüy	6
1.4. Método del anillo	7
2.1. Formación de puentes de hidrógeno	10
2.2. Representación de un tensoactivo	12
2.3. Adsorción de un tensoactivo	13
2.4. Diagrama binario agua–tensoactivo	15
2.5. Alquil poliglicosido	18
2.6. Reacción de etoxilación	20
2.7. Aglomeración agua en tensoactivo	21
2.8. Representación tensoactivos Gemini	22
2.9. Estructura base de glicoles acetilénicos	23
2.10. Estructura base para la familia Dynol	24
3.1. Sistema líquido - vapor	27
3.2. Convención simétrica	30
3.3. Zona de validez para la ecuación 3.27	32
3.4. Sistema que cumple con el modelo 3.37	34
3.5. Representación de datos para la ecuación 3.49	37
4.1. Baño para control de Temperatura	38
4.2. Celda de control de temperatura	39
4.3. Termómetro digital	40
4.4. Tensiómetro	42
4.5. Anillo	44
4.6. Turbidímetro	45
5.1. Resultados de turbidimetría	51
5.2. Solubilidad del tensoactivo: efecto de la temperatura	54

5.3. Solubilidad del tensoactivo: efecto de un electrolito	54
5.4. Dynol 604 en medio acuoso	55
5.5. Dynol 607 en medio acuoso	56
5.6. Comparación Dynol 604	56
5.7. Comparación Dynol 607	57
5.8. Ajuste Gibbs para Dynol 604	59
5.9. Ajuste Gibbs para Dynol 607	59
5.10. Ajuste Volmer para Dynol 604	62
5.11. Ajuste Volmer para Dynol 607	63

TABLAS

2.1. Propiedades físicas de la familia homóloga	25
4.1. Dimensiones del anillo	44
5.1. Límite de Solubilidad	53
5.2. Resultados ajuste ecuación 3.27	61
5.3. Resultados ajuste ecuación 3.49	64
5.4. Resultados ajuste ecuación 3.37	65
5.5. Parámetros de comparación ecuación 3.27	66
5.6. Parámetros de comparación ecuación 3.49	66
5.7. Parámetros de comparación ecuación 3.37	67
5.8. Parámetros de comparación nonil fenol etoxilados	67
B.1. Turbidimetria Dynol 604 + H ₂ O @ 20 °C	73
B.2. Turbidimetria Dynol 604 + H ₂ O @ 30 °C	73
B.2. Turbidimetria Dynol 604 + H ₂ O @ 30 °C (cont...)	74
B.3. Turbidimetria Dynol 604 + H ₂ O @ 40 °C	74
B.4. Turbidimetria Dynol 604 + NaCl 0.1 % @ 20 °C	75
B.5. Turbidimetria Dynol 604 + NaCl 1.0 % @ 20 °C	75
B.6. Turbidimetria Dynol 607 + H ₂ O @ 20 °C	76
B.7. Turbidimetria Dynol 607 + H ₂ O @ 30 °C	76
B.8. Turbidimetria Dynol 607 + H ₂ O @ 40 °C	77
B.9. Turbidimetria Dynol 607 + NaCl 0.1 % @ 20 °C	77
B.9. Turbidimetria Dynol 607 + NaCl 0.1 % @ 20 °C (cont...)	78
B.10. Turbidimetria Dynol 607 + NaCl 1.0 % @ 20 °C	78
B.11. T.S. Dynol 604 + H ₂ O @ 20 °C	79
B.11. T.S. Dynol 604 + H ₂ O @ 20 °C (cont...)	80
B.12. T.S. Dynol 604 + H ₂ O @ 30 °C	80
B.13. T.S. Dynol 604 + NaCl 0.1 % @ 20 °C	80
B.13. T.S. Dynol 604 + NaCl 0.1 % @ 20 °C (cont...)	81
B.14. T.S. Dynol 604 + NaCl 1.0 % @ 20 °C	81

B.15. T.S. Dynol 607 + H ₂ O @ 20 °C	81
B.15. T.S. Dynol 607 + H ₂ O @ 20 °C (cont...)	82
B.15. T.S. Dynol 607 + H ₂ O @ 20 °C (cont...)	83
B.16. T.S. Dynol 607 + H ₂ O @ 30 °C	83
B.17. T.S. Dynol 607 + NaCl 0.1 % @ 20 °C	84
B.18. T.S. Dynol 607 + NaCl 1.0 % @ 20 °C	84
B.18. T.S. Dynol 607 + NaCl 1.0 % @ 20 °C (cont...)	85

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de tesis describe las propiedades superficiales de la familia homóloga del 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol etoxilados, tensoactivos etoxilados cuya característica principal es la presencia de un triple enlace, propio de los glicoles acetilénicos. Se estudia su actividad superficial en medio acuoso además del efecto de la temperatura y presencia de electrolitos, sobre la actividad superficial de los integrantes de la familia homóloga. Se compara la actividad superficial de la familia homóloga, con la de tensoactivos etoxilados convencionales, buscando diferencias entre tensoactivos gemini etoxilados y etoxilados convencionales.

El primer capítulo introduce el concepto de tensión superficial así como las variables que lo afectan. Se mencionan técnicas utilizadas en su medición haciendo énfasis en las técnicas utilizadas en el desarrollo experimental. El segundo capítulo habla de los tensoactivos. Define sus características generales, muestra una clasificación global de los tensoactivos y algunos usos de la familia estudiada. El capítulo tres describe los fundamentos teóricos necesarios para el análisis de los datos experimentales obtenidos. Se deducen cada uno de los modelos utilizados, relacionando el análisis termodinámico de la interfase mediante la ecuación de adsorción de Gibbs, con los modelos de la isoterma de Langmuir y ecuación de Volmer. El capítulo cuatro describe las técnicas experimentales utilizadas. Se hace una descripción de los equipos involucrados. En el capítulo cinco se muestran los resultados experimentales obtenidos, y los resultados del análisis de los datos experimentales con los modelos obtenidos del capítulo tres. En el capítulo seis se muestran las conclusiones finales.

TENSIÓN SUPERFICIAL

1.1. Fuerzas Intermoleculares

Existen diferentes tipos de interacciones entre las partículas que forman la materia. Las fuerzas intermoleculares y la diferencia en su magnitud dan lugar a los diferentes estados de la materia (líquido, sólido, gas). Entre ellas se pueden mencionar a las fuerzas ion–dipolo, dipolo–dipolo, dipolo inducido y enlace o puente de hidrógeno. Las primeras se encuentran entre sustancias polares e iones. Las segundas entre sustancias que tengan un momento dipolar. El dipolo inducido se forma, por periodos cortos de tiempo, entre moléculas no polares. El enlace o puente de hidrógeno es una fuerza intermolecular de tipo dipolo–dipolo, entre el átomo de hidrógeno de una molécula y un átomo con una alta electronegatividad de otra molécula, como el oxígeno, nitrógeno o flúor. El tipo de fuerza intermolecular y su magnitud, define las propiedades físicas de cada sustancia, como el punto de ebullición, el punto de fusión, viscosidad, tensión superficial, etc. La diferencia en la magnitud de las fuerzas intermoleculares depende del momento dipolar de cada molécula, un mayor momento dipolar se reflejará en un aumento en las fuerzas intermoleculares con el resto de las moléculas y viceversa. La diferencia en estas fuerzas, también puede formar fronteras dentro de un mismo estado de la materia, como lo es la frontera o interfase entre dos líquidos inmiscibles (agua–aceite).

1.2. Tensión Interfacial

El análisis de las moléculas en una interfase, solo es posible en fases fluidas, es decir fases en constante cambio, como las fases líquido-gas o líquido-líquido. Al considerar una molécula dentro de una sustancia en fase líquida (figura 1.1), se puede observar que se encuentra rodeada por moléculas que interaccionan con ella. De un análisis de las fuerzas intermoleculares, se puede ver que no hay una fuerza resultante. Se puede decir que una molécula dentro de la fase se encuentra en un estado de equilibrio. Considerando ahora una molécula en la interfase, se puede ver que hay una fuerza resultante hacia dentro de la fase. La fuerza resultante indica un desequilibrio de fuerzas sobre la molécula analizada. Desde un punto de

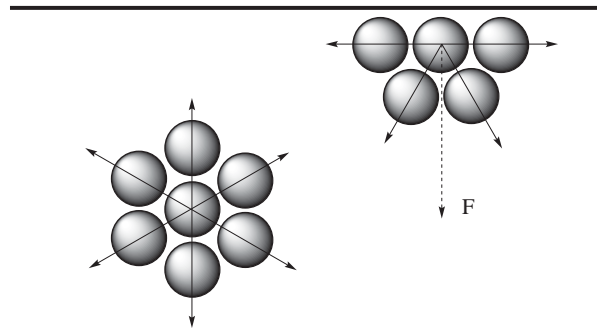


Figura 1.1: Se puede ver que la molécula dentro de la fase tiene interacciones en todas direcciones, mientras que para la molécula en la interfase al no tener interacciones en todas direcciones, existe una fuerza resultante hacia dentro del líquido.

vista energético, los postulados de la termodinámica indican que los cambios en un sistema, son en dirección a los estados con menor energía. Como el estado de menor energía lo tiene la molécula en el centro del líquido, la tendencia de las moléculas en la interfase es ir hacia el centro del líquido, en búsqueda de estados de energía más bajos. Este movimiento de moléculas provoca una contracción de la interfase, o tendencia a disminuir la superficie.

Consideremos ahora que se tiene un marco de alambre, el cual tiene un lado que se mueve (figura 1.2). Este lado movable, permite cambiar las dimensiones del área

formada por el marco. Imaginemos ahora que el marco tiene una película de líquido

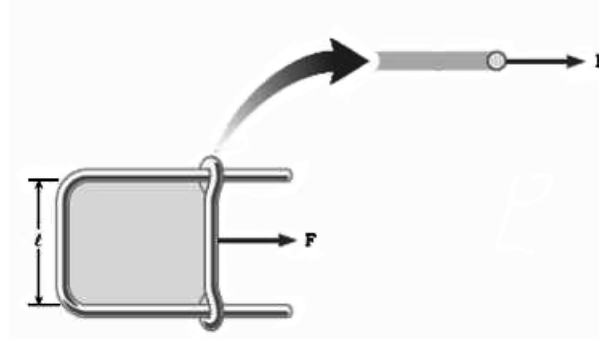


Figura 1.2: Esta es una manera práctica y sencilla de definir la tensión superficial, y mediante un análisis dimensional conocer las unidades de la tensión superficial. (<http://scipp.ucsc.edu/~haber/ph5B/bubble.pdf>)

en la parte interior¹. Para aumentar el área de la película dentro del marco en una diferencial de área (da), debe realizarse un trabajo. El cambio en la energía de la superficie está definido como σda , donde σ es la tensión interfacial o energía por unidad de superficie. El hecho de que cambie la energía, significa que hay una fuerza que se opone al movimiento del lado móvil del marco. Recordando que para aumentar el área hay que realizar un trabajo, y para modificar el área es necesario mover el lado móvil en una diferencial de distancia (ds), este trabajo se puede definir como Fds . Como estos cambios de energía son iguales, se puede proponer la siguiente relación:

$$Fds = \sigma da \quad (1.1)$$

Reordenando

$$\sigma = \frac{Fds}{da} \quad (1.2)$$

Mediante un análisis dimensional se puede ver que la tensión interfacial es una medida de la energía por unidad de superficie $\frac{J}{m^2}$. Simplificando unidades se tienen los $\frac{N}{m}$, que son las unidades habituales para la tensión interfacial. Con la idea de

¹Con sustancias puras no es factible formar películas de este tipo, a diferencia de mezclas como agua y un tensoactivo como el jabón.

evitar trabajar con potencias de diez se usan los $\frac{mN}{m}$. Es común encontrar unidades en el sistema cgs, que son las $\frac{dina}{cm}$.

De manera general se puede decir que la tensión interfacial, es una manera de medir las interacciones entre las moléculas que se encuentran en la interfase. Es además, una característica propia de cada sustancia. Está ligada a su estructura molecular, a las interacciones que tienen entre moléculas, así como las interacciones entre moléculas con estructura diferente y solo es posible medirla en sistemas líquido - gas y líquido - líquido.

Una variable importante es la temperatura ([1] págs. 50 – 52). Esta variable disminuye el valor de la tensión interfacial. Se debe recordar que un aumento de la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas disminuyendo la magnitud de las fuerzas intermoleculares.

1.3. Tensión superficial

La tensión superficial es la tensión interfacial asociada al sistema líquido-gas o líquido-vapor. Existen diferentes métodos para medir la tensión superficial, que se clasifican en métodos estáticos y dinámicos. Los métodos dinámicos describen el cambio de la tensión superficial con respecto al cambio de otra variable, describen superficies en constante cambio. Entre los métodos dinámicos se pueden encontrar el de la gota pendiente, que describe el cambio de la tensión superficial con respecto al tiempo; el de presión máxima de burbuja, que describe el cambio de la tensión superficial con respecto al flujo de un gas; entre otros. Los métodos estáticos miden la tensión superficial o interfacial instantánea, no describen su cambio con respecto a otra variable. Entre los métodos estáticos podemos encontrar, el del capilar, el del anillo, el de la placa, entre otros. Ningún método es universal, la decisión del mejor método para evaluar la tensión superficial, depende de las propiedades de la sustancia o mezcla involucrada, así como las características de los equipos utilizados. Entre las más importantes se encuentran la viscosidad, la presión de vapor de alguno o varios de los compuestos de la mezcla, así como el efecto de

otras variables como la temperatura sobre las variables anteriores.

1.4. Método del anillo

La balanza de Du Noüy (figura 1.3), considera el uso de un anillo en conjunto con una balanza de torsión. El equipo requiere de habilidad en su manejo, ya que



Figura 1.3: Balanza de du Noüy o balanza de torsión usada para determinar la tensión superficial o interfacial. (<http://www.labequip.com/itemcatalog/stkno/25723/Cenco-Dunouy-70535/Surface-Tension-Tensiometer.html>.)

deben manipularse dos variables al mismo tiempo, la altura de la muestra y la torsión del alambre que eleva el anillo. Se requiere de un buen ajuste del equipo. Deben ser evitados los movimientos bruscos que provoquen vibraciones y separen el anillo antes de aplicar el esfuerzo necesario. Las mediciones deben realizarse en una

habitación libre de corrientes de aire y grandes cambios de temperatura. Lo que se busca con este equipo es cuantificar el esfuerzo necesario para separar el anillo de la superficie. La tensión superficial es registrada en una carátula del equipo. Además de la medición indicada en la carátula debe hacerse una corrección para obtener la medición absoluta. El método del anillo (figura 1.4), desarrollado por Harkins y Jordan [13], considera el volumen máximo de líquido levantado sobre la superficie del líquido.

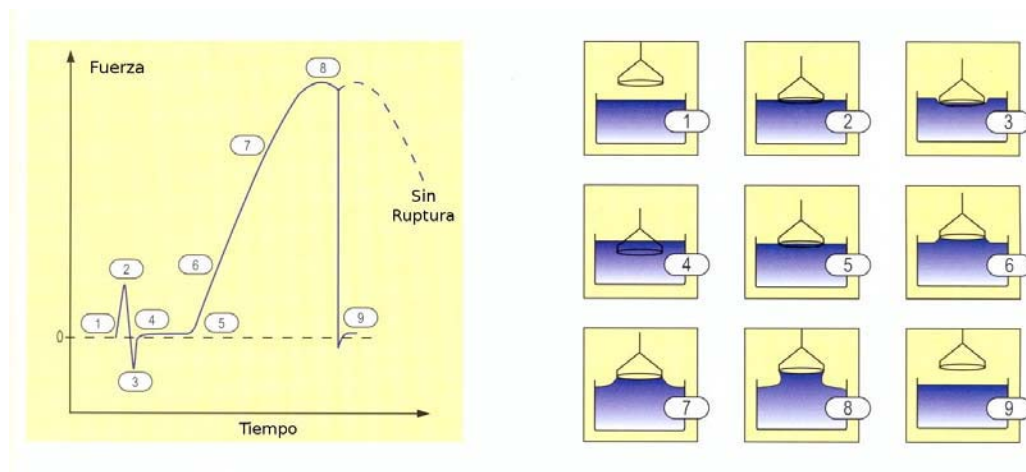


Figura 1.4: Método del anillo. Se pueden observar la magnitud de la fuerza asociada a cada una de las posiciones del anillo. Los valores negativos indican una fuerza necesaria para introducir el anillo en la fase (3). En el caso del punto (9) la magnitud de la fuerza disminuye de manera repentina si la superficie se rompe, o de manera gradual si es que no se rompe. (<http://www.lauda.de>)

El problema consiste en determinar el volumen máximo de líquido levantado. En lugar de calcular el volumen del líquido se mide otra variable asociada con el mismo fenómeno, que es la fuerza necesaria para elevar el anillo. La fuerza comienza con un valor mínimo cuando el anillo se encuentra sumergido en el líquido (figura 1.4 : 1 al 5) y aumentará al elevar la posición del anillo, hasta llegar a un punto en el que el valor es máximo (figura 1.4 : 6 al 8). Al continuar elevando el anillo, la fuerza disminuye gradual o repentinamente (figura 1.4 : 9) dependiendo si la superficie formada se rompe bruscamente o no. Considerando a la fuerza, la tensión

superficial es calculada con el siguiente modelo:

$$\sigma = \frac{Mg}{4\pi R_\phi} f \quad (1.3)$$

Donde M es el valor máximo de la masa de líquido levantado, g es el valor de la gravitación local², R_ϕ es el valor del radio del anillo, medido desde el centro del anillo al centro del alambre que forma el anillo, y en este caso $\pi = 3.141592\dots$. La parte importante del trabajo desarrollado por Harkins y Jordan, es el factor f , que corresponde a la corrección para obtener la tensión superficial absoluta. f es función de $\frac{R_\phi^3}{V}$ y $\frac{R_\phi}{r_\phi}$, donde V es el volumen de líquido levantado, definida como $\frac{M}{D-d}$. D es la densidad del líquido, d es la densidad del aire saturado con el vapor del líquido y r_ϕ es el radio del alambre que forma al anillo. Harkins y Jordan calcularon diferentes valores de f , con diferentes valores de $\frac{R_\phi^3}{V}$ y $\frac{R_\phi}{r_\phi}$ utilizando anillos con diferente diámetro de anillo y diámetro de alambre. Con esta información, se puede interpolar el valor de f para cualquier anillo que se encuentre dentro de los intervalos de dimensiones trabajados por Harkins y Jordan, basta conocer el valor del radio del anillo, el radio del alambre, y la masa máxima del líquido al elevar el anillo.

La buena calidad en los datos de tensión superficial depende del cuidado y manejo del anillo. Es fabricado con una aleación de platino – iridio. El platino es un metal maleable que resiste hasta cierto grado el ataque químico, pero no se oxida al contacto con el aire. El iridio es uno de los metales más resistentes a la corrosión, aunque es duro y quebradizo. La aleación de platino – iridio utilizada en el anillo le da un buen equilibrio entre dureza y flexibilidad, el anillo tendrá la dureza suficiente para mantener su forma durante la medición de la tensión superficial de líquidos ordinarios, pero tendrá la flexibilidad suficiente para soportar un esfuerzo mayor sin romperse, como el de una caída. Tendrá resistencia al ataque químico y soportará el tratamiento con altas temperaturas.

En el mercado existen gran cantidad de tensiómetros que utilizan la técnica del anillo. Algunos incluyen diferentes tipos de correcciones, así como módulos para el

²Para el laboratorio donde se realizaron los experimentos, tiene un valor de $977.9416 \frac{cm}{s^2}$

control de temperatura y conexiones para controlarlos con una computadora. El método del anillo es un método accesible, en cuanto a equipo se refiere. Es posible construir un tensiómetro con una balanza digital que tenga una buena resolución y un dispositivo, manual o eléctrico, que modifique la altura de la muestra. En caso de requerir un control de temperatura puede adaptarse un baño que controle la temperatura de la muestra. Este equipo es suficiente para tener buenas mediciones de tensión superficial, sin tener el impacto económico que implica el adquirir una unidad especializada.

TENSOACTIVOS

El oxígeno es un elemento con una alta electronegatividad, que requiere de electrones para llenar su último nivel de energía y encontrarse en un estado energéticamente estable. En el caso del agua el par de electrones los obtiene de los dos átomos de hidrógeno que forman la molécula. La electronegatividad del oxígeno hace que la molécula de agua esté polarizada, y pueda formar puentes de hidrógeno (figura 2.1). Debido a la alta polarización de sus moléculas tiene afinidad por sustancias

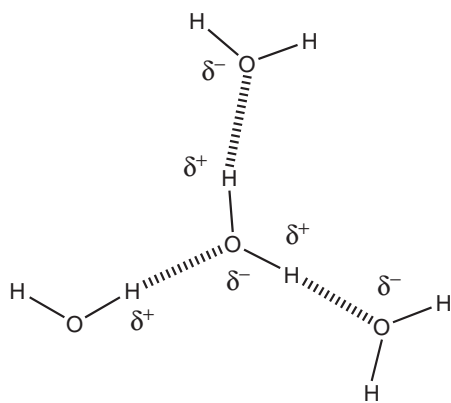


Figura 2.1: Puentes de hidrógenos formados alrededor de una molécula de agua.

cuyas moléculas tengan una alta polaridad, o sustancias que en su estructura molecular tengan zonas donde haya desplazamiento de la nube electrónica. Un ejemplo de ello, es cuando se pone en contacto agua con algunos disolventes orgánicos como el tolueno, hexano, benceno, que son sustancias con un momento dipolar de pequeña magnitud, o sustancias no polares. Sin importar cuanto agitemos la mezcla buscando obtener una mezcla homogénea, siempre acabará separándose en dos fases. Por otro lado al agregar agua en un disolvente como el etanol o el áci-

do acético, se forma una mezcla homogénea. Sin embargo la presencia de grupos funcionales afines con el agua, no asegura una completa mezcla con ella. Si se toma como ejemplo, los primeros tres integrantes de la familia de los alcoholes; metanol, etanol y propanol, estos son solubles en todas proporciones. Con los siguientes integrantes de la familia, la solubilidad disminuye de manera drástica, hasta alcanzar una alta insolubilidad. Si se pone atención en la estructura molecular de estos compuestos, el grupo funcional es el mismo, mientras que la diferencia es la longitud de la cadena hidrocarbonada. De manera general al aumentar el tamaño de la cadena hidrocarbonada disminuye la solubilidad en medio acuoso. Existen moléculas que en su estructura tienen grupos funcionales afines con sustancias fuertemente polarizadas como el agua. En el caso de los alcoholes, el OH es la parte con afinidad al agua, mientras que el resto está formado por una cadena de hidrocarburos con una naturaleza similar al de sustancias no polares o con un momento dipolar de pequeña magnitud. La parte afín al agua es la zona hidrofílica, mientras que el resto es la zona hidrofóbica.

Las moléculas en la interfase de una sustancia pura convencional están en un desequilibrio energético. Una molécula con una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica, encuentra su estado de menor energía en la interfase. Existen muchas sustancias que tienen estas características, pudiendo tener estructuras sencillas como los alcoholes, o estructuras complejas como algunas proteínas. La diferencia es que algunas tienen mayor actividad superficial que otras. La actividad superficial es la capacidad que tiene una sustancia para adsorberse en la interfase. Depende directamente de la estructura molecular del compuesto. Considerando una mezcla homogénea multicomponente, algunos compuestos se adsorberán en la interfase con mayor facilidad que otros.

2.1. Tensoactivos

Un tensoactivo (figura 2.2) es una sustancia con una estructura molecular dividida (parte hidrofílica y parte hidrofóbica), con una mayor actividad superficial, y que en

pequeñas cantidades, altera de manera importante la energía libre de la interfase o superficie. Estas alteraciones se ven como grandes caídas de la tensión superficial. Su posición en la interfase depende de las características de las fases involucradas. La parte hidrofílica del tensoactivo se orientará hacia la fase con características similares, lo mismo ocurrirá con la parte hidrofóbica de la molécula (figura 2.2). La temperatura es una variable que afecta el comportamiento de los tensoactivos. A

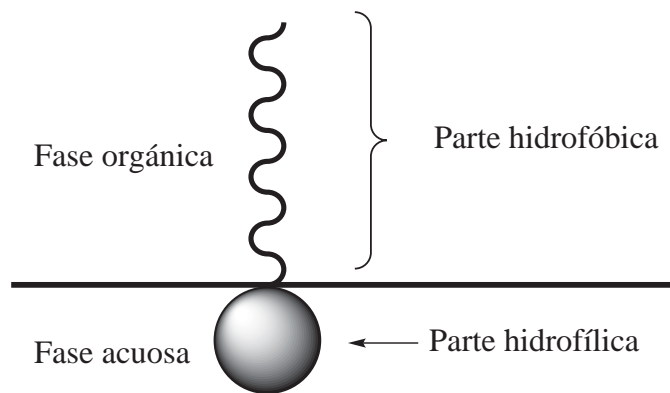


Figura 2.2: Representación general y posición de un tensoactivo en una interfase líquido – líquido. En el caso de la interfase líquido – gas la representación es la misma, solo se intercambia a la fase orgánica por la gaseosa.

mayor temperatura, la actividad superficial del tensoactivo aumenta, y se manifiesta con una mayor caída en la tensión superficial del disolvente. Este efecto es mejor apreciado en tensoactivos no iónicos, como los que contienen oxido de etileno es su estructura molecular [33]. Además de la temperatura la presencia de iones también afecta la actividad superficial de los tensoactivos. Los más afectados son los tensoactivos iónicos. La adición de un electrolito los afecta aumentando la adsorción en superficies con carga similar a la del tensoactivo, y disminuyendo su adsorción en superficies con carga contraria.

2.2. Concentración Micelar Crítica

Considérese a la interfase agua–aire. El proceso de adsorción de un tensoactivo es el siguiente. Considere el agregar cantidades muy pequeñas de tensoactivo. Este

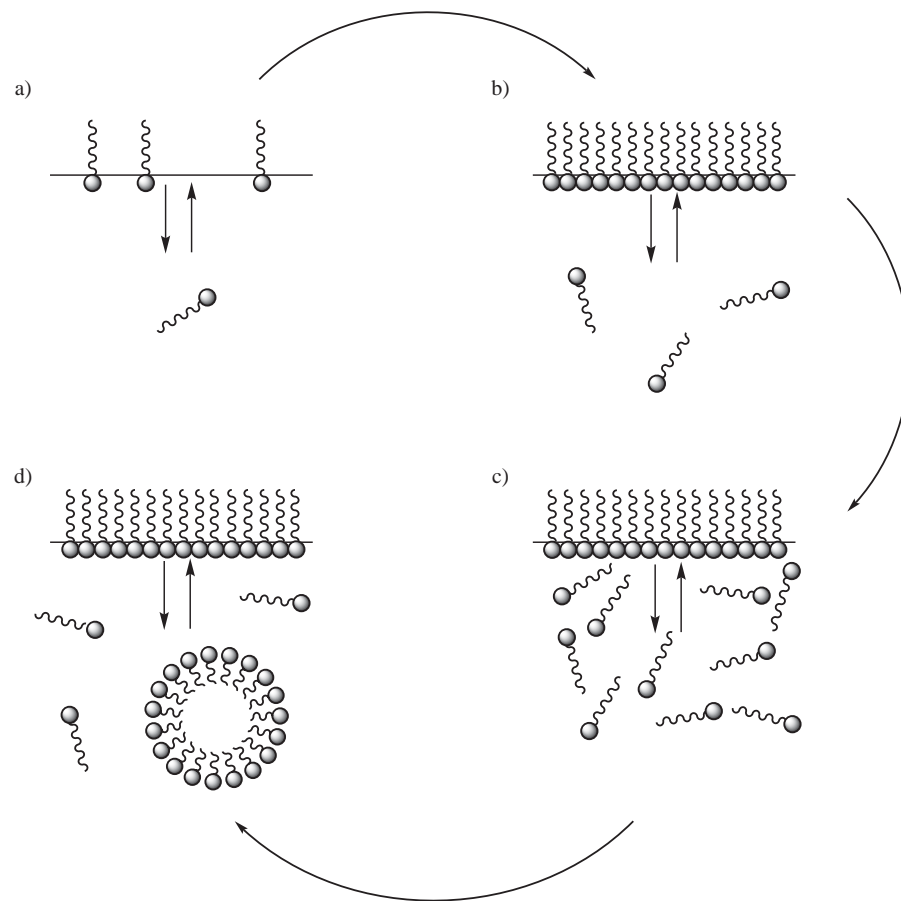


Figura 2.3: Proceso de adsorción de un tensoactivo en la interfase y formación de micelas.

viajará hacia la interfase¹, donde encuentra su estado de mayor estabilidad (figura 2.3 a). La rapidez con la que el tensoactivo viaja hacia la interfase depende directamente de su estructura molecular. Una molécula de mayor tamaño tardará más tiempo que una molécula de menor tamaño. Poco a poco comenzará a llenarse la interfase a medida que aumenta la cantidad de tensoactivo en solución (figura 2.3 b). Pero la interfase tiene un límite en el material que puede adsorber. Este límite depende del área que ocupe una molécula de tensoactivo en la interfase. El área que ocupa el tensoactivo también depende de su estructura molecular. Al

¹Es necesario recordar que la interfase está formada por la superficie del recipiente que contiene al líquido y la interfase líquido-gas

saturarse la interfase y continuar con el aumento en la concentración de tensoactivo (figura 2.3 c), este se encontrará en un estado inestable, ya que no tiene interfase donde adsorberse. En busca de un estado de menor energía el tensoactivo se agrupa formando micelas (figura 2.3 d). Una micela es una agrupación con forma esférica, de moléculas de tensoactivo, su tamaño y forma depende de variables como la concentración, temperatura, naturaleza del disolvente donde se encuentra, así como las características en la estructura molecular del tensoactivo. La orientación del tensoactivo en las micelas, depende de las características de la fase que las rodea. En fase acuosa la parte hidrofílica está orientada hacia fuera, en fase oleosa, la parte hidrofóbica está orientada hacia fuera. Además de las micelas existen otros tipos de geometrías, como lo son los tubos y paredes o cristales líquidos. En algunos casos también se forman estructuras micelares irregulares. La formación de estos arreglos depende de la concentración, la estructura del tensoactivo y la temperatura. Para un sistema binario es posible apreciarlo en un diagrama de fases (figura 2.4). La parte importante en el estudio de las micelas es identificar el momento en el que se forman, que a temperatura constante, depende exclusivamente de la concentración de tensoactivo. La concentración en la que se forman las micelas, es la concentración micelar crítica (CMC). La CMC es una característica propia de cada tensoactivo, cada uno tiene un valor de CMC diferente. Sin embargo, es posible cambiar el valor de la CMC modificando la temperatura y agregando electrolitos [33, 31, 32]. Un cambio en la temperatura de la solución afecta de manera compleja a la CMC, al principio disminuyendo su valor al aumentar la temperatura, y después aumentando su valor al continuar el aumento de temperatura. Un aumento en la temperatura, provoca la deshidratación de la parte hidrofílica del tensoactivo, es decir la separación de moléculas de agua, favoreciendo la micelización. También provoca un desorden de la estructura formada por el agua que rodea a la parte hidrofóbica del tensoactivo, efecto que es desfavorable para la formación de micelas. La magnitud de cada uno de los efectos, determina en que intervalos de temperatura cada efecto será el dominante [33]. En cuanto a

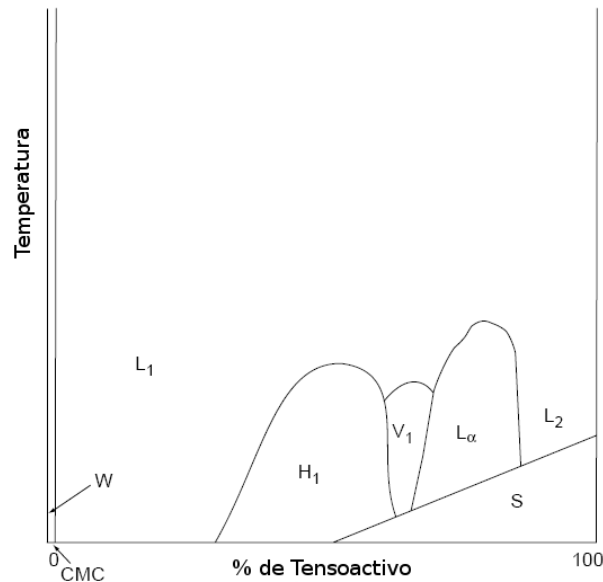


Figura 2.4: Ejemplo de un diagrama binario para un tensoactivo en medio acuoso. El diagrama muestra la fase acuosa no micelar (W), la CMC, solución micelar (L_1), tensoactivo líquido con agua en solución (L_2), tensoactivo sólido (S), solución micelar hexagonal (H_1), cúbica bicontinua (V_1) y lamemar (L_α). (M. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena* [33]).

la presencia de electrolitos, afecta el valor de la CMC al aumentar la concentración de electrolitos, siendo más afectados los tensoactivos iónicos y menos afectados los no iónicos.

2.2.1. Actividad Superficial

Como se mencionó, la actividad superficial es la capacidad que tienen las sustancias para adsorberse en al interfase. En el caso de los tensoactivos es mayor que en el resto de las sustancias. Es posible clasificar a los tensoactivos en función de su actividad superficial. Existen diferentes parámetros que pueden ser utilizados para clasificar los tensoactivos, con respecto a la actividad superficial. Entre ellos se encuentran la CMC, la concentración superficial de saturación (Γ_s), el coeficiente de actividad a dilución infinita $(\gamma^\infty)^2$, entre otros. La CMC es uno de los parámetros más utilizados, debido a que se puede obtener de gráficas de datos

² Γ_s y γ^∞ serán tratados con mayor profundidad en el capítulo 3.

experimentales en la representación tensión superficial contra el logaritmo natural de la concentración. Obtenidos los valores de CMC solo resta compararlos. El tensoactivo con el menor valor de CMC tiene una mayor actividad superficial. Tiene el inconveniente de no poder ser utilizado con tensoactivos que no forman micelas. Γ_s es un parámetro que debe obtenerse del ajuste de los datos experimentales, con algún modelo matemático que los represente. Indica la cantidad de tensoactivo necesaria para saturar la superficie. Al comparar un tensoactivo en diferentes condiciones experimentales, entre mayor sea la concentración, mayor será la actividad superficial. Al comparar diferentes tensoactivos, entre menor sea el valor numérico el tensoactivo tiene una mayor actividad superficial, es decir se requiere de una menor cantidad para saturar la superficie. γ^∞ también requiere de un ajuste numérico de los datos experimentales. Entre mayor sea el valor numérico, mayor será la actividad superficial del tensoactivo.

2.3. Clasificación de los tensoactivos

De manera general los tensoactivos se clasifican en iónicos y no iónico, dependiendo de la naturaleza de la parte hidrofílica. Los tensoactivos iónicos se disocian como iones en medio acuoso, mientras que los no iónicos mantienen intacta su estructura molecular.

2.3.1. Tensoactivos iónicos

Un tensoactivo iónico, al entrar en contacto con el agua se separa en dos partes. La primera es la estructura dividida, donde la parte hidrofóbica se mantiene intacta, pero la parte hidrofílica es ahora un ión, la segunda parte es el contraión. Con la parte hidrofílica interactúa con fuerzas intermoleculares del tipo ión-dipolo. Dentro de los tensoactivos iónicos existe otra clasificación que depende de la carga que tienen al disociarse. Los tensoactivos iónicos se clasifican en catiónicos, aniónicos y anfotéricos.

Los catiónicos son tensoactivos que al disociarse conservan una carga positiva. Se adsorben fuertemente a la mayoría de las superficies sólidas ya que es común que estén cargadas negativamente, dándole características especiales al sustrato, como lo es la creación de superficies repelentes al agua. Entre ellos se encuentran las *aminas con largas cadenas de hidrocarburos y sus sales* RNH_3^+X , como lo son las sales cuaternarias de amonio, aminas etoxiladas con largas cadenas de hidrocarburos $\text{RN}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}]_2$, aminas cuaternarias etoxiladas con largas cadenas de hidrocarburos $\text{RN}(\text{CH}_3)[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}]_2^+\text{Cl}^-$, óxidos de aminas $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$.

Los tensoactivos aniónicos al disociarse conservan una carga negativa. Entre ellos se encuentran las *sales de ácidos carboxílicos*, como lo son las sales de sodio y potasio de ácidos grasos saturados RCOO^-X^+ , los carboxilatos de alcoholes grasos etoxilados $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{COOM}$ (generalmente $x = 4$); *sales de ácidos sulfónicos*, como los alquibencensulfonatos lineales $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{M}^+$, sulfonatos del petróleo obtenidos de tratar diferentes cortes de la purificación del petróleo con ácido sulfúrico u oleum, n-alquiltauratos de n-acilo $\text{RCON}(\text{R}')\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$, aril alcan sulfonatos $\text{R}(\text{CH}_2)_m\text{CH}(\Phi\text{R}^1)(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$, ésteres de sulfosuccinato $\text{ROOCCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3^-\text{M}^+)\text{COOR}$, disulfonatos de alquildifenileter $\text{RC}_6\text{H}_3(\text{SO}_3^-\text{M}^+)\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{M}^+$ entre otros; *ésteres de ácido sulfúrico*, como los alcoholes primarios sulfatados $\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$, alcoholes lineales sulfatados etoxilados $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{SO}_4^-\text{M}^+$, aceites de triglicéridos sulfatados, sulfatos de ácidos grasos etoxilados de monoetanolamida $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SO}_3^-\text{M}^+$; ésteres de ácido fosfórico $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OP}(\text{O})(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ y $[\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{O}]_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$; fluorinados aniónicos como los polioxetanos fluorinados.

Los tensoactivos anfotéricos tienen la capacidad de disociarse y conservar una carga positiva o negativa. Existen sensibles y no sensibles al pH. En los sensibles, el pH es la variable que dicta el comportamiento de estos tensoactivos. Una característica importante de estos tensoactivos es que pueden adsorberse en superficies cargadas tanto positiva como negativamente sin crear efecto hidrofóbico en ella. Los tensoactivos sensibles al pH tienen propiedades de tensoactivo

aniónico en valores alcalinos de pH y propiedades de tensoactivos catiónico para valores ácidos de pH. Alrededor del punto isoelectrico³ su solubilidad en medio acuoso es mínima, al igual que ciertas propiedades superficiales como la detergencia, humectado y la capacidad de formar espuma. Entre ellos se encuentran los ácidos β -N-alquilaminopropiónicos $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, ácidos de N-alquil- β -iminodipropiónicos $\text{RN}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{COO}^-)(\text{CH}_2\text{COOH})$, N-alquilbetainas $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, amidoaminas y amidobetainas con formulas generales:

- $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{COO}^-$
- $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{C}-\text{H}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
- $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{COO}^-$

Entre los tensoactivos que no son sensibles al pH se encuentra las sulfobetainas, las sultainas $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_x\text{SO}^-$.

2.3.2. Tensoactivos no iónicos

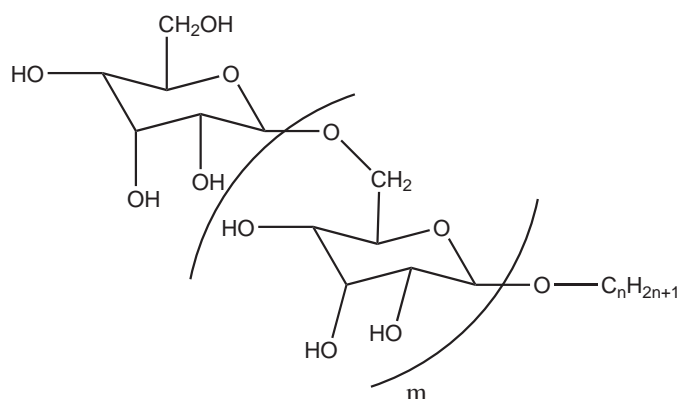


Figura 2.5: Estructura semidesarrollada de un alquil poliglucosido [33].

Los tensoactivos no iónicos están formados por grupos funcionales que forman fuerzas intermoleculares de tipo dipolo-dipolo o puentes de hidrógeno. Entre ellos

³El punto isoelectrico es el pH en el que cualquier sustancia anfótera tiene una carga neta igual a cero.

se encuentran los alquil fenol etoxilados $RC_6H_4(OC_2H_4)_xOH$, n-alcoholes etoxilados $R(OC_2H_4)_xOH$, glicoles de oxido de propileno, mercaptanos etoxilados $RS(C_2H_4O)_xH$, glicoles acetilénicos terciarios $R_1R_2C(OH)C\equiv CC(OH)R_1R_2$ y sus etoxilados $R_1R_2C[(OC_2H_4)_xOH]C\equiv C C[(OC_2H_4)_xOH]R_1R_2$, silicones etoxilados, alquil poli glucósidos (figura 2.5). Es importante hacer notar, que la materia prima más importante para la síntesis de estos compuestos es el oxido de etileno.

2.4. Oxido de etileno

El oxido de etileno es un gas inflamable, irritante, con un olor similar al éter [29]. Tiene un punto de ebullición de alrededor de 10.5 °C, por lo que es posible manejarlo como líquido a temperatura ambiente, a presiones superiores pero cercanas a la atmosférica. Es soluble en disolventes orgánicos y en agua. La principal aplicación del oxido de etileno, es la preparación de etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y polietilenglicol, utilizados en la preparación de anticongelantes para la industria automotriz y en algunas industrias como la farmacéutica y cosmética. El etilenglicol es utilizado en la fabricación de polietilentereftalato usado en la producción de fibras sintéticas para la industria textil, así como la fabricación de envases. Es además un producto importante usado en la esterilización de material quirúrgico y de laboratorio [39]. Es utilizado en la producción de éteres utilizados como solventes y en la fabricación de etanolaminas, muy utilizadas en la industria de los tensoactivos. Una característica importante del oxido de etileno es la capacidad de formar largas cadenas. La longitud de las cadenas formadas, determinará las propiedades físicas del producto final. Con cadenas cortas se obtienen productos en estado líquido, con cadenas largas se obtienen productos en estado sólido. Es una materia prima importante en la síntesis de tensoactivos no iónicos. Es suficiente con tener un alcohol de alto peso molecular, o una molécula con el grupo funcional OH, para llevar a cabo la etoxilación en el grado deseado (figura 2.6).



Figura 2.6: Reacción de etoxilación de un alcohol para la síntesis de un tensoactivo. R corresponde a la parte hidrofóbica, una base, en este caso KOH es usado como catalizador. El iniciador de la reacción es el alcohol.

2.5. Tensoactivos etoxilados

Entre los tensoactivos etoxilados se encuentran los alcoholes etoxilados, los nonil fenoles etoxilados (TERGITOL), TWEEN, etc. La actividad superficial de compuestos etoxilados se debe al oxígeno en la cadena etoxilada y su interacción con moléculas de agua. El oxígeno crea zonas polarizadas en la cadena etoxilada. Las moléculas de agua, mediante puentes de hidrógeno, tiene interacciones con el oxígeno en la cadena etoxilada. Esto crea aglomeraciones de moléculas de agua alrededor del oxígeno [35, 36](figura 2.7). Estas aglomeraciones proporcionan solubilidad a la molécula. Entre mayor sea la cadena de óxido de etileno, mayor será el volumen de moléculas de agua y mayor será la solubilidad del compuesto. En general la solubilidad es función de la temperatura y en la mayoría de los casos varía de manera proporcional con la temperatura. A mayor temperatura mayor solubilidad del compuesto. En el caso de los compuestos etoxilados, la solubilidad varía de manera inversa al cambio de la temperatura. Recordando el ejemplo anterior, si se aumenta la temperatura de la solución con el compuesto etoxilado, la solubilidad disminuye. El fenómeno se explica de la siguiente manera. El aumento de la temperatura aumenta la vibración o energía cinética de las moléculas, aumento que rompe los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua disminuyendo el volumen de moléculas aglomeradas alrededor del oxígeno en la cadena etoxilada, disminuyendo la solubilidad del compuesto etoxilado. Para aumentar la solubilidad del compuesto etoxilado debe disminuirse la energía cinética de las moléculas disminuyendo la temperatura de la solución. Disminuyendo la energía cinética aumenta la formación de

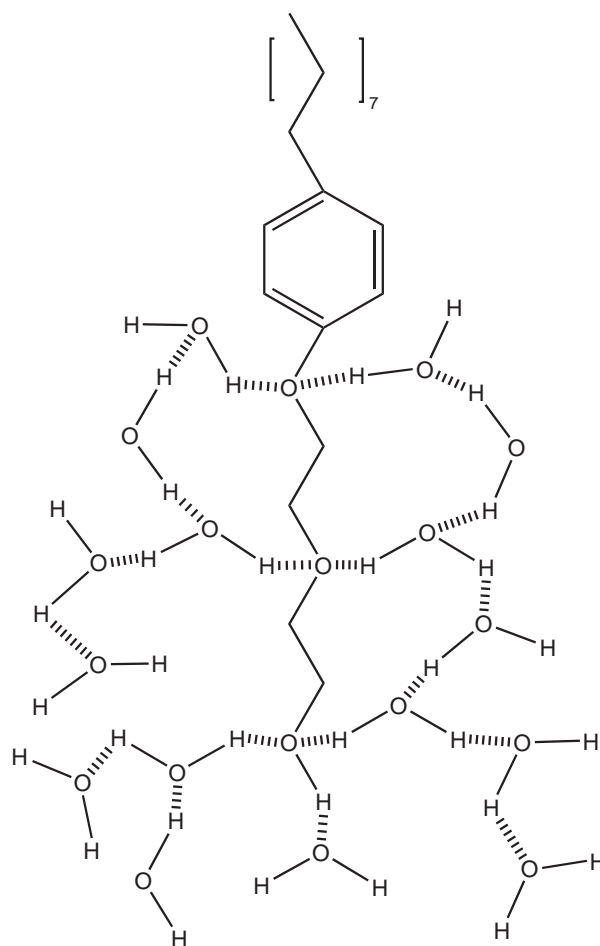


Figura 2.7: Moléculas de agua aglomeradas alrededor de la parte hidrofílica (parte etoxilada) del tensoactivo. La cantidad de moléculas de agua depende directamente de la temperatura. A mayor temperatura menor es el número de moléculas de agua y viceversa.

puentes de hidrógeno, aumentando el volumen de las moléculas aglomeradas.

2.6. Tensoactivos Gemini

Además de los tensoactivos convencionales existen otros con una estructura molecular compleja, que son los tensoactivos de tipo Gemini. La diferencia entre ellos es que los Tensoactivos Gemini (TG) están formados por más de una molécula de tensoactivo, aunque lo común es que estén formados solo por dos moléculas de tensoactivo (figura 2.8). La parte que une a los dos tensoactivos, es el grupo

de enlace. Pueden ser de ambos tipos, iónico o no iónicos. Estos tensoactivos están unidos por grupos de enlace, que pueden ser de naturaleza hidrofílica o hidrofóbica, flexibles o rígidos. Estos materiales modifican de manera importante

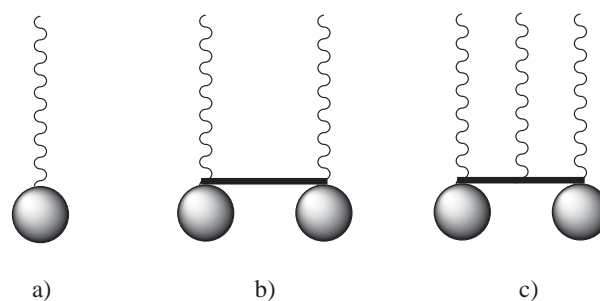


Figura 2.8: Representaciones generales de a) tensoactivo normal b) y c) tensoactivos Gemini. Recordando la nomenclatura de la representación general, son claras las partes hidrofílicas y la partes hidrofóbicas en los tensoactivos Gemini. La tercera parte importante es el grupo de enlace (línea recta), que une a las unidades básicas o monómeros.

las propiedades que se conocen de los tensoactivos convencionales [38]. En cuanto a solubilidad se refiere, en los tensoactivos convencionales al aumentar la cadena hidrocarbonada hasta cierta longitud, disminuye la solubilidad del tensoactivo de manera dramática. Con los TG es posible aumentar el número de átomos en la parte hidrofóbica después de esta longitud máxima, sin que se vea afectada la solubilidad. Se tienen valores numéricos menores para la CMC, y para Γ_s lo que indica una mayor actividad superficial que los tensoactivos convencionales.

2.7. Tensoactivos acetilénicos

Air products maneja 3 familias de tensoactivos acetilénicos, con una estructura base similar (figura 2.9). Es una empresa productora de gases y reactivos químicos para la industria. En el terreno de los tensoactivos Gemini desarrolló los tensoactivos acetilénicos. Como característica principal, los tensoactivos acetilénicos tienen un triple enlace en la parte hidrofóbica de la molécula, enlace que es usado como grupo de enlace. La parte hidrofóbica está formada por cadenas de hidrocarburos

saturados. La parte hidrofílica está formada por moléculas de oxido de etileno y oxido de propileno, terminando con grupos OH.

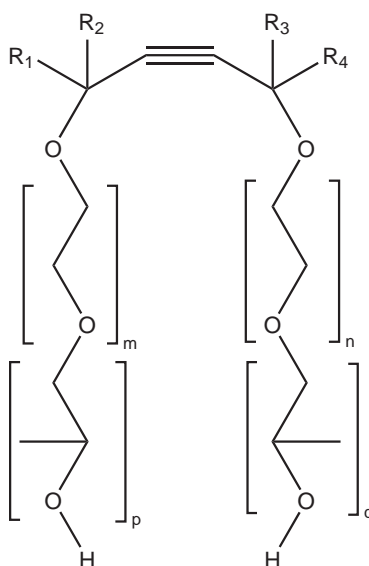


Figura 2.9: Estructura general para los glicoles acetilénicos producidos por Air Products, donde n y m indican la cantidad de oxido de etileno; p y q indican la cantidad de oxido de propileno en la molécula [45, 44, 46].

Surfinol es la primera familia de tensoactivos. Tiene una cadena principal de 10 átomos de carbono, el triple enlace en el carbono 5 y grupos metilo en las posiciones 2, 4, 7 y 9. Las dos cadenas hidrofílicas están unidas al carbono 4 y 7 formadas únicamente por oxido de etileno. La diferencia entre los integrantes de esta familia homóloga, es la cantidad de oxido de etileno en la molécula, pudiendo partir de cero y tener como parte hidrofílica solo las terminales OH. Existe además, un integrante sin oxido de etileno en la molécula, y una sola terminal OH en el carbono 4. Los integrantes de esta familia, son utilizados como agentes humectantes y dispersantes.

Envirogem es otra familia homóloga de tensoactivos acetilénicos. La información proporcionada por el fabricante acerca de su estructura es limitada, ya que tiene poco tiempo de haber salido al mercado. Por la revisión y el análisis de algunas patentes [44, 45, 46], algunos integrantes de la familia tienen una cadena principal de 10 átomos de carbono y 12 átomos de carbono para otros. La parte hidrofílica

está formada por oxido de etileno, oxido de propileno y terminales OH. Al parecer son obtenidos al hacer reaccionar otras familias homólogas (Surfinol y Dynol), reacción en la que se añade oxido de propileno a la parte hidrofílica de las moléculas. La familia homóloga del 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol etoxilados (figura 2.10) bajo el nombre comercial *Dynol*, es la tercera familia de tensoactivos acetilénicos producidos por Air Products. Tiene una cadena principal de 12 áto-

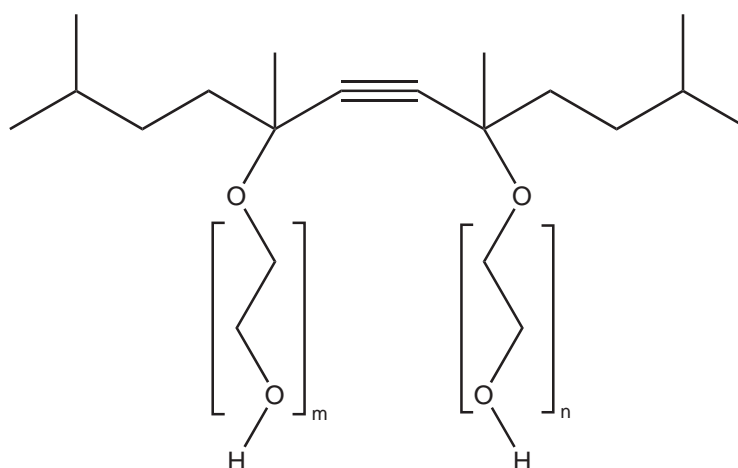


Figura 2.10: Estructura general para la familia del 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol etoxilados (*Dynol*). Para el *Dynol* 604 $m + n = 4$, para el *Dynol* 607 $m + n = 7$

mos de carbono, el triple enlace en el carbono 6 y grupos metilo en las posiciones 2, 5, 8 y 11. Las dos cadenas hidrofílicas unidas al carbono 5 y 8 formadas únicamente por oxido de etileno. Esta familia tiene 2 integrantes. En la figura 2.10 se ven las letras m y n . Estos son números, cuya suma indica la cantidad de oxido de etileno contenido en la molécula. El primer integrante tiene 4 moléculas de oxido de etileno y su nombre comercial es *Dynol* 604, el segundo integrante tiene 7 moléculas de oxido de etileno y su nombre comercial es *Dynol* 607. Ambos son líquidos viscosos de color ámbar, con una baja presión de vapor a temperatura ambiente, lo que los hace ideales para aplicaciones donde se requiere trabajar con sustancias no volátiles. La diferencia en la cantidad de oxido de etileno entre los tensoactivos, afecta su comportamiento en medio acuoso de la siguiente manera.

Al tener una mayor cantidad de oxido de etileno, la solubilidad del Dynol 607 es mayor que para el Dynol 604. El abatimiento de la tensión superficial, es mayor con el Dynol 604 que con el Dynol 607. La cantidad de espuma generada, es mayor con el Dynol 607 que con el Dynol 604. Air Products tiene experiencia trabajando con la familia Surfinol y con el Dynol 604. Dynol 607 y la familia Envirogem son productos nuevos y su información es limitada.

Tabla 2.1: Propiedades físicas de la familia homóloga del 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8,-diol etoxilados (Hojas de datos de seguridad <http://www.airproducts.com>).

Propiedad	Dynol 604	Dynol 607
Estado	Líquido	Líquido
Color	Ámbar	Ámbar
Presión de Vapor	0.05 mmHg @ 20 °C	< 0.05 mmHg @ 20 °C
Densidad	0.97 g/cm^3 @ 21 °C	1.009 ⁴
Punto de Ebullición	315 °C	315 °C
Punto de Fusión	< -36 °C	-
Peso molecular ⁵	430.6 $\frac{g}{mol}$	562.8 $\frac{g}{mol}$

De manera general, el fabricante recomienda estos materiales en aplicaciones en medio acuoso, aplicaciones donde se desea mejorar la interacción del agua con otras sustancias, por ejemplo materiales orgánicos. En recubrimientos sobre metales, madera y plásticos es usado como agente humectante, disminuyendo la necesidad de realizar una limpieza minuciosa de la superficie. Proporciona un buen flujo y nivelado del recubrimiento, evitando su contracción. Disminuye la formación de espuma durante la aplicación del recubrimiento, y la espuma formada tiene un

⁴Densidad relativa

⁵Estos valores se obtuvieron con ayuda del departamento de Química Analítica de la Facultad de Química

tiempo de vida muy corto. La introducción de esos materiales proporciona una buena coalescencia a las formulaciones. Es usado en la fabricación de adhesivos, en formulaciones de productos para limpieza, entre otras cosas. Del análisis de algunas patentes, se encuentran las siguientes aplicaciones. Humectante y dispersante de pigmentos en la formulación de tintas para impresoras de inyección de tinta, tintas usadas en superficies hidrofóbica como algunos plásticos, ingrediente en formulación humectante usada en tecnología nanométrica, en formulaciones usadas en la limpieza de superficies difíciles, en la formulación de lubricantes más eficientes [3, 4, 7, 8, 9, 10, 19, 20, 23, 24, 27, 43]. Anti depositante de pigmentos en diferentes formulaciones [5, 14, 34]. Tensoactivo usado en un método de lavado en seco usando CO₂ supercrítico [30]. Desarrollo de recubrimientos con carácter hidrofílico (antiempañantes) [15]. Separación y ruptura de emulsiones de tierras bituminosas [11].

TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Consideremos un sistema cerrado, formado por un solo componente y dos fases fluidas α y β (figura 3.1).

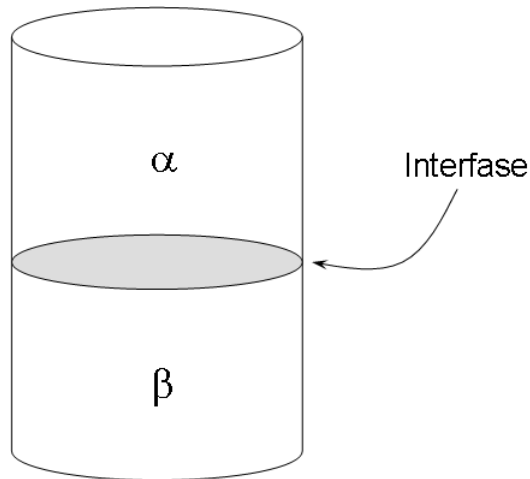


Figura 3.1: Sistema liquido – vapor analizado.

El cambio en la energía interna para cada una de las fases es como:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha + PdV^\alpha \quad (3.1)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta + PdV^\beta \quad (3.2)$$

Donde U es la energía interna, S la entropía y V el volumen. El superíndice α o β indica la fase a la que se refieren las propiedades. Las variables T y P son la temperatura y presión del sistema. Considerando ahora a la interfase, el cambio en la energía interna es:

$$dU^* = TdS^* + PdV^* + \sigma da \quad (3.3)$$

Donde el superíndice (*) se refiere a las propiedades de la región interfacial. La contribución energética debido al cambio en la interfase es σda , donde da se refiere al cambio en el área de la interfase. Se define tensión superficial (σ) como la energía por unidad de área. Para el cambio en la energía interna de la interfase, σ se define como:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{S^*, V^*} \quad (3.4)$$

Al ser fases fluidas, existe un continuo intercambio de materia entre la interfase con las fases que la forman, es entonces un sistema abierto. Como el caso general implica tener a más de un componente en el sistema, la contribución energética debido al cambio de materia en la interfase es:

$$\sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dn_i^* \quad (3.5)$$

Donde μ se refiere al potencial químico y dn al cambio de materia en la interfase. El subíndice i se refiere a cada uno de los componentes en el sistema. Las ecuaciones fundamentales de la termodinámica aplicadas a la interfase para un sistema multicomponente son:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dn_i^* \quad (3.6)$$

$$dH^* = TdS^* + V^*dP + \sigma da + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dn_i^* \quad (3.7)$$

$$dF^* = -S^*dT - PdV^* + \sigma da + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dn_i^* \quad (3.8)$$

$$dG^* = -S^*dT + PdV^* + \sigma da + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dn_i^* \quad (3.9)$$

3.1. Ecuación de Adsorción de Gibbs

Sea la ecuación (3.6), en su forma integral:

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma a + \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i n_i^* \quad (3.10)$$

Derivando la ecuación (3.10) y restando la ecuación (3.6), se obtiene la ecuación de Gibbs - Duhem para la región superficial [25]:

$$S^* dT - V^* dP + a d\sigma + n_i^* d\mu_i = 0 \quad (3.11)$$

La primera consideración efectuada por Gibbs, es el considerar a la interfase como un plano geométrico, esto implica que $V^* = 0$. Para un sistema isotérmico:

$$a d\sigma + n_i^* d\mu_i = 0 \quad (3.12)$$

Se define a la concentración superficial (Γ_i) para cualquier componente en la interfase, como:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (3.13)$$

Sustituyendo (3.13) en (3.12) y arreglando términos:

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^{n_c} \Gamma_i d\mu_i \quad (3.14)$$

Que es la ecuación de adsorción de Gibbs para una interfase en un sistema multi-componente. Para un sistema binario, como es el caso del sistema disolvente (1) – tensoactivo (2):

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3.15)$$

La segunda consideración de Gibbs es $\Gamma_1 = 0$, que puede interpretarse como: solo un material con actividad superficial, como ejemplo un tensoactivo, puede cambiar la tensión superficial. Eliminando el subíndice ya que solo se tendrá al tensoactivo:

$$-d\sigma = \Gamma d\mu \quad (3.16)$$

Se define a la presión superficial (π) como:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (3.17)$$

Donde σ_0 es la tensión superficial del disolvente puro y σ es la tensión superficial de la solución de tensoactivo a concentración conocida. Se define a la presión superficial de saturación (π_s), como la presión superficial cuando la superficie está saturada de tensoactivo.

3.1.1. Potencial Químico

El potencial químico (μ) para un componente en una solución real es:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i \quad (3.18)$$

Donde μ_i° es el potencial químico de referencia¹, R es la constante universal de los gases, γ_i es el coeficiente de actividad, y x_i es la fracción mol. El coeficiente de actividad es la variable que describe la desviación del potencial químico con respecto a la idealidad. Depende de la temperatura, presión, y concentración. Existen dos convenciones utilizadas con los coeficientes de actividad. La convención simétrica (figura 3.2) [6, 18, 16] considera $\gamma \rightarrow 1$ cuando $x \rightarrow 1$ y $\gamma \rightarrow \gamma^\infty$ cuando

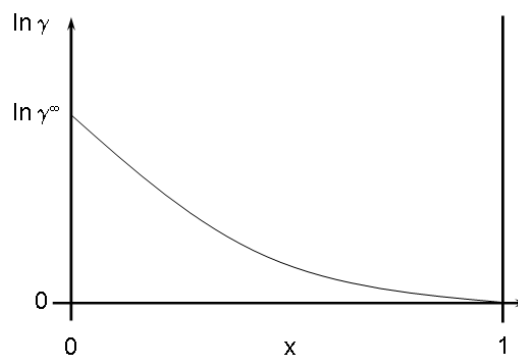


Figura 3.2: La gráfica muestra el comportamiento del logaritmo del coeficiente de actividad con respecto a la concentración, de acuerdo con la convención simétrica. (G. W. Castellan, Físicoquímica [6])

$x \rightarrow 0$ [12]. Para sustancias con actividad superficial, como es el caso de los tensoactivos, el potencial químico es:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ s} + RT \ln \gamma_i^\infty x_i \quad (3.19)$$

Donde $\mu_i^{\circ s}$ es el potencial químico superficial de referencia. El estado de referencia seleccionado es $x = x_{cmc}$ en el que $\pi^0 = \pi_s$, donde x_{cmc} es la concentración

¹Para el caso de líquidos ordinarios el estado de referencia seleccionado (μ_i°) es $x = 1$, en el que la presión superficial de referencia $\pi^0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0$, la diferencia entre la tensión superficial de las sustancias puras involucradas.

micelar crítica en fracción mol y π_s es la presión superficial de saturación; γ^∞ es el coeficiente de actividad a dilución infinita. Derivando la ecuación (3.19), y sustituyendo en (3.16):

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln x} \right) \quad (3.20)$$

$$\Gamma = -\frac{x}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx} \right) \quad (3.21)$$

Derivando la ecuación (3.17) y sustituyendo en (3.20) y (3.21):

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right) \quad (3.22)$$

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right) \quad (3.23)$$

3.2. Concentración Micelar Crítica

Considere los alrededores de la CMC donde se cumplen las siguientes condiciones a la frontera [26].

$$\begin{aligned} x &\longrightarrow x_{CMC} \\ \Gamma &\longrightarrow \Gamma_s \\ \pi &\longrightarrow \pi_s \\ \theta &\longrightarrow 1 \end{aligned} \quad (3.24)$$

donde Γ_s es la concentración superficial, cuando toda la superficie se encuentra saturada y θ indica el grado de ocupación de la superficie, definida como:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} ; 0 \leq \theta \leq 1 \quad (3.25)$$

Mediante el análisis de datos experimentales de diferentes tensoactivos, Milton Rosen [33] encontró que la interfase se encuentra en el límite de la saturación alrededor de las 20 mN/m, este valor es la π_{20} , por lo cual, $\Gamma RT = \Gamma_s RT$. Integrando la ecuación (3.22) con las condiciones (3.24):

$$\int_{\pi}^{\pi_s} d\pi = \Gamma_s RT \int_x^{x_{cmc}} d \ln x \quad (3.26)$$

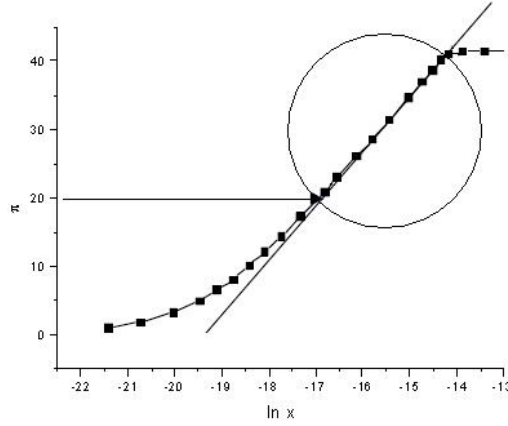


Figura 3.3: La gráfica muestra el comportamiento lineal de los datos comprendidos entre la π_{20} y la CMC. Se puede ver que al alcanzar la CMC no hay cambio en la actividad superficial, manteniéndose constantes los valores de π . Por otra parte los datos anteriores a la π_{20} tienen un comportamiento monótono creciente, indicando la capacidad de adsorber material por parte de la superficie (Novelo–Torres, Gracia–Fadrique [26]).

De donde se obtiene (Novelo–Torres, Gracia–Fadrique [26]):

$$\pi = \pi_s - \Gamma_s RT \ln x_{CMC} + \Gamma_s RT \ln x \quad (3.27)$$

En el intervalo de concentración, entre π_{20} y la CMC (figura 3.3) los datos tienen un comportamiento lineal [33], por lo que la ecuación (3.27) es válida en este intervalo. Considerando el modelo lineal de la forma $y = mx + b$ en el que m es la pendiente y b es la ordenada al origen, se tienen las siguientes relaciones con la ecuación (3.27):

$$m = \Gamma_s RT \quad (3.28)$$

$$b = \pi_s - \Gamma_s RT \ln x_{CMC} \quad (3.29)$$

Con la regresión lineal de datos con la representación π vs $\ln x$ que tengan un comportamiento lineal ($\approx \pi_{20}$ y π_s figura 3.3), se obtienen los valores numéricos de m y b . El valor de Γ_s se obtiene de la ecuación (3.28), con el valor de la temperatura a la que se hicieron las mediciones de tensión superficial, y a constante universal de los gases con unidades adecuadas. π_s se obtiene de promediar los datos con el valor de π que se mantienen constantes, y x_{CMC} se obtiene de la ecuación (3.29).

Con la ecuación (3.27) es posible calcular de manera analítica el valor de x_{CMC} y la concentración máxima de saturación de la superficie Γ_s .

3.3. Isotherma de Langmuir

Irvin Langmuir desarrolló una ecuación con la cual explicó la adsorción de gases sobre algunos metales [17]. Las suposiciones hechas por Langmuir para la construcción del modelo fueron, el considerar que la superficie está formada por una monocapa, que los lugares de adsorción tienen la misma probabilidad, el calor de adsorción es constante y no existen interacciones entre las moléculas en la superficie. Aplicando el modelo a una interfase líquido-gas en la que interviene un tensoactivo, se proponen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} v_{ad} &\propto x(1 - \theta) \\ v_{des} &\propto \theta \end{aligned} \quad (3.30)$$

Donde v_{ad} es la rapidez con la que el tensoactivo se adsorbe en la superficie, v_{des} es la rapidez con la que el tensoactivo se desorbe de la superficie, $(1 - \theta)$ da una idea de la cantidad de lugares libres, θ indica la cantidad de lugares ocupados por las moléculas adsorbidas y x es la fracción mol del tensoactivo. Para usar las relaciones (3.30) se agregan constantes de proporcionalidad quedando:

$$\begin{aligned} v_{ad} &= k_{ad}x(1 - \theta) \\ v_{des} &= k_{des}\theta \end{aligned} \quad (3.31)$$

En el equilibrio, se tiene que $v_{ad} = v_{des}$:

$$xk_{ad}(1 - \theta) = k_{des}\theta \quad (3.32)$$

Se define la variable β^* , equivalente a la constante de Henry en dos dimensiones como:

$$\beta^* = \frac{k_{ad}}{k_{des}} \quad (3.33)$$

Resultado de considerar al calor de adsorción como constante. Reordenando (3.32) al sustituir (3.33):

$$\theta = \frac{\beta^* x}{1 + \beta^* x} \quad (3.34)$$

La ecuación (3.34) es la isoterma de Langmuir para el proceso de adsorción en una interfase. Sustituyendo la ecuación (3.34) en la ecuación (3.21):

$$\frac{\beta^* x}{1 + \beta^* x} = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right) \quad (3.35)$$

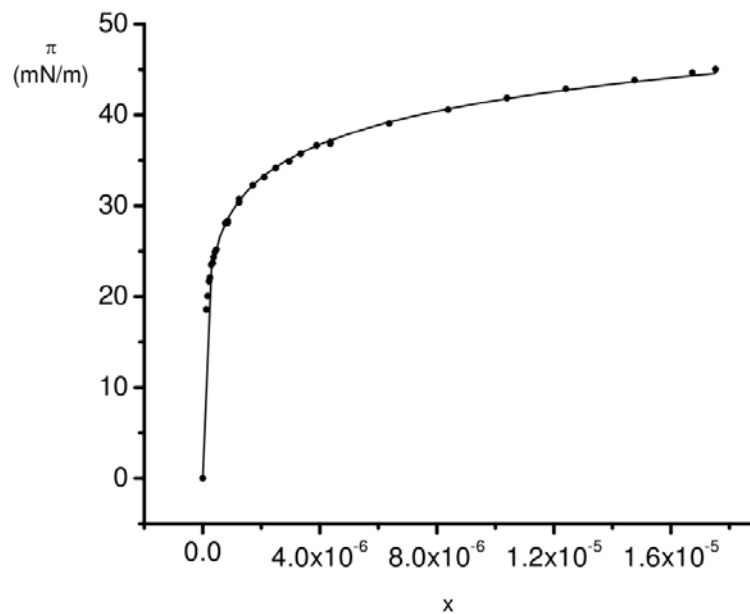


Figura 3.4: La gráfica muestra los datos experimentales del Dynol 604 en medio acuoso, y con una línea continua el ajuste de la ecuación 3.37.

Integrando se tiene:

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x d \ln(1 + \beta^* x) \quad (3.36)$$

Al final arreglando términos:

$$\boxed{\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta^* x)} \quad (3.37)$$

Que es la ecuación de estado contenida en la isoterma de Langmuir. Para aceptar si un tensoactivo tiene un comportamiento tipo Langmuir, se recurre a la relación de π vs x (Figura 3.4), y se ajusta un modelo análogo a la ecuación (3.37), de la forma:

$$y = S_1 \ln(1 + S_2) : x \leq x_{CMC} \quad (3.38)$$

Al final se compara la curva obtenida del ajuste de los datos experimentales contra los mismos datos experimentales. En la ecuación (3.38) S_1 y S_2 son los parámetros de ajuste equivalentes a las siguientes relaciones.

$$S_1 = \Gamma_s RT \quad (3.39)$$

$$S_2 = \beta^* \quad (3.40)$$

De las ecuaciones (3.39) y (3.40) se obtienen los valores de Γ_s y β^* .

3.4. Ecuación de Volmer

Al considerar la ecuación de estado del gas ideal en su forma bidimensional:

$$\pi A = RT \quad (3.41)$$

Volmer [42] propone un modelo análogo a la ecuación de Van der Waals, sin el término atractivo:

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (3.42)$$

Donde A se define como área molar y A_0 se define como área molar específica, o el área que ocupa una mol de moléculas de tensoactivo cuando la superficie se encuentra saturada. Se consideran las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{\Gamma} \\ A_0 &= \frac{1}{\Gamma_s} \end{aligned} \quad (3.43)$$

Sustituyendo las relaciones (3.43) en (3.42):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_s} \quad (3.44)$$

Considerando la ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 3.16) en función de la presión superficial:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (3.45)$$

Multiplicando la ecuación (3.44) por $d\pi$, sustituyendo la ecuación (3.45) e integrando entre límites:

$$\int_{\mu^{os}}^{\mu} d\mu = RT \int_{\pi^s}^{\pi} d \ln \pi + \int_{\pi^s}^{\pi} \frac{d\pi}{\Gamma_s} \quad (3.46)$$

Al final se tiene:

$$\mu = \mu^{os} + RT \ln \pi^* + \frac{\pi - \pi_s}{\Gamma_s} \quad (3.47)$$

Donde π^* es la presión reducida, que se define como $\pi^* = \frac{\pi}{\pi_s}$. Al estar el sistema en equilibrio, implica igualdad de potenciales químicos y considerando los mismos estados de referencia se pueden igualar las ecuaciones (3.19) ($\mu_i = \mu_i^{os} + RT \ln \gamma_i^\infty x_i$) y (3.47), arreglando términos:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{\pi_s}{\Gamma_s RT} (1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty \quad (3.48)$$

Simplificando (Viades–Trejo, Gracia–Fadrique [40]):

$$\boxed{\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = z_s (1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty} \quad (3.49)$$

donde z es el factor de compresibilidad bidimensional, que se define como $z_s = \frac{\pi_s}{\Gamma_s RT}$. Con la ecuación (3.49) es posible calcular el valor numérico de γ^∞ y Γ_s a partir de datos experimentales. Se observa la relación entre $\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)$ vs $(1 - \pi^*)$ (Figura 3.5). Considerando un modelo lineal y con la regresión lineal de los datos con una tendencia lineal se obtienen los parámetros:

$$m = \frac{\pi_s}{\Gamma_s RT} \quad (3.50)$$

$$b = \ln \gamma^\infty \quad (3.51)$$

De la ecuación (3.50) y con el valor de π_s se obtiene Γ_s . De la ecuación (3.51) se obtiene el valor de γ^∞ .

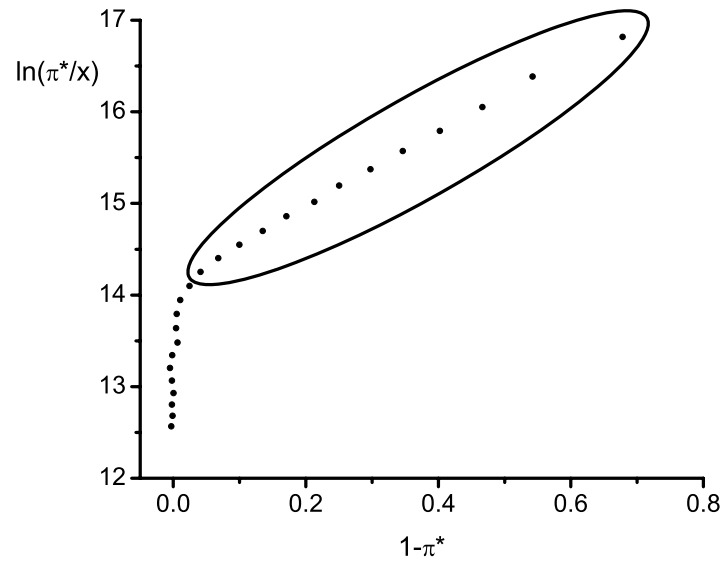


Figura 3.5: La gráfica muestra la representación necesaria para poder analizar datos con la ecuación (3.49) y obtener los parámetros de ajuste. La regresión lineal debe ser de los datos que tienen una tendencia lineal, como los marcados con la elipse (datos [28]).

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

4.1. Control de Temperatura

Para el control de temperatura se utiliza un equipo de la marca Lauda K-2/R (Figura 4.1), formado por un recipiente de acero inoxidable que contiene el fluido térmico (mezcla agua – etilenglicol), una bomba que circula el fluido térmico asegurando una temperatura homogénea, un termómetro de mercurio donde se indica la temperatura deseada, un sistema de refrigeración, una resistencia eléctrica que forma el sistema de calentamiento y un módulo de control para el sistema de enfriamiento, la bomba y la carga térmica de la resistencia eléctrica. La temper-



Figura 4.1: Baño utilizado como control de temperatura en la medición de la tensión superficial y en la técnica de turbidimetría.

atura se ajusta girando una perilla en la parte superior del termómetro de control del equipo. El giro de la perilla sube o baja un conector dentro de una columna

de mercurio¹, dependiendo de la dirección de giro. Para seleccionar una mayor temperatura, se eleva el alambre y para seleccionar una menor temperatura se disminuye a altura del alambre. Con la bomba y terminales de succión y descarga, se puede hacer circular el fluido térmico al exterior, formando un circuito cerrado, donde la Celda de Control de Temperatura de la Muestra (CCTM) forma parte de este circuito. La CCTM (figura 4.2) es un recipiente de vidrio transparente con doble pared, por donde circula el fluido térmico. Considerando las pérdidas de

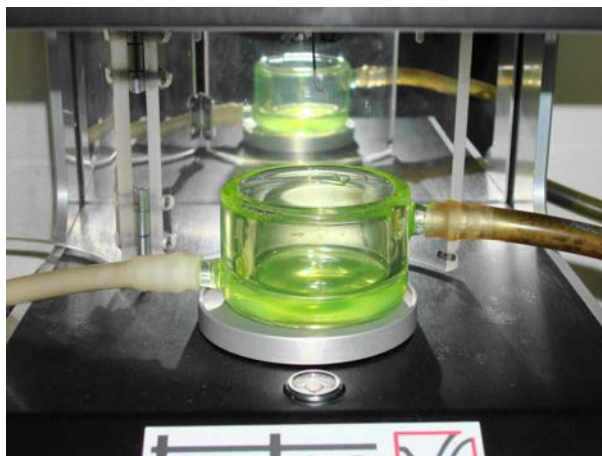


Figura 4.2: Celda de vidrio para el control de temperatura de la muestra. La celda se encuentra sobre la platina, dentro del tensiómetro digital. El color del fluido térmico se debe al tinte utilizado en el anticongelante comercial usado en la industria automotriz, útil en la identificación de fugas.

energía a través de las mangueras que transportan el fluido, la temperatura debe medirse en la CCTM durante la calibración del equipo. Para medir la temperatura se utiliza un termómetro digital de la marca Extech Instruments (figura 4.3), con una resolución de 0.01 °C. El procedimiento de ajuste del equipo a la temperatura deseada es el siguiente. En el termómetro del baño se fija la temperatura deseada. Con un soporte universal se sostiene el sensor del termómetro digital para medir la temperatura dentro de la CCTM. Como el disolvente usado en los experimentos es agua, y se encuentra en mayor proporción en comparación con los solutos, se

¹Al entrar en contacto el alambre con el mercurio, se cierra el circuito que hace circular corriente a través de la resistencia eléctrica.



Figura 4.3: Termómetro digital utilizado en las mediciones de temperatura en las técnicas de turbidimetría y tensión superficial.

vierte la suficiente para inundar el bulbo del termómetro dentro de la CCTM. Se enciende el baño y se espera hasta que la lectura en el termómetro digital se mantenga constante. Si la temperatura que mide el termómetro no es la requerida, se debe aumentar o disminuir la temperatura del termómetro de control del equipo y esperar nuevamente. Este procedimiento debe repetirse hasta que la temperatura del termómetro digital sea la deseada.

4.2. Preparación de las soluciones

Para la técnica de turbidimetría y la medición de tensión superficial se preparan soluciones del tensoactivo en medio acuoso. Para conocer la solubilidad y la actividad del tensoactivo en presencia de electrolitos, se necesitan soluciones de electrolito al 0.1 % y 1 % en peso de electrolito. En todos los casos se utiliza agua destilada, comprobando su calidad con mediciones de tensión superficial de la misma. En la preparación de solución salina, se utilizan matraces aforados de 1000 ml y 2000 ml.

Por datos reportados por el fabricante, las concentraciones del tensoactivo deben ser menores al 1 % en peso. Considerando las cantidades de tensoactivo necesarias, en el estudio de turbidimetría y para las soluciones concentradas en el estudio de tensión superficial, se emplean matraces aforados de 250 ml. Para diluciones de soluciones concentradas, son utilizados matraces aforados de 25 ml y una bureta de 25 ml.

Las soluciones son preparadas de la siguiente manera. Ya que las cantidades de tensoactivo son pequeñas, se utiliza una balanza digital analítica fabricada por Shimadzu Corporation que se ajusta a cero automáticamente al ser encendida. Se coloca un matraz aforado, limpio y seco en la platina de la balanza, y se ajusta nuevamente la balanza a cero. Con la ayuda de una pipeta Pasteur, se toma una pequeña cantidad de tensoactivo y se vierte gota a gota en el matraz aforado, hasta depositar la masa de tensoactivo requerida. Los matraces deben ser marcados con un marcador indeleble, indicando el tensoactivo, el disolvente utilizado (agua destilada o solución de electrolito) y la masa contenida. Se les añade un poco de disolvente y se les agita suavemente para dispersar el tensoactivo. Se llenan los matraces con el disolvente hasta la marca de aforo y se tapan con su respectivo tapón esmerilado. Se agitan y son colocados en el refrigerador. Se calcula la concentración de tensoactivo y se anota en el matraz correspondiente. Para el caso de las diluciones en el estudio de tensión superficial, se calculan las cantidades de solución concentrada² necesaria y se vierte en cada uno los matraces de 25 ml. Se aforan los matraces con agua destilada o la solución de electrolito, se tapan y se agitan. Son marcados y se meten al refrigerador hasta el momento de la medición.

²Se calcula con la ecuación $C_1V_1 = C_2V_2$, donde C es la concentración y V es el volumen. El subíndice 1 indica la concentración inicial y el 2 la final.

4.3. Tensiómetro Digital

El tensiómetro de anillo y placa, modelo ST-Plus fabricado por Tanteq Inc. (Figura 4.4), es un tensiómetro digital con diferentes modos de medición. Por sus caracte-



Figura 4.4: Tensiómetro digital usado en los experimentos.

terísticas no es recomendado usarlo en la medición de la tensión superficial con líquidos volátiles. Las partes importantes del tensiómetro son las siguientes:

Platina: Es la placa circular, donde se coloca la CCTM a la temperatura deseada.

Perilla de ajuste: Con ella se controla la altura de la platina al momento de la medición.

Gancho: Sostiene el anillo, la placa o la pesa para el ajuste a cero del equipo.

Teclado: Con el se introducen los datos necesarios para poder hacer las mediciones, así como el control del equipo en la medición.

Pantalla: En ella se observan los datos e instrucciones requeridas por el tensiómetro y los valores de tensión superficial en cada medición.

Los puntos importantes a considerar en el uso del tensiómetro son el ajuste a cero del equipo y el manejo del tensiómetro. El procedimiento para el ajuste del equipo es como sigue. Se enciende el equipo y se espera alrededor de 15 a 20 minutos. Entre los accesorios del equipo, se cuenta con una pesa de 5 gramos y un alambre doblado especialmente para colgar la pesa en el gancho. Con el teclado se elige el modo de calibración del equipo. Se coloca el alambre en el gancho y se oprime la tecla indicada para poner la balanza del equipo a cero. Cuando el equipo lo indique debe colocarse la pesa de 5 gramos en el alambre. El equipo se encontrará ajustado cuando en la pantalla se observe de nuevo el menú principal.

El manejo del tensiómetro en la medición de la tensión superficial es el siguiente. En la primera medición, debe introducirse el diámetro del anillo y del alambre que forma el anillo, la densidad de la muestra y la densidad del aire. Debe introducirse también el valor de la aceleración de la gravedad local³ del lugar donde se lleva a cabo la medición. Se gira la perilla de ajuste para bajar la platina y se coloca la CCTM. En el gancho se coloca el anillo limpio y se presiona la tecla indicada para poner la balanza a cero. Cuando lo indique el equipo, con la perilla de ajuste se sube la platina hasta que el anillo se sumerja en la solución y se presiona la tecla indicada para comenzar con la medición. Con la perilla de ajuste se baja la altura de la platina de manera suave y lenta, hasta que el anillo se haya separado de la superficie de la solución. Se presiona un botón indicando que el anillo se separó, y el equipo nos pide escoger una de las dos correcciones. Al seleccionar la indicada, en la pantalla aparecerá el valor de la tensión superficial corregido.

³Para el laboratorio el valor es de $977.9416 \frac{cm}{s^2}$

4.4. Anillo

Tabla 4.1: Dimensiones del anillo utilizadas en el factor de corrección de Harkins y Jordan.

Dimension	Valor
Circunferencia media	5.992 cm
$\frac{R}{r}$	53.6

El anillo (figura 4.5) utilizado en la medición de la tensión superficial es producido por A.S.C. Scientific Company. Está construido con alambre hecho con una aleación de platino - iridio. Por su aleación puede ser limpiado de distintas maneras, pero por los materiales que se manejan basta con utilizar etanol y agua destilada.

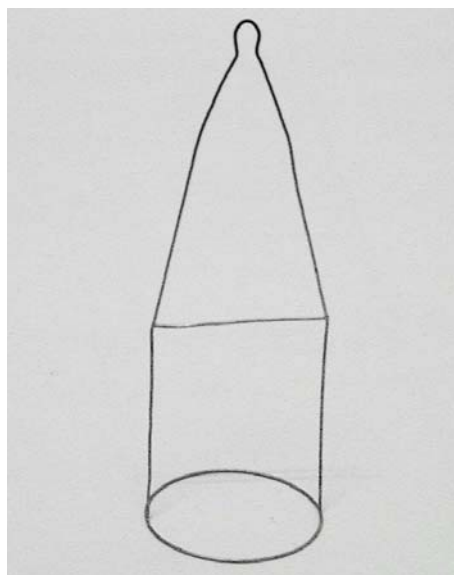


Figura 4.5: Anillo de aleación Platino – Iridio utilizado en las mediciones de tensión superficial.

Con el uso de solución salina como disolvente, debe enjuagarse en agua destilada para eliminar el electrolito, después en etanol para eliminar el tensoactivo, y al

final flamearse con un mechero de Bunsen. Con el uso de agua destilada como disolvente, basta con enjuagarlo en etanol y flamearlo con el mechero. Con el uso de sustancias puras, como en la determinación de la tensión superficial del agua destilada, basta con flamear el anillo con el mechero.

4.5. Turbidimetría

Los compuestos etoxilados presentan puntos máximos de solubilidad y deben ser determinados para cada uno de los tensoactivos de la familia homóloga, en cada una de las condiciones de temperatura y concentración de electrolitos, para asegurar una fase. Para la determinación de los puntos máximos de solubilidad se utiliza la turbidimetría. Es una técnica instrumental en la que se mide la dispersión de un haz de luz que se hace pasar por una celda que contiene la muestra. El equipo usado en esta técnica es el turbidímetro o nefelómetro fabricado por Orbeco - Hellige (Figura 4.6). Utiliza celdas de vidrio donde es colocada la muestra o solución. El equipo



Figura 4.6: Turbidímetro utilizado en las mediciones.

debe ser ajustado a una solución con una turbidez conocida antes de la medición. El procedimiento de ajuste es el siguiente. Se enciende el equipo y se espera 15

minutos antes de hacer cualquier operación. Se deben tener a la mano dos celdas limpias y secas. La primera contiene el blanco, es decir, el disolvente usado en las soluciones. En la segunda debe tenerse una solución patrón, que en este caso es de cuarenta unidades nefelométricas de turbidez⁴. Se introduce la celda con el blanco, se observa la lectura en la pantalla. Si muestra un valor diferente de cero, con un tornillo de ajuste se corrige la lectura a cero. Se retira la celda con el blanco, se introduce la celda con la solución patrón y se observa la lectura en la pantalla. Si la lectura es diferente a la solución patrón, con otra perilla se corrige la lectura a la deseada.

Como el punto máximo de solubilidad de los compuestos etoxilados es función de la temperatura, es importante tener un control de esta variable al momento de la medición. Como el equipo no cuenta con un control de temperatura propio, el control de la temperatura se hace con la ayuda de un baño a temperatura constante, y una CCTM similar a la utilizada en la medición de la tensión superficial.

Las mediciones se llevaron a cabo de la siguiente manera. Se coloca un poco de solución en la celda del turbidímetro y se tapa. Se coloca la celda del turbidímetro en la CCTM con un poco de agua destilada y se espera el tiempo suficiente para que llegue al equilibrio térmico. Con la idea de acelerar el proceso de calentamiento o enfriamiento, se puede retirar la celda del turbidímetro y agitar suavemente para homogeneizar la temperatura de la muestra. Cuando la muestra tenga la temperatura deseada, se retira de la CCTM, se introduce en el turbidímetro y se observa la lectura en la pantalla del equipo. Se retira la muestra del equipo y se introduce de nuevo en la CCTM. Después de esperar el tiempo suficiente se repite la medición de la turbidez. El experimento se repite 5 veces para cada una de las muestras.

⁴La unidad nefelométrica de turbidez (UNT) es una unidad relativa a la cantidad de radiación o luz que es dispersada al pasar a través de una solución, y que es observada por un detector colocado generalmente a 90°.

4.6. Precauciones y medidas de seguridad

4.6.1. Control de Temperatura

- Es suficiente con ajustar el equipo al principio de cada una de las series de temperatura. Sin embargo debe rectificarse la temperatura de manera regular para verificar que no se haya modificado. Hay que esperar alrededor de 30 minutos para que el equipo se encuentre trabajando en régimen permanente a la temperatura deseada.

4.6.2. Preparación de las disoluciones

- Debe tenerse cuidado al momento de usar ácidos o bases en la limpieza de cualquier material de laboratorio. Deben manejarse con las precauciones adecuadas (campanas de extracción, guantes, lentes de seguridad). El material calibrado, como lo son los matraces aforados, nunca debe ser limpiado con sustancias alcalinas, ya que atacan el vidrio.
- Antes de preparar alguna solución debe comprobarse la calidad del agua con mediciones de tensión superficial. Las lecturas deben ser superiores a los 72 mN/m .
- Una balanza analítica es un instrumento de medición delicado y se debe tener el cuidado de no llegar a límite de su capacidad. Los matraces utilizados, deben pesarse en otra balanza para saber si no alcanzan o sobrepasan el límite manejado por la balanza analítica.
- Las secreciones de la piel (sudor) pueden provocar variaciones en la masa de tensoactivo medida, por lo que nunca deben tocarse los matraces durante la medición.
- Por las cantidades de tensoactivo utilizadas, y con la idea de evitar pérdidas por adsorción en la superficie, es preferible medir el tensoactivo directamente

en el matraz aforado.

- Al introducir los matraces en el refrigerador deben ser sellados con parafilm, para evitar derramar solución en caso de voltearse.
- En el caso de las soluciones con el Dynol 604, además de introducir las soluciones en el refrigerador, deberán ser agitadas de manera regular hasta solubilizar por completo el tensoactivo.
- Antes de ser utilizada una solución, debe comprobarse que el tensoactivo haya sido disuelto. En caso contrario, se observarán partículas de tensoactivo en el menisco a la altura de la marca del aforo. En tal caso deben agitarse y colocarse nuevamente en el refrigerador.

4.6.3. Tensiometro Digital

- Es importante operar el equipo después de 15 a 20 minutos de encendido. Se observó que en este tensiómetro, hay variaciones en las lecturas al medir tensión superficial, inmediatamente después de haber encendido el equipo. Estas variaciones se deben al tiempo que requiere el equipo para llegar a la estabilidad térmica y eléctrica.
- El tensiómetro digital es un equipo muy sensible a las vibraciones y deben tenerse precauciones al utilizarlo. Al momento de hacer la medición de tensión superficial, el baño para temperatura constante debe estar apagado, es un equipo que genera muchas vibraciones. No deben hacerse movimientos bruscos que provoquen vibraciones. Deben evitarse las corrientes de aire. El anillo en el gancho debe estar estático, no debe oscilar.
- Nunca se deben de tocar con las manos, los accesorios usados en el ajuste a cero del equipo. Para ello se cuenta con una pinza.

- El equipo debe estar nivelado. Para ello cuenta con un nivel de burbuja integrado. Para su ajuste se cuenta con torillos en la parte inferior de cada una de las esquinas del equipo.
- Se recomienda tener un orden en la medición de la tensión superficial. Partiendo de las soluciones de menor concentración y terminando con las de mayor concentración.

4.6.4. Anillo

- Se debe tener mucho cuidado al manipular el anillo. Por el material usado en su fabricación tiene buena rigidez, sin embargo una caída puede deformarlo. En todo momento debe ser manejado con unas pinzas. En caso de deformarse, debe corregirse la deformación y si fue tocado con las manos debe limpiarse con acetona y posteriormente a la flama
- Nunca debe ser tocado con los dedos.
- Debe tenerse cuidado en los materiales utilizados para su limpieza, una mezcla inapropiada de ácidos pueden producir agua regia⁵ que puede disolver la aleación.
- Cuando el anillo no sea utilizado debe colocarse en su estuche para evitar deformarlo.

4.6.5. Turbidimetría

- La limpieza en el material de vidrio es importante. La celda utilizada en el turbidímetro debe estar libre de cualquier material que obstruya el paso de la luz. En caso de tener algún material adherido a la superficie de la celda, tanto interna como externa, debe limpiarse sin dañar la superficie. Una celda

⁵Mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrados, en una proporción de una en tres.

con daño en la superficie se convierte en una fuente de error, contribuye en la dispersión de la luz, aumentando o disminuyendo la lectura en el equipo.

- Se recomienda llevar un orden con respecto a la concentración de las muestras. Siempre se debe comenzar con las muestras de menor concentración, para terminar con las muestras más concentradas. Esto es para evitar el modificar la concentración de la muestra consecutiva. Además de esto, después de desechar la solución medida, se debe enjuagar la celda con la solución siguiente, desechar esa solución y llenarla nuevamente con la solución a medir.
- Se debe tener suficiente disolución problema para llenar la celda del turbidímetro. Una celda con muestra a la mitad genera resultados equivocados.
- Al retirar la celda del CCTM y antes de ser introducida al turbidímetro, debe ser secada para evitar dispersión de la luz, que aumente la lectura y provoque un error.

RESULTADOS

5.1. Turbidimetría

Del análisis de turbidimetría se obtienen datos experimentales para trazar gráficas de turbidez vs concentración y obtener el límite de solubilidad en cada uno de los tensoactivos. En la figura (5.1) se observa que la turbidez varía de manera directa

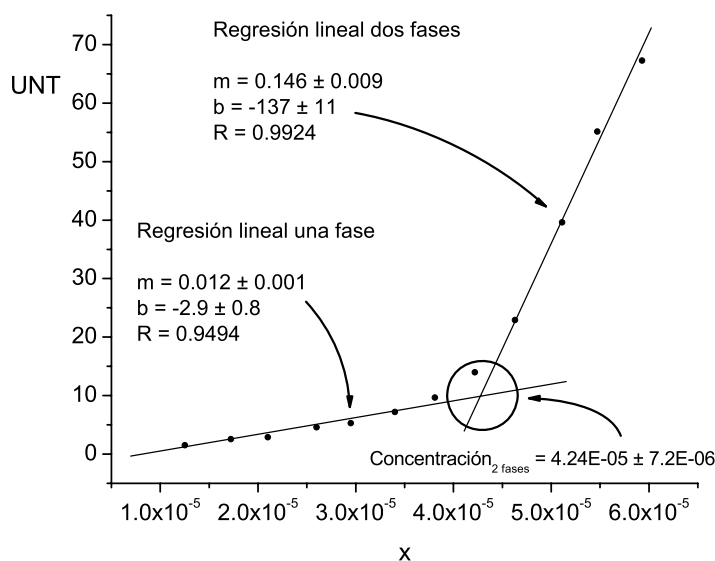


Figura 5.1: Ejemplo de gráficas trazadas para el análisis de turbidimetría, para cada tensoactivo, en cada una de las condiciones. Dynol 607 @ 20 °C, 1% NaCl.

con la concentración de tensoactivo. Se observan dos zonas que muestran distintas tendencias y un punto donde se identifica el cambio en la tendencia de la turbidez. El cambio se debe a la repentina formación de una segunda fase. En la zona de una fase se encuentran casos en los que no es fácil apreciar tendencia alguna. Para diferenciar entre aquellos casos con tendencia y el resto, se hizo una regresión

lineal, y una prueba de significancia de la regresión [2, 22]. La prueba consiste en determinar si la pendiente es diferente de cero, estadísticamente hablando. Para la prueba de significancia de la regresión se requiere la estadística t de student con el nivel de significancia deseado. El nivel de confianza elegido es del 95 % ($\alpha = 0.05$). Con los datos que no pasan la prueba de significancia se obtiene su promedio y con los que la pasaron se toman los parámetros de la regresión lineal. Para la zona de dos fases se hizo la regresión lineal de los datos experimentales, y una prueba de significancia de la regresión. Se utilizó la estadística t de student con el nivel de significancia deseado. El nivel de confianza elegido es del 95 % ($\alpha = 0.01$). Se puede afirmar, con un 95 % de certeza estadística, que los modelos de regresión lineal obtenidos, describen la turbidez como función de la concentración de tensoactivo. Para el cálculo de la concentración máxima, deben de considerarse los dos casos encontrados para la zona de una fase. Para los datos en los que no se tienen tendencia lineal, se calcula el valor promedio de turbidez. Despejando la concentración del modelo obtenido en la regresión lineal de la zona de dos fases (ecuación 5.1), se calcula el valor de la concentración máxima.

$$x = \frac{y - b}{m} \quad (5.1)$$

$$x = \frac{m_1 - m_2}{b_2 - b_1} \quad (5.2)$$

Donde y es la turbidez promedio, m es la pendiente de la regresión, b es la ordenada al origen de la regresión, x es el valor de la concentración requerida. Para los casos con tendencia lineal en la zona de una fase, se hace la regresión lineal de ambas y se calcula la intersección de las rectas, obteniendo el valor de la concentración máxima (ecuación 5.2). Donde m_1 es el valor de la pendiente para la regresión en la zona de una fase, m_2 es la pendiente para la regresión en la zona de dos fases, b_1 es la ordenada al origen de la regresión en la zona de una fase, b_2 es la ordenada al origen de la regresión en la zona de dos fases, x es el valor de la concentración requerida. Los resultados se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: Límite de solubilidad para cada uno de los tensoactivos, en cada una de las condiciones estudiadas.

Tensoactivo	Condición	Fracción mol
Dynol 604	20 °C	1.75E-05
	30 °C	1.25E-05
	40 °C	1.11E-05
	0.1 % NaCl @ 20 °C	1.99E-05
	1 % NaCl @ 20 °C	1.69E-05
Dynol 607	20 °C	2.50E-05
	30 °C	2.03E-05
	40 °C	1.99E-05
	0.1 % NaCl @ 20 °C	4.53E-05
	1 % NaCl @ 20 °C	4.24E-05

Con los valores de límite de solubilidad (tabla 5.1), se calculó la cantidad de tensoactivo necesario para preparar las soluciones de concentración máxima, utilizadas en el análisis de tensión superficial. Con los mismos datos se puede mostrar la dependencia de la solubilidad en función de la temperatura y concentración de electrolitos. Las gráficas 5.2 muestran que la solubilidad de ambos tensoactivos disminuye al incrementar la temperatura de la solución. En el caso de los electrolitos, los resultados no son concluyentes. Las graficas 5.3 no muestran una tendencia definida. Se requiere un mayor número de observaciones que indiquen de que manera varía la solubilidad de los integrantes de la familia homóloga, frente a variaciones en la concentración de electrolitos.

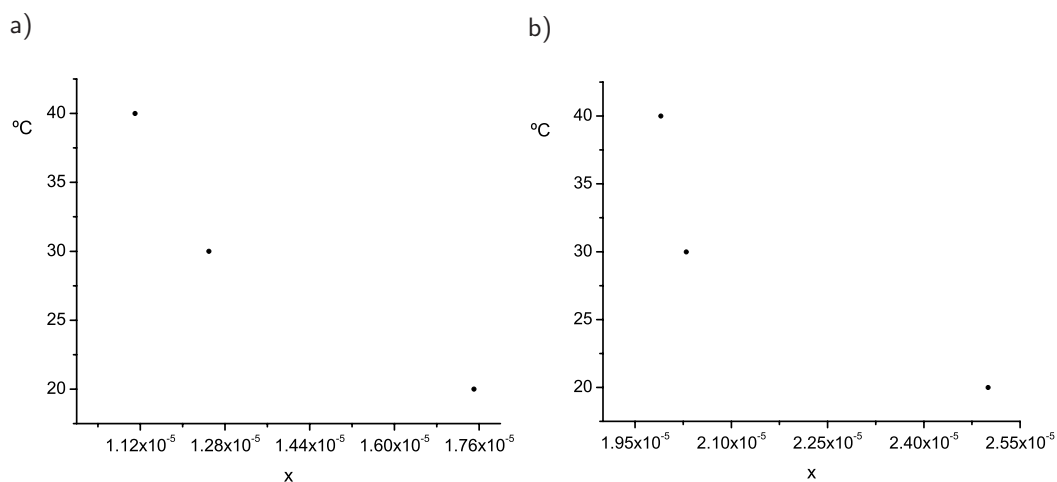


Figura 5.2: Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del tensoactivo, a) Dynol 604. b) Dynol 607.

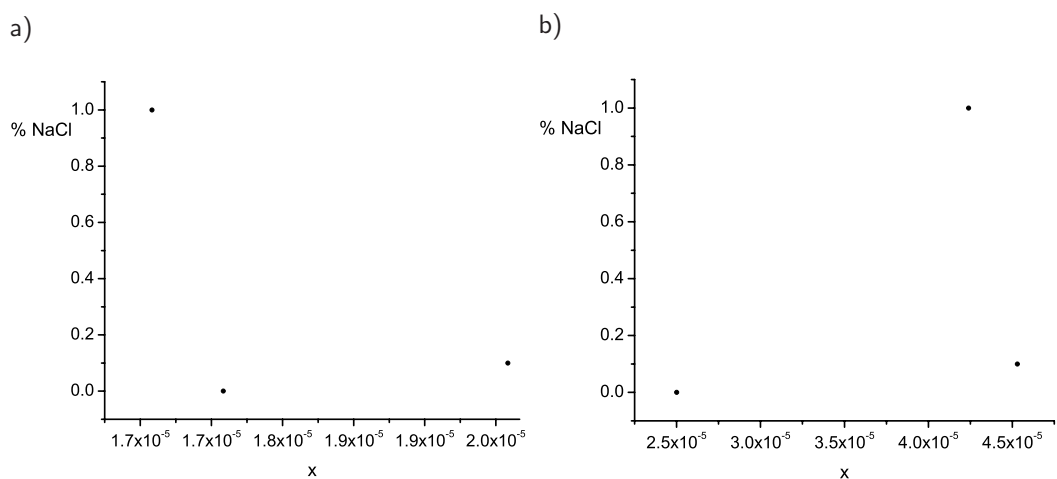


Figura 5.3: Efecto de un electrolito sobre la solubilidad del tensoactivo, a) Dynol 604. b) Dynol 607.

5.2. Tensión superficial

Con los datos experimentales se trazan gráficas de tensión superficial vs concentración, para observar el efecto del tensoactivo sobre la tensión superficial de agua

(graficas 5.4 y 5.5). Se puede apreciar una alta caída de la tensión superficial del agua con ambos integrantes de la familia homóloga ($> 40 \frac{mN}{m}$).

En las figuras 5.6 y 5.7, se grafican los datos experimentales de todas las condiciones de temperatura y concentración de electrolito, para cada uno de los integrantes de la familia homóloga. Se puede apreciar que la temperatura y la presencia de electrolitos no afecta de manera importante la actividad superficial del tensoactivo.

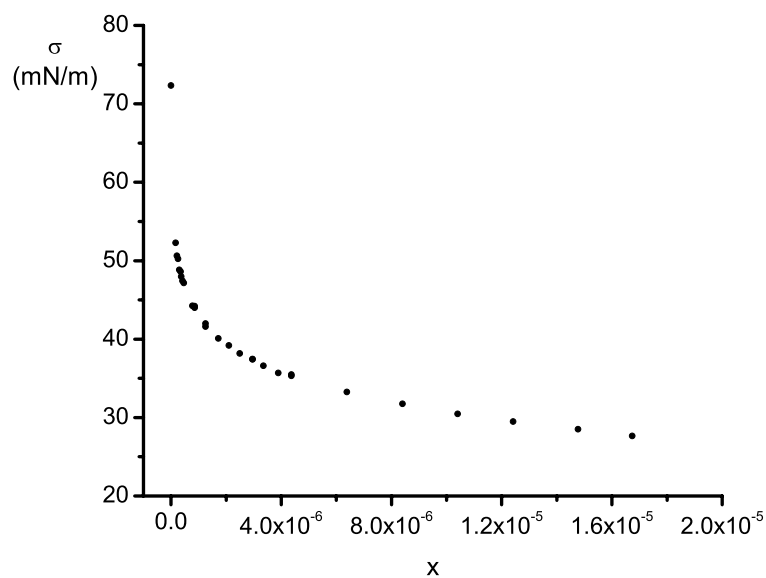
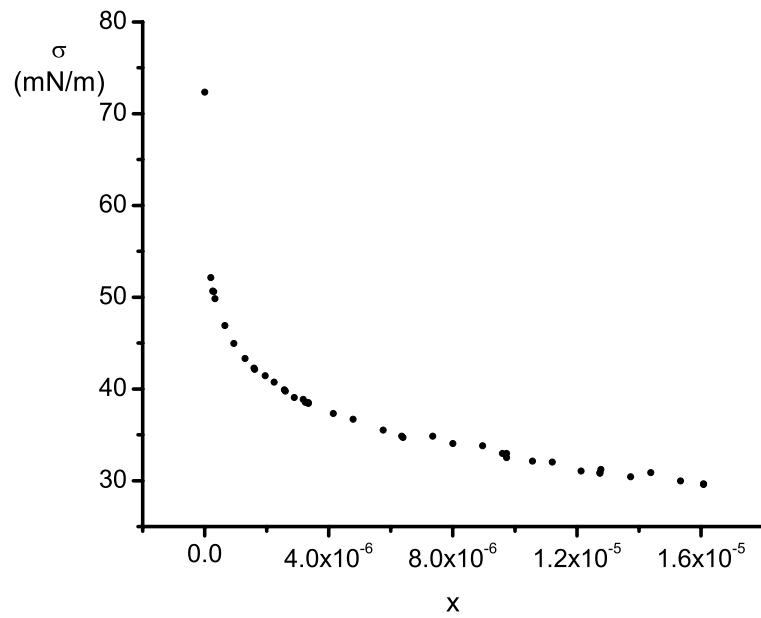
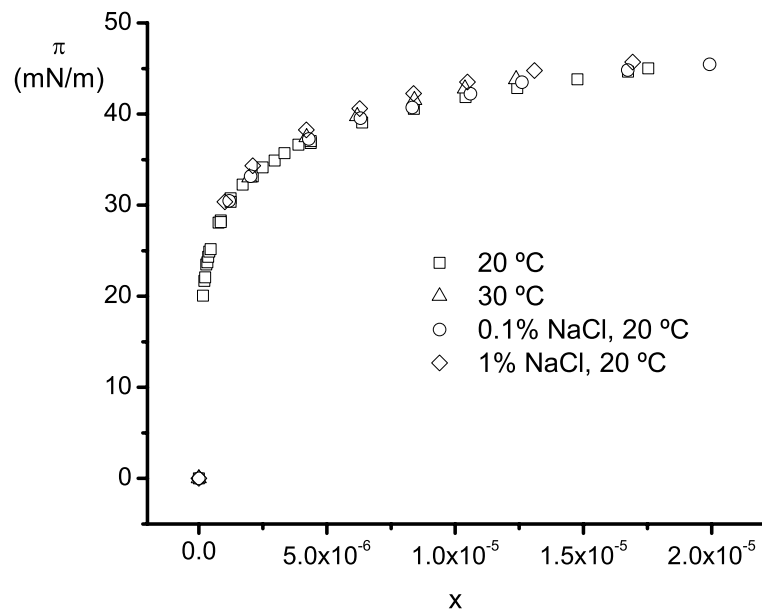


Figura 5.4: σ vs x Dynol 604 + H₂O @ 20 °C.

Figura 5.5: σ vs x Dynol 607 + H₂O @ 20 °C.Figura 5.6: Dynol 604 π vs x , para cada una de las condiciones experimentadas.

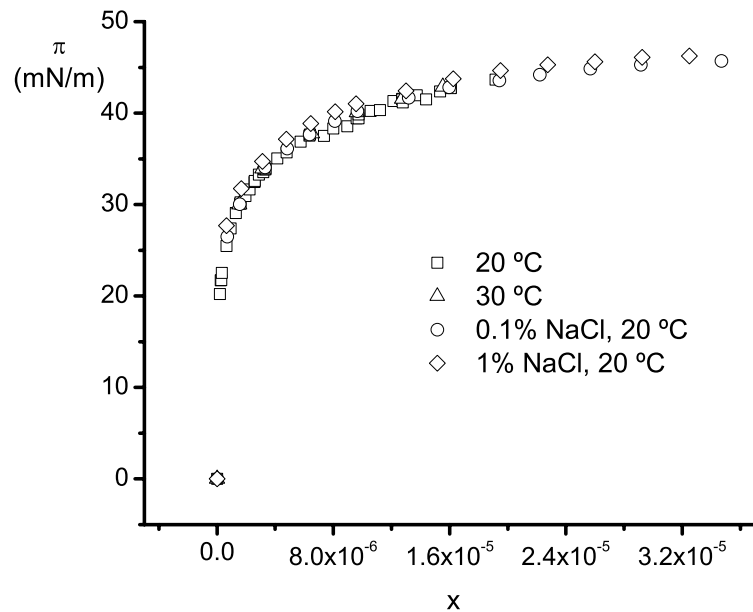


Figura 5.7: Dynol 607 π vs x , para cada una de las condiciones experimentadas.

Para analizar el efecto de la temperatura y la presencia de electrolitos sobre la actividad superficial de los tensoactivos, se requiere del ajuste de los datos experimentales con los modelos desarrollados en el capítulo 3 (ecuaciones 3.27, 3.37 y 3.49). Los datos experimentales ajustados con las ecuaciones 3.37 y 3.49 son modelos lineales que requieren de una prueba de significancia de la regresión igual a la utilizada en el análisis de turbidimetría, en la que el nivel de significancia elegido es del 99.9% ($\alpha = 0.001$). Los datos se comparan con usando el análisis ANCOVA [37], que considera el uso del análisis de varianza en conjunto con la regresión lineal. El análisis ANCOVA indica si existe diferencia significativa en los parámetros obtenidos de las líneas de regresión ajustadas, en cada una de las condiciones de temperatura y presencia de electrolitos estudiadas. La estadística utilizada en el análisis ANCOVA es la F de Fisher, cuyo nivel de significancia elegido fue del 99% ($\alpha = 0.01$). El análisis señala si hay diferencia entre las pendientes y diferencia entre ordenadas al origen. El resultado del análisis indica si no hay diferencia significativa entre los parámetros comparados, o si al menos uno de ellos es diferente. Para saber cuales parámetros son diferentes y cuales no, se utiliza la prueba de

Intervalos Múltiples de Duncan [21].

La ecuación 3.27, es un modelo logarítmico que requiere de un ajuste no lineal. El ajuste se realiza con el programa ORIGIN Pro, que también cuenta con una herramienta para la comparación de diferentes ajustes con un mismo modelo. Utiliza la estadística F de Fisher donde nivel de significancia elegido fue del 99 % ($\alpha = 0.01$) El programa señala si existe diferencia significativa entre los ajustes comparados.

5.2.1. Ecuación de adsorción Gibbs a saturación

La CMC se identifica en la representación π vs $\ln x$, y con la ecuación (3.27) se puede estimar su valor numérico. Comparando los valores numéricos de CMC obtenidos en cada una de las condiciones, se analiza el efecto de la temperatura y presencia de electrolitos sobre la actividad superficial del tensoactivo. En las graficas 5.8 y 5.9, se incluyen todos los datos experimentales con una tendencia lineal¹, hasta la concentración máxima del tensoactivo. A diferencia de la figura 3.3, los integrantes de la familia homóloga no presentan un cambio de régimen, indicando que ambos tensoactivos no forman micelas. En lugar de formar micelas, el tensoactivo segrega en una segunda fase. Es importante mencionar que el valor de CMC obtenido con el modelo 3.27 coincide con la solubilidad máxima de tensoactivo, ya que el valor de π_s es el valor de presión superficial de una solución cercana a la concentración máxima de tensoactivo.

¹Los datos de presión superficial menores a la π_{20} que no tengan un comportamiento lineal, indican que la superficie no se encuentra saturada de tensoactivo y por lo tanto, no deben ser incluidos en el ajuste de la ecuación 3.27.

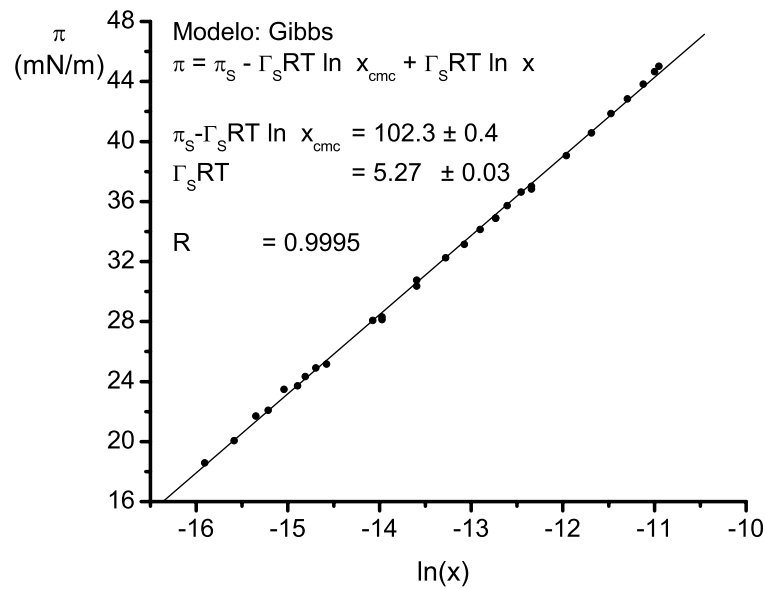


Figura 5.8: π vs $\ln x$, Dynol 604 + H₂O @ 20°C, ecuación de Gibbs para la región de saturación (ecuación 3.27).

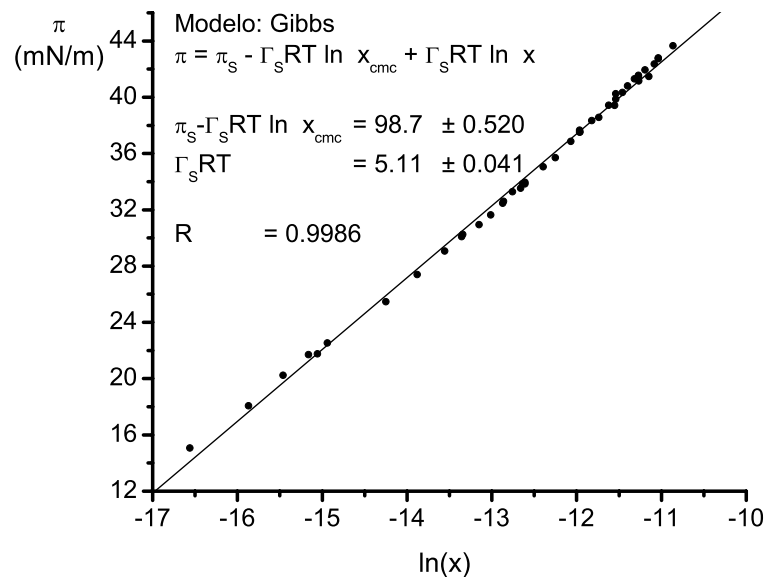


Figura 5.9: π vs $\ln x$, Dynol 607 + H₂O @ 20°C, ecuación de Gibbs para la región de saturación (ecuación 3.27).

Los resultados del ajuste de la ecuación 3.27 se muestran en la tabla 5.2. El análisis ANCOVA para el Dynol 604, muestra que hay diferencia significativa entre

las pendientes y entre las ordenadas al origen. Para el caso del Dynol 607, existe diferencia significativa entre los valores de las pendientes. Para el caso de las ordenadas al origen no existe diferencia significativa entre los datos a 20 °C y los datos de 1 % de NaCl, pero existe diferencia entre los anteriores con los datos a 30°C y los datos con el 0.1 % de NaCl.

Tabla 5.2: Resultados del ajuste de la ecuación Gibbs en la región de saturación (ecuación 3.27), para ambos tensoactivos, en cada una de las condiciones estudiadas.

Tensoactivo	Condición	$\pi_s - \Gamma_s RT \ln x_{cmc}$	$\Gamma_s RT$	π_s
Dynol 604	20 °C	102.1 ± 0.4	5.26 ± 0.03	45.03 ± 0.08
	30 °C	110.1 ± 0.2	5.87 ± 0.02	43.81 ± 0.20
	0.1% NaCl @ 20 °C	104.8 ± 0.8	5.46 ± 0.07	45.47 ± 0.08
	1% NaCl @ 20 °C	108.3 ± 0.3	5.65 ± 0.02	45.71 ± 0.14
Dynol 607	20 °C	99.0 ± 0.6	5.14 ± 0.05	43.66 ± 0.08
	30 °C	103.1 ± 0.6	5.46 ± 0.05	42.89 ± 0.24
	0.1% NaCl @ 20 °C	99.9 ± 0.7	5.20 ± 0.06	45.72 ± 0.06
	1% NaCl @ 20 °C	98.9 ± 0.8	5.03 ± 0.7	46.24 ± 0.14

5.2.2. Ecuación de Volmer

En la figura 3.5 se puede apreciar un cambio de régimen en la representación $\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)$ vs $1 - \pi$. Este cambio de régimen coincide con el punto donde comienza la formación de micelas. Para los integrantes de la familia homóloga estudiada no hay un cambio de régimen (figuras 5.10 y 5.11). Nuevamente se concluye que los integrantes de la familia homóloga no forman micelas. Para el ajuste de la ecuación 3.49, se toman los datos con una tendencia lineal como lo muestra la figura 3.5. Los resultados de los ajustes de muestran en la tabla 5.3. Ambos tensoactivos en cada una de las condiciones, pasaron la prueba de significancia de la regresión. Con respecto al análisis ANCOVA, los resultados del Dynol 604 muestran que existe diferencia significativa entre los valores de las pendientes, y también entre los valores de los términos independientes. Para el Dynol 607, existe diferencia significativa entre el valor de las pendientes. Para las ordenadas al origen no existe diferencia significativa entre los datos con 0.1% de NaCl y 1% de NaCl, pero existe diferencia significativa entre los anteriores y los datos a 20 °C y a 30 °C.

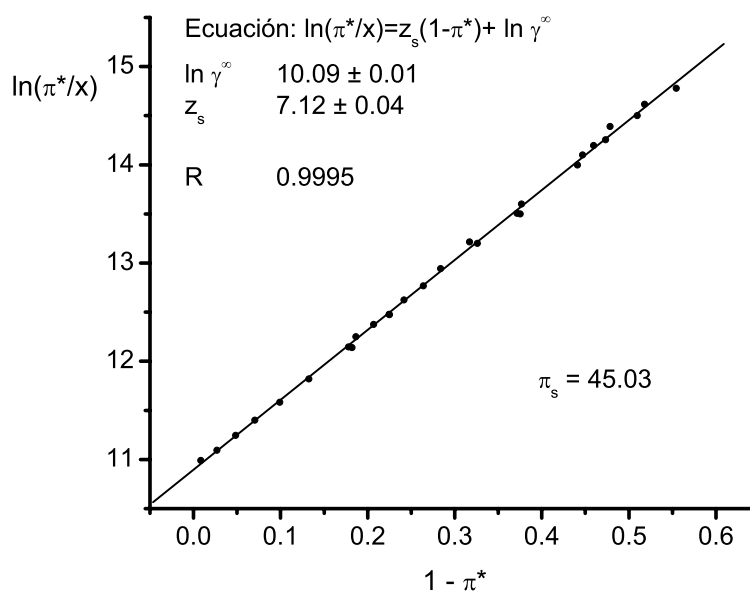


Figura 5.10: $\ln \frac{\pi^*}{x}$ vs $1 - \pi^*$ Dynol 604 + H₂O @ 20 °C, ajuste de la ecuación de Volmer, ecuación 3.49.

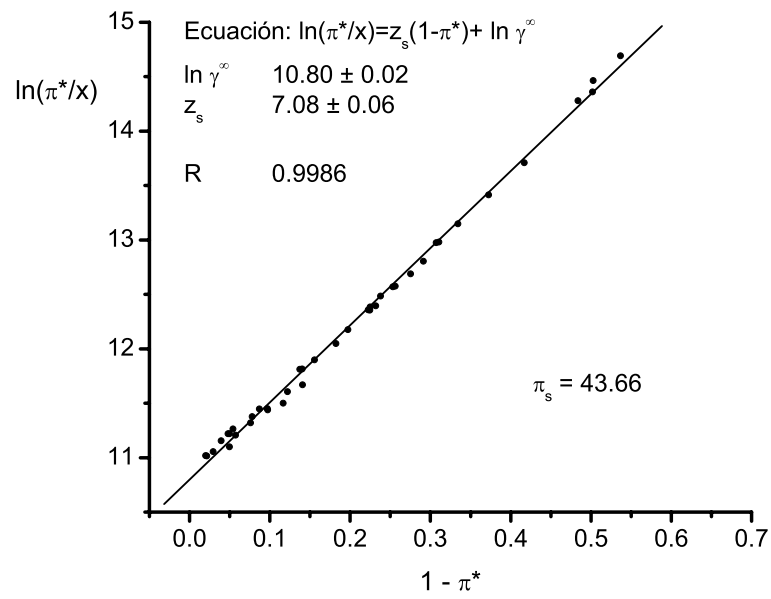


Figura 5.11: $\ln \frac{\pi^*}{x}$ vs $1 - \pi^*$ Dynol 607 + H₂O @ 20 °C, ajuste de la ecuación de Volmer, ecuación 3.49.

Tabla 5.3: Resultados del ajuste de la ecuación de Volmer (ecuación 3.49), para ambos tensoactivos, en cada una de las condiciones estudiadas.

Tensoactivo	Condición	$\ln \gamma^\infty$	z_s	π_s
Dynol 604	20 °C	10.90 ± 0.01	7.12 ± 0.04	45.03 ± 0.08
	30 °C	11.307 ± 0.003	6.30 ± 0.03	43.81 ± 0.20
	0.1% NaCl @ 20 °C	10.89 ± 0.02	7.10 ± 0.09	45.47 ± 0.08
	1% NaCl @ 20 °C	11.09 ± 0.004	6.86 ± 0.02	45.71 ± 0.14
Dynol 607	20 °C	10.80 ± 0.02	7.08 ± 0.06	43.66 ± 0.08
	30 °C	11.04 ± 0.01	6.65 ± 0.08	42.89 ± 0.24
	0.1% NaCl @ 20 °C	10.45 ± 0.02	7.5 ± 0.1	45.72 ± 0.06
	1% NaCl @ 20 °C	10.50 ± 0.02	7.9 ± 0.1	46.24 ± 0.14

5.2.3. Ecuación de Langmuir

El modelo 3.37 tiene un buen ajuste con los datos experimentales en la representación π vs $\ln x$. Sin embargo el análisis hecho con el programa ORIGIN Pro, indica que no hay diferencia significativa entre las condiciones estudiadas, para cada uno de los tensoactivos. Los parámetros de ajuste obtenidos se muestran en la tabla 5.4. Aunque el modelo de Langmuir ajusta de manera significativa con los datos experimentales, no es el adecuado para hacer la comparación entre las diferentes condiciones consideradas en los experimentos.

Tabla 5.4: Resultados del ajuste de la ecuación de Langmuir (ecuación 3.37), para ambos tensoactivos, en cada una de las condiciones estudiadas.

Tensoactivo	Condición	$\Gamma_s RT$	β^*
Dynol 604	20 °C	5.28 ± 0.03	$261.0 \text{ E } 6 \pm 9.87 \text{ E } 6$
	30 °C	5.88 ± 0.01	$139.1 \text{ E } 6 \pm 1.8 \text{ E } 6$
	0.1 % NaCl @ 20 °C	5.47 ± 0.06	$216.0 \text{ E } 6 \pm 1.7 \text{ E } 6$
	1 % NaCl @ 20 °C	5.66 ± 0.02	$206.4 \text{ E } 6 \pm 6.0 \text{ E } 6$
Dynol 607	20 °C	5.16 ± 0.05	$22.2 \text{ E } 7 \pm 1.4 \text{ E } 7$
	30 °C	5.53 ± 0.07	$14.7 \text{ E } 6 \pm 1.1 \text{ E } 7$
	0.1 % NaCl @ 20 °C	5.2 ± 0.06	$22.1 \text{ E } 6 \pm 1.9 \text{ E } 7$
	1 % NaCl @ 20 °C	5.03 ± 0.07	$34.8 \text{ E } 6 \pm 3.8 \text{ E } 7$

5.2.4. Actividad superficial

El efecto de la temperatura y presencia de electrolitos sobre la actividad superficial de los tensoactivos, es más claro al convertir las unidades de los parámetros obtenidos con los diferentes modelos. De $\Gamma_s RT$ se obtiene la concentración superficial Γ_s , y el área molecular (tablas 5.5, 5.6 y 5.7). En la tabla 5.8 se incluyen los

valores de Γ_s y el área molecular para algunos integrantes la familia del nonil fenol etoxilados (NP).

Tabla 5.5: Parámetros de comparación para cada uno de los tensoactivos en cada una de las condiciones estudiadas, para la ecuación de Gibbs en la región de saturación (Ecuación 3.27).

Tensoactivo	Condición	$\Gamma_s \left(\frac{mol}{m^2} \right)$	$\left(\frac{\overset{\circ}{A}^2}{molecula} \right)$
Dynol 604	20 °C	2.1582E-06	76.94
	30 °C	2.3290E-06	71.30
	0.1 % NaCl @ 20 °C	2.2402E-06	74.13
	1 % NaCl @ 20 °C	2.3182E-06	71.63
Dynol 607	20 °C	2.1089E-06	78.74
	30 °C	2.1663E-06	76.65
	0.1 % NaCl @ 20 °C	2.1336E-06	77.83
	1 % NaCl @ 20 °C	2.0638E-06	80.46

Tabla 5.6: Parámetros de comparación para cada uno de los tensoactivos en cada una de las condiciones estudiadas, para la ecuación de Volmer (Ecuación 3.49).

Tensoactivo	Condición	$\Gamma_s \left(\frac{mol}{m^2} \right)$	$\left(\frac{\overset{\circ}{A}^2}{molecula} \right)$
Dynol 604	20 °C	2.5931E-06	64.04
	30 °C	2.8964E-06	57.33
	0.1 % NaCl @ 20 °C	2.6259E-06	63.24
	1 % NaCl @ 20 °C	2.7326E-06	60.77
Dynol 607	20 °C	2.5315E-06	65.60
	30 °C	2.5591E-06	64.89
	0.1 % NaCl @ 20 °C	2.5028E-06	66.35
	1 % NaCl @ 20 °C	2.4003E-06	69.18

Tabla 5.7: Parámetros de comparación para cada uno de los tensoactivos en cada una de las condiciones estudiadas, para la ecuación de Langmuir (Ecuación 3.37).

Tensoactivo	Condición	$\Gamma_s \left(\frac{mol}{m^2} \right)$	$\left(\frac{\text{Å}^2}{molecula} \right)$
Dynol 604	20 °C	2.1664E-06	76.65
	30 °C	2.3330E-06	71.18
	0.1 % NaCl @ 20 °C	2.2443E-06	73.99
	1 % NaCl @ 20 °C	2.3223E-06	71.51
Dynol 607	20 °C	2.1171E-06	78.43
	30 °C	2.1941E-06	75.68
	0.1 % NaCl @ 20 °C	2.1336E-06	77.83
	1 % NaCl @ 20 °C	2.0638E-06	80.46

Tabla 5.8: Parámetros de comparación para algunos miembros de la familia homóloga del nonil fenol etoxilado, ajustados con la ecuación de Volmer a 25 °C, Ecuación 3.49 (Viades–Trejo, Gracia–Fadrique [41]).

Integrante	$\Gamma_s \left(\frac{mol}{m^2} \right)$	$\left(\frac{\text{Å}^2}{molecula} \right)$
NP 6	4.73964E-06	35.04
NP 10.5	3.77396E-06	44.00
NP 12	5.12873E-06	32.39
NP 17.5	3.33573E-06	49.78

Al comparar el efecto de la temperatura se puede apreciar que la Γ_s aumenta con el incremento de la temperatura. Al aumentar la temperatura la parte etoxilada

se deshidrata aumentando la cantidad de material que se adsorbe en la superficie. Los valores de área molecular indican que al adsorberse una mayor cantidad de tensoactivo, las moléculas ocupan un área menor. Se puede afirmar que al incrementar la temperatura aumenta la actividad superficial del tensoactivo. Al analizar el efecto de la concentración de electrolitos, no se puede llegar a una conclusión general. Para el caso del Dynol 604, el comportamiento es similar al efecto de la temperatura. Γ_s aumenta y el área molecular disminuye, indicando un aumento en la actividad superficial del tensoactivo. Para el caso del Dynol 607, algunos casos muestran un aumento en la actividad superficial, pero otros muestran una disminución en ella. No es posible indicar una tendencia.

Para comparar la actividad superficial de la familia homóloga con otros tensoactivos etoxilados, se observan los valores de Γ_s y el área molar (tabla 5.8) para la familia del nonil fenol etoxilado. Se puede apreciar que la familia Dynol tiene concentraciones superficiales de saturación menores, lo que indica que se requiere de menor cantidad de tensoactivo para saturar la superficie. El área molar indica que una molécula de tensoactivo estudiado ocupa una mayor área en la superficie, en comparación con las moléculas de los integrantes de la familia del nonil fenol. Recordando la estructura molecular de la familia Dynol (figura 2.10), los resultados muestran que el tensoactivo se adsorbe en la interfase con la parte hidrofílica paralela a la superficie y la parte hidrofóbica perpendicular a la superficie. Para comparar la cantidad de oxido de etileno en los integrantes de la familia homóloga, hay que tomar en cuenta que la parte hidrofóbica de la molécula no cambia. Los tensoactivos con una menor parte hidrofílica tienen una mayor tendencia a viajar a la superficie, como lo indican los valores de γ^∞ . Se puede afirmar que la actividad superficial de la familia homóloga estudiada aumenta al disminuir la cantidad de oxido de etileno en la molécula.

CONCLUSIONES

La familia homóloga del 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol etoxilados, presenta una mayor actividad superficial que los tensoactivos etoxilados equivalentes. Aunque se logran altas caídas de tensión superficial, los valores de concentración superficial y el área molar indican que se requiere de una menor cantidad de tensoactivo para saturar la superficie, en comparación con los tensoactivos etoxilados convencionales. Al comparar la longitud de la parte hidrofílica se observa el mismo comportamiento con el resto de los tensoactivos etoxilados, el tensoactivo con menor cantidad de oxido de etileno tiene una mayor actividad superficial que el otro.

El triple enlace en la parte central del tensoactivo proporciona a la molécula rigidez, obligando a la parte hidrofílica a orientarse de manera perpendicular a la parte hidrofóbica de la molécula. Una característica importante es de los tensoactivos acetilénicos es la ausencia de micelas, fenómeno asociado a la falta de elasticidad de la molécula.

La variación de la temperatura y la presencia de electrolitos, en el intervalo estudiado, no presenta efectos significativos sobre la actividad superficial, en comparación con los tensoactivos etoxilados convencionales. El cambio en la temperatura aumenta la actividad superficial como lo muestran los valores de concentración superficial, área molar y coeficiente de actividad a dilución infinita. En el caso de los electrolitos, no es posible asegurar una tendencia.

LISTA DE SÍMBOLOS

Para las unidades se tomó en cuenta el Sistema Internacional de unidades

A	Área molar $\left(\frac{m^2}{mol}\right)$
A_0	Área molar específica $\left(\frac{m^2}{mol}\right)$
a	Área superficial (m_2)
b	Ordenada al origen del modelo lineal
b^*	Cociente de constantes para el modelo de Langmuir (gases)
D	Densidad de líquido $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$
d	Densidad del aire saturado $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$
da	Cambio en el área superficial (m^2)
ds	Cambio en la posición del lado movable en el marco de alambre (m)
dn	Cambio en la cantidad de materia (mol)
E	Energía libre de Hemholtz (J)
F	Fuerza necesaria para elevar el anillo de la superficie (N)
f	Corrección de Jarkins y Jordan
G	Energía libre de Gibbs (J)
g	Constante de gravitación universal $\left(\frac{m}{s^2}\right)$
H	Entalpía (J)
k_{ad}	Constante de proporcionalidad para la adsorción

k_{des}	Constante de proporcionalidad para la desorción
l	Longitud constante en el marco de alambre
M	Masa del líquido elevada (kg)
m	Pendiente del modelo lineal
P	Presión (atm)
R	Constante universal de los gases ($8.314 \frac{J}{Kmol}$)
R_ϕ	Radio del anillo (m)
r_ϕ	Radio del alambre del anillo (m)
S	Entropía (J)
S_1, S_2	Parametros de ajuste del modelo de Langmuir
T	Temperatura (K)
U	Energía interna (J)
V	Volumen del sistema o del líquido levantado (m^3)
v_{ad}	Rapidez de adsorción
v_{des}	Rapidez de desorción
x	Fracción mol, variable independiente para el modelo lineal
y	Variable dependiente para el modelo lineal
z	Factor de compresibilidad
β^*	Cociente de constantes para el modelo de Langmuir (líquidos), coeficiente de reparto

α, β	Fases homogéneas
Φ	Anillo aromático
Γ	Concentración superficial ($\frac{mol}{m^2}$)
γ	Coefficiente de actividad
γ^∞	Coefficiente de actividad a dilución infinita
μ	Potencial químico ($\frac{J}{mol}$)
μ°	Potencial químico de referencia ($\frac{J}{mol}$)
π	Presión superficial ($\frac{N}{m}$)
π_{20}	Presión superficial = 20 ($\frac{mN}{m}$)
π^*	Presión superficial reducida
θ	Grado de ocupación
σ	Tensión superficial ($\frac{N}{m}$)

Subíndices:

i	iesimo componente en el sistema
s	superficial, o de saturación
\circ	sustancia pura o de referencia

Superíndices:

∞	dilución infinita
\circ	de sustancia pura o de referencia

DATOS EXPERIMENTALES

B.1. Datos de Turbidimetría

Los datos presentados muestran el valor de la concentración y el error calculado con propagación de incertidumbre. Para la turbidez el promedio y la desviación estándar.

Tabla B.1: Dynol 604 + H₂O @ 20 °C

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
1.05E-05 ± 1.9E-08	3.58 ± 0.016
1.27E-05 ± 2.2E-08	5.18 ± 0.075
1.51E-05 ± 2.4E-08	7.43 ± 1.391
1.69E-05 ± 2.6E-08	7.89 ± 0.075
1.77E-05 ± 2.7E-08	10.01 ± 0.243
1.92E-05 ± 2.8E-08	14.03 ± 0.249
2.02E-05 ± 2.9E-08	12.87 ± 0.207
2.10E-05 ± 3.0E-08	19.28 ± 0.196
2.14E-05 ± 3.1E-08	21.72 ± 0.630

Tabla B.2: Dynol 604 + H₂O @ 30 °C

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
1.06E-05 ± 1.9E-08	3.55 ± 0.012
1.10E-05 ± 2.0E-08	3.40 ± 0.013
1.14E-05 ± 2.0E-08	4.06 ± 0.036
1.18E-05 ± 2.1E-08	3.95 ± 0.040
1.26E-05 ± 2.2E-08	3.44 ± 0.063

Tabla B.2: Dynol 604 + H₂O @ 30 °C (cont...)

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
1.30E-05 ± 2.2E-08	4.53 ± 0.038
1.34E-05 ± 2.3E-08	5.83 ± 0.099
1.39E-05 ± 2.3E-08	6.05 ± 0.069
1.43E-05 ± 2.3E-08	7.01 ± 0.090

Tabla B.3: Dynol 604 + H₂O @ 40 °C

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
3.79E-06 ± 1.3E-08	0.70 ± 0.009
4.30E-06 ± 1.3E-08	0.76 ± 0.012
4.67E-06 ± 1.4E-08	1.22 ± 0.008
5.13E-06 ± 1.4E-08	1.61 ± 0.038
5.46E-06 ± 1.8E-08	1.61 ± 0.014
6.00E-06 ± 1.5E-08	1.38 ± 0.029
6.39E-06 ± 1.6E-08	2.96 ± 0.037
6.85E-06 ± 1.6E-08	3.39 ± 0.064
7.20E-06 ± 1.6E-08	3.87 ± 0.047
7.57E-06 ± 1.7E-08	3.54 ± 0.019
8.20E-06 ± 1.7E-08	3.93 ± 0.080
8.50E-06 ± 1.8E-08	3.15 ± 0.009
8.65E-06 ± 1.8E-08	4.33 ± 0.091
9.34E-06 ± 1.8E-08	4.86 ± 0.038
9.68E-06 ± 1.9E-08	4.95 ± 0.030
1.01E-05 ± 1.9E-08	5.98 ± 0.060
1.06E-05 ± 2.0E-08	6.60 ± 0.041
1.15E-05 ± 2.1E-08	8.23 ± 0.197
1.23E-05 ± 2.2E-08	11.49 ± 0.346
1.31E-05 ± 2.3E-08	15.10 ± 0.349

Tabla B.4: Dynol 604 + NaCl 0.1 % @ 20 °C

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
8.29E-06 ± 9.7E-09	1.44 ± 0.390
8.51E-06 ± 2.5E-08	1.09 ± 0.036
1.26E-05 ± 3.5E-08	2.18 ± 0.081
1.47E-05 ± 4.0E-08	2.92 ± 0.142
1.68E-05 ± 4.4E-08	6.39 ± 0.134
1.78E-05 ± 4.6E-08	4.75 ± 0.040
1.79E-05 ± 4.7E-08	6.60 ± 0.154
1.89E-05 ± 4.9E-08	6.30 ± 0.172
1.90E-05 ± 5.0E-08	6.96 ± 0.138
2.00E-05 ± 5.1E-08	9.31 ± 0.146
2.03E-05 ± 5.1E-08	9.26 ± 0.311
2.10E-05 ± 5.3E-08	12.33 ± 0.288
2.16E-05 ± 5.4E-08	17.34 ± 0.355
2.32E-05 ± 5.8E-08	23.30 ± 0.596
2.52E-05 ± 6.2E-08	39.72 ± 1.047

Tabla B.5: Dynol 604 + NaCl 1.0 % @ 20 °C

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
3.84E-06 ± 1.7E-08	0.56 ± 0.055
6.53E-06 ± 2.2E-08	1.10 ± 0.122
8.82E-06 ± 2.7E-08	0.96 ± 0.055
1.05E-05 ± 3.1E-08	1.86 ± 0.055
1.27E-05 ± 3.5E-08	2.16 ± 0.152
1.76E-05 ± 4.6E-08	9.66 ± 0.378
2.17E-05 ± 5.5E-08	45.50 ± 1.030
2.52E-05 ± 6.2E-08	81.10 ± 1.623

Tabla B.6: Dynol 607 + H₂O @ 20 °C

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
2.37E-05 ± 1.1E-07	1.66 ± 0.025
2.42E-05 ± 1.1E-07	1.68 ± 0.077
2.48E-05 ± 1.2E-07	1.77 ± 0.020
2.53E-05 ± 1.2E-07	1.80 ± 0.012
2.58E-05 ± 1.2E-07	1.89 ± 0.022
2.63E-05 ± 3.6E-08	3.06 ± 0.032
2.73E-05 ± 1.3E-07	5.38 ± 0.036
2.79E-05 ± 1.3E-07	5.45 ± 0.098
2.91E-05 ± 1.3E-07	6.41 ± 0.036
2.97E-05 ± 3.9E-08	7.96 ± 0.067

Tabla B.7: Dynol 607 + H₂O @ 30 °C

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
1.90E-05 ± 3.1E-08	2.49 ± 0.026
1.94E-05 ± 2.8E-08	2.60 ± 0.028
1.98E-05 ± 2.9E-08	2.73 ± 0.032
2.02E-05 ± 2.9E-08	2.64 ± 0.013
2.06E-05 ± 3.0E-08	2.71 ± 0.023
2.11E-05 ± 3.0E-08	3.82 ± 0.015
2.14E-05 ± 3.1E-08	4.08 ± 0.047
2.19E-05 ± 3.1E-08	4.37 ± 0.029
2.23E-05 ± 3.2E-08	5.51 ± 0.051

Tabla B.8: Dynol 607 + H₂O @ 40 °C

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
8.65E-06 ± 1.8E-08	1.13 ± 0.039
1.09E-05 ± 2.0E-08	1.52 ± 0.018
1.32E-05 ± 2.3E-08	1.52 ± 0.013
1.48E-05 ± 2.5E-08	1.72 ± 0.013
1.59E-05 ± 2.6E-08	1.64 ± 0.018
1.73E-05 ± 2.7E-08	2.41 ± 0.057
1.90E-05 ± 2.9E-08	2.70 ± 0.056
1.91E-05 ± 2.9E-08	2.14 ± 0.047
2.10E-05 ± 3.1E-08	4.18 ± 0.106
2.33E-05 ± 3.4E-08	6.30 ± 0.140
2.52E-05 ± 3.6E-08	9.69 ± 0.171

Tabla B.9: Dynol 607 + NaCl 0.1% @ 20 °C

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
8.43E-06 ± 2.6E-08	0.6 ± 0.05
1.32E-05 ± 3.6E-08	1.6 ± 0.04
1.68E-05 ± 4.4E-08	1.8 ± 0.05
2.02E-05 ± 5.1E-08	2.6 ± 0.08
2.56E-05 ± 6.3E-08	4.1 ± 0.08
2.97E-05 ± 7.2E-08	5.3 ± 0.05
3.01E-05 ± 7.2E-08	5.4 ± 0.04
3.32E-05 ± 7.9E-08	6.3 ± 0.08
3.39E-05 ± 8.0E-08	5.2 ± 0.11
3.82E-05 ± 9.0E-08	7.2 ± 0.08
4.31E-05 ± 1.0E-07	8.7 ± 0.23
4.75E-05 ± 1.1E-07	12.6 ± 0.51
4.93E-05 ± 1.1E-07	16.2 ± 0.44
5.54E-05 ± 1.3E-07	23.4 ± 0.58

Tabla B.9: Dynol 607 + NaCl 0.1% @ 20 °C (cont. ...)

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
$6.00\text{E-}05 \pm 1.4\text{E-}07$	31.5 ± 1.83
$6.34\text{E-}05 \pm 1.4\text{E-}07$	40.4 ± 3.24

Tabla B.10: Dynol 607 + NaCl 1.0% @ 20 °C

Fracción mol	Turbidez (U.N.)
$1.25\text{E-}05 \pm 3.5\text{E-}08$	1.5 ± 0.05
$1.72\text{E-}05 \pm 4.4\text{E-}08$	2.6 ± 0.11
$2.10\text{E-}05 \pm 5.3\text{E-}08$	2.9 ± 0.08
$2.60\text{E-}05 \pm 6.3\text{E-}08$	4.6 ± 0.05
$2.95\text{E-}05 \pm 7.1\text{E-}08$	5.3 ± 0.13
$3.40\text{E-}05 \pm 8.1\text{E-}08$	7.2 ± 0.15
$3.81\text{E-}05 \pm 8.9\text{E-}08$	9.7 ± 0.30
$4.22\text{E-}05 \pm 9.8\text{E-}08$	14.0 ± 0.97
$4.63\text{E-}05 \pm 1.1\text{E-}07$	22.9 ± 0.48
$5.11\text{E-}05 \pm 1.2\text{E-}07$	39.6 ± 0.70
$5.47\text{E-}05 \pm 1.2\text{E-}07$	55.1 ± 2.53
$5.93\text{E-}05 \pm 1.3\text{E-}07$	67.3 ± 4.63

B.2. Datos de tensión superficial

Los datos presentados muestran el valor de la concentración y el error calculado con propagación de incertidumbre. Para la tensión superficial el promedio y la desviación estándar.

Tabla B.11: Dynol 604 + H₂O @ 20 °C

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
0 ± 0	72.3 ± 0.05
8.39E-09 ± 4.2E-10	71.7 ± 0.12
1.68E-08 ± 8.4E-10	70.8 ± 0.37
2.52E-08 ± 1.3E-09	70.7 ± 0.64
3.36E-08 ± 1.7E-09	68.5 ± 1.04
4.20E-08 ± 2.5E-09	69.5 ± 1.02
4.61E-08 ± 2.1E-09	59.6 ± 0.54
7.72E-08 ± 2.5E-09	56.9 ± 0.81
1.23E-07 ± 2.9E-09	53.8 ± 0.44
1.70E-07 ± 2.9E-09	52.3 ± 0.07
2.16E-07 ± 3.4E-09	50.6 ± 0.16
2.47E-07 ± 3.8E-09	50.3 ± 0.17
2.93E-07 ± 3.8E-09	48.9 ± 0.31
3.40E-07 ± 3.8E-09	48.6 ± 0.13
3.69E-07 ± 4.2E-09	48.0 ± 0.16
4.15E-07 ± 4.2E-09	47.4 ± 0.13
4.66E-07 ± 1.1E-08	47.2 ± 0.14
7.72E-07 ± 4.7E-09	44.3 ± 0.05
8.56E-07 ± 1.1E-08	44.0 ± 0.16
8.56E-07 ± 1.1E-08	44.0 ± 0.16
8.56E-07 ± 1.1E-08	44.2 ± 0.09
1.25E-06 ± 1.3E-08	41.6 ± 0.06
1.25E-06 ± 1.3E-08	42.0 ± 0.09
1.71E-06 ± 1.5E-08	40.1 ± 0.08
2.10E-06 ± 1.7E-08	39.2 ± 0.14
2.49E-06 ± 1.9E-08	38.2 ± 0.09
2.96E-06 ± 2.1E-08	37.5 ± 0.14
2.96E-06 ± 2.1E-08	37.4 ± 0.13
3.35E-06 ± 2.2E-08	36.6 ± 0.09

Tabla B.11: Dynol 604 + H₂O @ 20 °C (cont...)

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
3.89E-06 ± 1.2E-08	35.7 ± 0.11
4.36E-06 ± 5.1E-08	35.5 ± 0.06
4.36E-06 ± 5.1E-08	35.3 ± 0.18
6.38E-06 ± 8.0E-08	33.3 ± 0.09
8.39E-06 ± 6.1E-08	31.8 ± 0.07
1.04E-05 ± 6.2E-08	30.5 ± 0.09
1.24E-05 ± 6.7E-08	29.5 ± 0.10
1.48E-05 ± 7.4E-08	28.5 ± 0.04
1.67E-05 ± 2.6E-08	27.7 ± 0.06
1.75E-05 ± 2.7E-08	27.3 ± 0.03
2.58E-05 ± 3.5E-08	26.1 ± 0.05
2.95E-05 ± 3.9E-08	26.0 ± 0.05

Tabla B.12: Dynol 604 + H₂O @ 30 °C

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
0 ± 0	71.2 ± 0.10
1.98E-06 ± 3.0E-08	38.1 ± 0.09
4.21E-06 ± 3.7E-08	33.7 ± 0.11
6.18E-06 ± 4.3E-08	31.4 ± 0.14
8.41E-06 ± 4.9E-08	29.6 ± 0.13
1.04E-05 ± 5.5E-08	28.4 ± 0.18
1.23E-05 ± 2.1E-08	27.3 ± 0.11

Tabla B.13: Dynol 604 + NaCl 0.1% @ 20 °C

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
0 ± 0	72.1 ± 0.03

Tabla B.13: Dynol 604 + NaCl 0.1 % @ 20 °C (cont...)

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
1.19E-06 ± 4.4E-08	41.6 ± 0.39
2.02E-06 ± 3.3E-08	38.9 ± 0.07
4.29E-06 ± 4.2E-08	34.8 ± 0.08
6.31E-06 ± 5.0E-08	32.6 ± 0.05
8.33E-06 ± 5.8E-08	31.4 ± 0.09
1.06E-05 ± 6.7E-08	29.9 ± 0.06
1.26E-05 ± 3.5E-08	28.6 ± 0.07
1.67E-05 ± 1.0E-07	27.3 ± 0.09
1.99E-05 ± 5.1E-08	26.6 ± 0.05

Tabla B.14: Dynol 604 + NaCl 1.0% @ 20 °C

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
0 ± 0	72.5 ± 0.10
1.01E-06 ± 3.8E-08	42.1 ± 0.33
2.11E-06 ± 3.4E-08	38.2 ± 0.07
4.19E-06 ± 4.3E-08	34.2 ± 0.07
6.27E-06 ± 5.1E-08	31.9 ± 0.07
8.38E-06 ± 5.9E-08	30.2 ± 0.08
1.05E-05 ± 6.8E-08	29.0 ± 0.06
1.31E-05 ± 3.6E-08	27.7 ± 0.08
1.69E-05 ± 4.5E-08	26.8 ± 0.04

Tabla B.15: Dynol 607 + H₂O @ 20 °C

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
0 ± 0	72.4 ± 0.04
6.42E-08 ± 1.9E-09	57.3 ± 0.19

Tabla B.15: Dynol 607 + H₂O @ 20 °C (cont...)

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
1.28E-07 ± 2.9E-09	54.3 ± 0.16
1.93E-07 ± 3.9E-09	52.2 ± 0.10
2.60E-07 ± 5.2E-09	50.7 ± 0.14
2.89E-07 ± 8.0E-09	50.6 ± 0.12
3.24E-07 ± 6.1E-09	49.8 ± 0.08
6.48E-07 ± 8.7E-09	46.9 ± 0.10
9.37E-07 ± 9.7E-09	45.0 ± 0.07
1.30E-06 ± 1.0E-08	43.3 ± 0.16
1.59E-06 ± 1.1E-08	42.3 ± 0.09
1.61E-06 ± 3.6E-08	42.1 ± 0.32
1.95E-06 ± 1.2E-08	41.4 ± 0.07
2.23E-06 ± 1.3E-08	40.7 ± 0.10
2.57E-06 ± 3.9E-08	39.9 ± 0.14
2.59E-06 ± 1.4E-08	39.8 ± 0.12
2.88E-06 ± 1.4E-08	39.1 ± 0.09
3.18E-06 ± 4.0E-08	38.8 ± 0.09
3.24E-06 ± 1.5E-08	38.5 ± 0.08
3.34E-06 ± 4.2E-08	38.5 ± 0.13
3.34E-06 ± 4.2E-08	38.4 ± 0.11
4.14E-06 ± 4.3E-08	37.3 ± 0.11
4.78E-06 ± 4.5E-08	36.7 ± 0.16
5.75E-06 ± 4.7E-08	35.5 ± 0.07
6.36E-06 ± 5.0E-08	34.9 ± 0.16
6.39E-06 ± 4.9E-08	34.7 ± 0.07
7.35E-06 ± 5.1E-08	34.9 ± 0.05
7.99E-06 ± 5.3E-08	34.1 ± 0.10
8.96E-06 ± 5.6E-08	33.8 ± 0.18
9.60E-06 ± 5.7E-08	33.0 ± 0.14
9.73E-06 ± 5.9E-08	33.0 ± 0.15

Tabla B.15: Dynol 607 + H₂O @ 20 °C (cont...)

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
9.73E-06 ± 5.9E-08	32.5 ± 0.13
1.06E-05 ± 6.0E-08	32.1 ± 0.10
1.12E-05 ± 6.1E-08	32.0 ± 0.18
1.21E-05 ± 6.4E-08	31.1 ± 0.13
1.27E-05 ± 6.7E-08	30.8 ± 0.06
1.27E-05 ± 6.7E-08	30.9 ± 0.05
1.28E-05 ± 6.6E-08	31.2 ± 0.12
1.37E-05 ± 6.8E-08	30.4 ± 0.06
1.44E-05 ± 7.0E-08	30.9 ± 0.05
1.53E-05 ± 7.2E-08	30.0 ± 0.14
1.61E-05 ± 7.5E-08	29.6 ± 0.05
1.61E-05 ± 7.5E-08	29.7 ± 0.07
1.92E-05 ± 2.6E-08	28.7 ± 0.04

Tabla B.16: Dynol 607 + H₂O @ 30 °C

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
0 ± 0	70.8 ± 0.06
1.54E-06 ± 3.5E-08	40.8 ± 0.12
3.12E-06 ± 3.5E-08	36.8 ± 0.23
6.53E-06 ± 4.8E-08	33.0 ± 0.20
9.62E-06 ± 5.6E-08	30.7 ± 0.18
1.27E-05 ± 6.5E-08	29.2 ± 0.19
1.55E-05 ± 2.2E-08	27.9 ± 0.18

Tabla B.17: Dynol 607 + NaCl 0.1% @ 20 °C

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
0 ± 0	72.1 ± 0.03
6.95E-07 ± 7.2E-08	45.6 ± 0.26
1.55E-06 ± 2.6E-08	42.1 ± 0.28
3.29E-06 ± 3.2E-08	38.0 ± 0.10
4.83E-06 ± 3.8E-08	36.0 ± 0.07
6.37E-06 ± 4.5E-08	34.4 ± 0.10
8.11E-06 ± 5.2E-08	33.0 ± 0.11
9.67E-06 ± 2.7E-08	31.9 ± 0.10
1.32E-05 ± 1.2E-07	30.4 ± 0.17
1.60E-05 ± 1.3E-07	29.3 ± 0.90
1.94E-05 ± 1.4E-07	28.5 ± 0.16
2.22E-05 ± 1.5E-07	27.9 ± 0.12
2.57E-05 ± 1.6E-07	27.2 ± 0.17
2.91E-05 ± 1.7E-07	26.8 ± 0.08
3.47E-05 ± 8.0E-08	26.4 ± 0.03

Tabla B.18: Dynol 607 + NaCl 1.0% @ 20 °C

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
0 ± 0	72.5 ± 0.09
6.51E-07 ± 6.6E-08	44.8 ± 0.10
1.68E-06 ± 3.0E-08	40.7 ± 0.09
3.13E-06 ± 3.6E-08	37.8 ± 0.07
4.77E-06 ± 4.2E-08	35.3 ± 0.10
6.44E-06 ± 4.9E-08	33.6 ± 0.04
8.12E-06 ± 5.6E-08	32.4 ± 0.05
9.57E-06 ± 6.1E-08	31.5 ± 0.08
1.30E-05 ± 1.1E-07	30.1 ± 0.19
1.62E-05 ± 1.2E-07	28.7 ± 0.07

Tabla B.18: Dynol 607 + NaCl 1.0% @ 20 °C (cont...)

Fracción mol	Tensión superficial (mN/m)
$1.95\text{E-}05 \pm 1.3\text{E-}07$	27.8 ± 0.19
$2.27\text{E-}05 \pm 1.5\text{E-}07$	27.2 ± 0.10
$2.60\text{E-}05 \pm 1.6\text{E-}07$	26.9 ± 0.10
$2.92\text{E-}05 \pm 1.7\text{E-}07$	26.4 ± 0.00
$3.25\text{E-}05 \pm 7.5\text{E-}08$	26.3 ± 0.05

Referências Bibliográficas

- [1] Arthur W. Adamson and Alice P. Gast.
Physical Chemistry of Surfaces.
Wiley - Interscience Publication, 6th edition, 1997.
[5]
- [2] Mark L. Berenson, David M. Levine, and Timothy C. Krehbiel.
Estadística para administración.
Prentice Hall, 2000.
[52]
- [3] Robert Black-H., John Dorrian-F., and Chistopher Shannon J.
Composition for cleaning hard surfaces.
WO 99/31212 WIPO, June 1999.
[26]
- [4] Frank K. Botz and Paul B. Kutzko.
Lubricants suitable for hydroforming and other metal manipulating applications.
WO 2004/062836 A2 WIPO, July 2004.
[26]
- [5] Phillip Cagle-C., Davis Mahli, and Hewlett-Packard-Development-Company.
Wetting agent combinations for inkjet printing.
WO 2007/021466 A1 WIPO, February 2007.
[26]
- [6] Gilbert W. Castellan.
Fisicoquímica.
Addison Wesley Longman, 1987.
[30]
- [7] Mao C. Chen and Johnson & Johnson medical INC.
Elastomeric flexible articles and their method of manufacture.
EP0815880A2 EPO, - 1998.

[26]

- [8] Tak Cheung-Wai, Dennis Smialowicz, and Reckitt-Benckiser-Limited.
Improvements in or relating to organic compositions.
WO 2006/027550 A1 WIPO, March 2006.

[26]

- [9] Johannes A. Craamer, James E. Fox, and Jagvi Ramesh Patel.
Method for providing a uv-resistant finish on a textile article.
WO 2006/100278 WIPO, September 2006.

[26]

- [10] JohannesA. Craamer and James E. Fox.
Composition for drop on demand finishing of a textile a textile article.
WO 2006/100277 A1 WIPO, September 2006.

[26]

- [11] David Engel-Birenbaum, Alan Goliaszewski-E, Cato McDaniel-R, and General-
Electric-Company.
Separatory and emulsion breaking process.
WO 2007/061722 A2 WIPO, May 2007.

[26]

- [12] Jesús Gracia-Fadrique.
Langmuir-bet surface equation of state in fluid-fluid interfaces.
Langmuir, 15:3279 – 3282, 1999.

[30]

- [13] William-D. Harkins and Hubert-F. Jordan.
A method for determination of surface and interfacial tension from tha maximum
pull on a fing.
Journal of the American Chemical Society, 52(5):1751–1772, 1930.

[7]

- [14] Richard j. Kaiser and ArthurÑ. Urbanski.

Marking system.

WO 00/01533 WIPO, January 2000.

[26]

- [15] Scott Jaynes-Bingham and CIBA speciality-chemicals-holding Inc.

Surface brightening composition.

WO 2005/409781 A1 WIPO, June 2005.

[26]

- [16] Keith J. Laidler and John H. Meiser.

Fisicoquímica.

Compañía editorial Continental, 1997.

[30]

- [17] Irving Langmuir.

Phenomena, atoms and molecules.

Phylosophical library Inc., 1950.

[33]

- [18] IraÑ. Levine.

Fisicoquímica.

Mc Graw Hill, 1991.

[30]

- [19] Jie Li, Cheryl Krieger, ArthurÑ. Urbanski, Craig Shinner, Karl Guyler, Stephen

Glasscock-D., and Binney & Smith.

Coated art material system.

WO 2006/012030 A2 WIPO, February 2006.

[26]

- [20] Zeying Ma, Petter Morris-C., Anne Keller-Rowley-M., Stephern Bauer-W, William

Cressman-S., Sean Dobbins-W, and Hewlett-Packard-Development-Company.

Inks with improved performance.

WO 2007/094879 A2 WIPO, August 2007.

[26]

- [21] Douglas C. Montgomery.
Diseño y análisis de experimentos.
Grupo Editorial Iberoamericana, 1991.
[58]
- [22] Douglas C. Montgomery and George C. Runger.
Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería.
Limusa, Wiley, 2003.
[52]
- [23] S. W. Musselman and S. Chander.
Adsorption of acetylenic diol based nonionic surfactants on lampblack and phthalocyanine blue pigment.
Journal of Colloid and Interface Science, 256:91 – 99, 2002.
[26]
- [24] S. W. Musselman and S. Chander.
Wetting and adsorption of acetylenic diol based nonionic surfactants on heterogeneous surfaces.
Colloids and Surfaces, 206:497 – 513, 2002.
[26]
- [25] A. Miriam Novelo-Torres and Jesús Gracia-Fadrique.
Idealidad en superficies fluidas.
Educación Química, 4(14):60 – 64, 2003.
[29]
- [26] A. Miriam Novelo-Torres and Jesús Gracia-Fadrique.
Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de gibbs.
Educación Química, 1(16):63 – 67, 2005.
[31, 32]
- [27] Takashi Ohno and Kabushiki-Kaisha-Pilot-Corporation-Tokyo.
Aqueous ink ball-point using oil-in-water type resin emulsion and ball-point pen using the aqueous ink.

- EP 1591499 A1 EPO, November 2005.
[26]
- [28] A. Ortega-Carrizo, M. Coronado-Gallardo, O. Torreblanca-Cruz, and J. Gracia-Fadrique.
Tensión superficial de nonilfenol etoxilados y etoxilados sulfatados.
In *XV Congreso Nacional de Termodinámica*, Oaxaca, Oaxaca, Septiembre 2000.
[37]
- [29] OSHA.
Osha fact sheet: ethylene oxide.
Technical report, Occupational safety and health administration, 2002.
[19]
- [30] Timothy J. Romack, David F. Cauble, James B. McClain, and Micel Technologies Inc.
Dry cleaning methods and compositions.
WO 00/42249 WIPO, July 2000.
[26]
- [31] Milton Rosen, Cohen Anna W, Manilal Dahanayake, and Xi-Yuan Hua.
Relationship of structure to properties in surfactants. 10. surface and thermodynamics properties of 2-dodecyloxypoly(ethenoxyethanol)s, c12h25(oc2h4)xoh in aqueous solutions.
The Journal of Physical Chemistry, 86(4):-, 1982.
[14]
- [32] Milton J. Rosen, Yun-Peng Zhu, and Stephen W. Morrall.
Effect of hard river water on the surface properties of surfactants.
Journal of Chemical and Engineering Data, 41(5):1160 – 1167, 1996.
[14]
- [33] Milton-J. Rossen.
Surfactant and interfacial phenomena.

John Wiley & Sons Inc., third edition, 2004.

[12, 14, 15, 18, 31, 32]

[34] Robin Schaffer.

Composition of sunscreen an color-changing markers.

WO 2006/039515 A2 WIPO, April 2006.

[26]

[35] M. J. Schick.

Surface films of nonionic detergents. i surface tension study.

Journal of coloid Science, 17:801 – 813, 1962.

[20]

[36] M. J. Schick and Lever Brothers Co. research center.

Physical chemistry of non detergents.

Journal of the American Oil Chemists Society, -:680 – 687, 1963.

[20]

[37] Robert R. Sokal and F. James Rohlf.

Biometry.

W.H. Freeman and Company, 2000.

[57]

[38] Li D. Song and Milton J. Rosen.

Surface properties, micellization, and premicellar aggregation of gemini surfactants
with rigid and flexible spacers.

Langmuir, 12:1149–1153, 1996.

[22]

[39] Sterigenics.

Ethylene oxide.

Technical report, Sterigenics, -.

[19]

[40] Josefina Viades-Trejo and Jesús Gracia-Fadrique.

A new surface equation of state hydrophobic - hydrophilic contributions to activity coefficient.

Fluid Phase Equilibria, 264:12–17, 2008.

[36]

[41] Josefina Viades-Trejo, Alfredo Amigo, and J. Gracia-Fadrique.

Activity coefficients at infinite dilution for surfactants.

Fluid Phase Equilibria, 250:158 –164, 2006.

[67]

[42] M. Volmer.

-.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, 115:253 – 260, 1925.

[35]

[43] Edward-W. Woodhall, Robert Mesa-Louis, and Callwest speciality-coatings Inc.

Masking solution comprising siloxane-based surfactants for using in painting operations.

WO 2005/123270 A2 WIPO, December 2005.

[26]

[44] Peng Zhang, Danielle-Megan Curzi-King, Eugene-Joseph-Jr Karwacki, Leslie Barber-Cox, and Air-Products and Chemicals-Inc.

Acetylenic diol surfactant solutions and methods for using same.

EP 1389745 A1 EPO, February 2004.

[23]

[45] Peng Zhang, Bridgette-Maria Budhlall, Gene-Everad Parris, Leslie Barber-Cox, and Air-Products and Chemicals-Inc.

Immersion lithography fluids.

EP 1557721 A2 EPO, July 2005.

[23]

[46] Peng Zhang, Brenda-Faye Ross, and Air-Products and Chemicals-Inc.

Process solutions containing surfactants used as post-chemical mechanical planarization treatment.

EP 1530232 A2 EPO, May 2005.

[23]