



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Propiedades de superficie de alcoholes sintéticos etoxilados”

T E S I S

Para obtener el título de

Ingeniero Químico

Presenta

Alejandra Cecilia Pardo Cervantes



México, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

PRESIDENTE: **Dra. Josefina Esperanza Viades Trejo**

VOCAL: **Dr. Jesús Gracia Fadrique**

SECRETARIO: **M. en C. Minerva Estela Téllez Ortiz**

PRIMER SUPLENTE: **M. en C. Ma. Guadalupe Lemus Barajas**

SEGUNDO SUPLENTE: **Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de Superficies, Laboratorio 104 Ed. B, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, México, DF.

Dr. Jesús Gracia Fadrique

ASESOR

Alejandra Cecilia Pardo Cervantes

SUSTENTANTE

AGRADECIMIENTOS

A mi tutor el Dr. Jesús Gracia Fadrique por haberme guiado a lo largo de este proyecto y darme su amistad, apoyo y consejos en cada momento.

A la Dra. Josefina E. Viades Trejo por su gran ayuda al realizar este trabajo y por compartir su gran experiencia y conocimientos.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo económico otorgado a través del programa PAPIIT con los proyectos IN-103108 titulado “Determinación de coeficientes de actividad a dilución infinita mediante tensión superficial” y IN-100808 titulado “Diseño y caracterización de películas delgadas basadas en complejos de inclusión”.

DEDICATORIA

A mis padres quienes me han brindado todo su amor, sabiduría, apoyo y comprensión en todo momento, con todo el amor y gratitud.

A mi hermana con todo mi cariño. Por darme los mejores diecinueve años de mi vida, por su alegría y todo el amor que siempre me ha demostrado.

A todas mis amigas del colegio y amigos de la universidad por acompañarme a lo largo de todos estos años, por su gran ayuda, consejos y sobre todo por la gran amistad que hemos formado.

Septiembre, 2010.

Contenido

I.	Justificación	2
II.	Objetivo.....	2
III.	Introducción	3
IV.	Marco Teórico.....	5
	IV.i. Tensión superficial.....	5
	IV.ii. Presión superficial	6
	IV.iii. Tensoactivos	6
	Estructura y comportamiento	6
	Clasificación.....	10
	Alcoholes Etoxilados	12
	IV.iv. Termodinámica de Superficies	13
	Potencial Químico.....	13
	Ecuación de Adsorción de Gibbs	14
	Ecuación de Estado Superficial Gibbs – Volmer	18
	Energías Estándar de Adsorción y Micelización.....	22
	Ecuación de Langmuir	23
	Contribución hidrofóbica – hidrofílica por grupos	25
V.	Procedimiento Experimental.....	26
	V.i. Método de Medición. Anillo de Du Noüy	26
	V.ii. Material y Equipo	27
	V.iii. Metodología.....	29
VI.	Resultados y Análisis.....	30
	VI.i. Ecuación de Adsorción de Gibbs.....	36
	VI.ii. Ecuación de Volmer y Energías Estándar.....	39
	VI.iii. Ecuación de Langmuir	46
	VI.iv. Contribución hidrofóbica – hidrofílica por grupos	51
VII.	Conclusiones	53
VIII.	Referencias.....	54
IX.	Apéndice	56
	IX.i. Símbolos	56
	IX.ii. Tablas.....	58

I. Justificación

La industria química de los tensoactivos ha tenido un gran crecimiento en las últimas décadas, ya que dichas sustancias tienen múltiples aplicaciones en productos altamente demandados como detergentes, recubrimientos, cosméticos, etc. Los tensoactivos más usados desde décadas pasadas han sido los nonil y ter-octil fenoles ya que se utilizan como principio activo de casi todos los detergentes de uso doméstico e industrial coadyuvantes, humectantes, adherentes y modificadores de pH. También están presentes en innumerables sustancias de uso frecuente, como pinturas, emulsiones y fármacos. Sin embargo, estos materiales son extremadamente contaminantes, ya que no son fácilmente biodegradables en solución acuosa.

En busca de nuevas alternativas, los alcoholes etoxilados han mostrado ser buenos candidatos para reemplazar a estas sustancias, ya que son tóxicos en menor medida, fácilmente biodegradables y presentan un reparto preferencial en una interfase agua – aceite ^[1] además, su producción es mucho menos costosa que la de los alcoholes naturales. La determinación de las propiedades de superficie de los alcoholes sintéticos etoxilados permite explorar más a fondo sus características, comportamiento y las funciones que desempeñan en solución para que puedan ser utilizados en un mayor número de formulaciones dentro de la industria química.

II. Objetivo

Caracterizar tres compuestos de la familia homóloga de los alcoholes etoxilados (alcoholes tri-declicos etoxilados de seis, diez y dieciocho moles de óxido de etileno) para conocer sus parámetros termodinámicos más importantes como concentración micelar crítica, presión máxima de superficie, concentración máxima de superficie, coeficiente de actividad y energía estándar de adsorción, entre otros, y realizar un análisis comparativo de los resultados mediante ecuaciones de estado superficiales y métodos teóricos anteriormente utilizados.

III. Introducción

La industria química de los tensoactivos juega un papel muy importante en un gran número de procesos de manufactura dentro de diversas ramas de la industria química como espumantes, humectantes, detergentes, emulsificantes, coadyuvantes, adherentes, etc.^[2,3] Durante las últimas décadas, los tensoactivos más populares o *commodities* utilizados para cubrir estas funciones han sido los nonil y ter-octil fenol etoxilados (NPEOs, por sus siglas en inglés), ya que sus costos de producción son bajos y tienen un gran desempeño en detergencia gracias a su comportamiento no iónico y a su contenido de óxido de etileno (OE) (Figura 1.a). Sin embargo, estudios recientes ^[4] muestran que algunos de sus productos derivados son extremadamente contaminantes ya que no se pueden remover por completo del agua y alteran el funcionamiento de organismos acuáticos ^[5-8].

Sin embargo, los NPEOs pueden ser reemplazados introduciendo alcoholes sintéticos en las formulaciones, tales como los alcoholes polietoxilados (APEO). Son tensoactivos lineales no iónicos, formados por una cadena hidrocarbonada y una etoxilada (Figura 1.b). Estos materiales son buenos candidatos para sustituir las funciones de los NPEOs ya que presentan baja toxicidad, tienen una estructura biodegradable, son fáciles de obtener y, comparados con los alcoholes naturales, sus costos de producción son bajos ^[9]. Por otro lado, las aplicaciones de estos tensoactivos son muy amplias, inclusive en campos ajenos a la industria. Gracias a sus excelentes cualidades como dispersantes, se pueden utilizar para disminuir el impacto de derrames de petróleo en el medio ambiente ^[6]. También se han usado en la agricultura para minimizar los costos en el control de plagas, incrementar la eficiencia de herbicidas y reducir el riesgo de residuos ^[9]. A pesar de sus múltiples aplicaciones, una desventaja que presentan estos nuevos compuestos en comparación con los NPEOs, es que estos materiales no presentan el mismo desempeño ya que tienen una eficiencia técnica menor que requiere del uso de múltiples tensoactivos y aditivos para obtener funciones similares ^[4].

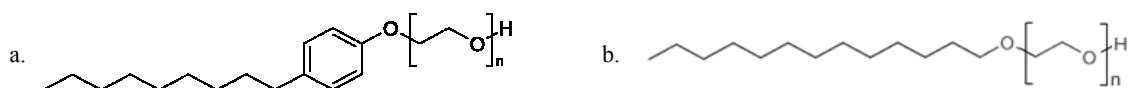


Figura 1. Ejemplo de estructura molecular de alcoholes etoxilados.
a. Nonil fenol etoxilado; **b.** Alcohol tri-decílico etoxilado.

Las propiedades fisicoquímicas de los tensoactivos en solución muestran un amplio panorama del comportamiento de estas sustancias con relación a su estructura molecular e interacciones intermoleculares, en función de la concentración de dicha sustancia en el medio. La concentración micelar crítica (CMC) es una de las propiedades más importantes, ya que describe el fenómeno de adsorción de moléculas en la superficie el cual, produce cambios abruptos en propiedades características de la solución tales como tensión superficial, presión

osmótica, conductividad eléctrica, etc., y la formación de aglomerados moleculares llamados micelas, las cuales se forman a partir de una concentración crítica (x_{cmc}). La CMC representa un estado termodinámico fundamental donde propiedades superficiales como tensión superficial, presión superficial y concentración superficial (θ , definida como la fracción de espacios ocupados en la superficie por moléculas de tensoactivo), traducido como una total ocupación de espacios disponibles en la interfase líquido – gas, $\theta \rightarrow 1$, alcanzan simultáneamente sus valores límite. El estudio de dichas propiedades de materiales tensoactivos es de gran importancia para su aplicación en la tecnología de emulsiones, alimentos, nanotecnología, farmacología, biomedicina, etc. ^[10].

En este trabajo se utilizó el método del anillo de Du Noüy para la medición de la tensión superficial de tres alcoholes tri-declicos etoxilados en medio acuoso. Los datos experimentales se analizaron con una nueva ecuación de estado superficial ^[11], que contiene entre sus parámetros constitutivos a la concentración micelar crítica, al factor superficial de máxima compresibilidad y a la concentración máxima superficial. Adicionalmente, se realizó un análisis con las ecuaciones de Adsorción de Gibbs y de Langmuir comparando los resultados obtenidos con los tres métodos, así como con cálculos teóricos extraídos mediante la contribución hidrofóbica – hidrofílica de grupos, constatando la correcta descripción de los sistemas por las tres ecuaciones empleadas y la estructura molecular de los tensoactivos utilizados.

IV. Marco Teórico

IV.i. Tensión superficial

La tensión superficial (σ) es una propiedad termodinámica que poseen todos los líquidos y está definida como la energía necesaria para reducir su superficie una unidad de área, es decir, es la fuerza que se requiere para vencer la resistencia que ponen los líquidos a aumentar su superficie y está dada en unidades de fuerza/longitud o energía/área por ejemplo ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) o ($\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$), respectivamente. Este fenómeno se manifiesta debido a que las fuerzas de atracción de una molécula situada en la superficie del líquido no se presentan en todas direcciones como lo hacen en una molécula situada en el seno del líquido, sino que, cuando se tiene contacto con otra fase estas fuerzas disminuyen y predomina la atracción hacia el interior o hacia moléculas de la misma especie, por el contrario, las moléculas que se encuentran en el seno tienen baja energía ya que sus fuerzas se presentan en todas direcciones con la misma intensidad y se anulan. La Figura 2 esquematiza los fenómenos descritos, donde las flechas indican las fuerzas atractivas ejercidas sobre una molécula de la superficie y una en el seno del líquido. Esta propiedad es la responsable de la existencia de eventos como capilaridad, formación de gotas y burbujas (curvatura), formación de menisco, etc.

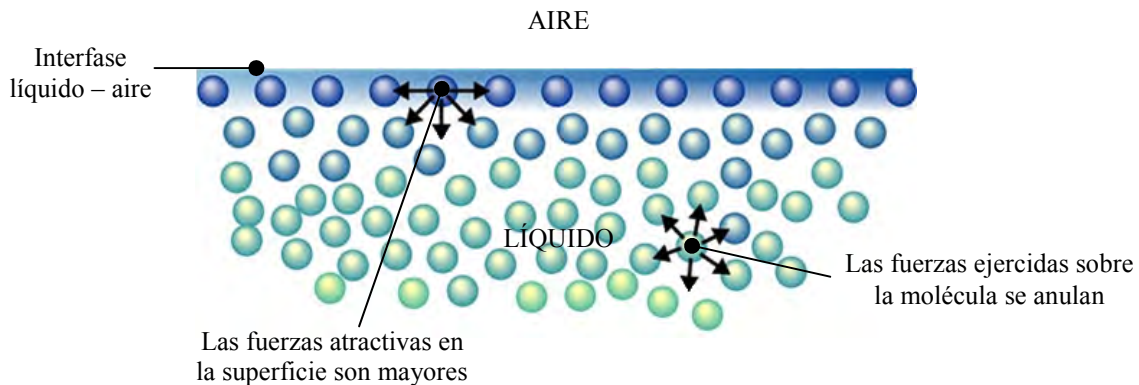


Figura 2. Representación de las fuerzas ejercidas sobre las moléculas en la superficie y el seno del líquido.

Existen varios métodos para medir la tensión superficial, por ejemplo anillo de Du Noüy, presión de burbuja, volumen de gota, gota pendiente, entre otros. Cada método es utilizado dependiendo de la naturaleza del líquido estudiado, las condiciones de medición y la estabilidad de la superficie cuando se deforma.

IV.ii. Presión superficial

Este parámetro termodinámico se define como la diferencia de la tensión superficial del disolvente puro y la de la solución a cualquier composición (x) y es denotado por la letra griega π . Así, para un sistema binario se tiene

$$\pi = \sigma_1^0 - \sigma \quad (1)$$

donde π es la presión superficial, σ_1^0 es la tensión superficial del disolvente puro y σ es la tensión superficial de la solución a cualquier composición. La presión de superficie es una energía característica de cada sistema, ya que al no ser afectada ante cambios de temperatura, mide únicamente el decremento energético de la superficie con respecto al disolvente puro [12]. La máxima presión superficial se tiene cuando la disolución está prácticamente formada por soluto ($x \rightarrow 1$), es decir, es la diferencia de las tensiones superficiales del disolvente (1) y del soluto (2) puros y frecuentemente se utiliza como una presión de referencia.

$$\pi_0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0 \quad (2)$$

Otra forma que se utilizará a lo largo de este trabajo para representar la presión superficial es la llamada presión reducida (π^*) y está definida como la relación entre la presión del sistema a cualquier composición y la presión de referencia.

$$\pi^* = \frac{\pi}{\pi_0} \quad (3)$$

IV.iii. Tensoactivos

Estructura y comportamiento

Los tensoactivos son especies químicas de naturaleza polar – no polar (moléculas formadas por una sección hidrofílica y una hidrofóbica) (Figura 3) que modifican las propiedades de superficie de los líquidos en los que se encuentran disueltos. Debido a su estructura anfifílica, tienen la tendencia de formar capas mono-moleculares en la interfase líquido – líquido o líquido – gas, orientándose a la fase hacia la cual disminuya su estado de energía. A este proceso se le conoce como adsorción y cuando se presenta, las propiedades fisicoquímicas de la interfase entre los dos fluidos se ven alteradas gracias a la orientación que adquieren las moléculas del material disuelto, provocando una variación en la tensión (σ) y presión (π) superficiales, cambios que son de suma importancia en múltiples procesos tecnológicos [2].



Figura 3. Representación de una molécula de tensoactivo.

El comportamiento de las especies con actividad superficial en una solución es determinante para su posible aplicación en cualquiera de los campos de la química, es por eso que es de suma importancia conocer cómo se llevan a cabo las interacciones de los materiales tensoactivos con el medio y el vínculo que tiene su conducta con el cambio en las propiedades termodinámicas de superficie. La adsorción es el primero de los dos procesos más importantes que se presentan en las soluciones tensoactivas. Durante la adsorción, las moléculas contenidas en la solución migran hacia la interfase del fluido orientando sus grupos según la polaridad del medio. Cuando se trata de soluciones acuosas, la porción hidrofóbica o cola (usualmente formada por una cadena hidrocarbonada) de las moléculas se orienta hacia la fase exterior, *i.e.* aire o aceite, y la porción hidrofílica o cabeza (formada por un grupo polar) queda hidratada gracias a su afinidad con el medio. Conforme la concentración de tensoactivo (x) aumenta en la disolución, el área superficial (A) se va saturando de moléculas hasta llegar un momento en el que esta región se encuentra totalmente saturada, es decir, la fracción de los espacios cubiertos (θ) con respecto a los espacios totales disponibles es 1. Ahora, las moléculas en el seno de la solución deben buscar un segundo arreglo con el objetivo de disminuir su entropía, orientándose de tal manera que exista un contacto entre sus porciones de igual naturaleza, pudiendo llevar al mínimo las fuerzas repulsivas (hidrófobas) que se tienen con el medio. Este segundo proceso, llamado de micelización, consiste en la formación de estructuras moleculares organizadas llamadas micelas. La concentración de tensoactivo que se tiene en solución en el momento en el que la presencia de micelas es evidente se llama concentración micelar crítica (CMC). Este proceso está representado en la Figura 4 y muestra la evolución de la posición de las moléculas en la superficie conforme la concentración de la solución aumenta, manteniéndose un equilibrio entre las moléculas libres, las adsorbidas y las que forman agregados micelares.

Estos procesos de adsorción y micelización no se manifiestan siempre de la misma manera, sino que son afectados por la temperatura del medio y la naturaleza del tensoactivo, debido a que la capa superficial monomolecular y los arreglos micelares presentan afinidades diferentes tanto con el medio como entre las mismas moléculas de soluto. Además, las propiedades fisicoquímicas de la superficie, principalmente la tensión superficial, se ven modificadas por la temperatura en ausencia de agentes tensoactivos, lo que provoca que en presencia de ellos, las propiedades, desempeño y concentración micelar crítica se vean alteradas.

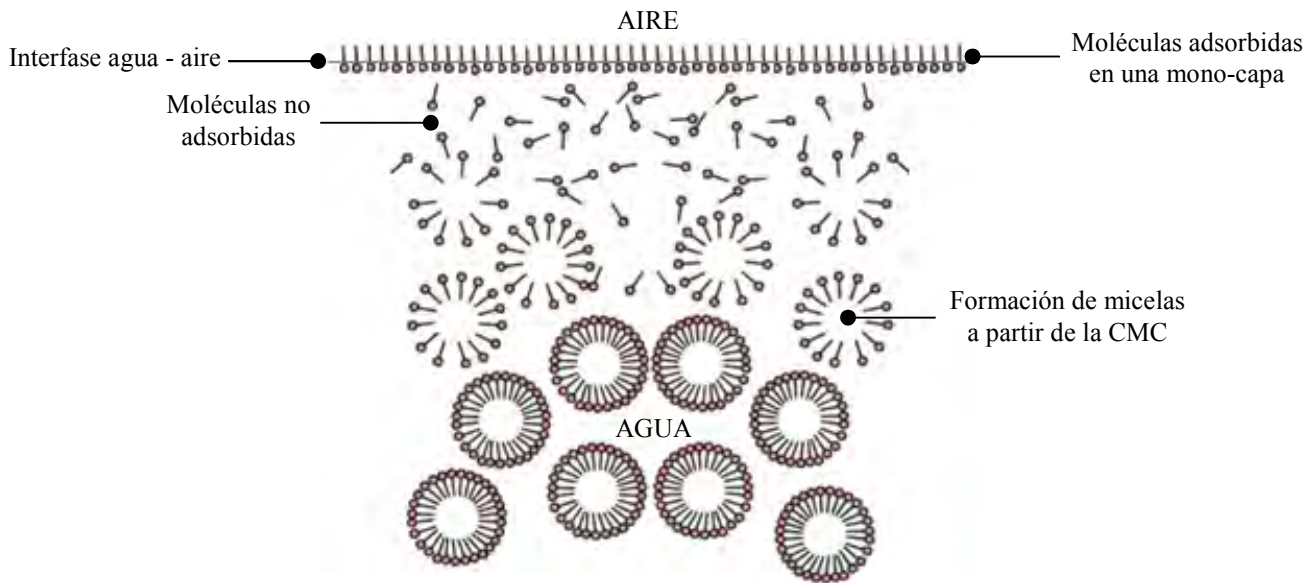


Figura 4. Representación de los procesos de adsorción superficial y micelización.

El proceso de adsorción superficial se inicia desde concentraciones muy bajas de tensoactivo, y es precisamente en esta zona donde se presenta la mayor razón de cambio en la tensión superficial, es decir, la tensión superficial disminuye rápida y constantemente con aumentos muy pequeños en las concentraciones de tensoactivo y es conocida como la zona diluida, representada por la zona A en la Figura 5. Esta razón de cambio empieza a disminuir conforme x aumenta, alejando a la solución del estado diluido y presentando cambios cada vez menos drásticos en la tensión superficial conforme x aumenta (zona B Fig. 5). Este comportamiento permanece hasta que la concentración de tensoactivo alcanza la CMC y las propiedades superficiales como tensión, presión y concentración (Γ) llegan a sus valores límite (zona C Fig. 5) y permanecen constantes desde ese punto en adelante.

$$\sigma \rightarrow \min \quad \pi \rightarrow \pi_{\max} = \pi_{cmc} \quad \Gamma \rightarrow \Gamma_{cmc}$$

Los valores para tensión, presión y concentración de superficie al alcanzar la CMC son constantes ya que los siguientes procesos que se llevan a cabo no son a nivel superficial, sino que los cambios moleculares que tienen lugar son en el seno del líquido. Recordando la Figura 4 y el proceso de micelización, estos agregados se forman precisamente después de que se alcanza la CMC sin afectar las propiedades superficiales ya adquiridas hasta ese punto. Este proceso es el que confiere a los tensoactivos sus propiedades como detergentes, emulsificantes, etc.

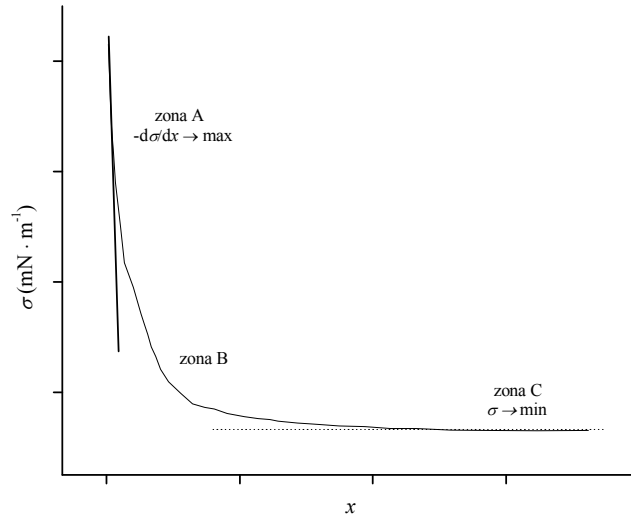


Figura 5. Representación del cambio en tensión superficial (σ) vs. concentración de tensoactivo (x) en la solución, donde la zona A corresponde a la región diluida, la zona B representa la región cuando x aumenta antes de llegar a la CMC y la zona C cuando $x \rightarrow x_{cmc}$ ($\sigma \rightarrow \min$). La línea sólida (—) representa la máxima razón de cambio de la tensión, la línea punteada (.....) marca la región en donde σ es mínima y constante.

Una mejor representación se obtiene graficando π vs. $\ln x$ (Figura 6), ya que permite apreciar un aumento lineal de π en la zona diluida y pone en mayor evidencia la región en la que se alcanza la CMC donde la formación de micelas es evidente y el cambio en la presión es abrupto. Es importante mencionar que la zona B ya no existe en la Figura 6, reduciéndose a un punto de transición entre las zonas A y C.

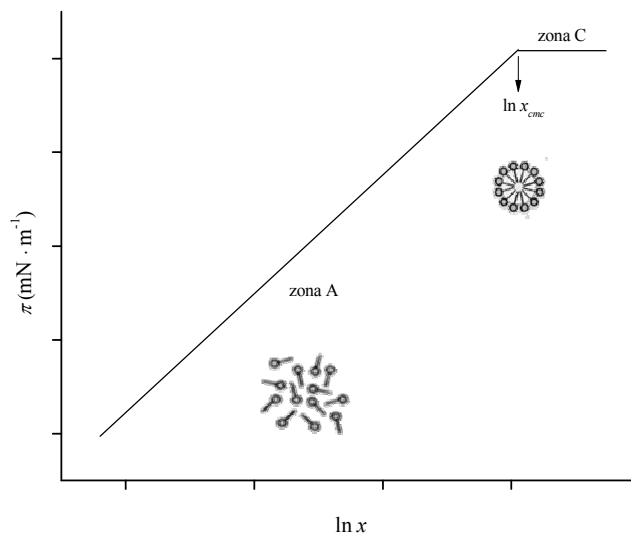


Figura 6. Gráfica π vs. $\ln x$.

Así como el proceso de adsorción tiene aplicaciones importantes debido a los grandes cambios que se tienen en las diferentes propiedades de superficie, el arreglo micelar confiere la capacidad a la disolución de solubilizar sustancias inicialmente inmiscibles en el medio, gracias a que en el interior de la micela se pueden albergar moléculas con la misma polaridad de su región interna ^[13]. Sin embargo, existen factores que determinan la capacidad micelar y a su vez, afectan el proceso de adsorción en la interfase ^[13]. Algunos de estos factores son:

- i. Tipo de solvente: sistema acuoso o no-acuoso.
- ii. Aditivos: como electrolitos, alcoholes, entre otros.
- iii. Propiedades superficiales del líquido adsorbente (superficie específica, polaridad y composición química).
- iv. Variación en la estructura del tensoactivo con respecto al tipo y tamaño de los grupos hidrofílico e hidrofóbico.

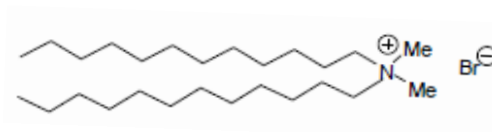
Por ejemplo, la adición de electrólitos o moléculas anfífilicas (alcoholes, fenoles, etc.) a la solución, puede modificar las características solubilizantes de la solución acuosa, lo que altera las interacciones existentes entre las partes hidrofílicas de un tensoactivo con el medio acuoso y por lo tanto, la formación de micelas.

Clasificación

Los tensoactivos se clasifican de acuerdo a su estructura química y a su capacidad de disociación en presencia de un electrolito ^[12]. Existen dos grandes grupos y son:

A. TENSOACTIVOS IÓNICOS. Son aquellos que en la porción que presenta actividad superficial contienen cargas electrostáticas en forma de iones. Según el tipo de carga que contengan pueden ser:

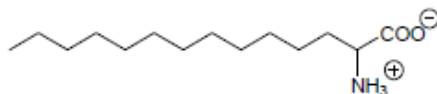
- ▶ Catiónicos. Aquellos que producen cargas positivas en solución, por ejemplo N^+ , Na^+ , K^+ , Ca_2^+ , NH_4^+ . Como principales características destacan su alto poder humectante y espumante, además de ser buenos suavizadores de fibras.



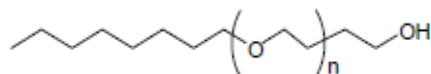
- ▶ Aniónicos. La carga que presentan es negativa gracias a la presencia de grupos como SO_3^- , COO^- , Cl^- , Br^- , entre otros. Su principal característica es su excelente poder detergente.



► Anfóteros. Son aquellos que presentan los dos grupos funcionales, una carga positiva y una negativa, en la molécula. Su comportamiento está basado en el pH de la solución en la que se encuentren, por ejemplo en soluciones ácidas se comportan como tensoactivos catiónicos y en medio básico como aniónicos ^[12].



B. TENSOACTIVOS NO IÓNICOS. Son aquellos que carecen de cargas positivas o negativas, es decir, no producen iones en solución acuosa y contienen grupos como -COO-, -CONH-, -NH-, -O-, -CH(OH)-. Sus diversas aplicaciones se deben a su gran poder humectante, antiespumante y emulsionante; son compatibles con los demás tipos de tensoactivos y pueden integrarse en diversas formulaciones, siendo más estables que los de tipo aniónico y catiónico.



Aproximadamente el 75% de los tensoactivos no iónicos utilizados contienen óxido de etileno ^[14] debido a que son moléculas que se fijan fácilmente sobre una gran variedad de grupos como hidroxilos, fenoles, aminas, ésteres, etc., produciéndose una condensación o una poli-condensación, ya que el producto de una condensación presenta la misma estructura ionizada que la de la cadena original y por lo tanto, puede servir de base para la condensación de otra molécula de óxido de etileno. Como consecuencia, estos materiales presentan una distribución en el número de grupos óxido de etileno y esta mezcla de masas moleculares puede presentarse en menor o mayor medida según el proceso de síntesis que se utilice, pudiendo modificar la actividad superficial del material. Los compuestos etoxilados de uso más frecuente son los alcoholes lineales, ya que tienen gran capacidad de biodegradación y es mayor que la de los alcoholes ramificados, alquil fenoles, ésteres de ácidos grasos, amidas, etc.

Alcoholes Etoxilados

Los alcoholes etoxilados (AEO) pertenecen a la familia de los tensoactivos no iónicos. La carencia de grupos ionizados se refleja en un alto desempeño en presencia de aguas duras a bajas temperaturas, en soluciones ácidas o alcalinas y una gran compatibilidad con otros tensoactivos. Las moléculas de AEO están formadas por dos grandes grupos: la región hidrofóbica, conformada por una cadena alquílica y la región hidrofílica, donde se encuentra la cadena etoxilada y el grupo OH (Figura 7). Cuando la región etoxilada comprende dos o más moléculas de óxido de etileno son llamados alcoholes polietoxilados (APEO). La principal fuente para la producción de alcoholes ha sido la extracción de aceites vegetales naturales de coco, palma, nuez, soja, principalmente, a partir de los cuales se extraen los ácidos grasos tales como láurico, palmítico y esteárico necesarios para la obtención de los alcoholes grasos lineales que forman la base para la producción. Sin embargo, la extracción y purificación de ácidos y alcoholes naturales ha sido reemplazado ya que este proceso resulta muy costoso. Una segunda alternativa es la producción de alcoholes sintéticos a partir de etileno. Usualmente son fabricados por medio de la deshidrogenación de aldehídos derivados de alfa-olefinas, las cuales son obtenidas por medio de una oligomerización Ziegler ^[15]. Posteriormente, la introducción de óxido de etileno a la molécula, o etoxilación del alcohol, se lleva a cabo bajo altas presiones y temperaturas y en presencia de catalizadores como hidróxido de potasio o metóxido de sodio ^[15].

Debido a su naturaleza sintética, estos tensoactivos industriales no son totalmente puros, sino que se presentan en mezclas ^[3, 16] y, como se mencionó anteriormente, sus propiedades se ven afectadas según su grado de poli-dispersidad. Para los alcoholes tri-declicos etoxilados (C₁₃E_n) se pueden encontrar mezclas de cadenas hidrocarbonadas de entre 11 y 14 carbonos, donde más del 70% corresponde a alcoholes lineales y menos del 30% a alcoholes *iso* ^[15, 17, 18].

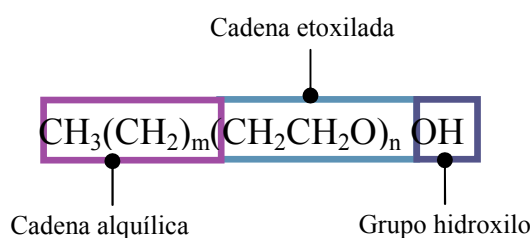


Figura 7. Estructura básica de alcoholes lineales etoxilados.

La estructura molecular de los alcoholes etoxilados es fundamental ya que su relación con el comportamiento en solución es de gran importancia para su estudio y aplicación ^[19]. Como consecuencia, cualquier cambio en el número de moléculas que la forman se refleja en cambios drásticos en las propiedades de

superficie, por ejemplo, al aumentar el contenido de unidades de OE, su solubilidad en agua aumenta ya que la hidratación de la molécula es promovida por la formación de un mayor número de puentes de hidrógeno y por lo tanto, su capacidad para abatir la tensión superficial disminuye; por el contrario, un aumento en la longitud de la cadena hidrocarbonada provoca que las moléculas sean menos afines con el medio acuoso, aumentando así su potencial para migrar a la superficie y abatir la tensión superficial, lo que se traduce en un menor requerimiento de tensoactivo para alcanzar la CMC.

IV.iv. *Termodinámica de Superficies*

La interfase o región superficial es una zona en la cual dos fases tienen contacto entre sí, con características particulares y ajenas a cualquiera de dichas fases, considerándola como una tercera fase en donde los principios termodinámicos se aplican de la misma manera ^[20].

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

donde U representa la energía interna, H la entalpia, A la energía de Helmholtz, G la energía de Gibbs, S la entropía, V el volumen, T la temperatura, P la presión, μ_i el potencial químico de la especie i y n_i el número de moles presentes de la especie i .

Potencial Químico

El potencial químico (μ) es una magnitud intensiva que caracteriza el comportamiento termodinámico de una especie que se encuentra o no en equilibrio y depende de la temperatura, presión y composición del sistema en el que se encuentra ^[21]. Así como cada especie dentro del sistema tiene su propio potencial químico, a la totalidad de la mezcla también le corresponde un potencial y está definido como la suma de los potenciales químicos de cada especie por el número de moles individuales contenidos. Esta magnitud se puede expresar en

términos de la variación de la energía con respecto a la cantidad de materia, así, se puede utilizar la energía interna (si S, V, n_i ctes.), la energía libre de Helmholtz (si T, V, n_i ctes.) o bien, la energía libre de Gibbs (si T, P, n_i ctes.). Esta última representación es la más usual, ya que requiere de condiciones fácilmente operables que pueden mantener constantes.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (8)$$

Así, con la ecuación (8) se establece que el potencial químico de un sistema a T y P constantes es igual a la variación de la energía libre de Gibbs ante cambios en la composición del sistema. Considerando estos dos parámetros constantes, el potencial químico para cualquier especie en solución de una forma integrada es

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (9)$$

donde μ_i^0 representa el potencial químico de referencia de la especie i , R la constante de los gases, T la temperatura, x la concentración (en fracción mol) del componente i en la mezcla y γ el coeficiente de actividad de la especie i . Este último término desaparece de la igualdad cuando se trata de soluciones ideales altamente diluidas, donde el coeficiente de actividad es 1 ($\gamma \rightarrow 1$) y la actividad coincide con la concentración de la especie en solución.

Ecuación de Adsorción de Gibbs

Una de las ecuaciones fundamentales de la termodinámica para el estudio de solutos con actividad superficial es la ecuación de Adsorción de Gibbs, la cual establece un vínculo entre la cantidad de material adsorbido en la superficie y la variación de la tensión superficial ^[10]. Se parte de la ecuación de energía interna (ec. (4)) y para establecer esta energía en la interfase se redefinen sus términos, añadiendo a la igualdad un cuarto término llamado energía de superficie (σdA) y las variables extensivas propias de esta fase se diferencian con el superíndice (*), dando lugar a una expresión integrada de la forma

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma A + \sum_i \mu_i n_i^* \quad (10)$$

Así, la forma diferencial de la ecuación (10) en conjunto con la ecuación (4) lleva a la ecuación de Gibbs – Duhem para superficies

$$S^* dT - V^* dP + Ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (11)$$

en donde S^* es la entropía de superficie, V^* es el volumen de la superficie, T y P la temperatura y presión del sistema, A es el área superficial, σ es la tensión superficial. Utilizando la primera convención de Gibbs, la cual considera que la capa superficial tiene un volumen despreciable con respecto al área, es decir la superficie es una fase en dos dimensiones, y bajo condiciones isotérmicas se obtiene la ecuación de Adsorción de Gibbs

$$Ad\sigma + \sum n_i^* d\mu_i = 0 \quad (12)$$

A partir de esta nueva ecuación se puede definir una nueva variable llamada concentración superficial, $\Gamma_i = n_i^* \cdot A^{-1}$, expresada en ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$), que corresponde a la concentración del soluto i adsorbido en la interfase. Si la ecuación (12) se escribe en términos de la presión superficial (π) y de Γ_i se tiene una nueva forma para la ecuación de Adsorción de Gibbs

$$d\pi = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (13)$$

Considerando un sistema binario, formado por un disolvente ($_1$) y un soluto ($_2$), la ecuación de Adsorción de Gibbs toma la forma

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (14)$$

Tomando la ecuación de Gibbs – Duhem para el bulto, es decir, no se toma Γ_i como variable sino x que corresponde a la concentración de la solución, en condiciones de T y P constantes y en función del soluto se tiene

$$(1 - x_2) d\mu_1 = -x_2 d\mu_2 \quad (15)$$

Es así como la ecuación (14) toma una forma que depende de la concentración del soluto

$$d\pi = \left(\Gamma_2 - \frac{x_2}{1 - x_2} \Gamma_1 \right) d\mu_2 \quad (16)$$

Considerando la región infinitamente diluida, **i.e.** $x_2 \rightarrow 0$, se llega a la ecuación (17) y se observa que coincide con la segunda convención de Gibbs ($\Gamma_1 = 0$), por lo tanto los subíndices serán omitidos ya que a partir de aquí nos referiremos solamente al material tensoactivo.

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (17)$$

La región diluida es la zona de mayor sensibilidad ante los cambios de concentración de soluto, ya que es la región donde la rapidez de cambio de la tensión superficial es máxima ante variaciones en la concentración de la solución ^[10].

Se tiene que el potencial químico ideal es

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln x \quad (18)$$

De esta forma, la ecuación (17) en términos del potencial químico ideal y a T constante, conduce a la ecuación (19) como su forma más conocida para regiones diluidas ^[22]

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_{T, x \rightarrow 0} \quad (19)$$

donde (^b) indica una propiedad de bulto, μ^0 es el potencial químico de referencia y x la fracción mol del material en solución. Si la ecuación (19) se expresa en términos del $\ln x$ con la finalidad de hacer más evidente el rápido comportamiento ascendente de la presión superficial con la concentración, obtenemos una función que, cuando $x \rightarrow x_{cmc}$ presenta un aforo máximo de la capa superficial,

$$\Gamma_{cmc} = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{x \rightarrow x_{cmc}} \quad (20)$$

donde Γ_{cmc} representa la concentración superficial cuando $x = x_{cmc}$. Esta concentración está dada para cada tensoactivo a condiciones de temperatura y presión de trabajo, y existe un solo valor máximo para esta variable, sin embargo, para cada sustancia existe un valor límite de Γ , denominado como concentración máxima de superficie (Γ_m) pero en condiciones límite ($T = 0$). De esta variable se hablará más adelante. Así que para cumplir con los objetivos de este trabajo, denotaremos Γ con el subíndice (cmc) para distinguir que se trata de una concentración superficial específicamente en condiciones de saturación ($x = x_{cmc}$) y a $T = 293.15$.

La integración de la ecuación (20) nos dirige a una de las tres ecuaciones que se utilizarán para el análisis del comportamiento de los tres sistemas etoxilados y se resume a una expresión lineal ^[22], en donde la pendiente incluye el parámetro Γ_{cmc} y la ordenada al origen el $\ln x_{cmc}$

$$\pi = \Gamma_{cmc} RT \ln x + \pi_{cmc} - \Gamma_{cmc} RT \ln x_{cmc} \quad (21)$$

Por otro lado, la región diluida también permite hacer la afirmación de que la relación presión superficial – concentración es constante ^[10] representando un comportamiento ideal, pudiendo sustituir dicho término en la ecuación (19)

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (22)$$

Utilizando el concepto de $\Gamma = A^{-1}$ (donde A se define como el área ocupada por mol de material) se puede llegar a la ecuación bidimensional de gas ideal

$$\pi A = RT \quad (23)$$

Si se integra la expresión obtenida de la ecuación de gas ideal (23) relacionada con la ecuación de Adsorción de Gibbs (17), se obtiene una expresión del potencial químico superficial ideal (ec. (24)) y si se acopla a una presión superficial de referencia se obtiene la ecuación del potencial químico superficial real (ec. (25))

$$\mu^s = \mu^{0s} + RT \ln \pi \quad (24)$$

$$\mu^s = \mu^{0s} + RT \ln \pi^* \quad (25)$$

en donde (s) indica una propiedad de superficie y π^* es la relación entre la presión superficial y la presión superficial de referencia (π_0), i.e. $\pi^* = \pi \cdot \pi_0^{-1}$.

En el equilibrio, los potenciales químicos reales de superficie y del seno del líquido o bulto (ec. (26)) son iguales, conduciendo a una expresión válida únicamente en la región diluida (ec. 27))^[23], con la que finalmente se obtiene el potencial químico de bulto a dilución infinita (ec. (28)) en función de la actividad química del soluto (γx) en el medio en el que está disuelto. Este nuevo parámetro es una medida de la efectividad de una sustancia que depende de la concentración total del componente en la mezcla^[24]

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln(\gamma x) \quad (26)$$

donde γ es el coeficiente de actividad. Este coeficiente, contenido en la ecuación de potencial químico de bulto para un sistema real, es de suma importancia ya que provee una descripción del equilibrio químico y una medida del grado de no idealidad del sistema en función de la concentración, ya que caracteriza el comportamiento del material tensoactivo cuando es rodeado por moléculas del solvente^[4, 24]. Tomando la igualdad de los dos potenciales químicos no ideales del bulto y la superficie obtenemos que $\pi^* = \gamma \cdot x$ ^[23]. Sin embargo, este trabajo basa su análisis en las regiones altamente diluidas y bajo esta premisa se tiene que si $x \rightarrow 0 \therefore \gamma \rightarrow \gamma^\infty$

$$\gamma^\infty = \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (27)$$

dejando la ecuación de potencial químico de bulto real a régimen de dilución infinita como

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln(\gamma^\infty x) \quad x \leq x_{cmc} \quad (28)$$

Ecuación de Estado Superficial (EES) Gibbs – Volmer

Para el análisis cuantitativo de las propiedades de superficie de materiales de alto masa molecular con actividad superficial, es necesario utilizar una expresión no ideal, ya que la igualdad entre el coeficiente de actividad a dilución infinita y la relación de la presión superficial con la concentración (ec. (27)) no siempre se cumple para mezclas binarias no ideales, aunque sí se establece una relación lineal entre las variables ^[23]. Por otro lado, también es necesario incluir en la expresión un vínculo entre la concentración superficial y la presión superficial ^[20]. La ecuación de estado superficial de Volmer es una de las expresiones más simples para describir la no idealidad en sistemas reales (materiales no volátiles) ^[4] y combinada con la ecuación de Adsorción de Gibbs proporciona un método basado en los equilibrios entre el bulto y la superficie ^[4]. La primera definición se hará partiendo de la ecuación bidimensional de gas ideal, en donde el factor A es modificado por un término bi-dimensional, análogo a uno tri-dimensional en la ecuación de van der Waals ^[25]

$$\pi(A - A_m) = RT \quad (29)$$

donde A representa el área por mol de soluto ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) sobre la superficie y A_m la corrección bi-dimensional del término A . Para un correcto análisis de éste último parámetro, es necesario recordar que en la ecuación de van der Waals el volumen molar está definido bajo condiciones muy estrictas: altas presiones y bajas temperaturas y, análogamente, el término A_m requiere solamente bajas temperaturas para su posible igualdad con el término A

$$A = A_m \Leftrightarrow T = 0 \quad (30)$$

De la misma manera, mediante el recíproco de A tenemos que la ecuación (29) se representa como

$$\frac{1}{\Gamma_{cmc}} = \frac{RT}{\pi_{cmc}} + \frac{1}{\Gamma_m} \quad (31)$$

en donde $\Gamma_m = A_m^{-1}$, $\Gamma_{cmc} = A^{-1}$ y π es sustituida por π_{cmc} ya que es el máximo valor que alcanza esta variable en condiciones de saturación (en la CMC). A partir de las ecuaciones (30) y (31) se puede definir a Γ_m como la máxima concentración de tensoactivo presente en la superficie en condiciones de *hiper-empaquetamiento*,

mientras que Γ_{cmc} se presenta como una concentración superficial en condiciones de saturación, es decir $x \rightarrow x_{cmc}$ bajo condiciones experimentales. Una vez determinados los parámetros termodinámicos y sus condiciones de referencia, se puede introducir la ecuación de adsorción de Gibbs en la de Volmer, obteniendo como resultado una expresión^[4] para el potencial químico de superficie

$$\mu^s = \mu^{0s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_{cmc}} + \frac{\pi - \pi_{cmc}}{\Gamma_m} \quad (32)$$

donde π_{cmc} tiene el papel de presión de referencia. Esto se explica gracias a la naturaleza del tensoactivo ya que, por tratarse de sustancias no volátiles se deben hacer dos consideraciones importantes^[25]: I. La presión de referencia no puede establecerse como la diferencia de las tensiones superficiales de los componentes puros, ya que debido a la naturaleza de estos materiales (sólidos, semi-sólidos o altamente viscosos) esta propiedad no se puede determinar; II. En líquidos ordinarios π_0 es la presión máxima y se alcanza cuando $x \rightarrow 1$, mientras que en presencia de solutos no volátiles la presión máxima se tiene cuando $x \rightarrow x_{cmc}$. Tomando en cuenta lo anterior, la presión de referencia asociada a estos compuestos será la presión en condiciones de saturación, **i.e.** $\pi_0 = \pi_{cmc} \forall x \geq x_{cmc}$. Así, se redefine la presión reducida (π^*) como la relación entre la presión superficial y la presión de saturación (π_{cmc}). Con esta nueva consideración, el potencial químico superficial se expresa como

$$\mu^s = \mu^{0s} + RT \ln \pi^* + \frac{\pi - \pi_{cmc}}{\Gamma_m} \quad (33)$$

Con la igualdad de los potenciales de bulto (ec. (28)) y de superficie (ec. (33)) de Volmer para compuestos no volátiles se obtiene

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{\pi_{cmc} - \pi}{\Gamma_m RT} + \ln \gamma^\infty \quad (34)$$

que en términos de la presión reducida π^* se expresa como

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{\pi_{cmc}}{\Gamma_m RT} (1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty \quad 0 \leq \pi^* \leq 1 \quad (35)$$

La EES Gibbs – Volmer (ec. (35)) es una ecuación que incluye la concentración micelar crítica como parte de sus parámetros constitutivos, además es una expresión lineal válida sólo en el intervalo $0 \leq x \leq x_{cmc}$, cuya pendiente corresponde al factor de máxima compresibilidad (z_m) y la ordenada al origen es $-\ln \gamma^\infty$, donde x es la fracción mol, $\pi = (\sigma^0_l - \sigma)$ es la presión superficial, σ^0_l es la tensión superficial del agua pura ($72.57 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$), π^* es la presión superficial reducida $\pi^* = (\pi \cdot \pi_{cmc}^{-1})$ y π_{cmc} es la máxima presión superficial cuando $x \rightarrow x_{cmc}$.

$$z_m = \frac{\pi_{cmc}}{\Gamma_m RT} \quad (36)$$

Recordando la ecuación (31), se deduce que existe otro factor de compresibilidad dado mediante la misma ecuación (36) pero utilizando el valor de Γ_{cmc} . A este nuevo factor en condiciones experimentales ($T = 293.15$) se le denominará factor superficial de compresibilidad en condiciones de saturación (z_{cmc}).

Volmer presenta un modelo que sirve para poder representar sistemas no ideales, es decir, disoluciones de tensoactivos que son de masa molecular elevada y que por sus características físicas no pueden ser tratados con ecuaciones de estado que utilicen un método basado en el equilibrio líquido – vapor. Sin embargo, utilizando los mismos potenciales químicos del seno del líquido y de la superficie se pueden obtener expresiones válidas para líquidos ordinarios (disoluciones con tensoactivos de baja masa molecular) y así poder determinar los mismos parámetros fisicoquímicos pero con los estados de referencia adecuados.

En el equilibrio bulto – superficie a dilución infinita, la ecuación (34) ^[23, 25] se reescribe como

$$\ln \gamma^\infty = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi_{cmc}}{\Gamma_m RT} \quad (37)$$

Para poder conocer el valor del coeficiente de actividad a dilución infinita, es necesario conocer los parámetros que lo acompañan, es por esto que se toma la forma diferencial de los potenciales de bulto y superficie, en concentraciones en las que γ^∞ permanece constante ^[25], es decir $x \rightarrow 0$ y $\pi \rightarrow 0$

$$d \ln \left(\frac{\pi}{x} \right) = - \frac{d\pi}{\Gamma_m RT} \quad (38)$$

Al integrar la ecuación diferencial se tiene una forma que describe un comportamiento lineal, al menos en la región diluida ^[23]

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_m RT} \quad (39)$$

De esta forma integral de la ecuación de Volmer, se grafica el $\ln (\pi^*/x)$ vs. π , en donde la pendiente está representada por $\Gamma_m RT$ y la ordenada al origen es $\ln (\pi^*/x)$ a dilución infinita. Conociendo los parámetros Γ_m y $\ln (\pi^*/x)$ a dilución infinita se utiliza la ecuación (37) para conocer $\ln \gamma^\infty$ ^[23]. Al evaluar la ecuación integral de Volmer cuando $x = x_{cmc}$, y por consiguiente $\pi^* = 1$, se obtiene que

$$-\ln x_{cmc} = \ln \gamma^\infty \quad (40)$$

pudiendo reescribir la ecuación de Volmer a dilución infinita como

$$-\ln x_{cmc} = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi_{cmc}}{\Gamma_m RT} \quad (41)$$

La ecuación (40) para líquidos no volátiles se puede obtener a partir de la convención en la CMC: la superficie se encuentra saturada mientras que el bulto se encuentra diluido^[25], teniendo que establecerse nuevas variables análogas para bulto y superficie: fracción mol x (bulto), X (superficie); coeficiente de actividad γ (bulto), Λ (superficie) que en condiciones de cmc cumplen con

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x_{cmc} & X &\rightarrow 1 \\ \gamma &\rightarrow \gamma_{cmc} & \Lambda &\rightarrow 1 \end{aligned} \quad (42)$$

Así, los potenciales químicos se expresan como^[20]

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln(\gamma x)_{cmc} \quad (43)$$

$$\mu^s = \mu^{0s} + RT \ln(\Lambda X)_{cmc} \quad (44)$$

Al equilibrio se tiene que,

$$\ln(\gamma x)_{cmc} = 0 \quad (45)$$

reduciéndolo a la expresión^[11, 25]

$$\ln \gamma_{cmc} = -\ln x_{cmc} \quad (46)$$

Comparando ec. (40) con (46) se confirma que el coeficiente de actividad es un parámetro que permanece constante a lo largo del intervalo $0 \leq x \leq x_{cmc}$ y que la ecuación (35) se puede escribir en función de la concentración micelar crítica^[4]

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = z_m (1 - \pi^*) - \ln x_{cmc} \quad x \leq x_{cmc} \quad (47)$$

Energías Estándar de Adsorción y Micelización

En las soluciones que contienen agentes tensoactivos existen varios tipos de interacciones que favorecen e impiden que se lleven a cabo los procesos de adsorción y micelización, además de la gran influencia de las variables fisicoquímicas que intervienen en el sistema ^[13]. Estos dos procesos termodinámicos tienen lugar principalmente por las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas y el medio, sin embargo también existen fuerzas entre moléculas de la misma especie, retardando o acelerando los procesos de migración a la superficie y de aglomeración en cuerpos micelares. Una medida energética de estos procesos de transporte entre la superficie y el bulto se puede determinar mediante las energías estándar de adsorción (ΔG^0_{ads}) y micelización (ΔG^0_{mic}) ^[23]. La adsorción en la interfase confiere el estado más estable (fase con menor energía libre) de las moléculas dentro de la solución, llevándose a cabo naturalmente (proceso espontáneo) y es por esto que se representa con un signo negativo, $-\Delta G^0_{ads}$.

La energía estándar de adsorción se obtiene partiendo del equilibrio de potenciales químicos ideales de bulto (ec. (18)) y de superficie (eq. (24)) a dilución infinita, los cuales poseen diferentes estados de referencia^a,

$$\mu^{0s} + RT \ln x = \mu^{0b} + RT \ln \pi \quad (48)$$

dejando a ΔG^0_{ads} como una función de la presión superficial y la concentración de bulto,

$$-\Delta G^0_{ads} = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (49)$$

Por otro lado, la energía estándar de micelización se define como

$$\Delta G^0_{mic} = RT \ln x_{cmc} \quad (50)$$

Si se observa con detenimiento, la ecuación de Volmer contiene dentro de sus parámetros la energía estándar de adsorción, sin embargo, esta expresión está definida en términos de π^* (debido a que proviene de la igualdad de potenciales químicos bajo un mismo estado de referencia) y se le debe dar un tratamiento algebraico para obtener una forma similar a la ecuación (49). A partir de la ecuación de Volmer a dilución infinita (ec. (41)) se puede obtener una igualdad entre las energías estándar de adsorción y micelización multiplicando la igualdad por RT ^[11]

$$-\Delta G^0_{ads} + \Delta G^0_{mic} = RT \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} + RT \ln x_{cmc} = z_m RT \quad (51)$$

^a El potencial químico para el bulto tiene como estado de referencia $x = 1$ ($\pi \rightarrow 0$), mientras que el de superficie es $\pi = 1$ ($x \rightarrow 0$).

Con esta nueva forma se descompone el término π^* y se obtiene una expresión para $-\Delta G_{ads}^0$ a partir de la ecuación no ideal de Volmer

$$-\Delta G_{ads}^0 = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = RT (z_m + \ln \pi_{cmc} - \ln x_{cmc}) \quad (52)$$

Ecuación de Langmuir

La ecuación de estado de Langmuir basa su teoría en los procesos de adsorción y desorción de las moléculas en una superficie (Isoterma de Langmuir) y la complementa con la ecuación de Adsorción de Gibbs. La Isoterma de Langmuir establece un equilibrio entre la rapidez con que se adsorbe y desorbe un material líquido o gaseoso en la capa superficial de un líquido o sólido en función de la cantidad de espacios vacíos de la superficie y del material presente en el seno del fluido^{b [12]} a una T constante. Este modelo realiza algunas suposiciones con respecto a la superficie de adsorción y las moléculas de fluido adsorbidas:

- i. Superficie Ideal. Toda la superficie es energéticamente uniforme, es decir, todos los espacios vacíos tiene la misma probabilidad de ser ocupados.
- ii. La cantidad de moléculas adsorbidas no influye en la adsorción de la siguiente molécula, es decir, no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas.
- iii. La máxima cantidad de material adsorbido corresponde a la formación de una mono-capa.

Teniendo en cuenta estos postulados, se comenzará por definir la rapidez de adsorción

$$r_{ads} = k_{ads} x (1 - \theta) \quad (53)$$

donde r_{ads} es la rapidez de adsorción del tensoactivo en la superficie, k_{ads} es la constante de adsorción (propia de cada especie presente en el sistema), x la fracción mol del material en el bulto de la solución y θ la fracción de espacios ocupados en la superficie. Cuando $\theta \rightarrow 0$, es decir, la superficie está prácticamente libre de moléculas, la rapidez de adsorción es máxima, ya que las moléculas en solución encuentran más fácilmente un lugar libre en la superficie para adsorberse.

Por el contrario, la rapidez de desorción de moléculas desde la superficie hacia el bulto está dada por

$$r_{des} = k_{des} \theta \quad (54)$$

^b Para gases, se utiliza la presión parcial como una medida de concentración.

donde k_{des} es una constante de desorción (propia de cada especie presente en el sistema) y la rapidez está simplemente regida por la cantidad de espacios ocupados en la superficie. En el equilibrio, la rapidez de adsorción es igual a la de desorción

$$k_{ads}x(1-\theta) = k_{des}\theta \quad (55)$$

Se define al coeficiente de reparto (β) como una constante de equilibrio definida por la relación de las constantes de adsorción y desorción

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} = \beta \quad (56)$$

Entonces se tiene que la ecuación (55) se reduce a

$$\beta x(1-\theta) = \theta \quad (57)$$

$$\theta = \frac{\beta x}{(1 + \beta x)} \quad (58)$$

Para poder obtener una expresión que relacione los parámetros definidos por la isoterma de Langmuir y la x_{cmc} es necesario introducir la ecuación de Adsorción de Gibbs (ec. (19)) e igualarla en su forma integral

$$\frac{x}{\Gamma_{cmc}RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (59)$$

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_{cmc}RT \int_0^x \frac{\beta}{1 + \beta x} dx \quad (60)$$

$$\pi = \Gamma_{cmc}RT \ln(1 + \beta x) \quad (61)$$

donde Γ_{cmc} corresponde a la concentración superficial cuando $x = x_{cmc}$. La expresión (61) es finalmente la ecuación de estado de Langmuir, la cual establece un comportamiento no lineal y contiene los parámetros fundamentales para la descripción de la superficie: el efecto hidrofóbico y la concentración superficial ^[26]. Sin embargo, esta ecuación de estado es solamente válida cuando $x \leq x_{cmc}$.

Contribución hidrofóbica – hidrofílica por grupos

Para confirmar los valores de x_{cmc} obtenidos mediante las ecuaciones de Adsorción de Gibbs, Gibbs – Volmer y Langmuir se utilizan valores teóricos de las contribuciones hidrofóbicas e hidrofílicas de cada uno de los grupos que forman la molécula de tensoactivo. A partir de estos valores se utiliza una ecuación ^[27] que vincula los efectos atractivos y repulsivos de manera directa con la x_{cmc}

$$\ln x_{cmc} = m\chi_{hphobic} + n\chi_{hphilic} \quad (62)$$

Donde m es el número de moles presentes de cada grupo hidrofóbico, $\chi_{hphobic}$ corresponde los valores con los que contribuye cada grupo hidrófobo, n el número de moles por grupo hidrofílico presente y $\chi_{hphilic}$ son los valores de contribución de cada grupo hidrófilo. Los valores teóricos para cada grupo hidrófilo están previamente reportados ^[11] y son los siguientes

Tabla 1. Valores teóricos para contribuciones hidrófobas e hidrófilas por grupos.

Grupo	Contribución	
	$\chi_{hphobic}$	$\chi_{hphilic}$
CH ₃	-ln 3	0
CH ₂	-ln 3	0
OE	0	0.06 ± 0.02
OH	0	0.8

Los valores para la contribución del óxido de etileno están reportados ^[11] dentro de un intervalo entre 0.04 y 0.08. Para poder comparar estos efectos, se tomaron tres puntos dentro del intervalo reportado (0.04, 0.06 y 0.08), analizando los resultados con los valores experimentales de $\ln x_{cmc}$, obtenidos a partir de los tres modelos termodinámicos utilizados.

V. Procedimiento Experimental

V.i. Método de Medición. Anillo de Du Noüy

Esta técnica tradicional se utiliza para medir la tensión superficial e interfacial de sistemas líquido – líquido o líquido – gas. El método mide directamente la fuerza que se requiere para que un anillo de alambre delgado se separe de la superficie. Consiste en una balanza o tensiómetro calibrado, que tiene suspendido un anillo delgado de un material inerte de diámetro pequeño (aproximadamente de 1 cm), usualmente se utiliza Platino o una mezcla Pt – Ir ya que son metales que no reaccionan fácilmente con una gran variedad de sustancias. El anillo se coloca sobre la superficie líquido – gas o interfase líquido – líquido de una solución muestra y mediante una palanca de torsión se levanta el anillo de la interfase hasta que quede totalmente separado de ella. En ese momento se toma la lectura de la fuerza que se necesitó para poder levantar el anillo. La Figura 8 muestra el tensiómetro de DuNoüy más conocido, aunque no fue el utilizado para las determinaciones de este trabajo. Algunas ventajas de este método son:

- No se requieren grandes volúmenes de solución muestra.
- Es un método de alta precisión.
- El tiempo de medición no rebasa los 20 segundos.

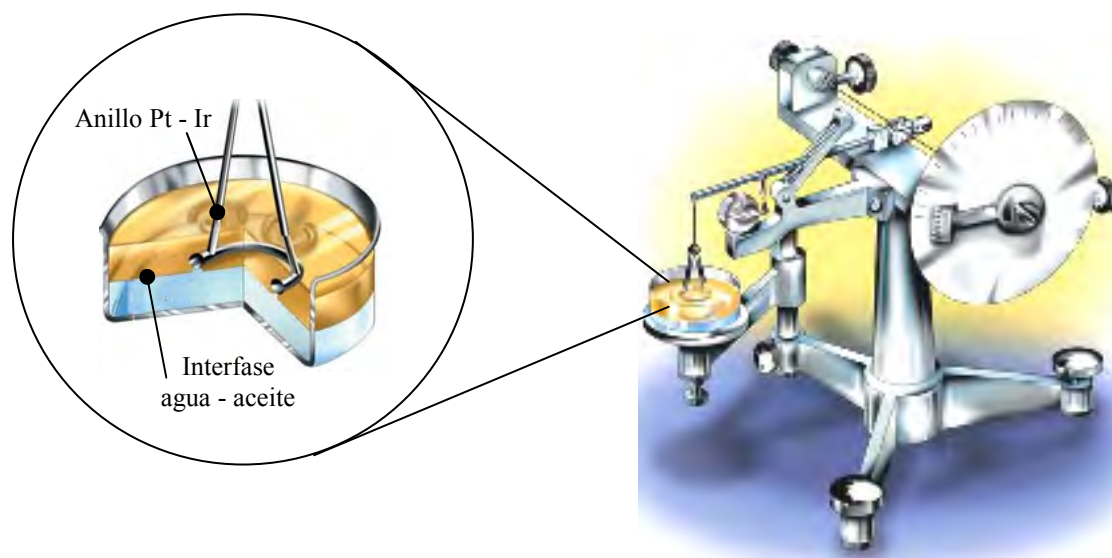


Figura 8. Tensiómetro de Du Noüy.

La fuerza requerida para levantar el anillo está dada por

$$\sigma = \frac{Mg}{4\pi R} f_i \quad (63)$$

donde M es la masa máxima de solución levantada por el anillo, g es el valor local de gravedad ($977.94 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$), π es la constante matemática ($\pi = 3.1416$), R es el radio del anillo y f_i el factor de corrección de Harkins – Jordan [28] el cual depende de las relaciones entre el radio del anillo R , el volumen de líquido levantado por el anillo V , el radio del alambre r y de h^3 que es un parámetro determinado por los tres factores anteriores.

$$f_i = f_i(R^3/V, R/r, h^3/V)$$

V.ii. Material y Equipo

Los alcoholes etoxilados utilizados para este trabajo fueron compuestos de moléculas de 13 carbonos con diferente número de óxido de etileno: 6, 10 y 18. En la Tabla 2 se muestran algunas especificaciones de cada material y la Tabla 3 muestra sus principales características físicas. Estos tres materiales fueron utilizados sin purificación alguna en el laboratorio de trabajo.

Tabla 2. Especificaciones de los alcoholes tri-declicos etoxilados utilizados en la actividad experimental. Proveedor, número de carbonos m^* , número de unidades de óxido de etileno (OE) n^* , masa molecular promedio calculada M_w y pureza.

Tensoactivo *	Proveedor	$m^{\pm, \ddagger}$	n	M_w^{∇} g · mol ⁻¹	Pureza [†] %
C ₁₃ E ₆ [±]	ICI	C ₁₁ - C ₁₄	6	464.77	99.5 _{min.}
C ₁₃ E ₁₀ [‡]	Sigma – Aldrich	C ₁₁ - C ₁₄	10	641.01	97
C ₁₃ E ₁₈ [‡]	Sigma – Aldrich	C ₁₁ - C ₁₄	18	993.49	97

*Fórmula general para APEO: C_mE_n.

±ICI, ‡Sigma-Aldrich.

∇ M_w como C₁₃E_n con $n = 6, 10$ y 18 respectivamente, usada para el cálculo de fracción mol.

†Datos obtenidos del proveedor.

Tabla 3. Propiedades físicas y especificaciones para los alcoholes tri-declicos etoxilados.

	C ₁₃ E ₆	C ₁₃ E ₁₀	C ₁₃ E ₁₈
CAS No.	24938-91-8	24938-91-8	24938-91-8
Formula	C ₁₃ H ₂₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH n~6	C ₁₃ H ₂₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH n~10	C ₁₃ H ₂₇ (OCH ₂ CH ₂) _n OH n~18

Estado	Líquido	Sólido	Sólido
Color	Transparente	Blanco opaco	Blanco opaco
Densidad [†] , ρ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.98	0.98	0.96
HLB	11	~ 14	15
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	ND	ND	28
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	> 150	ND	ND
Punto flash ($^{\circ}\text{C}$)	> 110.0	ND	> 113.0
Solubilidad [♦]	Etanol, xileno	Agua, isopropanol	Agua, iso-propanol
Índice de refracción	1.459	1.460	1.464

ND: Dato no disponible.

[†]Datos del proveedor a 25°C (Ver Tabla 2).

[♦]Solubilidad: 1% peso a 25°C.

Para la determinación de la tensión superficial se utilizó un tensiómetro diseñado en el laboratorio, constituido por un anillo de Du Noüy de Pt-Ir, una balanza analítica OHAUS (± 0.3 mg) con un gancho adaptado en su parte inferior para sostener el anillo, un elevador automático de Orbisphere Laboratories el cual soporta una celda de vidrio enchaquetada conectada a un baño térmico Haake K20 equipado con una unidad electrónica Thermo Haake DC30 (± 0.01 K). En la Figura 9 se muestra un esquema del aparato. Para la preparación de las soluciones acuosas, la masa de tensoactivo fue pesada en una balanza digital analítica SHIMADZU AW220 (± 0.2 mg).

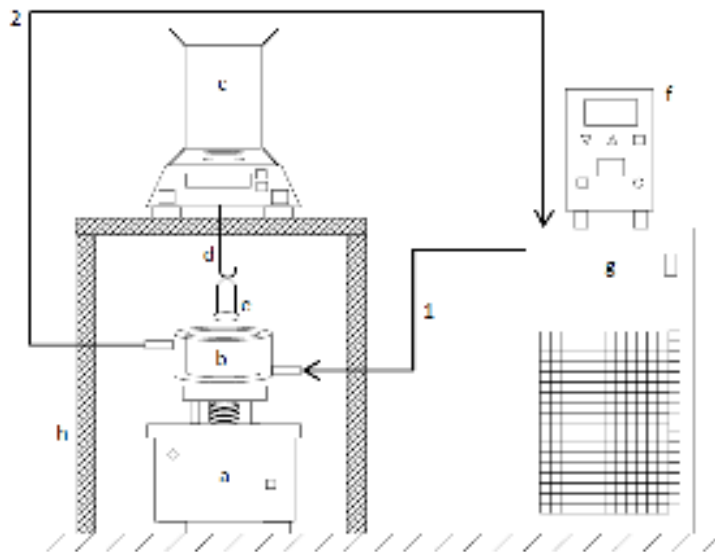


Figura 9. Esquema del aparato. **a.** Elevador automático; **b.** Celda de vidrio enchaquetada; **c.** Balanza analítica; **d.** Gancho; **e.** Anillo de Pt-Ir; **f.** Unidad electrónica; **g.** Baño térmico; **h.** Soporte; **1.** Fluido refrigerante de entrada (20 $^{\circ}\text{C}$); **2.** Fluido de salida.

V.iii. Metodología

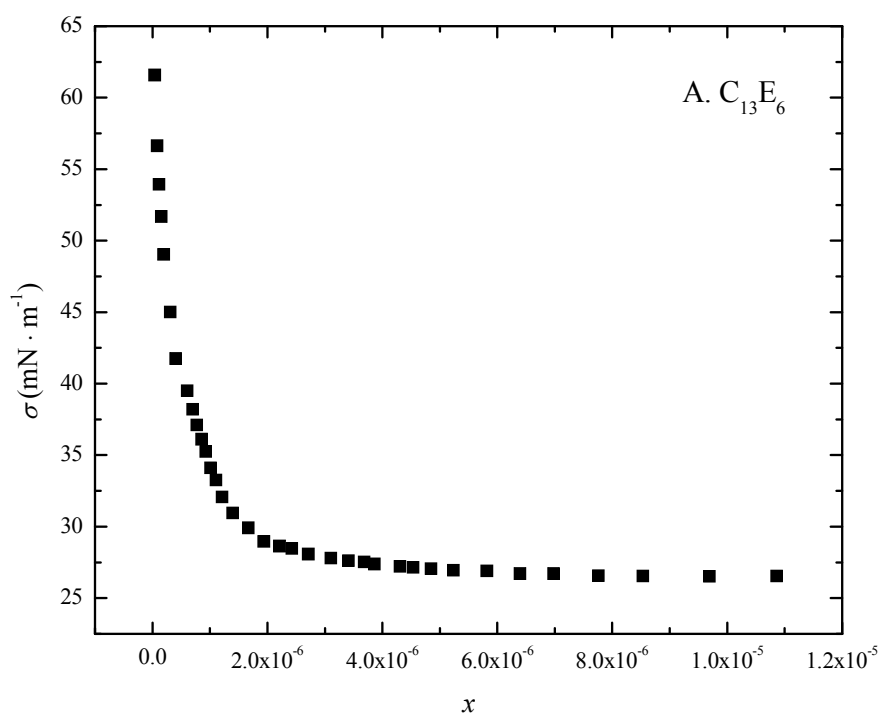
Las soluciones acuosas de tensoactivo fueron preparadas en por ciento en peso, en concentraciones de $w \% = (1 \cdot 10^{-4} \text{ a } 0.05)$. Las Tablas A1 a A3 del Apéndice muestran las concentraciones (en fracción mol^c) de las soluciones preparadas para cada tensoactivo estudiado. Cada solución se depositó en la celda de vidrio y fue llevada a 20.0 ± 0.1 °C. Con el elevador se elevó la celda hasta que el anillo descansara horizontal y uniformemente sobre la superficie del líquido. Una vez que la lectura de la balanza fue constante, la celda descendió hasta que el anillo se separara de la superficie y se tomó la lectura de la máxima masa registrada en la balanza. Este procedimiento se repitió de cuatro a cinco veces con el objetivo de reducir la incertidumbre experimental. Se dejaron pasar diez minutos entre cada medición para asegurar condiciones de equilibrio; para soluciones más diluidas el tiempo de espera fue de 30 minutos. Después de cada medición, el anillo fue lavado dos veces en acetona grado QP y secado con una lámpara de alcohol. Los valores de tensión superficial σ , fueron calculados con la ecuación de Du Noüy (eq. (63)) utilizando los factores de corrección de Harkins – Jordan ^[28].

El diseño experimental utilizado considera como variables: la estructura molecular del tensoactivo, la concentración de la solución acuosa y la tensión y presión superficiales, manteniendo constante la temperatura y el medio (acuoso) de las soluciones.

^c Obtenida mediante la masa molecular promedio calculada de cada estructura. Los valores utilizados se encuentran en la Tabla 2.

VI. Resultados y Análisis

A partir de los datos experimentales de masa de solución levantada por el anillo, se calculó la tensión superficial con la ecuación (63), así como la presión superficial con la ecuación (1), donde la tensión del agua pura es $72.57 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) y la presión reducida con la ecuación (3) (tomando como presión de referencia π_{cmc} por tratarse de tensoactivos de alta masa molecular^d). Los datos calculados para los tres sistemas estudiados se muestran en las Tablas A1 a A3 del Apéndice. A partir de estos datos, se construyen las curvas de tensión contra concentración que se muestran en la Figura 10. Como se esperaba, la tensión superficial decrece conforme x aumenta, hasta llegar a un mínimo que corresponde a la CMC donde la capa superficial se encuentra saturada de material adsorbido y la tensión superficial permanece constante de ese punto en adelante.



^d Ver Marco Teórico apartado Ecuación de Estado Superficial Gibbs – Volmer ecuaciones (32) y (33).

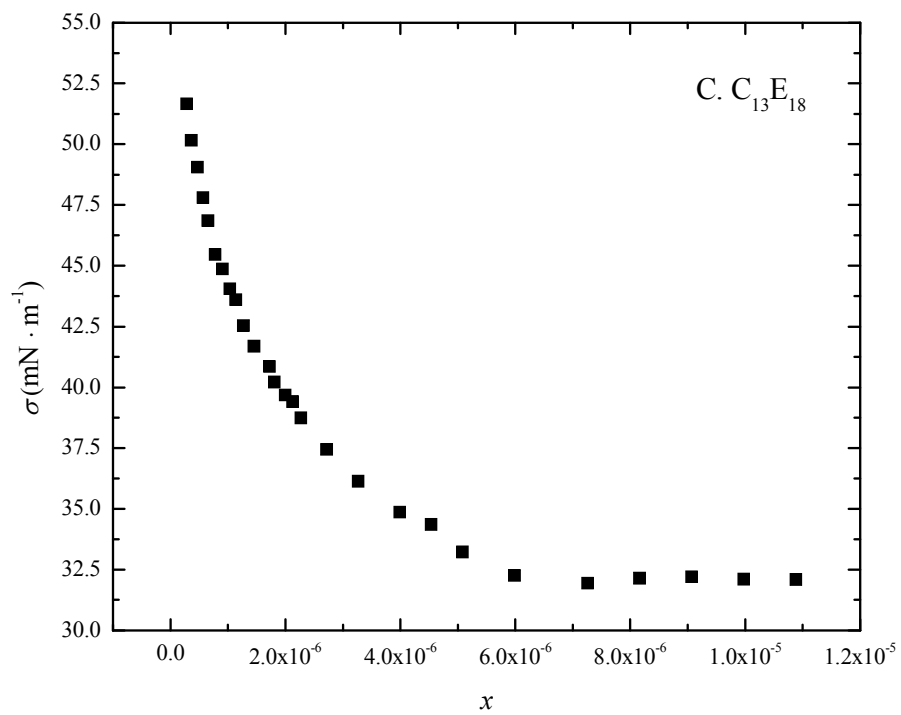
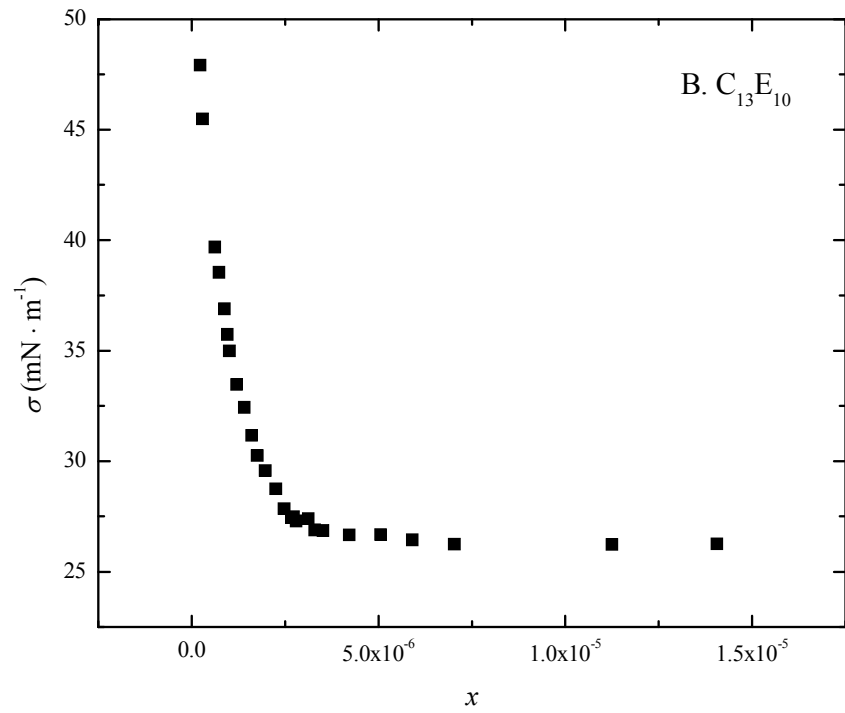
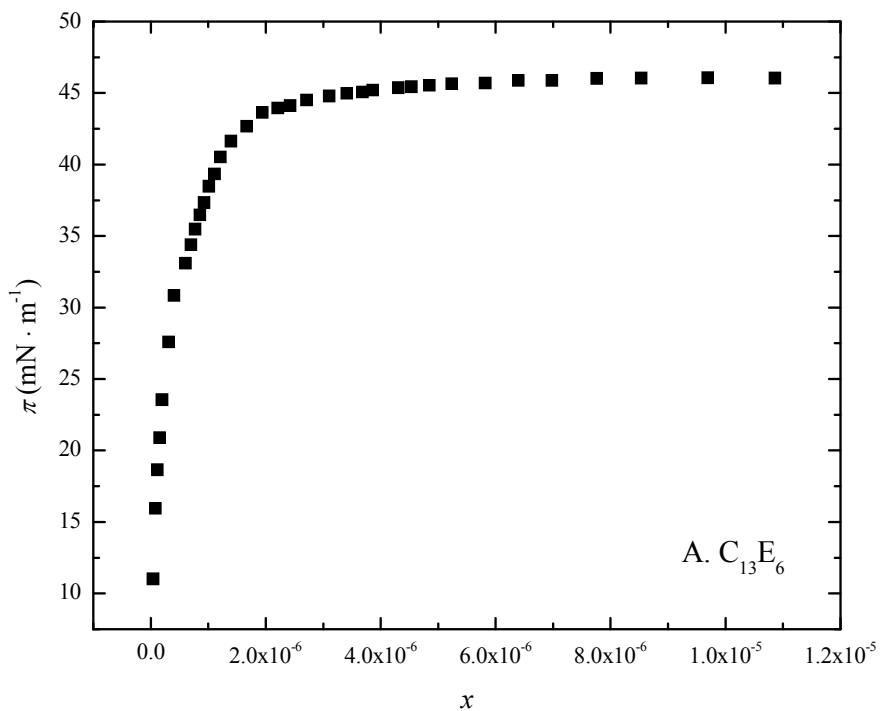


Figura 10. Gráficas de σ vs. x para los tres sistemas estudiados a partir de los datos de las Tablas A1 – A3. Para $C_{13}E_{10}$ se omiten los tres primeros valores de la región saturada con el fin de poder apreciar mejor la tendencia de la curva.

Las representaciones de presión superficial (π) vs. concentración (x) también se realizaron y se muestran en la Figura 11, donde se puede apreciar con claridad la presión máxima alcanzada es decir, la máxima diferencia entre las tensiones superficiales del disolvente puro y la solución. También se distingue que la zona diluida es la región donde más rápidamente cambia la presión superficial ante pequeños cambios en la concentración de la mezcla, mientras que en la región cercana a saturación muestra cambios muy pequeños conforme la fracción molar del material tensoactivo aumenta, hasta llegar a una zona plana donde la presión permanece constante.



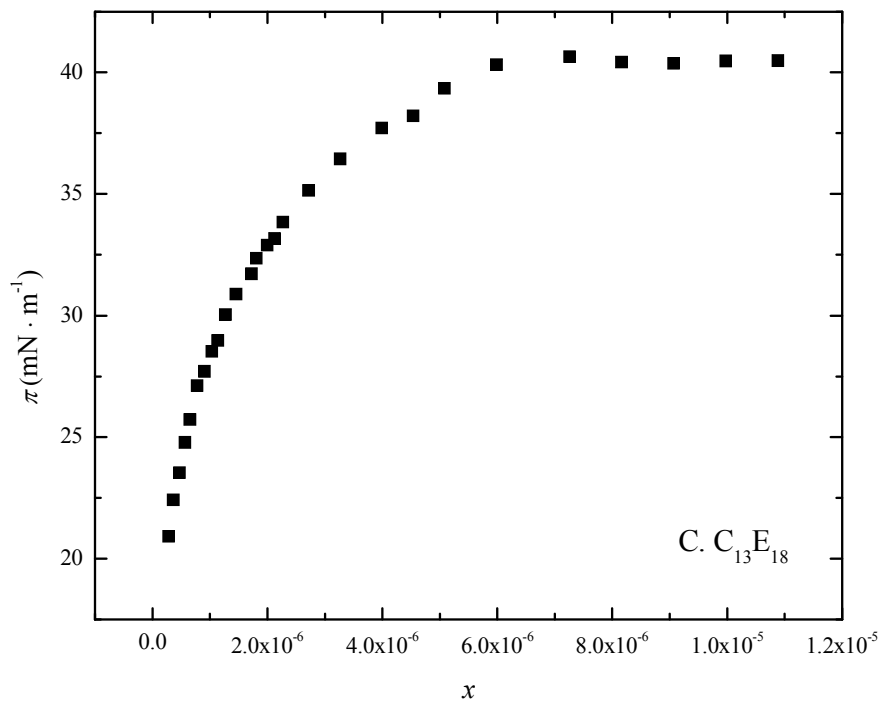
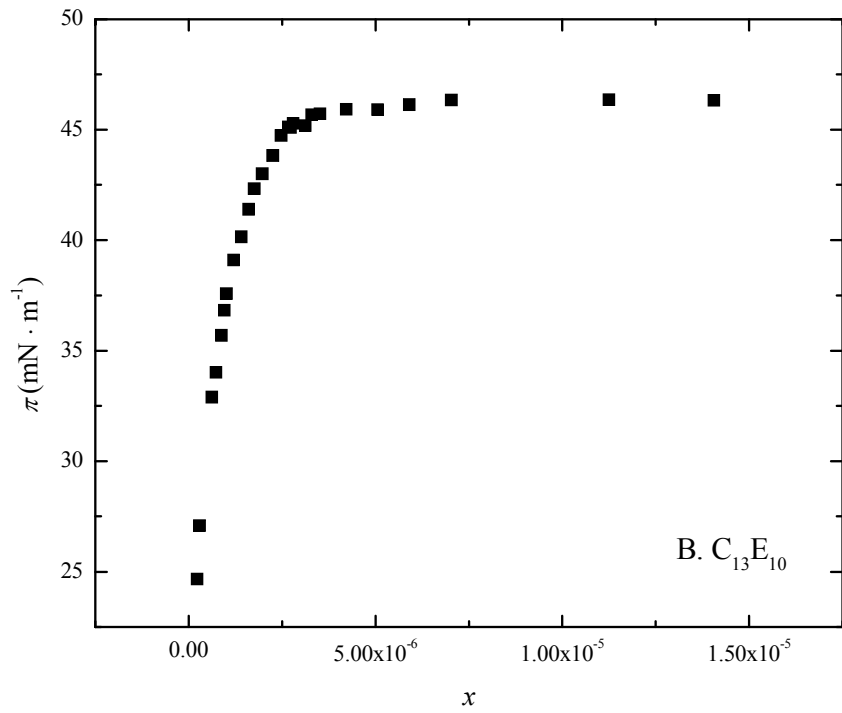


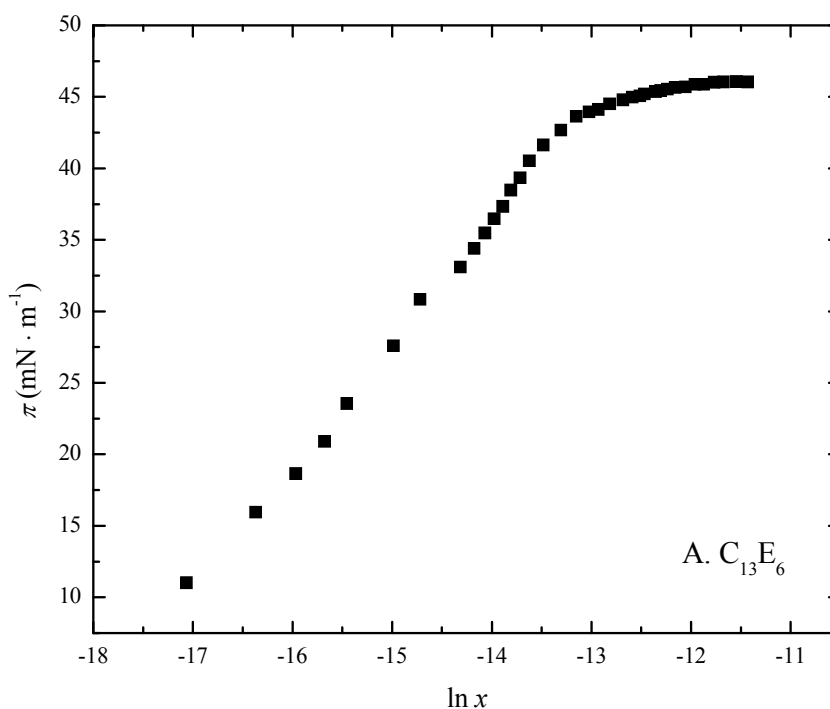
Figura 11. Gráficas de π vs. x para los tres sistemas estudiados a partir de los datos de las Tablas A1 – A3. Para $C_{13}E_{10}$ se omiten los tres primeros valores de la región saturada con el fin de poder apreciar mejor la tendencia de la curva.

Con ayuda de la Figura 11 se determinaron las presiones máximas (π_{cmc}) alcanzadas en cada sistema, realizando un análisis de puntos que contienen valores cercanos y constantes para poder obtener un valor promedio y determinar el valor experimental representativo de la variable. Los puntos tomados para este cálculo se encuentran sombreados en las Tablas A1 – A3. Los resultados de π_{cmc} se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados experimentales obtenidos para σ_{min} y calculados para π_{cmc} .

Tensoactivo	σ_{min}	π_{cmc}
	mN · m ⁻¹	
C ₁₃ E ₆	26.59	45.98 ± 0.081
C ₁₃ E ₁₀	26.29	46.28 ± 0.071
C ₁₃ E ₁₈	32.12	40.45 ± 0.110

Como se ha estudiado, una representación π vs. $\ln x$ (Figura 12) muestra un aumento lineal de la presión en la zona diluida y un cambio abrupto cuando se alcanza la CMC, punto a partir del cual la presión permanece constante, la adsorción molecular llega a su límite y aparece la formación de micelas en el seno de la solución.



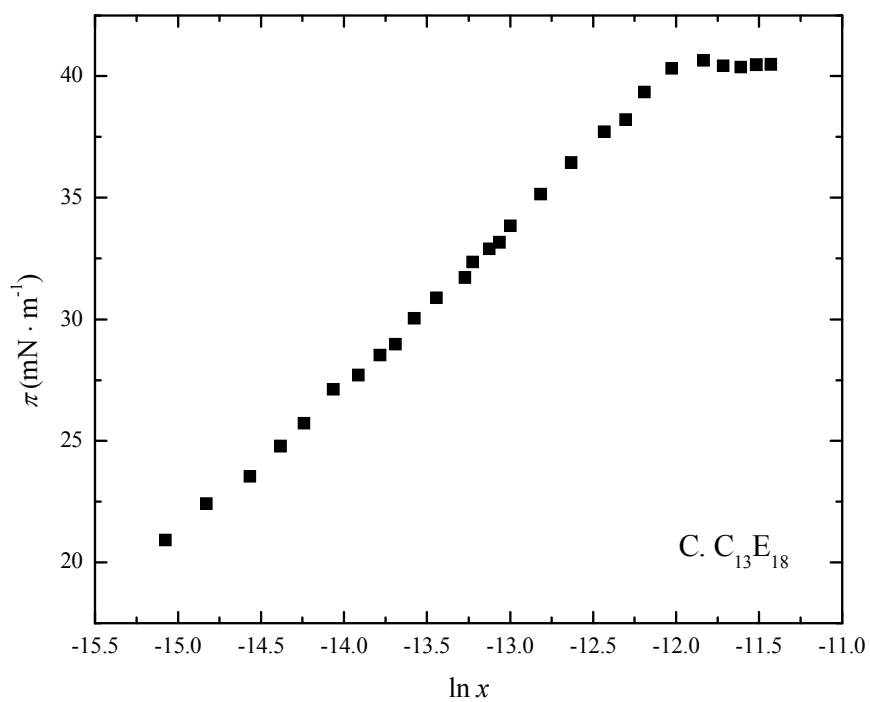
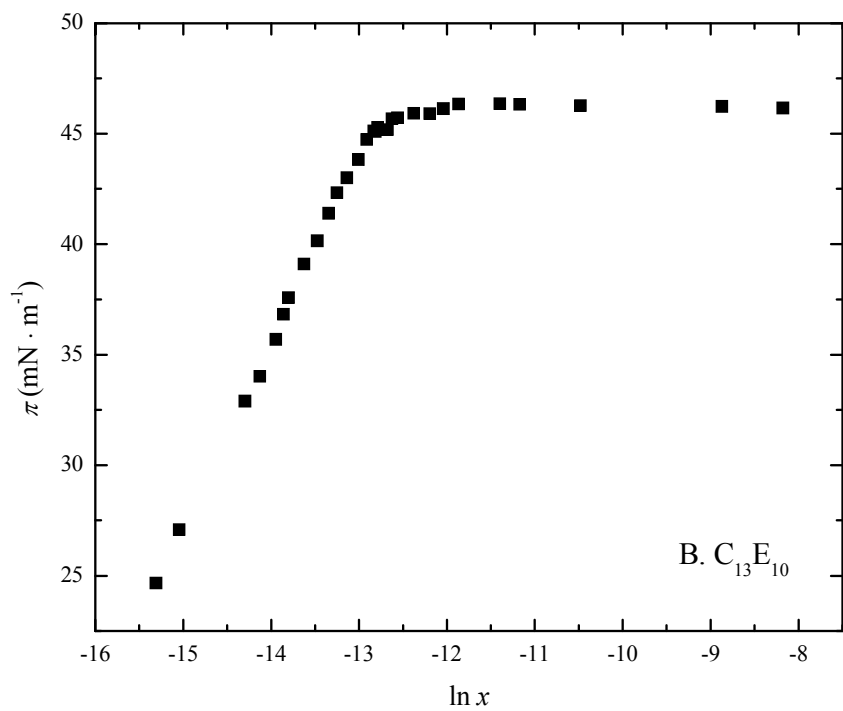


Figura 12. Gráficas de π vs. $\ln x$ para los tres sistemas estudiados a partir de los datos de las Tablas A1 – A3.

Si se analiza la Figura 12.A, se puede observar que el cambio abrupto al alcanzar la CMC no se manifiesta para el alcohol etoxilado C₁₃E₆, como lo hace por ejemplo en las Figuras 12.B y C, sino que hay una ligera curva ascendente antes de llegar a π_{cmc} . Esto puede deberse a que el material contenga una mayor distribución de masas moleculares en la mezcla de cadenas alcohólicas y así, las propiedades superficiales se ven afectadas.

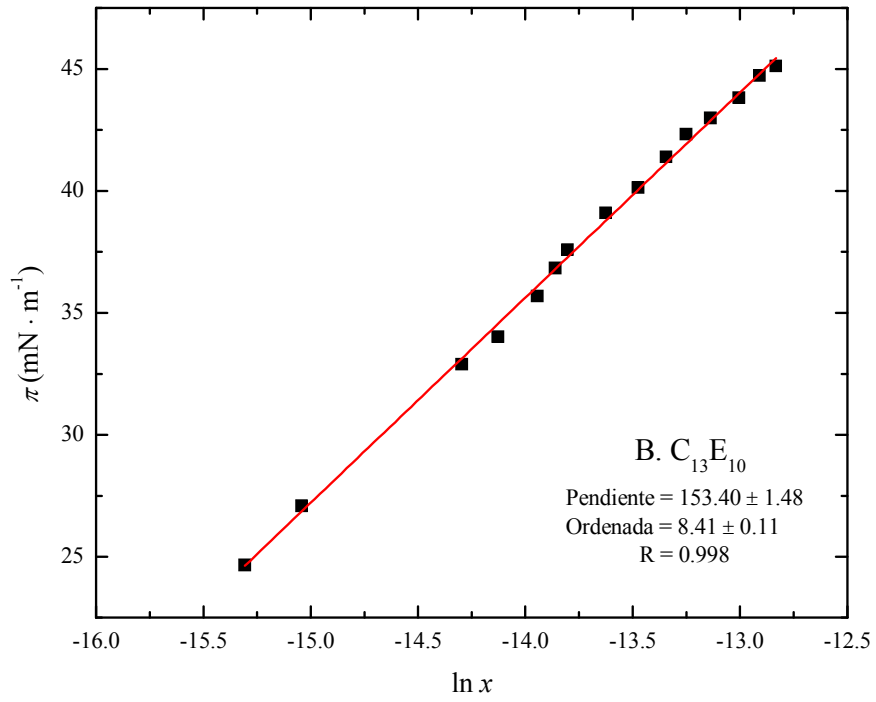
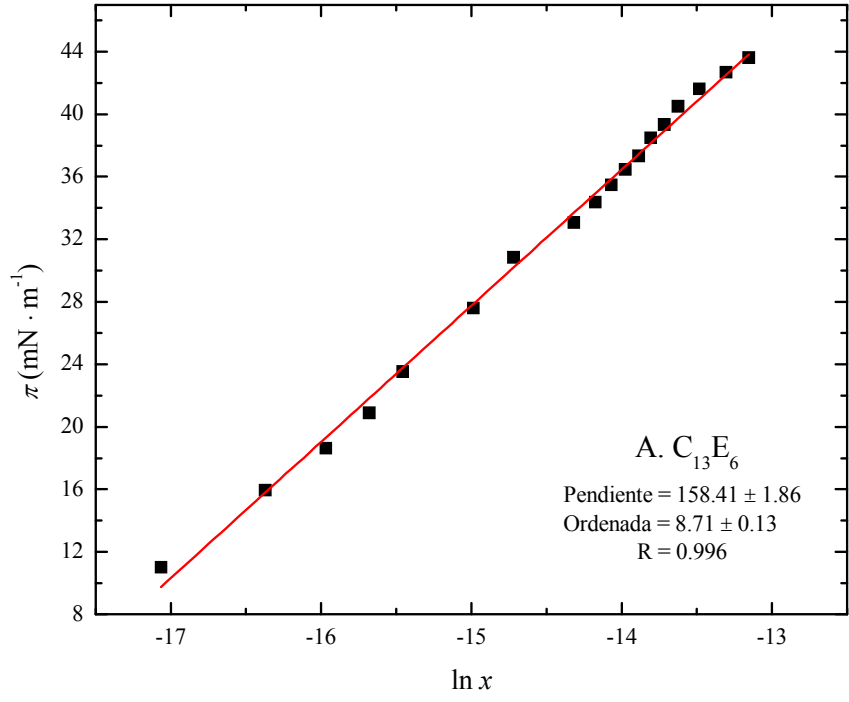
Después de apreciar las tendencias de las curvas de tensión y presión superficiales que describen el comportamiento típico de tensoactivos, se realizará un análisis formal con las ecuaciones de Adsorción de Gibbs y Langmuir, así como con la EES de Gibbs – Volmer para determinar los parámetros más importantes en el estudio del comportamiento de tensoactivos. Adicionalmente, se compararán los resultados obtenidos con valores calculados para las contribuciones hidrofóbicas e hidrofílicas, a partir de cifras teóricas previamente reportadas ^[11].

VI.i. Ecuación de Adsorción de Gibbs

Este modelo permite calcular, a partir de datos experimentales, la concentración superficial en CMC (Γ_{cmc}) y la x_{cmc} con el empleo de una ecuación muy simple que describe una línea recta (ec. (21)), donde la pendiente está dada por $\Gamma_m RT$ y la ordenada al origen por $\pi_{cmc} - \Gamma_m RT \ln x_{cmc}$. Sin embargo esta ecuación es válida solamente para el intervalo donde $x \leq x_{cmc}$, que corresponde a la región diluida. La Figura 13 muestra los puntos representantes de esta región para los tres alcoholes sintéticos etoxilados estudiados. Con los valores obtenidos de la pendiente, ordenada al origen y el previo conocimiento de π_{cmc} , se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados obtenidos para x_{cmc} y $\Gamma_{cmc}RT$ a partir de la ecuación de Adsorción de Gibbs.

Tensoactivo	x_{cmc}	$\frac{\Gamma_{cmc}RT}{\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}}$
C ₁₃ E ₆	2.48E-06	8.71
C ₁₃ E ₁₀	2.94E-06	8.41
C ₁₃ E ₁₈	6.26E-06	6.46



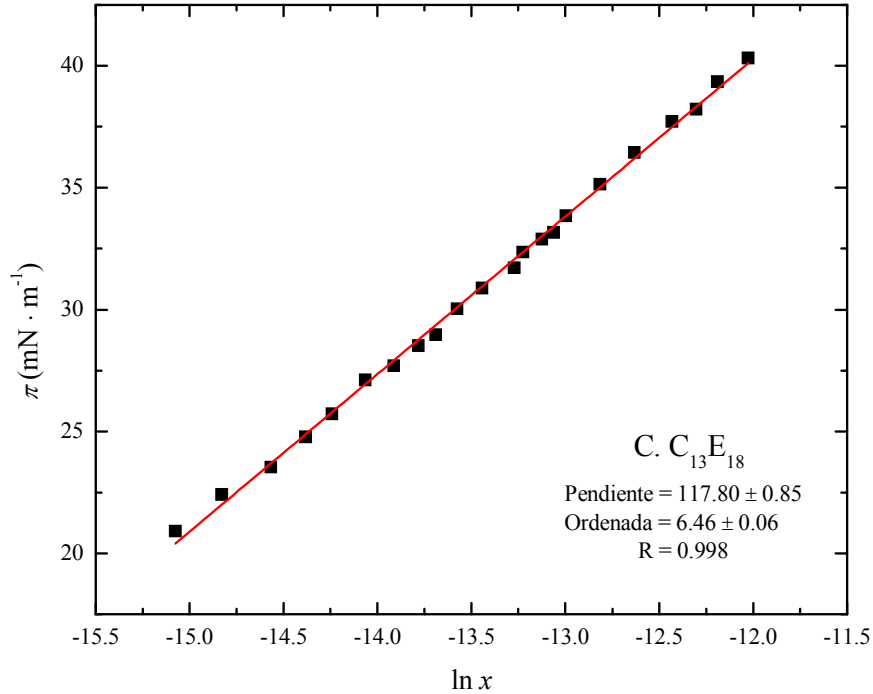


Figura 13. Representación gráfica para la ecuación de Adsorción de Gibbs (ec. (21)) para los tres sistemas estudiados a $T = 293.15$ K. La línea sólida corresponde al ajuste lineal para cada uno de los datos experimentales.

Los resultados indican que los valores de x_{cmc} muestran el comportamiento típico esperado: al aumentar el contenido de óxido de etileno en la molécula debido a que, por ejemplo, las moléculas de C₁₃E₁₈ se encuentran solvatadas en mayor medida por las moléculas de disolvente (agua) gracias a la presencia de un mayor número de moles de OE, haciendo que la molécula de tensoactivo sea más soluble en el medio (con menor actividad superficial) y por lo tanto se requiera de mayores cantidades de tensoactivo para llegar a x_{cmc} ; por el contrario, C₁₃E₆ es menos soluble lo que favorece la migración de sus moléculas a la superficie debido a que las fuerzas repulsivas tienen mayor efecto con el medio y abaten la tensión superficial más fácilmente, requiriendo concentraciones menores para lograr la saturación de la superficie. Un efecto directo de este comportamiento se refleja en el valor de $\Gamma_{cmc}RT$. Además, el cambio del $\ln x_{cmc}$ es lineal ante el aumento en el número de OE, como se muestra en la Figura 14, donde la pendiente de la recta corresponde a la contribución individual de cada OE al $-\ln x_{cmc}$ del tensoactivo, mientras que la ordenada al origen representa el valor de la contribución hidrófoba total del alcohol tri-decílico lineal.

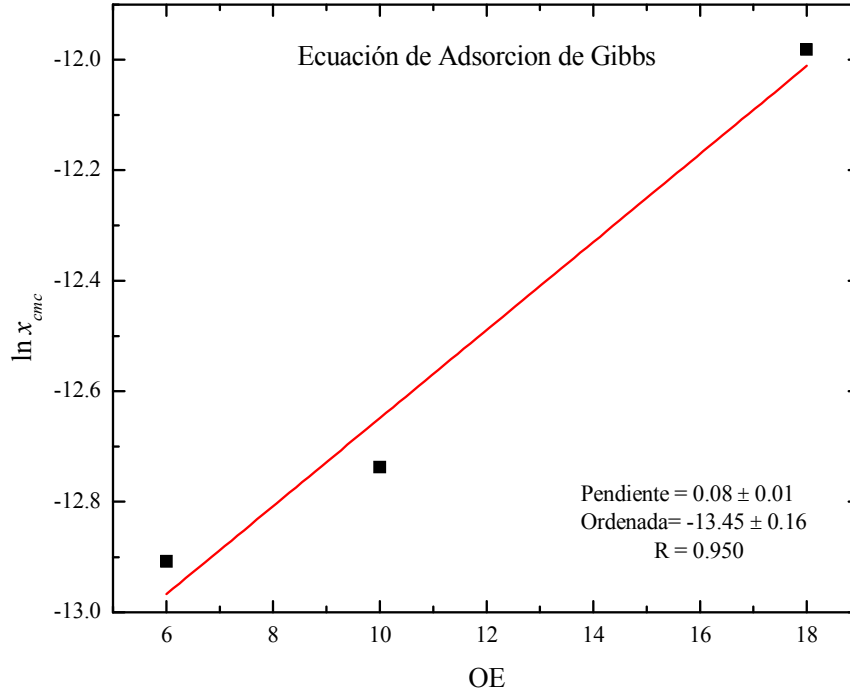
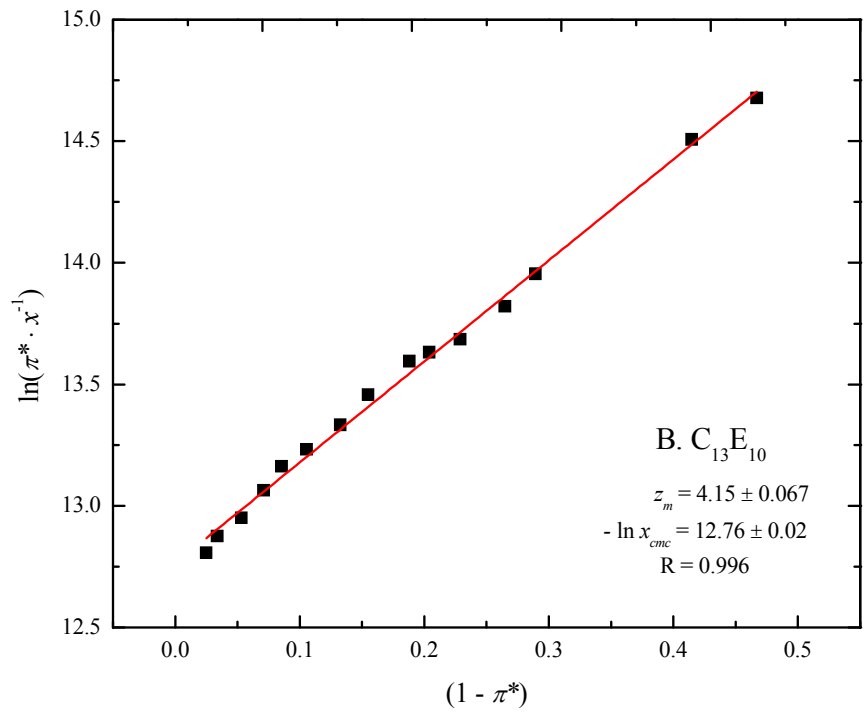
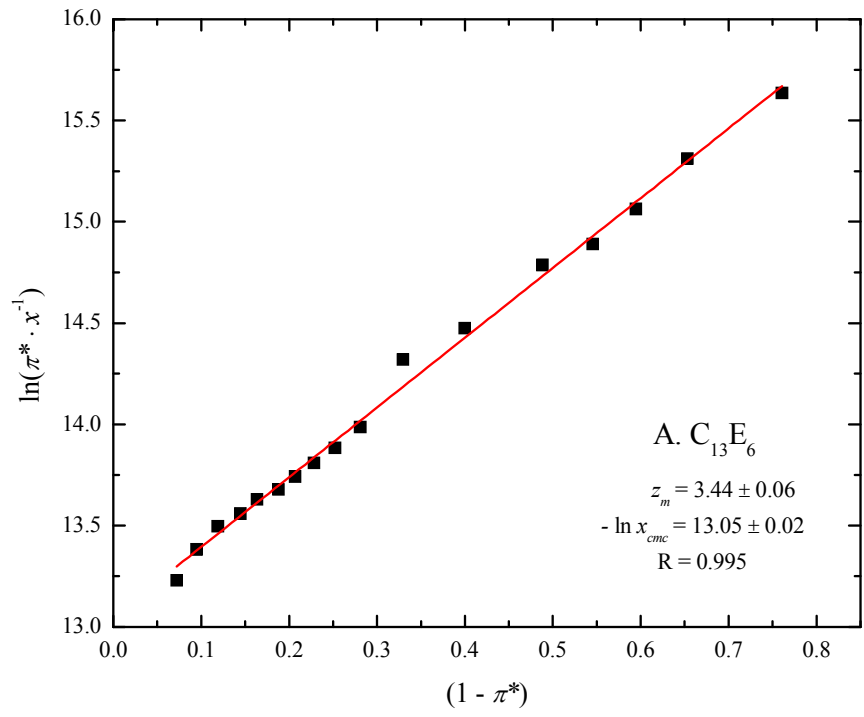


Figura 14. Tendencia lineal del cambio del $-\ln x_{cmc}$ ante la variación en el número de OE en la molécula a partir de la ecuación de Adsorción de Gibbs.

VI.ii. Ecuación de Volmer y Energías Estándar

La ecuación (47) presenta la forma más sencilla y completa de la ecuación de estado de Volmer, ya que corresponde a una línea recta que relaciona los parámetros de π_{cmc} , π^* , Γ_m , $\ln x_{cmc}$ y $\ln \gamma^\infty$ de manera directa. En esta representación, la pendiente corresponde al factor de máxima compresibilidad (z_m) y la ordenada al origen al $-\ln x_{cmc}$. La Figura 15 presenta el ajuste de los datos experimentales al modelo de Volmer en la región $0 \leq x \leq x_{cmc}$.



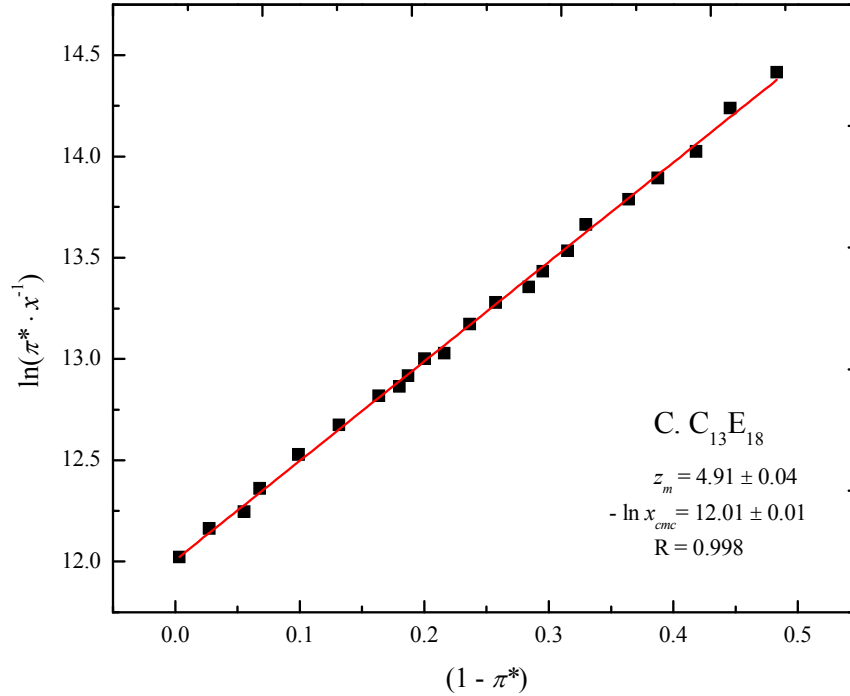


Figura 15. Ajuste de la ecuación de estado superficial Gibbs – Volmer para los tres sistemas etoxilados. La línea recta representa el ajuste lineal donde la pendiente está dada por z_m y la ordenada al origen por $-\ln x_{cmc}$.

Con los datos obtenidos gráficamente para z_m , se obtienen los valores de $\Gamma_m RT$ utilizando la ecuación (36) y con el $-\ln x_{cmc}$ se obtiene la x_{cmc} y $\ln \gamma^\infty$ según la ecuación (40). Los valores calculados para estas variables se encuentran condensados en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados obtenidos para z_m , x_{cmc} , $\Gamma_m RT$ y $\ln \gamma^\infty$ a partir de la ecuación de estado superficial Gibbs – Volmer para los tres alcoholes tri-declicos etoxilados.

Tensoactivo	z_m	x_{cmc}	$\frac{\Gamma_m RT}{\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}}$	$\ln \gamma^\infty$
$C_{13}E_6$	3.44	2.15E-06	13.37	13.05
$C_{13}E_{10}$	4.15	2.87E-06	11.15	12.76
$C_{13}E_{18}$	4.91	6.08E-06	8.24	12.01

Con respecto a la x_{cmc} obtenida mediante éste método, una representación gráfica de estos datos (Figura 16) en función del número de OE proporciona una tendencia lineal más acertada para $-\ln x_{cmc}$ en comparación con la ecuación de Gibbs (Figura 14).

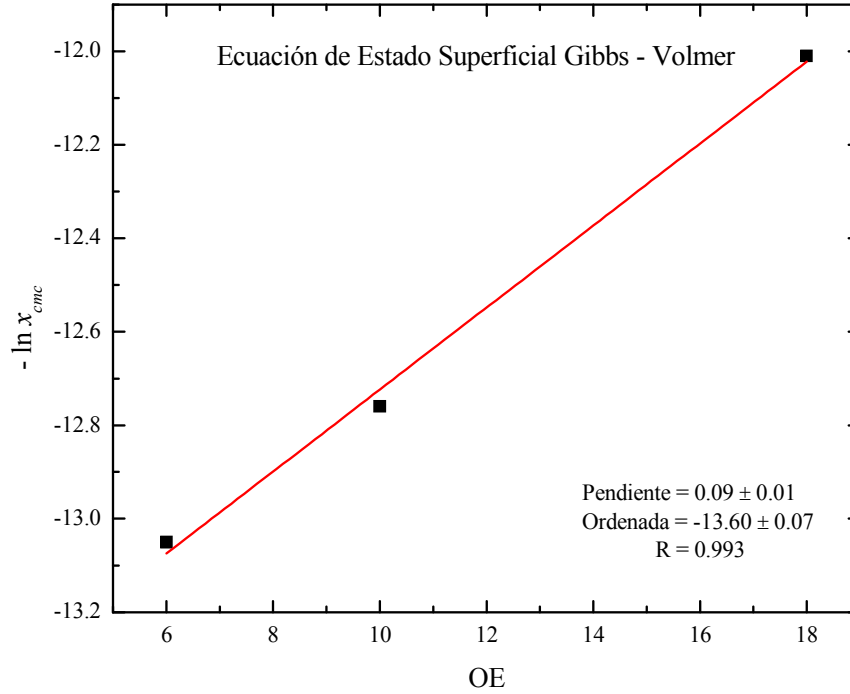


Figura 16. Tendencia lineal del cambio del $-\ln x_{cmc}$ ante la variación en el número de OE a partir de la ecuación de Estado Superficial Gibbs – Volmer.

A partir de la ecuación (36) y del valor de z_m obtenido del ajuste lineal de los datos representados en el gráfico $\ln(\pi^* \cdot x^{-1})$ vs. $(1 - \pi^*)$ (Figura 15), se obtiene el valor de la concentración máxima superficial Γ_m , en condiciones límite o de *hiper-empaquetamiento* ($T = 0$). La ecuación (31) muestra que existen dos diferentes concentraciones superficiales determinadas bajo distintas condiciones, siendo Γ_{cmc} la que corresponde a la presión superficial de saturación (π_{cmc}) y a la temperatura de trabajo, pudiendo constatar que $\Gamma_m > \Gamma_{cmc}$. La Tabla 7 muestra los datos calculados para esta variable. Analizando los valores obtenidos para $\Gamma_{cmc}RT$ a partir de la EES de Volmer y comparándolos con los obtenidos de la ecuación de Adsorción de Gibbs, se observa que la segunda batería de datos presenta valores muy similares, pudiendo establecer la hipótesis

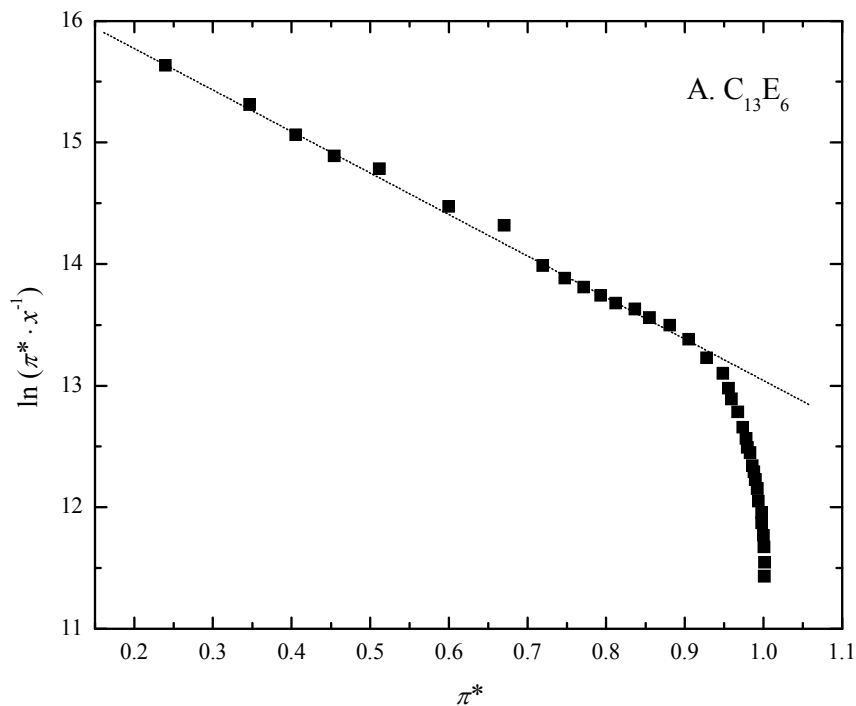
$$\Gamma_m > \Gamma_{cmc}^V \approx \Gamma_{cmc}^G$$

donde el superíndice V corresponde a la $\Gamma_{cmc}RT$ calculada a partir de la EES de Volmer y G a la calculada a partir de la ecuación de Adsorción de Gibbs.

Tabla 7. Resultados obtenidos $\Gamma_{cmc}RT$ a partir de la ecuaciones (31) y de estado superficial Gibbs – Volmer.

Tensoactivo	$\Gamma_{cmc}RT$ mN · m ⁻¹
C ₁₃ E ₆	10.36
C ₁₃ E ₁₀	8.97
C ₁₃ E ₁₈	6.84

Una segunda representación para el modelo de Volmer (Figura 17) se puede obtener graficando $\ln(\pi^* \cdot x^{-1})$ vs. π^* en donde la región lineal $0 \leq x \leq x_{cmc}$ es más clara, con la cual se corrobora que los datos utilizados en la Figura 15 como parte de la región de dilución infinita son correctos. Además, muestra el aumento lineal de π^* hasta que es constante e igual a 1, es decir, la presión del sistema va en aumento hasta que es máxima e igual a la presión en CMC. Los valores numéricos para esta variable se muestran en las Tablas A1 – A3 del Apéndice, donde la región en la cual se alcanza la presión máxima es evidente (según la ecuación (3)) y π^* es igual a la unidad.



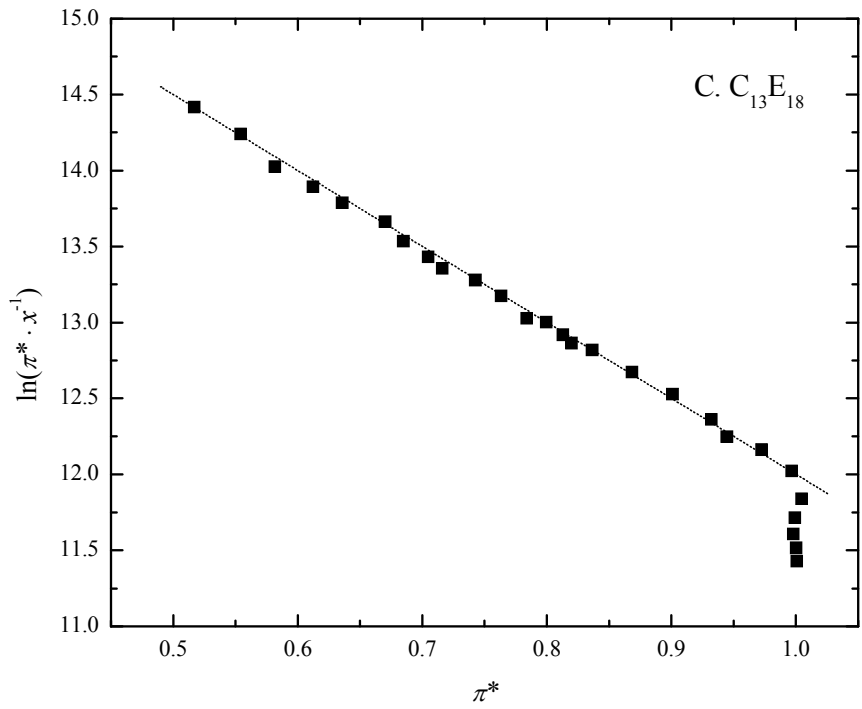
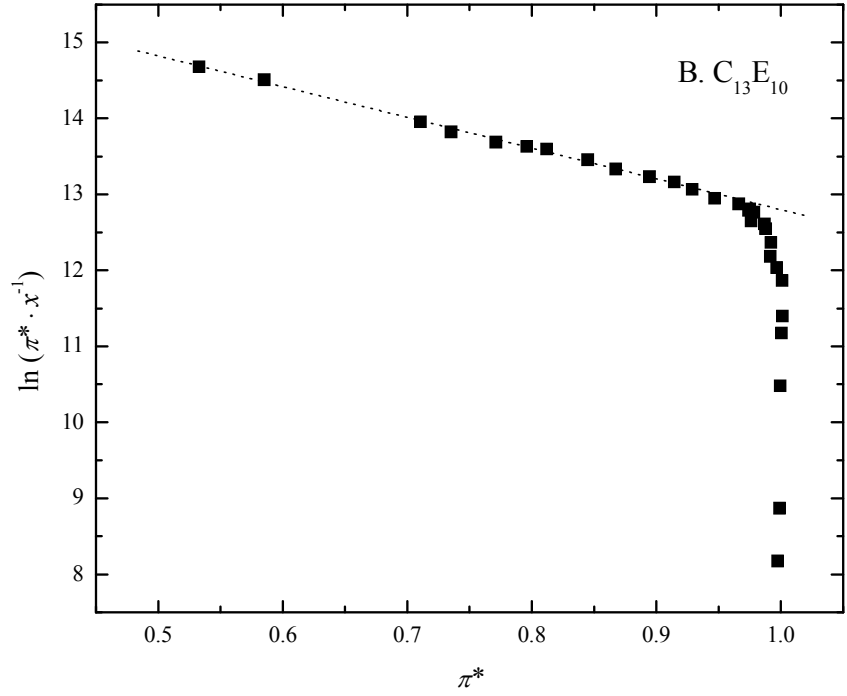


Figura 17. Representación $\ln(\pi^* \cdot x^{-1})$ vs. π^* para $C_{13}E_6$, $C_{13}E_{10}$ y $C_{13}E_{18}$. La línea punteada toca los puntos que corresponden a la región diluida.

Partiendo de la ecuación de estado de Volmer se demostró que se pueden obtener las energías estándar de adsorción y micelización (ec. (51)). Con los resultados para los parámetros de Volmer (Tabla 6) se calcularon los valores para ΔG_{ads}^0 y ΔG_{mic}^0 que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Energía estándar de adsorción $-\Delta G_{ads}^0$ a partir de la ecuación de estado Gibbs – Volmer y energía estándar de micelización ΔG_{mic}^0 para los tres sistemas de alcoholes etoxilados.

Tensoactivo	ΔG_{ads}^0	ΔG_{mic}^0
	kJ · mol ⁻¹	
C ₁₃ E ₆	-49.52	-31.81
C ₁₃ E ₁₀	-50.56	-31.10
C ₁₃ E ₁₈	-50.26	-29.27

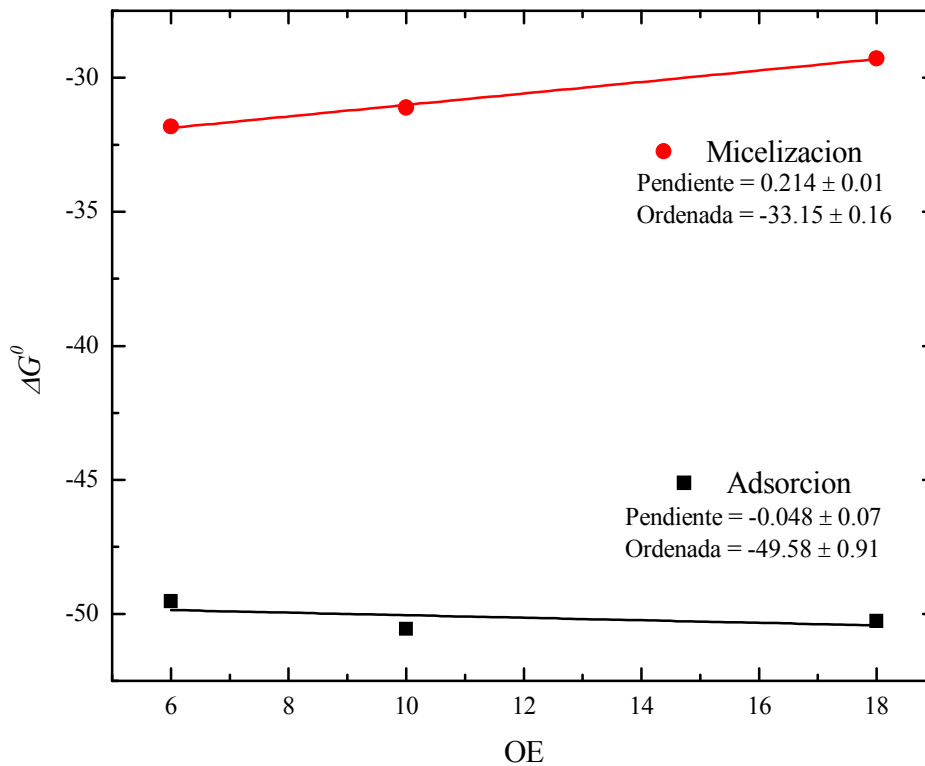


Figura 18. Datos de ΔG_{ads}^0 y ΔG_{mic}^0 en función del número de OE.

Para un mejor análisis cuantitativo, se realizó una gráfica con los datos anteriores (Figura 18). En ella se distingue una diferencia en la tendencia de los puntos de ambas energías, donde la energía de micelización muestra una ligera pendiente positiva de la cual se concluye que ΔG_{mic}^0 es un parámetro que depende

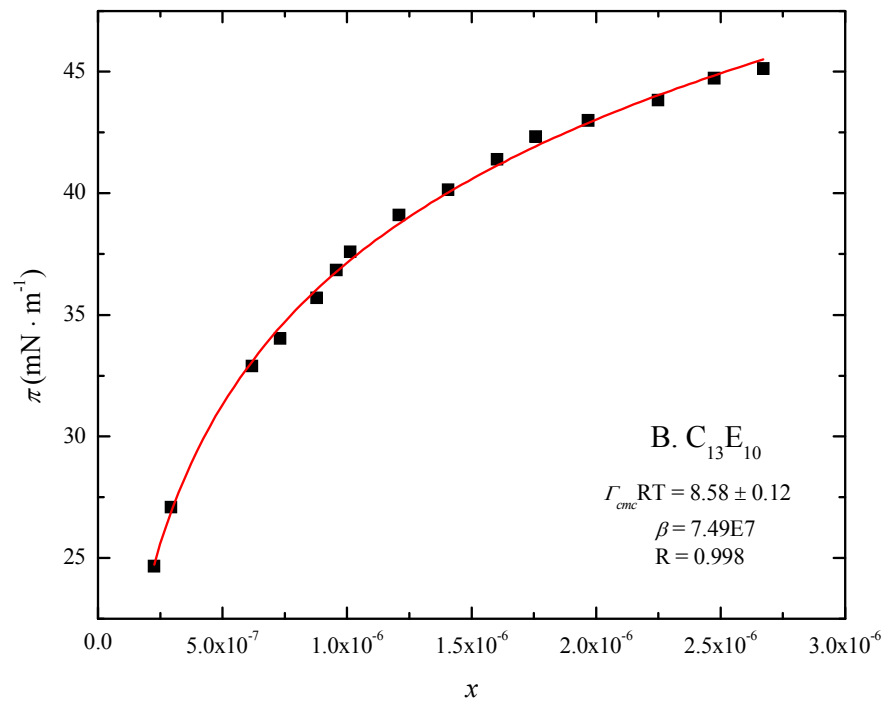
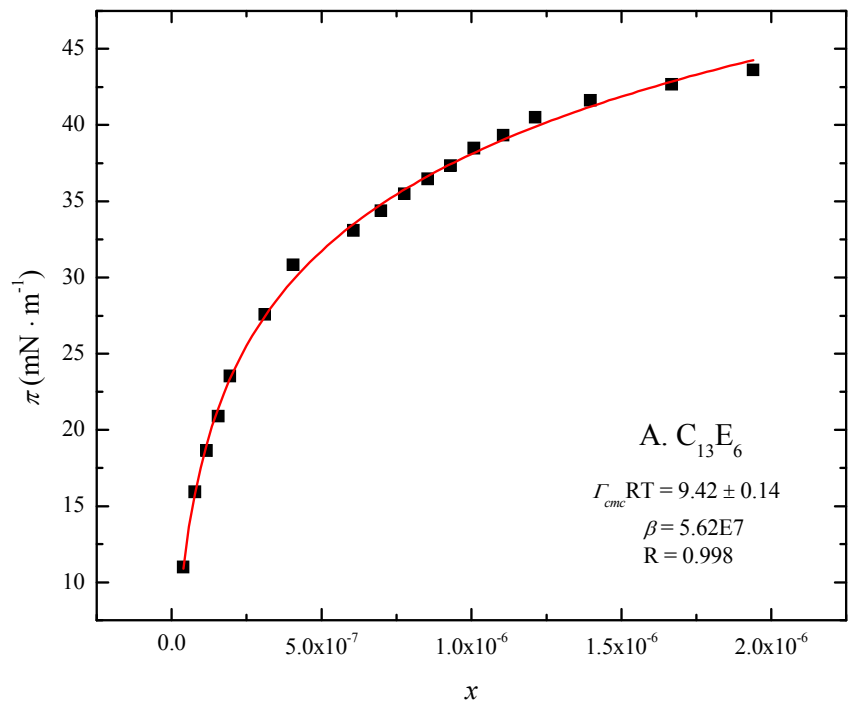
directamente del número de OE, ya que al aumentar la solubilidad del material en el medio acuoso se tiene una menor energía libre, disminuyendo su afinidad para formar micelas; sin embargo la energía de adsorción parece permanecer prácticamente constante, comportamiento que no se debería de presentar ya que las moléculas con OE menor se encuentran solvatadas en menor medida, teniendo una energía libre mayor y una tendencia a colocarse en la superficie.

VI.iii. Ecuación de Langmuir

La ecuación de estado propuesta por Langmuir es una expresión no lineal basada en el fenómeno de adsorción de las moléculas en la capa superficial del líquido (zona diluida), y toma en cuenta que éste es un proceso reversible y que en el equilibrio las rapidezces de adsorción y desorción son iguales. Además, junto con la ecuación de Gibbs expone que la concentración superficial en condiciones de saturación es un parámetro independiente de la rapidez, y que la concentración total de tensoactivo en el seno del líquido tiene influencia en la rapidez de adsorción, mas no en la de desorción. La Figura 19 muestra gráficamente la tendencia de la ecuación (61) para los tres sistemas etoxilados. Los ajustes para los valores dentro de la región diluida representan con gran exactitud la ecuación de Langmuir, haciendo notar que los datos experimentales son de gran calidad ya que, al tratarse de una expresión logarítmica se ponen en mayor evidencia los cambios de π con respecto a x . El ajuste logarítmico se calculó tomando la ecuación (61) con la forma

$$\pi = A \ln(1 + Bx)$$

donde A representa a $\Gamma_{cmc}RT$ y B al coeficiente de reparto β .



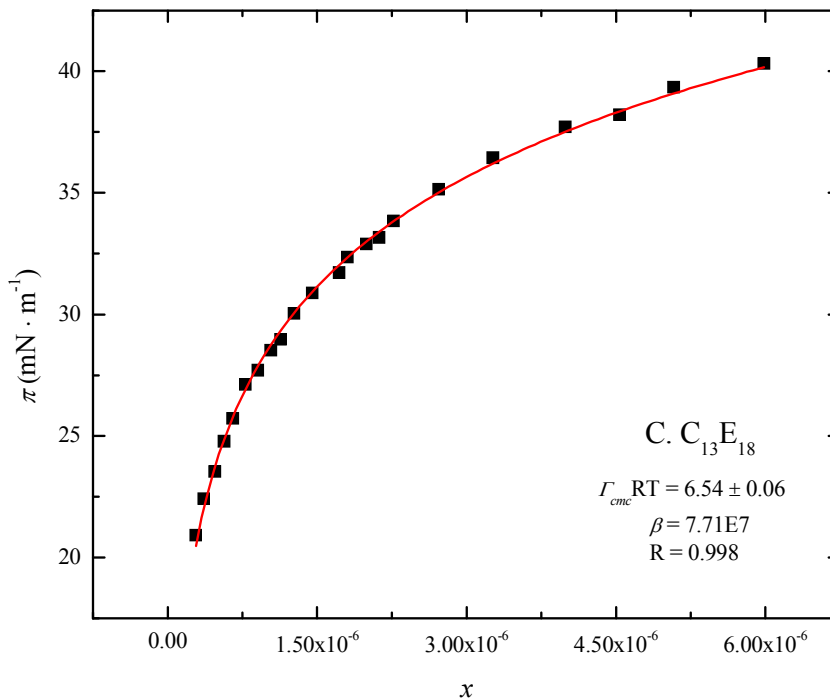


Figura 19. Datos de π vs. x para la ecuación de Langmuir para los sistemas $C_{13}E_6$, $C_{13}E_{10}$ y $C_{13}E_{18}$. La línea sólida presenta el ajuste no lineal de los puntos que corresponden a $x \leq x_{cmc}$.

En cuanto a los parámetros contenidos de la ecuación en estudio, el valor de Γ_{cmc} se puede extraer directamente y el valor de β corresponde a la relación de las constantes de adsorción y desorción del sistema (ec. (56)). Comparando las tres baterías de datos para $\Gamma_{cmc}RT$ a partir de la EES de Volmer y de las ecuaciones de Gibbs y Langmuir se puede verificar la hipótesis previa y afirmar que

$$\Gamma_m > \Gamma_{cmc}^V \approx \Gamma_{cmc}^G \approx \Gamma_{cmc}^L$$

donde además la $\Gamma_{cmc}RT$ obtenida con la ecuación de Langmuir (representada con el superíndice L) también arroja datos muy similares a los de Volmer y Gibbs. Por otro lado, el cálculo de x_{cmc} se puede obtener evaluando $\pi = \pi_{cmc}$. La Tabla 9 muestra los valores de los parámetros calculados.

Tabla 9. Parámetros calculados a partir de la ecuación de Langmuir

Tensoactivo	x_{cmc}	$\frac{\Gamma_{cmc}RT}{\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}}$
C ₁₃ E ₆	2.33E-06	9.42
C ₁₃ E ₁₀	2.92E-06	8.58
C ₁₃ E ₁₈	6.26E-06	6.54

Una tercera gráfica (Figura 20) de $-\ln x_{cmc}$ vs. OE incluye los valores de x_{cmc} calculados con los tres modelos para los tres tensoactivos etoxilados. La Tabla 10 muestra los datos para los ajustes lineales de cada modelo, de donde se puede concluir que la ecuación de estado que mejor representa a este tipo de materiales superficialmente activos es la de Volmer. Los ajustes por parte de la ecuación de adsorción de Gibbs y la ecuación de Langmuir no son muy acertados, ya que el primer modelo describe comportamientos ideales (el potencial de bulto no incluye al coeficiente de actividad) y el segundo considera a la superficie como una fase ideal ($V = 0$, todos los espacios son igualmente probables y no hay interacciones entre moléculas adsorbidas); en cambio Volmer trabaja bajo condiciones no ideales, introduciendo los términos de γ y π^* en los potenciales químicos de bulto y superficie respectivamente. Sin embargo, los tres modelos arrojan datos para x_{cmc} prácticamente iguales excepto para C₁₃E₆, que es el tensoactivo en el que más variaciones se presentan. Las pendientes de las rectas señalan la aportación de cada OE a la CMC y estos valores oscilan alrededor de 0.08 y 0.09, mientras que la ordenada al origen muestra la contribución hidrófoba total del alcohol tri-decílico lineal, cuyo valor se encuentra alrededor de -13.50.

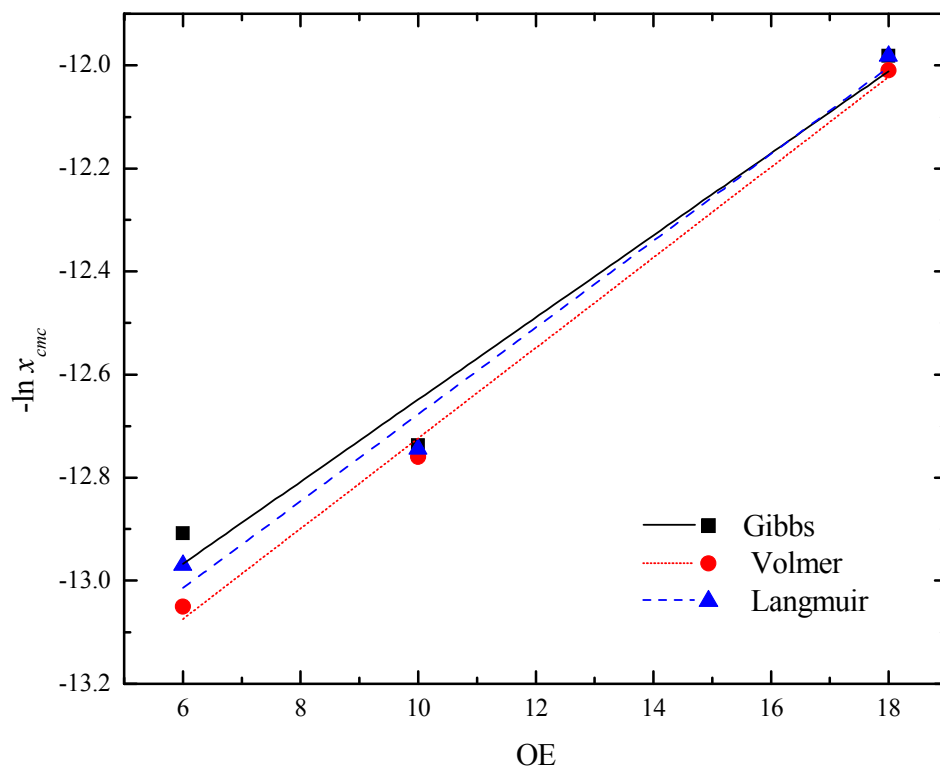


Figura 20. Incrementos del $-\ln x_{cmc}$ ante variaciones en el número de OE calculados a partir de los tres modelos: Ecuación de Adsorción de Gibbs, Ecuación de Estado Superficial Gibbs – Volmer y Ecuación de Langmuir. Las líneas corresponden a los ajustes lineales de cada modelo.

Tabla 10. Valores para los ajustes lineales representados en la Figura 20.

	$-\ln x_{cmc}$		
	Gibbs	Volmer	Langmuir
Pendiente	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.08 ± 0.01
Ordenada al origen	-13.45 ± 0.16	-13.60 ± 0.07	-13.52 ± 0.12
R	0.950	0.993	0.974

De la misma forma, una comparación de los valores obtenidos de $\Gamma_{cmc}RT$ mediante los tres modelos teóricos, demuestra que el número de unidades de OE contenidos en la molécula de tensoactivo es crucial al momento de llegar a condiciones de saturación y que además, cada modelo con sus respectivas consideraciones arroja diferentes datos para un mismo tensoactivo, haciéndose más evidentes los cambios para $C_{13}E_6$.

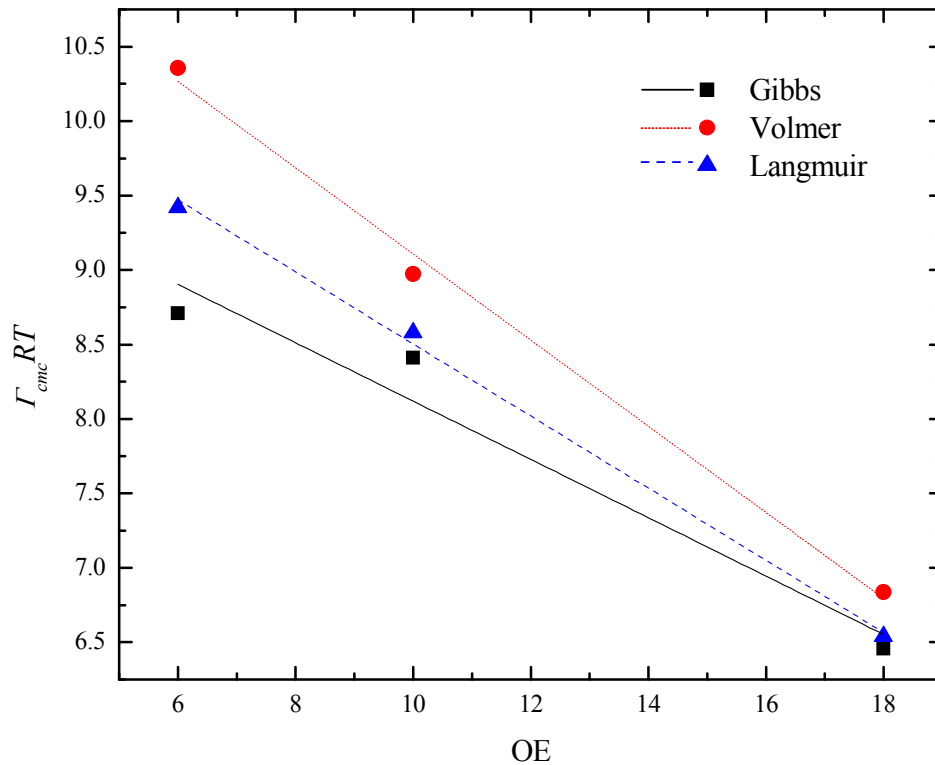


Figura 21. Incrementos de $\Gamma_{cmc}RT$ ante variaciones en el número de OE calculados a partir de los tres modelos: Ecuación de Adsorción de Gibbs, Ecuación de Estado Superficial Gibbs – Volmer y Ecuación de Langmuir. Las líneas corresponden a los ajustes lineales de cada modelo.

VI.iv. Contribución hidrofóbica – hidrofílica por grupos

Para finalizar el análisis termodinámico, se calcularon las contribuciones hidrofóbica e hidrofílica de cada tensoactivo mediante la ecuación (62) tomando los valores previamente reportados ^[11] y se compararon con los datos de $-\ln x_{cmc}$ obtenidos mediante la ecuación de Volmer que, como se ha comprobado, es la ecuación de estado que mejor representa a este tipo de tensoactivos. La Tabla 11 presenta los valores teóricos y experimentales por grupo.

Tabla 11. Valores experimentales de $\ln x_{cmc}$ a partir de la ecuación de estado superficial de Volmer y valores teóricos a partir de los datos reportados en la Tabla 1.

Tensoactivo	Experimental	$-\ln x_{cmc}$		
		Contribución por grupos		
		a [†]	b [†]	c [†]
C ₁₃ E ₆	13.05	13.24	13.12	13.00
C ₁₃ E ₁₀	12.76	13.08	12.88	12.68
C ₁₃ E ₁₈	12.01	12.76	12.40	12.04

OH $\chi_{hydrophilic} = 0.8$; CH₂, CH₃ $\chi_{hydrophobic} = -\ln 3$

a. OE = 0.04

b. OE = 0.06

c. OE = 0.08

[†] Viades-Trejo, J.; Gracia-Fadrique, J. A New Surface Equation of State Hydrophobic-Hydrophilic Contributions to the Activity Coefficient. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *264*, 12-17.

Es sencillo notar que la menor diferencia entre los valores experimentales y teóricos se encuentra utilizando el valor de 0.08 para la contribución individual de OE. Este valor se confirma con la Figura 20, ya que el valor obtenido para la pendiente de la recta correspondiente a la ecuación de Volmer es prácticamente el mismo y determina la contribución hidrofílica individual de la molécula de OE.

VII. Conclusiones

Los materiales superficialmente activos de masa molecular elevada tienen un comportamiento similar a aquellos de masa molecular baja, aunque deben tener un tratamiento analítico basado en sus propias características físicas y en sus interacciones con el medio, a partir de los cuales se puedan describir correctamente. Los alcoholes sintéticos poli-etoxilados son un claro ejemplo de estos materiales, y se ha comprobado mediante la comparación de tres métodos analíticos (Gibbs, Langmuir y EES Volmer) y uno teórico (contribución hidrofóbica – hidrofílica por grupos), que son mejor tratados con modelos fundamentados y modificados según su actividad en disolución.

Los tres métodos de análisis utilizados describen correctamente a la familia de los alcoholes tri-declicos etoxilados estudiados en este trabajo. El comportamiento de los tres sistemas es muy similar con cada método aplicado y los valores para x_{cmc} y Γ_{cmc} son muy cercanos, presentando diferencias poco significativas. Con esto, se tiene la certeza de que los tres métodos son empleados correctamente y que los sistemas pueden ser descritos con cualquiera de ellos, tomando en cuenta sus bases y postulados. Sin embargo, se debe tener en cuenta que, al tratarse de tensoactivos de masa molecular elevada, algunas de las suposiciones en los modelos no se cumplen, es por esto que se introduce un cuarto recurso analítico (contribución hidrofóbica – hidrofílica por grupos) para determinar la ecuación que explique de manera más acertada la conducta de estos materiales en solución. Como se esperaba, el método que mejor describió este sistema fue la EES Gibbs – Volmer, la cual parte de los potenciales químicos de bulto y superficie no ideales, es decir, toma en cuenta los efectos de actividad química y estado físico respectivamente, dando la pauta para poder obtener una expresión lineal que engloba a todos los parámetros fisicoquímicos estudiados de una manera sencilla y directa. Además, con el análisis a partir de la contribución hidrofóbica – hidrofílica por grupos es posible comprobar la veracidad de esta ecuación de estado, haciendo notoria la diferencia que existe entre ésta y las ecuaciones de Adsorción de Gibbs y Langmuir.

Adicionalmente, es preciso decir que su comportamiento en solución es muy parecido a otros tensoactivos, ya que dichos compuestos presentan las mismas propiedades como abatimiento de la tensión superficial, presión superficial máxima, aforo total de la capa interfacial y concentración micelar crítica, y sus aplicaciones se ven establecidas a partir de estos parámetros. Sin embargo, debido a su naturaleza sintética se debe tener en cuenta que la distribución de masas moleculares puede afectar su desempeño en formulaciones. Al proponer a los APEO como posibles sustitutos de los NPEOs sucede algo parecido, a pesar de que ambos compuestos son alcoholes etoxilados, tienen estructuras moleculares muy diferentes (los primeros son alcoholes lineales y los segundos contienen un grupo aromático en su porción hidrófoba) lo que tiene como consecuencia una conducta distinta en cada formulación y debido a ello, aún es necesaria la presencia de aditivos para obtener un comportamiento lo más parecido posible.

VIII. Referencias

- [1] Adamson, A.; Gast, A. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6ª Edición: Wiley Interscience, Estados Unidos de América, 1997.
- [2] Huibers, P.D.T.; Lobanov, V.S.; Katritzky, A.R.; Shah, D.O.; Karelson, M. Prediction of Critical Micelle Concentration Using a Quantitative Structure-Property Relationship Approach. 1. Nonionic Surfactants. *Langmuir* **1996**, *12*, 1462-1470.
- [3] Frank, C.; Frielinghaus, H.; Allgaier, J. Nonionic Surfactants with Linear and Branched Hydrocarbon Tails: Compositional Analysis, Phase Behavior, and Film Properties in Bicontinuous Microemulsions. *Langmuir* **2007**, *23*, 6526-6535.
- [4] Calvo, E.; Bravo, R.; Amigo, A.; Gracia-Fadrique, J. Dynamic Surface Tension, Critical Micelle Concentration and Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Nonyl Phenol Etoxylates. *Fluid Phase Equilibria*, **2009**, *282* (1) 14-19.
- [5] Hu, J.; Jin, F.; Wan, Y.; Yang, M.; An, L.; An, W.; Tao, S. Trophodynamic Behavior of 4-nonylphenol and Nonylphenol Polyethoxylate in a Marine Aquatic Food Web from Bohai Bay, North China: Comparison to DDTs. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 4801-4807.
- [6] Wrenn, B.A.; Virkus, A.; Mukherjee, B.; Venosa, A.D. Dispersability of Crude Oil in Fresh Water. *Environm. Pollution* **2009**, *157*, 1807-1814.
- [7] Shao, B.; Hu, J.; Yang, M.; An, W.; Tao, S. Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in River Water, Drinking Water and Fish Tissues in the Area of Chongqing, China. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, *48*, 467-473.
- [8] Chen, T.; Yeh, Y. Ecological Risk, Mass Loading and Occurrence of Nonylphenol (NP), NP mono-, and diethoxylate in Kaoping River and its Tributaries, Taiwan. *Water, Air and Soil Pollut.* **2009**, DOI 10.1007/s11270-009-0160-3.
- [9] Jansen, L.L. Relation of Structure of Ethylene Oxide Ether-type Nonionic Surfactants to Herbicidal Activity of Water-Soluble Herbicides. *Agricultural and Food Chemistry* **1964**, *12* (3), 223-227.
- [10] Novelo-Torres, A.M.; Gracia-Fadrique, J. Idealidad en Superficies Fluidas. *Educación Química* **2003**, *14* (4), 60-64.
- [11] Viades-Trejo, J.; Gracia-Fadrique, J. A New Surface Equation of State Hydrophobic-Hydrophilic Contributions to the Activity Coefficient. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *264*, 12-17.
- [12] Villegas Pañeda, C. X. *Influencia del Iniciador en el Emulsificante durante la Polimerización en Emulsión Sistema Agua NF10-NFS- Persulfato de Amonio-Acrilato de Butilo*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México, DF, 2007.
- [13] Chávez Narváez, G.E. M en C. *Reparto Preferencial de Alcoholes Polietoxilados*. Tesis de Doctorado. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela, 2006.

- [14] Fernandez, A.; Salager, J.L.; Scorzza, C. *Surfactantes. Surfactantes No iónicos*. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela, 2004.
- [15] Weissermel, K.; Arpe, H.J. *Química Orgánica Industrial, productos de partida e intermedios más importantes*, 1ª Edición: Wiley-VCH, Alemania, 2003.
- [16] Suradkar, Y.; Bhagwat, S. CMC Determination of an Odd Carbon Chain Surfactant (C13E20) Mixed with Other Surfactants using a Spectrophotometric Technique. *J. Chem. Data* **2006**, *51*, 2026-2031.
- [17] ICI Surfactants. SYNPERONIC. A, K, BD, 91 ranges.
- [18] SIGMA-ALDRICH, Inc., consultado en:
http://www.sigmaaldrich.com/catalog/Lookup.do?N5=All&N3=mode+matchpartialmax&N4=polyoxyethylene%20tridecyl%20ether&D7=0&D10=polyoxyethylene%20tridecyl%20ether&N25=0&N1=S_ID&ST=RS&F=PR&cm_re=Did%20You%20Mean-_polyoxyethylene%20tridecyl%20ether-_polyoxyethylen%20trydecyl%20ether#test
- [19] Balcan, M.; Anghel, D.; Voicu, A.; Balcan, D. Determination of Thermodynamic Parameters of Ethoxylated Nonionic Surfactants by Means of Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography. *Colloids and Surfaces* **2002**, *204*, 141-151.
- [20] Viades Trejo, J. M. en C. *Coefficientes de Actividad a Dilución Infinita de Tensioactivos, Polímeros y Proteínas*. Tesis de Doctorado. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México, DF, 2008.
- [21] Waser, A. B. *Termodinámica Química Fundamental*, 1ª Edición: Reverté, España, 1972.
- [22] Novelo-Torres, A.M.; Gracia-Fadrique, J. Concentración Micelar Crítica Mediante la Ecuación de Adsorción de Gibbs, *Educación Química* **2005**, *16* (1), 63-67.
- [23] Gracia-Fadrique, J.; Brocos, P.; Piñeiro, A.; Amigo, A. Activity Coefficients at Infinite Dilution from Surface Tension Data. *Langmuir* **2002**, *18*, 3604-3608.
- [24] Brocos, P.; Piñeiro, A.; Amigo, A.; Gracia-Fadrique, J. A Proposal for the Estimation of Binary Mixture activity Coefficients from Surface Tension Measurements throughout the Entire Concentration Range. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *260*, 343-353.
- [25] Viades-Trejo, J.; Amigo, A.; Gracia-Fadrique, J. Activity Coefficients at Infinite Dilution for Surfactants. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *250*, 158-164.
- [26] Villegas Pañeda, C. X. *Tensión Interfacial en la Polimerización en Emulsión*. Tesis de Maestría. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México, DF, 2010.
- [27] Gracia-Fadrique, J. Langmuir-BET Surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces. *Langmuir* **1999**, *15*, 3279-3282.
- [28] Harkins, W.D.; Jordan, H.F. A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull on a Ring. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 1751-1772.

IX. Apéndice

IX.i. Símbolos

AEO	Alcoholes etoxilados
APEO	Alcoholes polietoxilados
A	Área superficial; Área por mol de soluto ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
γ	Coefficiente de actividad
γ^∞	Coefficiente de actividad a dilución infinita
Λ	Coefficiente de actividad en la superficie
β	Coefficiente de reparto
CMC	Concentración micelar crítica
Γ	Concentración superficial ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)
Γ_m	Concentración máxima superficial a $T = 0$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)
Γ_{cmc}	Concentración superficial en <i>cmc</i> ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)
Γ_{cmc}^G	Concentración superficial en <i>cmc</i> calculada con la ecuación de Langmuir ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)
Γ_{cmc}^L	Concentración superficial en <i>cmc</i> calculada con la ecuación de Gibbs ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)
Γ_{cmc}^V	Concentración superficial en <i>cmc</i> calculada con la ecuación de Volmer ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)
k_{ads}	Constante de adsorción ($[\text{cantidad de soluto}] \cdot [\text{área superficial de solvente}]^{-1} \cdot [\text{tiempo}]^{-1}$)
k_{des}	Constante de desorción ($[\text{cantidad de soluto}] \cdot [\text{área superficial de solvente}]^{-1} \cdot [\text{tiempo}]^{-1}$)
R	Constante de los gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); Radio del anillo de DuNoüy (cm)
χ_{philic}	Contribución hidrofílica
χ_{phobic}	Contribución hidrofóbica
EES	Ecuación de estado superficial
ΔG_{ads}^0	Energía estándar de adsorción ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔG_{mic}^0	Energía estándar de micelización ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
A_m	Factor de corrección bi-dimensional ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
f_i	Factor de corrección de Harkins - Jordan
z_m	Factor de máxima compresibilidad a $T = 0$
θ	Fracción de espacios cubiertos en la superficie
z_{cmc}	Factor superficial de compresibilidad en <i>cmc</i>
X	Fracción mol en la superficie
x	Fracción mol de soluto
x_{cmc}	Fracción mol de soluto en <i>cmc</i>

M	Masa máxima de solución levantada por el anillo
M_w	Masa molecular promedio calculada ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
NPEO's	Nonil y ter-octil fenol etoxilados
m	Número de carbonos contenidos en la cadena hidrocarbonada
n_i	Número de moles presentes de la especie i
n	Número de unidades de óxido de etileno en la cadena etoxilada
OE	Óxido de etileno
h	Parámetro determinado por R , r , y V
μ	Potencial químico
μ^b	Potencial químico de bulbo
μ^0	Potencial químico de referencia
μ^s	Potencial químico de superficie
π	Presión superficial ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)
π_0	Presión superficial de referencia ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)
π_{cmc}	Presión superficial en cmc ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)
π^*	Presión superficial reducida ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)
r	Radio del anillo (cm)
r_{ads}	Rapidez de adsorción ($[\text{cantidad de soluto}] \cdot [\text{área superficial de solvente}]^{-1} \cdot [\text{tiempo}]^{-1}$)
r_{des}	Rapidez de desorción ($[\text{cantidad de soluto}] \cdot [\text{área superficial de solvente}]^{-1} \cdot [\text{tiempo}]^{-1}$)
T	Temperatura absoluta
σ	Tensión superficial ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)
σ_i^0	Tensión superficial del componente i puro
g	Valor local de gravedad ($977.94 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$)
V	Volumen de líquido levantado por el anillo (cm^3)

IX.ii. Tablas

Tabla A1. Resultados experimentales para $C_{13}E_6$. Fracción mol x , tensión superficial σ a $T = 293.15$ K y cálculos para obtener presión superficial π y presión superficial reducida $\pi^* = \pi \cdot \pi_m^{-1}$. Los renglones sombreados señalan los puntos donde los valores de π fueron constantes.

$C_{13}E_6$						
$\pi_{cmc} = 45.98 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$						
x	$\ln x$	σ	π	π^*	$(1 - \pi^*)$	$\ln(\pi^* \cdot x^{-1})$
		$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$				
1.09E-05	-11.43	26.53	46.04	1.00	0.00	11.43
9.70E-06	-11.54	26.51	46.06	1.00	0.00	11.55
8.53E-06	-11.67	26.55	46.02	1.00	0.00	11.67
7.76E-06	-11.77	26.56	46.01	1.00	0.00	11.77
6.98E-06	-11.87	26.69	45.88	1.00	0.00	11.87
6.40E-06	-11.96	26.69	45.88	1.00	0.00	11.96
5.82E-06	-12.05	26.89	45.68	0.99	0.01	12.05
5.24E-06	-12.16	26.94	45.63	0.99	0.01	12.15
4.85E-06	-12.24	27.05	45.52	0.99	0.01	12.23
4.54E-06	-12.30	27.14	45.43	0.99	0.01	12.29
4.31E-06	-12.36	27.22	45.35	0.99	0.01	12.34
3.86E-06	-12.46	27.37	45.20	0.98	0.02	12.45
3.69E-06	-12.51	27.52	45.05	0.98	0.02	12.49
3.41E-06	-12.59	27.61	44.96	0.98	0.02	12.57
3.10E-06	-12.68	27.79	44.78	0.97	0.03	12.66
2.72E-06	-12.82	28.08	44.49	0.97	0.03	12.78
2.42E-06	-12.93	28.46	44.11	0.96	0.04	12.89
2.21E-06	-13.02	28.64	43.93	0.96	0.04	12.98
1.94E-06	-13.15	28.96	43.61	0.95	0.05	13.10
1.67E-06	-13.30	29.90	42.67	0.93	0.07	13.23
1.40E-06	-13.48	30.95	41.62	0.91	0.09	13.38
1.21E-06	-13.62	32.06	40.51	0.88	0.12	13.50
1.11E-06	-13.72	33.24	39.33	0.86	0.14	13.56
1.01E-06	-13.81	34.10	38.47	0.84	0.16	13.63
9.31E-07	-13.89	35.23	37.34	0.81	0.19	13.68
8.53E-07	-13.97	36.11	36.46	0.79	0.21	13.74
7.76E-07	-14.07	37.09	35.48	0.77	0.23	13.81
6.98E-07	-14.17	38.19	34.38	0.75	0.25	13.88
6.06E-07	-14.32	39.50	33.07	0.72	0.28	13.99
4.05E-07	-14.72	41.75	30.82	0.67	0.33	14.32
3.10E-07	-14.99	44.98	27.59	0.60	0.40	14.47
1.94E-07	-15.46	49.04	23.53	0.51	0.49	14.79
1.55E-07	-15.68	51.69	20.88	0.45	0.55	14.89
1.16E-07	-15.97	53.94	18.63	0.41	0.59	15.06
7.76E-08	-16.37	56.63	15.94	0.35	0.65	15.31
3.88E-08	-17.07	61.57	11.00	0.24	0.76	15.63

Tabla A2. Resultados experimentales para C₁₃E₁₀. Fracción mol x , tensión superficial σ a $T = 293.15$ K y cálculos para obtener presión superficial π y presión superficial reducida $\pi^* = \pi \cdot \pi_m^{-1}$. Los renglones sombreados señalan los puntos donde los valores de π fueron constantes.

C ₁₃ E ₁₀						
$\pi_{cmc} = 46.28 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$						
x	$\ln x$	σ	π	π^*	$(1 - \pi^*)$	$\ln(\pi^* \cdot x^{-1})$
		mN · m ⁻¹				
2.81E-04	-8.18	26.41	46.16	1.00	0.00	8.17
1.41E-04	-8.87	26.34	46.23	1.00	0.00	8.87
2.81E-05	-10.48	26.30	46.27	1.00	0.00	10.48
1.41E-05	-11.17	26.25	46.32	1.00	0.00	11.17
1.13E-05	-11.40	26.22	46.35	1.00	0.00	11.40
7.03E-06	-11.87	26.24	46.33	1.00	0.00	11.87
5.91E-06	-12.04	26.44	46.13	1.00	0.00	12.04
5.06E-06	-12.19	26.68	45.89	0.99	0.01	12.19
4.22E-06	-12.38	26.66	45.91	0.99	0.01	12.37
3.52E-06	-12.56	26.85	45.72	0.99	0.01	12.55
3.29E-06	-12.62	26.89	45.68	0.99	0.01	12.61
3.12E-06	-12.68	27.39	45.18	0.98	0.02	12.65
2.80E-06	-12.79	27.29	45.28	0.98	0.02	12.76
2.73E-06	-12.81	27.48	45.09	0.97	0.03	12.79
2.67E-06	-12.83	27.45	45.12	0.97	0.03	12.81
2.48E-06	-12.91	27.84	44.73	0.97	0.03	12.88
2.25E-06	-13.00	28.74	43.83	0.95	0.05	12.95
1.97E-06	-13.14	29.58	42.99	0.93	0.07	13.06
1.76E-06	-13.25	30.25	42.32	0.91	0.09	13.16
1.60E-06	-13.34	31.17	41.40	0.89	0.11	13.23
1.41E-06	-13.47	32.43	40.14	0.87	0.13	13.33
1.21E-06	-13.63	33.47	39.10	0.84	0.16	13.46
1.01E-06	-13.80	34.99	37.58	0.81	0.19	13.59
9.56E-07	-13.86	35.73	36.84	0.80	0.20	13.63
8.79E-07	-13.94	36.88	35.69	0.77	0.23	13.68
7.31E-07	-14.13	38.55	34.02	0.74	0.26	13.82
6.19E-07	-14.30	39.68	32.89	0.71	0.29	13.95
2.93E-07	-15.04	45.48	27.09	0.59	0.41	14.51
2.25E-07	-15.31	47.91	24.66	0.53	0.47	14.68

Tabla A3. Resultados experimentales para C₁₃E₁₈. Fracción mol x , tensión superficial σ a $T = 293.15$ K y cálculos para obtener presión superficial π y presión superficial reducida $\pi^* = \pi \cdot \pi_m^{-1}$. Los renglones sombreados señalan los puntos donde los valores de π fueron constantes.

C ₁₃ E ₁₈						
$\pi_{cmc} = 40.45 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$						
x	$\ln x$	σ	π	π^*	$(1 - \pi^*)$	$\ln(\pi^* \cdot x^{-1})$
		mN · m ⁻¹				
1.09E-05	-11.43	32.09	40.48	1.00	0.00	11.43
9.98E-06	-11.51	32.10	40.47	1.00	0.00	11.52
9.07E-06	-11.61	32.20	40.37	1.00	0.00	11.61
8.17E-06	-11.72	32.15	40.42	1.00	0.00	11.71
7.26E-06	-11.83	31.93	40.64	1.00	0.00	11.84

5.99E-06	-12.03	32.25	40.32	1.00	0.00	12.02
5.08E-06	-12.19	33.22	39.35	0.97	0.03	12.16
4.54E-06	-12.30	34.36	38.21	0.94	0.06	12.25
3.99E-06	-12.43	34.86	37.71	0.93	0.07	12.36
3.27E-06	-12.63	36.13	36.44	0.90	0.10	12.53
2.72E-06	-12.81	37.44	35.13	0.87	0.13	12.67
2.27E-06	-13.00	38.73	33.84	0.84	0.16	12.82
2.12E-06	-13.06	39.41	33.16	0.82	0.18	12.86
2.00E-06	-13.12	39.68	32.89	0.81	0.19	12.92
1.81E-06	-13.22	40.22	32.35	0.80	0.20	13.00
1.72E-06	-13.27	40.86	31.71	0.78	0.22	13.03
1.45E-06	-13.44	41.69	30.88	0.76	0.24	13.17
1.27E-06	-13.58	42.53	30.04	0.74	0.26	13.28
1.13E-06	-13.69	43.60	28.97	0.72	0.28	13.36
1.03E-06	-13.78	44.06	28.52	0.70	0.30	13.43
9.07E-07	-13.91	44.87	27.70	0.68	0.32	13.53
7.80E-07	-14.06	45.46	27.11	0.67	0.33	13.66
6.53E-07	-14.24	46.85	25.72	0.64	0.36	13.79
5.67E-07	-14.38	47.80	24.77	0.61	0.39	13.89
4.72E-07	-14.57	49.04	23.53	0.58	0.42	14.02
3.63E-07	-14.83	50.16	22.41	0.55	0.45	14.24
2.84E-07	-15.08	51.66	20.91	0.52	0.48	14.42