



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

TENSOACTIVOS EN LOS PROCESOS DE
MICELIZACIÓN Y SEGREGACIÓN

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA - PROCESOS

P R E S E N T A:

I.Q. ANDRÉS ADOLFO VELASCO MEDINA



TUTOR:

DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

MÉXICO, D.F. 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: **Dr. Pedro Roquero Tejeda**
Secretario: **Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas**
Vocal: **Dr. David Quintanar Guerrero**
1º suplente: **Dra. María del Pilar Carreón Castro**
2º suplente: **Dr. Fernando García Sánchez**

Lugar donde se desarrolló la Tesis:

Laboratorio de Superficies
Departamento de Físicoquímica
Facultad de Química
Ciudad Universitaria

Tutor de Tesis:

Dr. Jesús Gracia Fadrique

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, institución que me ha formado como persona y profesionalista.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría. Agosto 2009 – Julio 2011. No. de Registro: 235383

A la DGAPA por su apoyo dentro del Proyecto PAPIIT IT 118711 : Agregación molecular de anfililos en solución acuosa.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por su apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas por su apoyo en el desarrollo y revisión del presente trabajo.

A los miembros del jurado: Dr. Pedro Roquero Tejeda, Dr. David Quintanar Guerrero, Dra. María del Pilar Carreón Castro y al Dr. Fernando García Sánchez; por el tiempo dedicado en la revisión del presente trabajo.

A Air Products y Mónica Perry por el apoyo recibido para el desarrollo del presente trabajo.

Tesis realizada en L^AT_EX

ÍNDICE GENERAL

Introducción	1
Objetivo	3
1. Tensión superficial	5
1.1. Tensión interfacial	5
1.2. Termodinámica de superficies	6
1.2.1. Potencial químico	7
1.2.2. Ecuación de adsorción de Gibbs	8
1.3. Medición de la tensión superficial	10
1.3.1. Método del anillo	10
2. Tensoactivos	13
2.1. Fuerzas intermoleculares y actividad superficial	13
2.2. Tensoactivos	15
2.3. Micelas	17
2.4. Concentración micelar crítica	19
2.4.1. CMC mediante tensión superficial	19
2.4.2. CMC mediante calorimetría de titulación isotérmica	20
2.5. Termodinámica de superficies para tensoactivos en solución	21
2.5.1. Ecuación de adsorción de Gibbs para tensoactivos	21
2.5.2. Ecuación de estado superficial de Volmer	23
2.6. Termodinámica de sistemas micelares	28
2.6.1. Micelas mixtas (Ecuación de Rubingh – Holland)	28
2.6.2. Coeficientes de actividad Λ_i	31
3. Desarrollo experimental	33
3.1. Tensión superficial	33
3.1.1. Tensiómetro	33
3.1.2. Anillo	33
3.1.3. Control de temperatura	34
3.2. Calorimetría de titulación isotérmica	35
3.2.1. Microcalorímetro	35

4. Resultados	41
4.1. Tetrametil dodecil diol etoxilado en etilenglicol, tensión superficial	41
4.2. Tetrametil dodecil diol etoxilado en etilenglicol, calorimetría de titulación isotérmica	48
4.3. Micelización en la mezcla de tensoactivos $C_8E_5 + OGP$	50
4.4. Micelización en sistemas con mezclas de tensoactivos	62
5. Discusión	71
5.1. Efecto del medio que rodea al tensoactivo	71
5.1.1. Coeficiente de actividad a dilución infinita (γ^∞)	73
5.1.2. Coeficiente de actividad γ^∞ y solubilidad	73
5.1.3. Balance hidrofílico – hidrofóbico (HLB)	75
5.1.4. Relación entre γ^∞ y HLB	76
5.2. Efecto de las interacciones entre tensoactivos	81
5.2.1. CMC en sistemas micelares mixtos	81
5.2.2. Comparación entre modelos de coeficientes de actividad	86
5.2.3. Interacciones entre tensoactivos	92
6. Conclusiones	95
Apéndice	96
A. Termodinámica	97
A.1. Ecuación de Gibbs – Duhem	97
A.1.1. Funciones de exceso	99
A.2. Expansión de Redlich – Kister	100
A.3. Ecuación de Margules con dos sufijos	101
A.4. Ecuación de Margules con tres sufijos	103
B. Reactivos	105
C. Datos experimentales	107
C.1. Tetrametil dodecil diol etoxilado en etilenglicol a 20 °C, tensión superficial	107
C.2. Tetrametil dodecil diol etoxilado en medio acuoso a 20 °C, tensión superficial	110
C.3. C_8E_5 y OGP en medio acuoso a 25 °C, tensoactivos puros y mezclas	113
D. Sistemas con mezclas de dos tensoactivos	125
Referencias bibliográficas	137

ÍNDICE DE TABLAS

4.1. Parámetros de la ecuación integral de Gibbs, familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados en etilenglicol	45
4.2. Área en la superficie, familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados; comparación entre el etilenglicol y medio acuoso	45
4.3. Parámetros de la ecuación de estado superficial de Volmer, familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados en etilenglicol	46
4.4. Parámetros de la ecuación integral de Gibbs, sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso, a 25 °C	51
4.5. Variación de x^{cmc} como función de u_1 para el sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso a 25 °C, ecuación integral de Gibbs	53
4.6. Parámetros de la ecuación de estado superficial de Volmer, sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso, a 25 °C	54
4.7. Variación de x^{cmc} como función de u_1 para el sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso a 25 °C, ecuación de estado superficial de Volmer	55
4.8. Parámetros de interacción A_{ij} para Margules con tres sufijos, sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso a 25 °C, tensión superficial.	58
4.9. Comparación entre valores de η para teoría de solución regular y Margules con tres sufijos, sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso a 25 °C, tensión superficial.	58
4.10. Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} del modelo de Margules con tres sufijos, acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, para diferentes mezclas de tensoactivos en medio acuoso. Sistemas con efectos atractivos	64
4.10. Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} del modelo de Margules con tres sufijos acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland para diferentes mezclas de tensoactivos. Sistemas con efectos atractivos (cont. . .)	65
4.10. Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} del modelo de Margules con tres sufijos acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland para diferentes mezclas de tensoactivos. Sistemas con efectos atractivos (cont. . .)	66
4.10. Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} del modelo de Margules con tres sufijos acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland para diferentes mezclas de tensoactivos. Sistemas con efectos atractivos (cont. . .)	67

4.11. Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} del modelo de Margules con tres sufijos, acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, para diferentes mezclas de tensoactivos en medio acuoso. Sistemas con efectos repulsivos	68
4.12. Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} del modelo de Margules con tres sufijos, acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, para diferentes mezclas de tensoactivos en medio acuoso. Sistemas con efectos atractivos y repulsivos	69
5.1. Parámetros de interacción A_{ij} para Margules con tres sufijos, sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso a 25 °C, calorimetría de titulación isotérmica	83
5.2. Parámetros de interacción β , sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso a 25 °C, tensión superficial	87
5.3. Parámetros de interacción β , sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso a 25 °C, calorimetría de titulación isotérmica	88
5.4. Parámetros del modelo de Redlich – Kister, sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso a 25 °C, datos de tensión superficial y calorimetría de titulación isotérmica	92
B.1. Propiedades físicas de la familia homóloga tetrametil dodecil diol etoxilados	105
B.2. Propiedades físicas del C_8E_5	105
B.3. Propiedades físicas del OGP	106
C.1. Datos experimentales de tensión superficial: tetra metil dodecil diol tetra etoxilado en etilenglicol, a 20 °C	107
C.1. Datos experimentales de tensión superficial: tetra metil dodecil diol tetra etoxilado en etilenglicol, a 20 °C (cont...)	108
C.2. Datos experimentales de tensión superficial: tetra metil dodecil diol hepta etoxilado en etilenglicol, a 20 °C	109
C.3. Datos experimentales de tensión superficial: C_8E_5 en medio acuoso, a 25 °C	113
C.4. Datos experimentales de tensión superficial: OGP en medio acuoso, a 25 °C	114
C.5. Datos experimentales de tensión superficial: $0.0452 C_8E_5 + 0.9548 OGP$ en medio acuoso, a 25 °C	115
C.6. Datos experimentales de tensión superficial: $0.1034 C_8E_5 + 0.8966 OGP$ en medio acuoso, a 25 °C	116
C.7. Datos experimentales de tensión superficial: $0.2076 C_8E_5 + 0.7924 OGP$ en medio acuoso, a 25 °C	117
C.8. Datos experimentales de tensión superficial: $0.3488 C_8E_5 + 0.6512 OGP$ en medio acuoso, a 25 °C	118
C.9. Datos experimentales de tensión superficial: $0.5239 C_8E_5 + 0.4761 OGP$ en medio acuoso, a 25 °C	119

C.10. Datos experimentales de tensión superficial: $0.5973 C_8E_5 + 0.4027 OGP$ en medio acuoso, a $25\text{ }^\circ\text{C}$	120
C.11. Datos experimentales de tensión superficial: $0.6965 C_8E_5 + 0.3035 OGP$ en medio acuoso, a $25\text{ }^\circ\text{C}$	121
C.12. Datos experimentales de tensión superficial: $0.8006 C_8E_5 + 0.1994 OGP$ en medio acuoso, a $25\text{ }^\circ\text{C}$	122
C.13. Datos experimentales de tensión superficial: $0.9021 C_8E_5 + 0.0979 OGP$ en medio acuoso, a $25\text{ }^\circ\text{C}$	123
C.14. Datos experimentales de tensión superficial: $0.9473 C_8E_5 + 0.0527 OGP$ en medio acuoso, a $25\text{ }^\circ\text{C}$	124

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Tensión superficial, interacciones entre moléculas	5
1.2. Convención simétrica para coeficientes de actividad	8
1.3. Método del anillo	11
2.1. Puentes de hidrógeno en la molécula de H ₂ O	13
2.2. Capas de hidratación para un tensoactivo etoxilado	16
2.3. Representación general de un tensoactivo en la superficie	17
2.4. Proceso de micelización para un tensoactivo en medio acuoso	18
2.5. Determinación de la CMC mediante calorimetría de titulación isotérmica	21
2.6. Representación de los datos experimentales para la ecuación integral de Gibbs	23
2.7. Representación de los datos experimentales para la ecuación de estado superficial de Volmer	26
3.1. Tensiómetro digital y celda de control de temperatura	34
3.2. Monitor de actividad térmica (TAM)	36
4.1. Variación de σ con respecto a x para la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados en etilenglicol, a 20 °C	43
4.2. Variación de π con respecto al $\ln x$ para la familia del tetrametil dodecil diol etoxilado en etilenglicol, a 20 °C	44
4.3. Variación de $\ln(\pi^*/x)$ con respecto a $(1 - \pi^*)$ para la familia del tetrametil dodecil diol etoxilado en etilenglicol, a 20 °C	47
4.4. Potenciograma para el tetrametil dodecil diol heptaetoxilado en etilenglicol, a 20 °C	48
4.5. Entalpograma para el tetrametil dodecil diol heptaetoxilado en etilenglicol, a 20 °C	49
4.6. Cálculo de x^{cmc} para el sistema C ₈ E ₅ + OGP en medio acuoso, a 25 °C	52
4.7. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 , sistema C ₈ E ₅ + OGP en medio acuoso, a 25 °C; ecuaciones de Gibbs y Volmer	56
4.8. Variación de x_{cmc} con respecto a u_1 , sistema C ₈ E ₅ + OGP en medio acuoso, a 25 °. Datos experimentales y el modelo de Rubingh – Holland. Comparación entre Margules con tres sufijos y teoría de solución regular	59
4.9. Variación de g^E , Λ_i y X_i con respecto a u_1 , sistema C ₈ E ₅ + OGP en medio acuoso, a 25 °C	61

5.1. Estructura molecular familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado.	72
5.2. Variación del $\ln \gamma^\infty$ con respecto a la longitud de la cadena hidrocarbonada, familia homóloga de los alcoholes lineales, en medio acuoso	75
5.3. Variación del $\ln \gamma^\infty$ con respecto al HLB. Alcoholes lineales y alcoholes lineales etoxilados en medio acuoso, clasificados con respecto a la longitud de la cadena hidrocarbonada	76
5.4. Variación del $\ln \gamma^\infty$ con respecto al HLB. Alcoholes lineales y alcoholes lineales etoxilados en medio acuoso, clasificados con respecto a la cantidad de óxido de etileno .	78
5.5. Variación del $\ln \gamma^\infty$ con respecto al HLB. Alcoholes lineales y alcoholes lineales etoxilados en medio acuoso, clasificados a partir de la solubilidad en medio acuoso . . .	79
5.6. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 , sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso, a 25 °C. Comparación entre tensión superficial y calorimetría	82
5.7. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 , sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso, a 25 °C. Datos experimentales y modelo de Rubingh – Holland; datos de calorimetría . .	84
5.8. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 , sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso a 25 °C. Comparación entre modelos de Rubingh – Holland, para datos obtenidos de calorimetría y tensión superficial	85
5.9. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 , sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso a 25 °C. Valores de β obtenidos mediante un método alternativo, para datos de tensión superficial y calorimetría	89
5.10. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 , sistema $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso a 25 °C. Ecuación de Redlich – Kister	91
A.1. Variación de (g^E/RT) y γ_i con respecto a x_1 , ecuación de Margules con dos sufijos .	102
A.2. Variación de (g^E/RT) y γ_i con respecto a x_1 , ecuación de Margules con tres sufijos .	104
B.1. Estructura molecular de reactivos usados en los experimentos	106
C.1. Variación de σ con respecto a x , tetrametil dodecil diol etoxilados en medio acuoso a 20 °C	110
C.2. Variación de π con respecto al $\ln x$, tetrametil dodecil diol etoxilados en medio acuoso a 20 °C	111
C.3. Variación de $\ln(\pi^*/x)$ con respecto a $(1 - \pi^*)$, tetrametil dodecil diol etoxilados en medio acuoso a 20 °C	112
D.1. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 . Sistemas con efectos atractivos	126
D.2. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 . Sistemas con efectos atractivos	127
D.3. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 . Sistemas con efectos atractivos	128
D.4. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 . Sistemas con efectos atractivos	129
D.5. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 . Sistemas con efectos atractivos	130

D.6. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 . Sistemas con efectos atractivos	131
D.7. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 . Sistemas con efectos atractivos	132
D.8. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 . Sistemas con efectos repulsivos	133
D.9. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 . Sistemas con efectos repulsivos	134
D.10. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 . Sistemas con efectos atractivos y repulsivos . .	135
D.11. Variación de x^{cmc} con respecto a u_1 . Sistemas con efectos atractivos y repulsivos . .	136

INTRODUCCIÓN

La variación en la concentración de tensoactivo en solución, involucra transitar por diferentes estados, producto de la minimización de energía; algunos de ellos son la micelización y la segregación de fases. La micelización es un proceso que impide la segregación de fases; sin embargo, ciertos anfífilos como los alcoholes lineales no presentan esta alternativa y segregan en dos fases líquidas a temperatura constante y una composición característica. Este proceso de segregación también se presenta en algunos tensoactivos en solución. El presente trabajo busca identificar las características y condiciones que intervienen en la competencia entre la micelización y la segregación de fases de tensoactivos en solución. El primer capítulo es introductorio al concepto de tensión superficial, los fenómenos que la producen y las variables que le afectan, las técnicas para su medición y la termodinámica básica para fenómenos en la interfase. En el segundo capítulo se abordan las características generales de los tensoactivos, se introduce el concepto de micela y diferentes formas de identificar su formación, la termodinámica para tensoactivos en solución y la termodinámica para sistemas micelares que involucran mezclas de tensoactivo. En el tercer capítulo se describen los procedimientos experimentales empleados en los sistemas estudiados, las características de los equipos involucrados y su funcionamiento. El cuarto capítulo muestra los resultados experimentales y el tratamiento de los datos experimentales obtenidos, con los modelos considerados en el tercer capítulo. En el quinto capítulo se discuten los resultados y se presentan alternativas que proporcionen una respuesta a la preferencia de los alcoholes etoxilados entre el proceso de segregación y micelización. En el sexto capítulo se indican las conclusiones finales del trabajo.

OBJETIVO

Identificar y describir las diferentes variables asociadas a la selección entre el proceso de segregación de fases y micelización, en sistemas formados por tensoactivos en solución.

TENSIÓN SUPERFICIAL

1.1. Tensión interfacial

La tensión interfacial es una propiedad que resulta de la unión de dos fases fluidas homogéneas, como lo son las interfases de los sistemas líquido – líquido y líquido – vapor. Para el sistema líquido – vapor toma el nombre de tensión superficial y su valor numérico es una característica de cada sustancia pura. Considérese una sustancia formada por moléculas con una distribución homogénea en su estructura molecular, de forma tal que se pueden aproximar a una molécula esférica, formando un sistema donde coexisten una fase líquida en equilibrio con su vapor. Una molécula en el seno de la fase líquida se encuentra rodeada de otras similares y la interacción con ellas es la misma (Figura 1.1). De un balance de fuerzas producto de las interacciones, la molécula se encuentra en equilibrio. Una molécula en la superficie tiene interacciones con moléculas de la fase volumétrica y de la misma superficie (Figura 1.1), por lo que su estabilidad es distinta. La fase volumétrica presenta el estado de mayor estabilidad o de menor energía para la molécula. La tendencia natural de las moléculas en la superficie es viajar hacia el seno de la fase volumétrica, provocando la contracción de la superficie por las fuerzas de cohesión entre las moléculas.

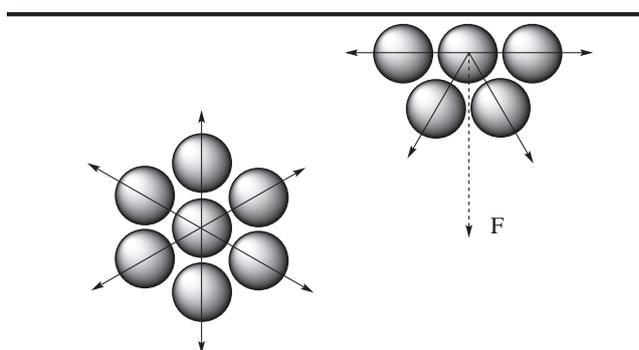


Figura 1.1: Tensión superficial. La figura muestra la interacciones entre moléculas en el seno de la solución y la interfase. Para la molécula en la interfase se tiene una fuerza resultante hacia el seno de la solución, impulsando las moléculas a la fase volumétrica y provocando la contracción de la interfase [96].

La superficie se encuentra en un equilibrio dinámico entre las moléculas que migran de la superficie a la solución, con las que ingresan a la superficie, dando como resultado la minimización del área superficial. La condición geométrica con menor área por unidad de volumen es la esfera, de ahí que las interfases en la naturaleza tiendan a formar superficies curvas. La tensión superficial es la energía por unidad de superficie de las moléculas en la superficie [80]. Es la energía mínima, en forma de trabajo, necesaria para incrementar la superficie de la interfase¹.

1.2. Termodinámica de superficies

Para un sistema homogéneo cerrado, el cambio en la energía interna está dado por:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.1)$$

donde U es la energía interna, S es la entropía, V es el volumen, T es la temperatura y P es la presión. Para un sistema abierto con más de un componente, el cambio en la energía interna se extiende a:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1.2)$$

donde n_i es el número de moles del componente i en el sistema, k es el número total de componentes en el sistema y μ_i es el potencial químico del componente i . El potencial químico, en relación a la energía interna, se define como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (1.3)$$

El potencial químico (ec. 1.3) indica el cambio en la energía interna con respecto al cambio en el número de moles del componente i en el sistema. Para la entalpía (H), energía de Helmholtz (A) y energía de Gibbs (G), las ecuaciones fundamentales para un sistema abierto son:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1.4)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1.5)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1.6)$$

¹Para el sistema internacional tiene unidades de (J/m^2) o (N/m). Es común encontrar como unidades los (mN/m) y ($dina/cm$), debido a la magnitud en los valores de tensión superficial de los líquidos ordinarios.

El potencial químico para las funciones H , A y G se define como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1.7)$$

1.2.1. Potencial químico

El potencial químico (μ_i) ideal, del componente i en solución, para un sistema formado por más de un componente es:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (1.8)$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, x_i es la fracción molar del componente i en el sistema y μ_i^0 es el potencial químico de referencia. Evaluando el potencial químico (ec. 1.8) para el componente i puro ($x_i = 1$):

$$\mu_i(x_i = 1) = \mu_i^0 \quad (1.9)$$

El componente i puro, corresponde al potencial químico de referencia. Para una solución no ideal, el potencial químico del componente i es:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.10)$$

en la que a_i es la actividad del componente i ; la actividad (a_i) es la concentración efectiva del componente i en la mezcla y se define como $a_i = x_i \gamma_i$, donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i en el sistema y es función de la composición x_i . Sustituyendo la definición de actividad en la ecuación (1.10):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (1.11)$$

Para la ecuación (1.11) el término $RT \ln x_i$ indica la contribución ideal al potencial químico mientras que $RT \ln \gamma_i$ indica las desviaciones de la idealidad. La convención simétrica para coeficientes de actividad (Figura 1.2), considera dos condiciones, el coeficiente de actividad es unitario cuando se tiene al componente puro, $\gamma_i = 1$ cuando $x_i = 1$ y el coeficiente de actividad es igual al coeficiente de actividad a dilución infinita (γ_i^∞) en un sistema diluido, $\gamma_i = \gamma_i^\infty$ cuando $x_i = 0$. Evaluando el potencial químico no ideal (ec. 1.11) en el componente i puro, $x_i = 1$ y $\gamma_i = 1$, se tiene:

$$\mu_i(x_i = 1, \gamma_i = 1) = \mu_i^0 \quad (1.12)$$

El componente i puro corresponde al potencial químico de referencia del componente i en la mezcla.

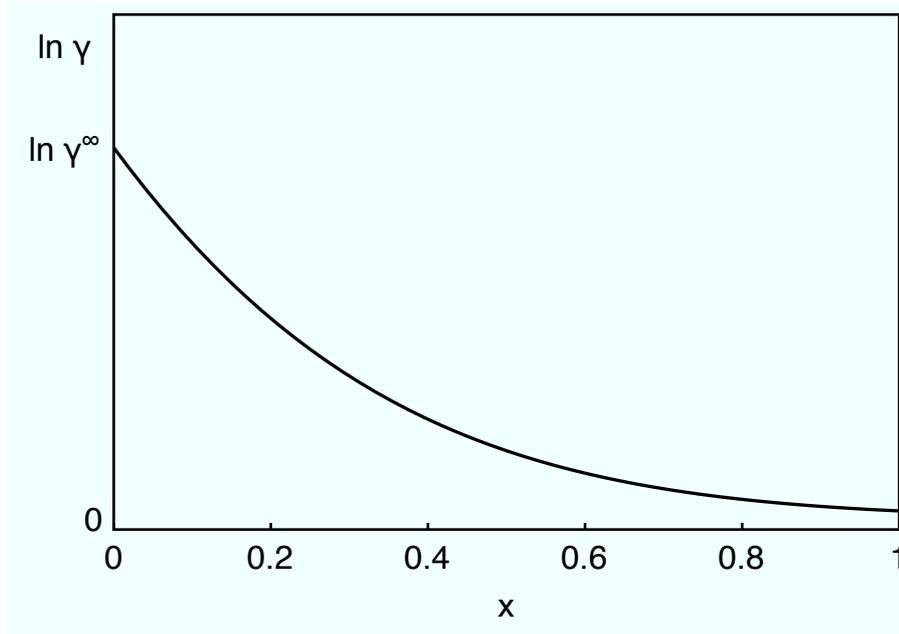


Figura 1.2: Variación del $\ln \gamma_i$ con respecto a la concentración en fracción molar x . Convención simétrica para coeficientes de actividad; los límites cumplen con las condiciones $\gamma_i = 1$ cuando $x_i = 1$ y $\gamma_i = \gamma_i^\infty$ cuando $x_i = 0$.

1.2.2. Ecuación de adsorción de Gibbs

Sea un sistema formado por las fases fluidas c y d en equilibrio², compuesto por k número de componentes. La variación de la energía interna para la interfase formada es:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i^* \quad (1.13)$$

donde a es el área de la interfase, σ es la energía de la superficie o tensión superficial, que se define con respecto a la energía interna U como:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U^*}{\partial a} \right)_{S^*, V^*, n_i^*} \quad (1.14)$$

La forma integral de la ecuación (1.13) es:

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma a + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i^* \quad (1.15)$$

Diferenciando la ecuación (1.15) y restándola a la ecuación (1.13):

$$S^* dT - V^* dP + a d\sigma + \sum_{i=1}^k n_i^* d\mu_i = 0 \quad (1.16)$$

²El símbolo (*) denota la fase superficial; c y d a las fases volumétricas

La ecuación (1.16) es la ecuación de Gibbs–Duhem para la interfase. La primera consideración de Gibbs toma a la interfase como un plano geométrico. Esto significa que en la ecuación (1.16), $V^* = 0$. Para un sistema isotérmico:

$$ad\sigma + \sum_{i=1}^k n_i^* d\mu_i = 0 \quad (1.17)$$

Se define a la concentración superficial (Γ_i) del componente i en la interfase como:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (1.18)$$

Sustituyendo la definición de concentración superficial en la ecuación (1.17) y ordenando:

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i \quad (1.19)$$

La ecuación (1.19) corresponde a la ecuación de adsorción de Gibbs para un sistema multicomponente. Se define la presión superficial (π) como:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (1.20)$$

en la que σ_0 es la tensión superficial del disolvente puro y σ es la tensión superficial de la disolución del componente con actividad superficial a concentración conocida. Derivando la definición de presión superficial (ec. 1.20) y sustituyendo en la ecuación de adsorción de Gibbs para un sistema multicomponente (ec. 1.19), se tiene:

$$d\pi = \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i \quad (1.21)$$

Para un sistema binario disolvente (1) – tensoactivo (2), la ecuación (1.21) adquiere la forma:

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.22)$$

Los cambios en presión superficial se deben solamente al tensoactivo que actúa en la superficie, condición que hace $\Gamma_1 = 0$, ya que el disolvente puro no contribuye con variaciones en la presión superficial y coincide con el segundo postulado de Gibbs, que se interpreta como: sólo un compuesto con actividad superficial provoca variaciones en la tensión superficial. En la ecuación (1.22), sólo se conserva el término asociado al componente con actividad superficial. Eliminando el subíndice y cambiando de nomenclatura ($\mu = \mu^s$):

$$d\pi = \Gamma d\mu^s \quad (1.23)$$

La ecuación (1.23) corresponde a la ecuación de adsorción de Gibbs para un compuesto con actividad superficial en solución. Muestra la relación entre el cambio en el potencial químico del componente con actividad superficial y la variación de la presión superficial.

$$d\pi = \Gamma d\mu^s \quad (1.24)$$

La ecuación de adsorción de Gibbs en términos de la presión superficial (ec. 1.24) presenta como ventaja el anular los efectos de la temperatura o la presencia de solutos sin actividad superficial como electrolitos y sólo evaluar la variación de la tensión superficial, debido a cambios en la concentración del componente con actividad superficial.

1.3. Medición de la tensión superficial

Existen diferentes métodos para medir la tensión superficial; de manera general se pueden clasificar en estáticos y dinámicos. Los métodos dinámicos evalúan la tensión superficial de interfases en constante cambio o la variación de la tensión superficial con respecto al tiempo. Entre ellos están el método de volumen de gota, presión máxima de burbuja, gota pendiente, entre otros. Los métodos estáticos miden la tensión superficial de interfases que no están en constante cambio, interfases que no son sometidas a perturbaciones o que han alcanzado el equilibrio. Entre los métodos estáticos también se encuentran algunos métodos dinámicos; su uso dependerá de la rapidez con la que el sistema tiende al equilibrio. Entre los métodos estáticos se pueden mencionar el método del capilar, el método de placa, el método del anillo. La selección del método más adecuado dependerá de características del sistema, tales como la viscosidad, la presión de vapor, la dinámica del sistema, etc.

1.3.1. Método del anillo

El método del anillo es un método estático para medir la tensión superficial. Evalúa el equilibrio entre la fuerza debido a la energía de la interfase ($4\pi R_\phi \sigma$) y la fuerza de gravedad que actúa sobre el líquido que es elevado (Mg), donde R_ϕ es el radio del anillo, σ es la tensión superficial, M es la masa de líquido elevada y g es la aceleración debida a la fuerza de gravedad. Del equilibrio de fuerzas se tiene:

$$\sigma = \frac{Mg}{4\pi R_\phi} \quad (1.25)$$

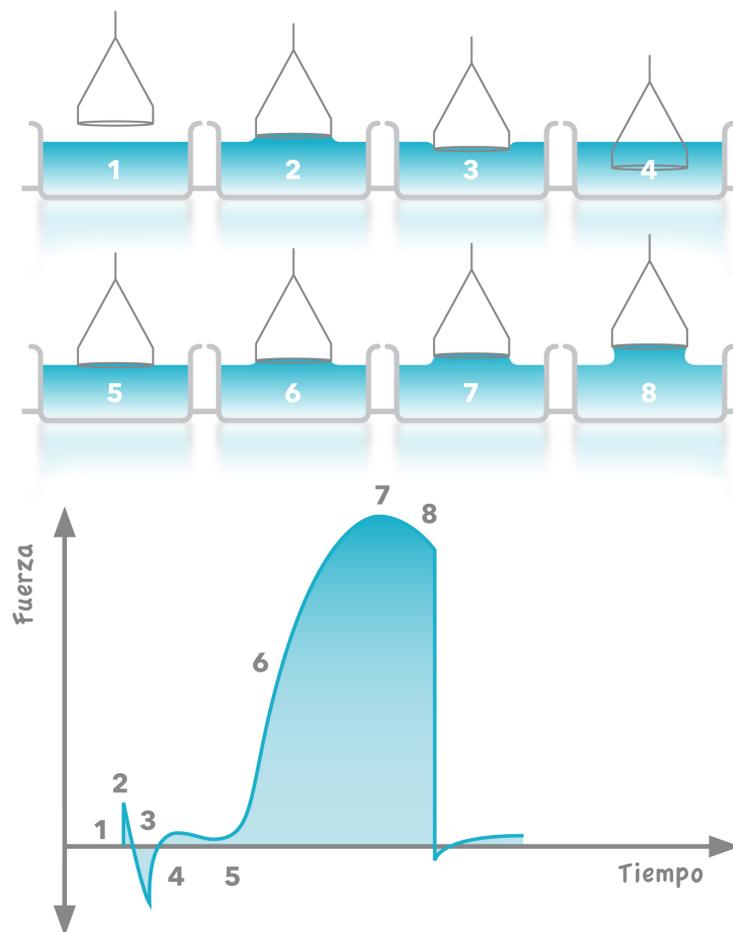


Figura 1.3: Método del anillo. Se muestran diferentes etapas en la medición de tensión superficial mediante el método del anillo, junto con un diagrama de fuerzas que ejemplifica la variación de la fuerza aplicada al anillo durante la medición. Fuente: <http://www.attension.com/surface-tension.aspx>.

Con la ecuación (1.25) se calcula el valor de la tensión superficial. El método del anillo desarrollado por Harkins y Jordan [35], mide la tensión superficial evaluando el volumen máximo de líquido que es elevado sobre la superficie al elevar el anillo. El volumen máximo de líquido no es una cantidad fácil de medir; el anillo al elevarse crea una superficie de revolución que cambia en cada posición de anillo, se deberían graficar diferentes contornos para diferentes posiciones del anillo y determinar con cuál de ellos se tiene el volumen máximo [22]. Para simplificar el procedimiento se considera otra variable asociada al volumen máximo, que es la masa máxima de líquido elevado. La Figura 1.3 muestra las diferentes etapas en la medición de la tensión superficial por el método del anillo con un diagrama que muestra la fuerza necesaria en cada etapa. Los valores obtenidos con la ecuación

(1.25) deben corregirse. El trabajo de Harkins y Jordan, consistió en medir la tensión superficial de sustancias puras, utilizando anillos con diferentes dimensiones; diferentes diámetros de anillo (R_ϕ) y diferentes diámetros de alambre con el que es construido el anillo (r). Los valores de tensión superficial obtenidos con la ecuación (1.25) necesitan ser corregidos mediante el factor de corrección (f).

$$\sigma = \frac{Mg}{4\pi R_\phi} f \quad (1.26)$$

Harkins y Jordan definieron al factor de corrección (f) como función de las relaciones (R_ϕ^3/V) y (R_ϕ/r_ϕ), donde V es el volumen de líquido calculado como ($M/D-d$), en el que D es la densidad del líquido, d es la densidad del aire saturado con el vapor del líquido y r_ϕ es el diámetro del alambre que forma el anillo. Los resultados del trabajo de Harkins y Jordan se resumen en una tabla con diferentes valores del factor de corrección f , con diferentes valores de (R_ϕ^3/V) y (R_ϕ/r_ϕ). Para corregir un valor de tensión superficial, son necesarias las dimensiones del anillo y calcular el volumen del líquido elevado, evaluar las relaciones (R_ϕ^3/V) y (R_ϕ/r_ϕ) e interpolar el valor numérico del factor de corrección f .

TENSOACTIVOS

2.1. Fuerzas intermoleculares y actividad superficial

El oxígeno es un elemento con una alta electronegatividad que requiere de un par de electrones para completar su último nivel de energía y encontrarse en un estado estable. En la molécula de agua se une a dos átomos de hidrógeno, atrayendo la nube electrónica del hidrógeno y polarizando a la molécula; es responsable de la elevada tensión superficial del agua, alrededor de los 72 (mN/m), un valor alto con respecto al resto de los disolventes en condiciones normales de temperatura y presión. La polarización del agua permite formar asociaciones de tipo fuerte con otras moléculas de agua, éstas son los puentes de hidrógeno (Figura 2.1) [44]. Los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua provocan la formación de estructuras con una forma definida, producto del ángulo entre los enlaces hidrógeno – oxígeno y que en fase líquida permite formar una estructura tetraédrica, similar al agua en fase sólida, pero con una mayor flexibilidad [68]. No son interacciones exclusivas del agua, son asociaciones entre moléculas formadas por átomos con una alta diferencia en electronegatividad, como el nitrógeno, oxígeno, flúor, unidos con átomos de hidrógeno. Ejemplos de estos compuestos son el fluoruro de hidrógeno (HF) o amoníaco (NH_3), entre otros.

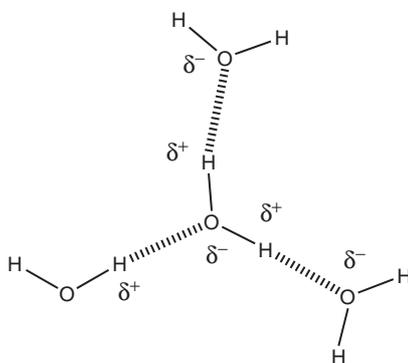


Figura 2.1: Formación de puentes de hidrógeno entre moléculas de agua, su origen es la polarización de la molécula de agua [96].

A los compuestos con estos grupos funcionales, también se les nombra compuestos asociativos [44, 72]. En general, el agua formará asociaciones con partículas como los iones y moléculas con cargas o con regiones polarizadas. Prueba de ello es la solubilidad de compuestos iónicos como el NaCl, KNO₃, NaOH, entre otros y la solubilidad de algunas sustancias no iónicas con grupos funcionales como los alcoholes, ácidos carboxílicos y compuestos no iónicos de tipo etoxilado. La solubilidad de una sustancia en otra es indicio de las asociaciones entre distintas moléculas, pero la presencia de regiones polarizadas en una molécula no implica la solubilidad entre ellas. Considérese a la familia de los alcoholes lineales, donde el grupo funcional OH es la región que forma asociaciones con el agua o región hidrofílica de la molécula, mientras que la parte hidrocarbonada es la región hidrofóbica, la región que no forma asociaciones con la molécula de agua. La solubilidad de los alcoholes disminuye con respecto al aumento en la longitud de la parte hidrofóbica; los primeros tres integrantes son miscibles en todas proporciones, el cuarto integrante de la familia tiene una solubilidad limitada y con los siguientes integrantes, la solubilidad disminuye de manera drástica con respecto al aumento en la cadena hidrocarbonada. La segregación de fases, a partir del cuarto integrante de la familia de los alcoholes, se debe a la competencia entre dos efectos, resultado de la proporción entre la parte hidrofílica y la parte hidrofóbica; la interacción mediante puentes de hidrógeno entre el agua y el grupo funcional OH y el efecto hidrofóbico provocado por la cadena hidrocarbonada del alcohol. El efecto hidrofóbico es una fuerza repulsiva entre moléculas polarizadas como el agua y moléculas no polares, cuyo origen es el rompimiento de la estructura tetraédrica del agua por parte de la molécula no polar; para un anfifilo, como el caso de un alcohol en medio acuoso, existe formación de puentes de hidrógeno con el grupo OH, mientras que la parte hidrocarbonada ocupa un volumen, modificando el arreglo tetraédrico del agua. Las moléculas de agua alrededor de la parte hidrofóbica, ejercen una fuerza que busca desplazar la región hidrofóbica para formar nuevamente la estructura tetraédrica y minimizar la energía local. Una mayor longitud en la cadena hidrocarbonada desplaza un mayor volumen de moléculas de agua, dando como resultado un aumento en el efecto hidrofóbico. La perturbación de la estructura tetraédrica del agua por un grupo de moléculas hidrofóbicas, asociadas en un número de integrantes determinado, es menor que la perturbación individual generada por cada uno de ellos, motivo por el cual es factible la asociación en grupos de moléculas hidrofóbicas, donde las asociación se deben a interacciones mediante fuerzas de dispersión de van der Waals. La segregación de fases se lleva a cabo: cuando el efecto hidrofóbico es tal que propicia la formación

de grupos de moléculas hidrofóbicas; la concentración de moléculas hidrofóbicas es tal que permite la asociación entre ellas, mediante fuerzas de dispersión de van der Waals y el número de moléculas hidrofóbicas asociadas en un grupo es suficiente para que se manifiesten las fuerzas gravitacionales, debido a la diferencia en densidades entre las fase hidrofóbica y la hidrofílica. El efecto hidrofóbico no sólo favorece la segregación de fases como mecanismo de minimización de energía, también es la causa de la adsorción de la molécula en la interfase. Sea un sistema líquido – líquido, formado por una fase acuosa y una fase no polar. Una molécula de alcohol como el decanol, tiene baja estabilidad en la fase acuosa resultado del efecto hidrofóbico y una mayor estabilidad en la fase no polar, debido a la parte hidrofóbica del alcohol, pero el estado de menor estabilidad es la interfase, donde el grupo funcional OH forma puentes de hidrógeno con la fase acuosa, y la parte hidrofóbica interactúa mediante fuerzas de van der Waals con la fase no polar. Una molécula con actividad superficial es aquella con una estructura dividida, parte hidrofílica y parte hidrofóbica, donde el estado de menor energía o mayor estabilidad es la interfase. El ingreso de moléculas en la interfase es visible al evaluar la variación de la tensión superficial con respecto a la concentración del compuesto con actividad superficial.

2.2. Tensoactivos

Un tensoactivo es una molécula con una estructura molecular dividida, parte hidrofílica y parte hidrofóbica, con actividad superficial mayor a la de disolventes ordinarios y, en pequeñas cantidades, provocan la máxima caída en tensión superficial. De manera general, se clasifican con respecto a su estructura molecular en iónicos y no iónicos, donde los iónicos son separados en catiónicos, aniónicos y anfotéricos, con respecto a la carga que adquiere el grupo hidrofílico al disociarse en medio acuoso. En los tensoactivos anfotéricos la parte hidrofílica adquiere carga positiva o negativa en función de otra propiedad, como el pH de la fase acuosa. Los tensoactivos no iónicos deben su actividad superficial a diferentes grupos funcionales, donde la mayoría incluyen al oxígeno, como en el grupo funcional OH de los alcoholes y glucósidos o el oxígeno en los derivados del óxido de etileno. La parte hidrofílica, en el caso de tensoactivos que incluyen al oxígeno como grupo funcional, comprende a la parte hidrofílica de la molécula y las capas de hidratación formadas por moléculas de agua que la rodean (Figura 2.2). Los tensoactivos diméricos o *Gemini* son tensoactivos convencionales unidos mediante un grupo de enlace, que puede formar parte de la región hidrofílica o hidrofóbica; se caracterizan por mostrar una mayor actividad superficial con respecto a la del

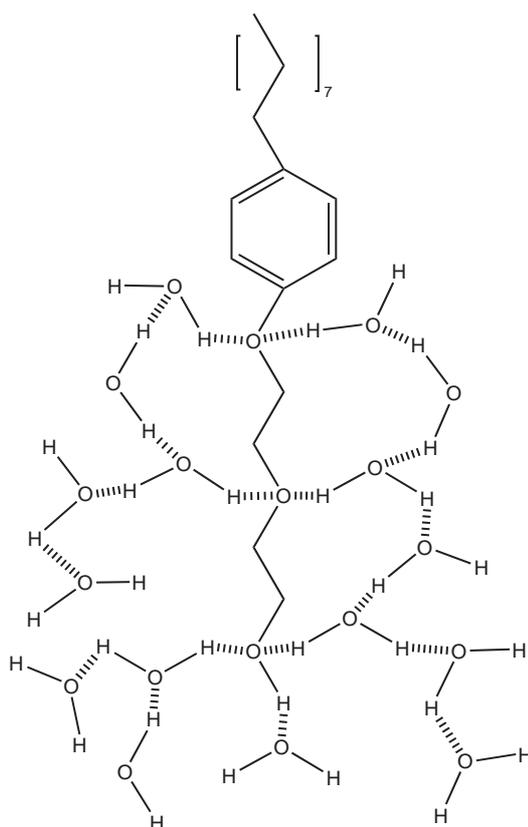


Figura 2.2: Capas de hidratación para un tensoactivo etoxilado mediante la formación de puentes de hidrógeno [96].

monómero del que provienen y saturar la superficie con menor cantidad de tensoactivo. La posición del tensoactivo en la interfase depende de la naturaleza de las fases volumétricas; en un sistema formado por agua y un disolvente orgánico, la parte hidrofílica se orienta hacia el agua mientras que la parte hidrofóbica hacia el disolvente orgánico (Figura 2.3). La actividad superficial de los tensoactivos varía con respecto a variables como la temperatura o la presencia de iones, etc. En el caso de tensoactivos no iónicos que incluyen al oxígeno como grupo funcional, como en los alcoholes etoxilados, variaciones en la temperatura y presencia de electrolitos tienen un fuerte impacto en la actividad superficial del tensoactivo; un aumento en la temperatura produce un incremento en la energía cinética del sistema, disminuyendo las capas de hidratación y modificando el balance entre la parte hidrofílica e hidrofóbica, dando como resultado un aumento en el efecto hidrofóbico; un incremento en la actividad superficial y dependiendo de la especie involucrada, se produce la segregación de fases. La presencia de electrolitos tiene un efecto similar en tensoactivos no iónicos etoxilados, por cambios en la estructura tetraédrica del agua, provocados por la fuerza que ejercen

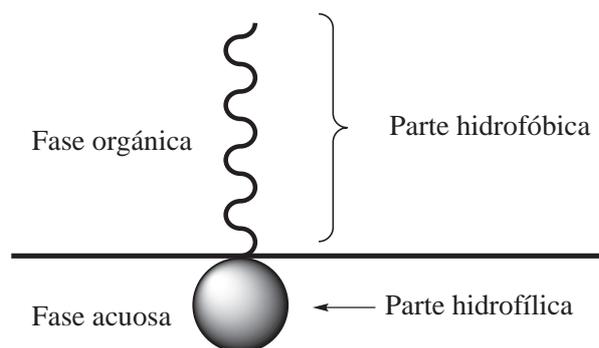


Figura 2.3: Representación general de un tensoactivo en la interfase, para un sistema líquido – vapor en equilibrio [96].

los iones sobre las moléculas de agua, incrementando el efecto hidrofóbico. En tensoactivos donde la parte hidrofílica de la molécula está formada por un ión, la variación en la proporción hidrofílica total no es de importancia debido a la fuerte interacción entre los iones y las moléculas de agua.

2.3. Micelas

Para un sistema formado por una fase líquida y una fase vapor en equilibrio, la superficie total de la fase líquida comprende las paredes del recipiente que la contienen y la interfase formada por las fases líquido y vapor. El proceso de adsorción de un tensoactivo en la interfase se muestra en la Figura 2.4. Al introducir pequeñas cantidades de tensoactivo, éste migra hacia la superficie donde encuentra su estado de mayor estabilidad (Figura 2.4 a). Un aumento en la concentración de tensoactivo en solución, incrementa la cantidad de tensoactivo que se adsorbe en la superficie hasta alcanzar un límite, ya que sólo se puede adsorber una cantidad finita de tensoactivo (Figura 2.4 b), límite que depende del área ocupada por el tensoactivo en la superficie. Aumentando la concentración de tensoactivo en la fase líquida una vez alcanzada la saturación la superficie, el tensoactivo permanece en solución, en un estado de menor estabilidad energética (Figura 2.4 c), hasta alcanzar una concentración máxima, donde la respuesta del sistema es la formación de agregados (Figura 2.4 d). Las micelas son agregados mediante los cuales el tensoactivo disminuye su energía, presentan un número finito de monómeros y su formación ocurre a partir de la saturación de la superficie. Su representación tradicional es la agrupación esférica, formada por moléculas de monómeros. Una micela es un sistema en constante cambio, donde las moléculas de tensoactivo ingresan o escapan del agregado micelar, independientemente si está formada por un sólo tensoactivo o una mezcla de ellos,

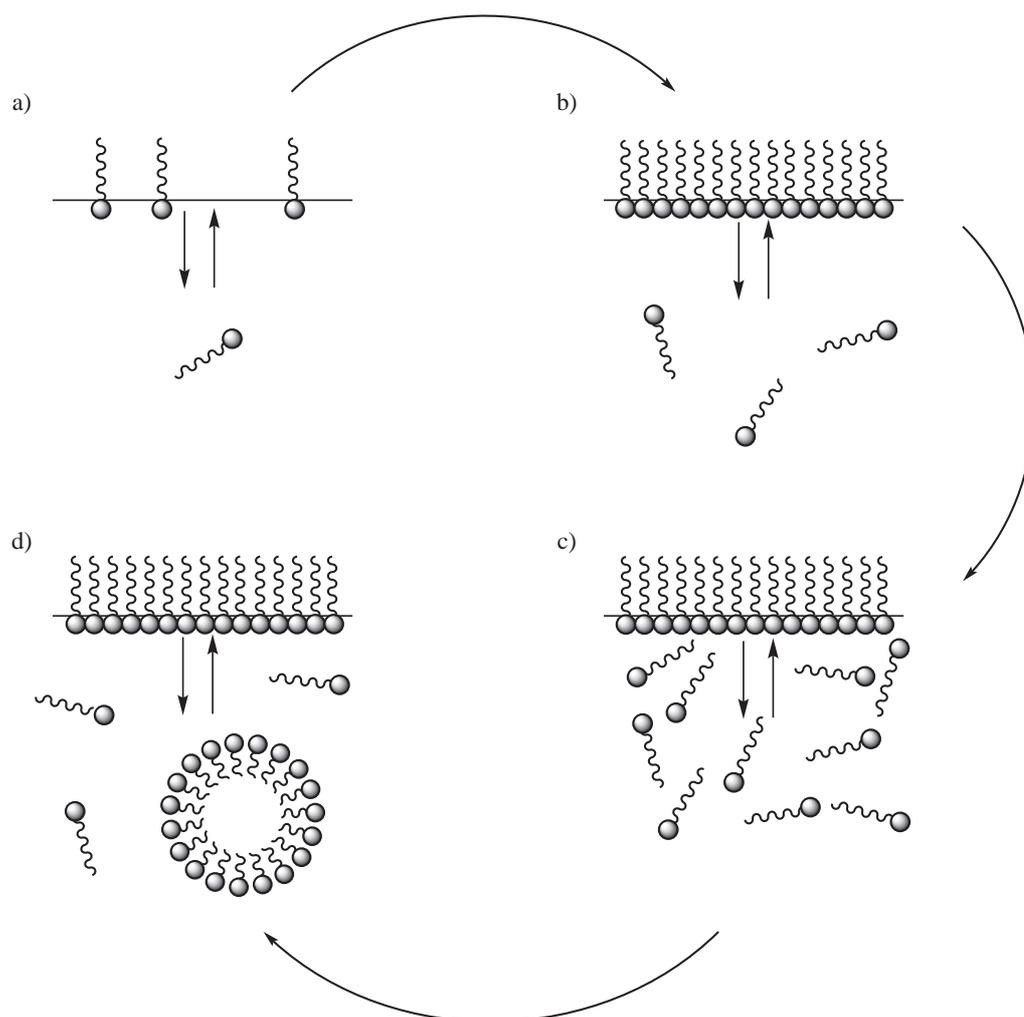


Figura 2.4: Proceso de adsorción de tensoactivo en la interfase y formación de micelas como función de la variación en la concentración de tensoactivo [96].

presentando tiempos de residencia por parte del tensoactivo del orden de 10^{-5} a 10^{-3} segundos, lo que constituye sistemas en equilibrio dinámico [72]. La orientación del tensoactivo en la micela, al igual que su posición en la interfase, depende de la naturaleza del disolvente; en un disolvente polar como el agua la región hidrofóbica se orienta hacia el interior de la micela, mientras que la parte hidrofílica se orienta hacia el disolvente. En un disolvente no polar, la orientación del tensoactivo en la micela es en sentido contrario. Existen otro tipo de configuraciones para las estructuras micelares, entre ellos estructuras lamelares, oblatos, tubos entre otros; su formación depende de la estructura molecular del tensoactivo, ya sea puro o de los integrantes de la mezcla y la concentración en la fase volumétrica.

2.4. Concentración micelar crítica

La concentración micelar crítica (CMC) es la concentración de tensoactivo en la cual comienza la formación de estructuras micelares. Su valor numérico, en condiciones de temperatura constante, es una característica única para cada tensoactivo. Las variables que afectan a la CMC son las mismas que afectan la estabilidad de un tensoactivo en solución; en el caso de tensoactivos no iónicos de tipo etoxilado, un aumento en la temperatura incrementa la actividad superficial de tensoactivo disminuyendo la CMC, mientras que la presencia de electrolitos provoca cambios en la estructura del agua, deshidratando la parte hidrofílica de tensoactivo y aumentando su actividad superficial. La variación con la temperatura y la presencia de electrolitos modifican la CMC del tensoactivo, debido al impacto que tienen en el balance entre las interacciones con el agua y el efecto hidrofóbico. Los tensoactivos iónicos son menos susceptibles a estos efectos que los etoxilados. Para el caso de mezclas de tensoactivos, además de los efectos con la temperatura y la presencia de electrolitos, la CMC varía dependiendo de las interacciones entre los tensoactivos; asociaciones favorables abaten la CMC de la mezcla, mientras que asociaciones no favorables la incrementan. Existen diferentes modelos que proponen la descripción de sistemas con mezclas de tensoactivos; el propuesto por Rubingh – Holland [40] considera a la micela como una fase independiente y evalúa el equilibrio entre la micela y los tensoactivos de la mezcla en solución.

Existen diferentes métodos para evaluar la CMC de un tensoactivo o una mezcla de tensoactivos en solución; evalúan la variación de alguna propiedad macroscópica con respecto a la concentración de tensoactivo. Entre los métodos utilizados para evaluar la CMC de un tensoactivo puro o una mezcla, se encuentran la viscosimetría, conductividad, presión osmótica, resonancia magnética, calorimetría, tensión superficial, etc, donde la selección del método adecuado depende de las características de los tensoactivos; por ejemplo, la conductividad es un método válido para evaluar la CMC de tensoactivos iónicos o sus mezclas. La CMC no ocurre en un valor puntual; es en un intervalo de concentraciones donde se forman los agregados micelares.

2.4.1. CMC mediante tensión superficial

La CMC mediante tensión superficial se obtiene al evaluar la variación de la tensión superficial con respecto a la concentración de tensoactivo. La adición de tensoactivos, provoca grandes variaciones de la energía en la superficie de disolventes polares como el agua; variaciones que se manifiestan como decrementos severos en la tensión superficial del disolvente. Los tensoactivos son sustancias

con un baja presión de vapor y a menos que la molécula sea de gran tamaño o las propiedades del disolvente no lo permitan, son sistemas que alcanzan el equilibrio con rapidez; características que los hacen buenos candidatos para ser evaluados por tensión superficial. Físicamente, el estudio por tensión superficial indica la concentración de tensoactivo a la cual se alcanza la saturación de la superficie, asumiendo que el intervalo de concentración de tensoactivo entre la saturación de la interfase y la formación de micelas es insignificante. Como aproximación, una vez alcanzada la saturación de la interfase hay formación de micelas. La obtención de la CMC de tensoactivos o mezclas de tensoactivos a partir de datos de tensión superficial como función de la concentración de tensoactivo, se ilustra en las secciones 2.5.1 y 2.5.2.

2.4.2. CMC mediante calorimetría de titulación isotérmica

La calorimetría de titulación isotérmica es un método que permite evaluar la CMC de tensoactivos puros o mezclas de tensoactivos, evaluando la magnitud de la energía involucrada en la disociación de micelas, durante el proceso de dilución de una solución micelar en disolvente puro o en una solución de tensoactivo con concentración menor a la CMC. Considérese un disolvente puro a temperatura constante y una solución de tensoactivo con el mismo disolvente, a una concentración tal que se puede asegurar la presencia de agregados micelares. Al agregar un determinado volumen de solución micelar al sistema, se tiene un proceso de dilución en el que la concentración final de tensoactivo es menor a la original, provocando la disociación de micelas; en adiciones sucesivas de solución micelar, se tiene el mismo efecto hasta alcanzar la CMC, a partir del cual, para futuras adiciones se observa el proceso de dilución de micelas en una solución micelar. El método evalúa la energía involucrada en la destrucción o formación de micelas, midiendo la cantidad de energía en forma de calor, que es necesario retirar o suministrar al sistema en cada adición, para mantener la temperatura constante. En las adiciones donde hay destrucción de micelas hay una mayor variación de la energía del sistema en comparación con las adiciones en donde sólo se diluye solución micelar. La CMC se obtiene de la variación de la magnitud de la energía (Q) como función de la concentración de tensoactivo total en el sistema. En la Figura 2.5 se muestra la obtención de la CMC para un tensoactivo puro en medio acuoso, a partir de datos experimentales de calorimetría de titulación isotérmica. La Figura 2.5 a, indica la variación de la entalpía con respecto a la concentración de tensoactivo en cada adición de solución micelar; el punto de inflexión corresponde a la CMC del tensoactivo. En la Figura 2.5 b, se muestra la variación de la entalpía con respecto a la concentración de tensoactivo, como

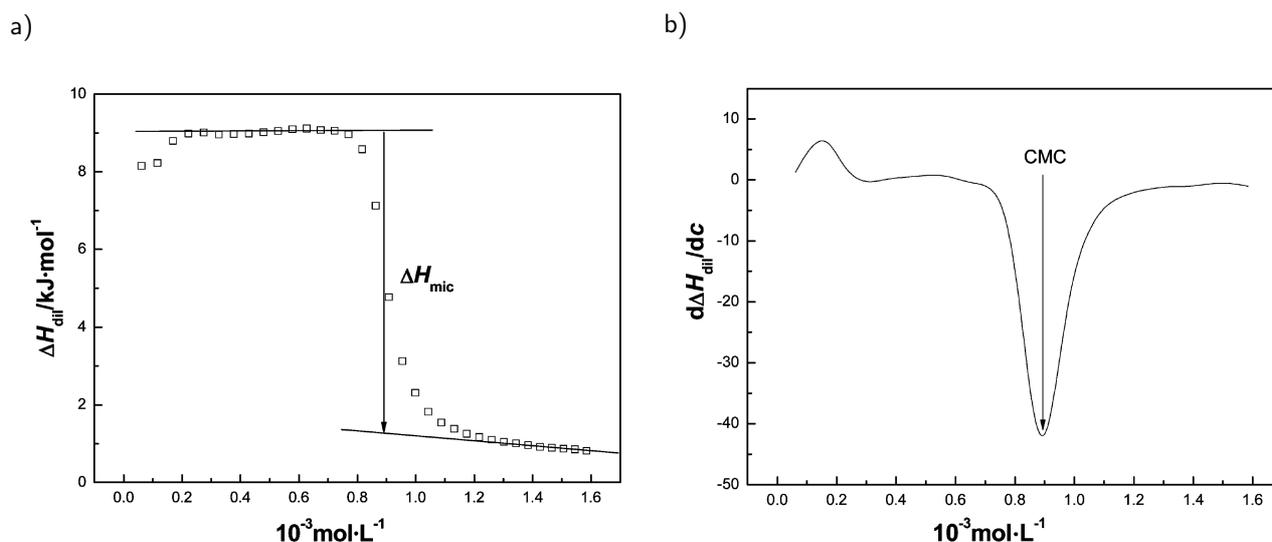


Figura 2.5: Determinación de la CMC por calorimetría de titulación isotérmica para el $C_{16}TA-Br$ en medio acuoso: a) la diferencia en magnitud entre las regiones planas se identifica como la entalpía de micelización. El punto de inflexión corresponde a la CMC del tensoactivo o mezcla de tensoactivos. b) Cálculo de la CMC mediante la variación en la pendiente de la entalpía de micelización con respecto a la concentración total de tensoactivo [92].

función de la concentración de tensoactivo en el sistema, en la que el mínimo corresponde a la CMC del tensoactivo en medio acuoso. La calorimetría de titulación isotérmica evalúa directamente el fenómeno de micelización; puede ser usado para identificar la formación de agregados micelares, de sistemas en los que variables macroscópicas como la tensión superficial no presenta variación, tal es el caso de sistemas formados por disolventes de tipo no polar.

2.5. Termodinámica de superficies para tensoactivos en solución

2.5.1. Ecuación de adsorción de Gibbs para tensoactivos

La variación de la presión superficial π en un sistema disolvente – tensoactivo comprende el intervalo entre cero y la presión de saturación, ($0 < \pi < \pi_s$), que es la presión superficial máxima que adquiere la superficie cuando alcanza la saturación, como función de la concentración de tensoactivo, en el intervalo que comprende al disolvente puro y la concentración micelar crítica ($0 < x < x^{cmc}$), en donde x^{cmc} es la concentración micelar crítica (CMC) del tensoactivo en solución. En la mayoría de los tensoactivos, la concentración micelar crítica varía en el intervalo de 10^{-3} y 10^{-6} en fracción molar, por lo que se puede considerar como aproximación, que la variación del coeficiente de actividad γ en el intervalo de concentraciones entre el disolvente puro y x^{cmc} no es significativa y puede

considerarse como constante, dando como resultado que $\gamma = \gamma^\infty$ en el intervalo de concentraciones ($0 < x < x^{cmc}$). El potencial químico de un tensoactivo en solución en la cercanías de la CMC es:

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln x + RT \ln \gamma^\infty \quad \text{para } 0 < x < x^{cmc} \quad (2.1)$$

Derivando la ecuación del potencial químico para un tensoactivo en solución, en las vecindades de la CMC (ec 2.1):

$$d\mu^b = RT d \ln x \quad (2.2)$$

Igualando el cambio en el potencial químico del tensoactivo en la solución y la interfase ($d\mu^b = d\mu^s$) (ecs. 1.24 y 2.2) se obtiene:

$$d\pi = \Gamma RT d \ln x \quad (2.3)$$

En la mayoría de los tensoactivos, la interfase se encuentra saturada al alcanzar la π_{20} [80], que es es la concentración en la cual la presión superficial alcanza el valor de $\pi \approx 20$ mN/m, por lo tanto, para valores de π comprendidos en el intervalo ($\pi_{20} < \pi < \pi_s$), la concentración superficial es $\Gamma = \Gamma_s$. Integrando la ecuación (2.3) en las vecindades de la saturación:

$$\int_{\pi}^{\pi_s} d\pi = \Gamma_s RT \int_x^{x^{cmc}} d \ln x \quad (2.4)$$

Obteniendo como resultado [93]:

$$\pi = \pi_s - \Gamma_s RT \ln x^{cmc} + \Gamma_s RT \ln x \quad (2.5)$$

La ecuación (2.5) es la versión integral de la ecuación de adsorción de Gibbs, en el intervalo de concentraciones cercano a la saturación. La ecuación (2.5) es una línea recta con pendiente $m = \Gamma_s RT$ y ordenada al origen $b = \pi_s - \Gamma_s RT \ln x^{cmc}$ (Figura 2.6). Con la ecuación integral de Gibbs (ec. 2.5), se puede calcular la CMC a partir de datos experimentales de tensión superficial, cercanos a la región de saturación, en la representación π vs $\ln x$ que presenten un comportamiento lineal¹ (Figura 2.6).

¹Se puede demostrar que la x^{cmc} calculada con los parámetros de la ecuación (2.5), es equivalente al cálculo de la x^{cmc} por el método gráfico, a partir de datos experimentales, en la representación π vs $\ln x$, calculando la intersección de las rectas $x = cte$ para la región de saturación ($\pi = \pi_s$) y $y = mx + b$ para la región cercana a la saturación que presenta un comportamiento lineal.

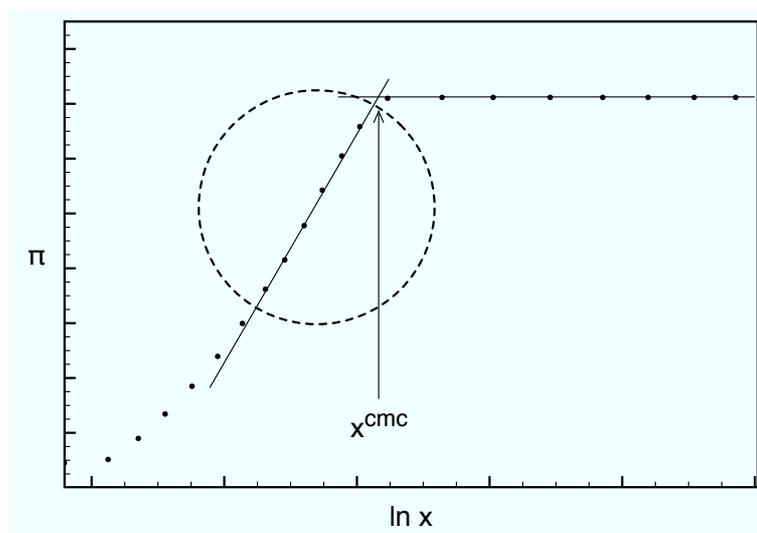


Figura 2.6: Variación de la presión superficial π en función del $\ln x$. La figura muestra la representación para la ecuación de Gibbs. Los datos de π máxima indican la saturación de la interfase. Marcados en un círculo, se encuentran los datos con tendencia lineal usados para la obtención los parámetros $\Gamma_s RT$ y $\pi_s - \Gamma_s RT \ln x^{cmc}$ de la ecuación (2.5). La intersección entre las dos rectas corresponde a la concentración micelar crítica [93].

2.5.2. Ecuación de estado superficial de Volmer

La ecuación del gas ideal bidimensional tiene la forma:

$$\pi A = RT \quad (2.6)$$

en la que π es la presión superficial, A es el área molar del tensoactivo en la superficie, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Volmer propone un modelo [98] que considera una corrección en el área superficial, de la forma:

$$\pi (A - A_0) = RT \quad (2.7)$$

donde el parámetro A_0 es una constante con unidades de área molar y su valor numérico depende de las características estructurales de tensoactivo. Ya que la concentración superficial es el recíproco del área molar:

$$A = \frac{1}{\Gamma} \quad (2.8)$$

$$A_0 = \frac{1}{\Gamma_0} \quad (2.9)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.8) y (2.9) en el modelo propuesto por Volmer (ec. 2.7):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_0} \quad (2.10)$$

En condiciones de saturación la presión superficial adquiere el valor máximo (π_s) y la concentración superficial (Γ) es la concentración de saturación (Γ_s). Evaluando la ecuación (2.10) en condiciones de saturación $\Gamma(\pi = \pi_s) = \Gamma_s$:

$$\frac{1}{\Gamma_s} = \frac{RT}{\pi_s} + \frac{1}{\Gamma_0} \quad (2.11)$$

La única condición en la que Γ_s es igual a Γ_0 se cumple cuando la temperatura del sistema es cero Kelvin; A_0 se puede interpretar como el área superficial de una molécula de tensoactivo, en condiciones de saturación, a temperatura cero. Multiplicando la ecuación (2.10) por $d\pi$:

$$\frac{d\pi}{\Gamma} = RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_0} \quad (2.12)$$

Igualando la ecuación (2.12) con la ecuación de adsorción de Gibbs (ec. 1.24), el potencial químico de la superficie es:

$$d\mu^s = RT d \ln \pi + \frac{d\pi}{\Gamma_0} \quad (2.13)$$

Integrando en condiciones cercanas a la saturación:

$$\int_{\mu^{os}}^{\mu^s} d\mu^s = \int_{\pi_s}^{\pi} RT d \ln \pi + \int_{\pi_s}^{\pi} \frac{d\pi}{\Gamma_0} \quad (2.14)$$

$$\mu^s = \mu^{os} + RT \ln \left(\frac{\pi}{\pi_s} \right) + \frac{\pi - \pi_s}{\Gamma_0} \quad (2.15)$$

donde el potencial químico de referencia para la superficie es μ^{os} . Evaluando la ecuación (2.15) en condiciones de saturación ($\pi = \pi_s$):

$$\mu^s(\pi = \pi_s) = \mu^{os} \quad (2.16)$$

La saturación de la interfase corresponde al potencial químico de referencia del tensoactivo en la interfase; el potencial químico de referencia corresponde al tensoactivo puro. La ecuación (2.15) describe el potencial químico de la interfase (μ^s) como función de la presión superficial (π), con la ventaja de poder evaluar el potencial químico de la interfase sin tener que conocer su composición. Considérese el potencial químico no ideal para un tensoactivo en solución (μ^b) de la forma:

$$\mu^b = \mu^{ob} + RT \ln x + RT \ln \gamma \quad (2.17)$$

donde x es la fracción molar del tensoactivo, γ es el coeficiente de actividad del tensoactivo y μ^{ob} es el potencial químico de referencia del tensoactivo. Evaluando la ecuación (2.17) cuando se tiene

al tensoactivo puro y considerando la convención simétrica para coeficientes de actividad en la que se cumple que ($x = 1, \gamma_1 = 1$):

$$\mu^b = \mu^{ob} \quad (2.18)$$

El tensoactivo puro, corresponde al potencial químico de referencia para el tensoactivo en solución. En condiciones de equilibrio se cumple la igualdad de potenciales químicos entre la superficie y la solución ($\mu^s = \mu^b$), lo que implica igualdad entre las ecuaciones (2.15) y (2.17):

$$\mu^{ob} + RT \ln(\gamma x) = \mu^{os} + RT \ln\left(\frac{\pi}{\pi_s}\right) + \frac{\pi - \pi_s}{\Gamma_0} \quad (2.19)$$

Para tensoactivos que, en condiciones normales de temperatura y presión, su estado de agregación es una fase líquida y en medio acuoso son miscibles en todas proporciones, el valor numérico de la presión superficial (π) se mantiene constante después de alcanzar la saturación o presenta poca variación, por lo que para concentraciones de tensoactivo mayores a la concentración micelar crítica (x^{cmc}) el valor de la presión superficial es la presión superficial de saturación (π_s), [$\pi(x \geq x^{cmc}) = \pi_s$]. Extendiendo esta condición al tensoactivo puro, se cumple que [$\pi(x = 1) = \pi_s$]. Sin embargo, la mayoría de los tensoactivos no cumplen con las características físicas mencionadas, presentando miscibilidad parcial y fases sólidas como componente puro. Como aproximación para todos los tensoactivos se considera:

$$\pi(x = 1) = \pi_s \quad (2.20)$$

Evaluando la igualdad de potenciales químicos (ec. 2.19) para el tensoactivo puro ($x = 1$), considerando la convención simétrica para coeficientes de actividad en la que $\gamma = 1$ cuando $x = 1$ y la aproximación para la presión superficial de los tensoactivos como componente puro (ec. 2.20), se obtiene:

$$\mu^{ob} = \mu^{os} \quad (2.21)$$

Sustituyendo igualdad de potenciales de referencia (ec. 2.21) en la ecuación (2.19):

$$RT \ln(\gamma x) = RT \ln\left(\frac{\pi}{\pi_s}\right) + \frac{\pi - \pi_s}{\Gamma_0} \quad (2.22)$$

Los sistemas disolvente – tensoactivo en el intervalo de concentraciones ($0 \leq x \leq x^{cmc}$) son altamente diluidos; la variación del coeficiente de actividad (γ) no es significativa y se considera constante, por lo que:

$$\gamma(x \leq x^{cmc}) = \gamma^\infty \quad (2.23)$$

Se define las variables adimensionales presión superficial reducida (π^*) y (z_0) como:

$$\pi^* = \frac{\pi}{\pi_s} \quad (2.24)$$

$$z_0 = \frac{\pi_s}{\Gamma_0 RT} \quad (2.25)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.24) y (2.25) en la ecuación (2.22) se tiene:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = z_0 (1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty \quad (2.26)$$

La ecuación (2.26) es la ecuación de estado superficial de Volmer (EESV) [94, 97], la cual tiene la forma de una línea recta con pendiente z_0 y ordenada al origen $\ln \gamma^\infty$. Los parámetros z_0 y $\ln \gamma^\infty$ se pueden obtener de datos experimentales de tensión superficial en la representación $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1 - \pi^*)$, que tengan un comportamiento lineal en la región diluida [$0 < \pi^* < 1$], cercana a la saturación (Figura 2.7). Evaluando la ecuación EESV (ec. 2.26) en la CMC, donde se cumple que $\pi^* = 1$ cuando $x = x^{cmc}$:

$$\frac{1}{x^{cmc}} = \gamma^\infty \quad (2.27)$$

La ecuación (2.27) muestra que la CMC corresponde al inverso del coeficiente de actividad a dilución infinita (γ^∞).

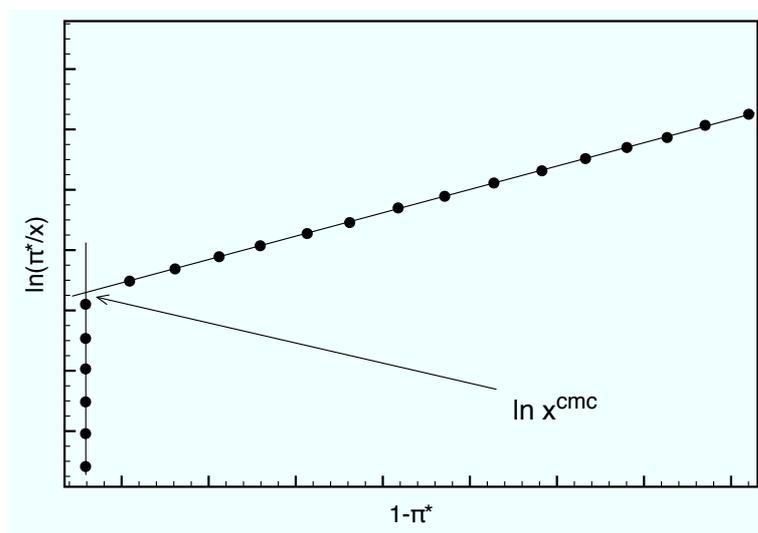


Figura 2.7: Variación del $\ln(\pi^*/x)$ con respecto a $(1 - \pi^*)$. La figura muestra los datos experimentales que presentan un comportamiento lineal con pendiente positiva, con los cuales se obtienen los parámetros z_0 y $\ln \gamma^\infty$ de la ecuación de estado superficial de Volmer. Los datos con tendencia $(1 - \pi^*) = \text{cte}$, indican la saturación de la interfase. De la intersección entre ambos comportamientos, se obtiene el valor de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) [94, 97].

Es posible llegar al mismo resultado considerando el equilibrio solución – superficie para el sistema disolvente – tensoactivo [97]. El potencial químico para el tensoactivo en solución es (ec. 2.17):

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln x + RT \ln \gamma$$

El potencial químico para el tensoactivo en la superficies es:

$$\mu^s = \mu^{0s} + RT \ln Y + RT \ln \Phi \quad (2.28)$$

en la que Y es la fracción molar de tensoactivo en la interfase y Φ es el coeficiente de actividad del tensoactivo en la interfase. En el equilibrio se cumple la igualdad de potenciales químicos $\mu^b = \mu^s$. Igualando las ecuaciones (2.17) y (2.28) se tiene:

$$\mu^{0s} + RT \ln Y + RT \ln \Phi = \mu^{0b} + RT \ln x + RT \ln \gamma \quad (2.29)$$

El tensoactivo puro se cumple con las relaciones:

$$\text{Para la fase líquida: } x = 1, \gamma = 1 \quad (2.30)$$

$$\text{Para la interfase: } Y = 1, \Phi = 1 \quad (2.31)$$

Evaluando las condiciones (2.30) y (2.31) en la ecuación (2.29), se obtiene:

$$\mu^{0s} = \mu^{0b} \quad (2.32)$$

En la CMC, al ser un sistema diluido, se cumple que:

$$x = x^{cmc}, \gamma = \gamma^\infty \quad (2.33)$$

como resultado de la magnitud de la CMC y la variación del coeficiente de actividad dentro del intervalo entre el disolvente puro y la saturación, en la mayoría de los tensoactivos. Para la interfase:

$$Y = 1, \Phi = 1 \quad (2.34)$$

por la saturación en la interfase y cumpliendo con la convención simétrica de coeficientes de actividad. Sustituyendo las relaciones (2.33) y (2.34) en la ecuación (2.29):

$$\frac{1}{x^{cmc}} = \gamma^\infty$$

que corresponde a la ecuación (2.27). Es posible evaluar la CMC de un tensoactivo en solución con la ecuación EESV, a partir de datos de tensión superficial en la representación $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1 - \pi^*)$, que presenten un comportamiento lineal en la región diluida. Sin embargo, el valor de CMC debe ser evaluado con un método alternativo para su comparación y aceptación de la ecuación de estado superficial de Volmer.

2.6. Termodinámica de sistemas micelares

2.6.1. Micelas mixtas (Ecuación de Rubingh – Holland)

Sea el potencial químico no ideal (ec 2.17) para un tensoactivo en solución de la forma:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x + RT \ln \gamma$$

donde x es la fracción molar del tensoactivo, μ^0 es el potencial químico de referencia que corresponde al tensoactivo puro (ec. 1.12) y γ es el coeficiente de actividad para el tensoactivo en solución, el cual es función de la fracción molar de tensoactivo en solución x . El potencial químico del tensoactivo i para un sistema con una mezcla de tensoactivos en solución, se define como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (2.35)$$

En la CMC, el potencial químico para el tensoactivo i es:

$$\mu_i^{cmc} = \mu_i^0 + RT \ln x_i^{cmc} + RT \ln \gamma_i^{cmc} \quad (2.36)$$

En la ecuación (2.36), γ_i^{cmc} es el coeficiente de actividad del tensoactivo i en la CMC y x_i^{cmc} es la fracción molar de tensoactivo i en la CMC, que se define como:

$$x_i^{cmc} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j} \quad (2.37)$$

donde n_i es el número de moles del componente i en el sistema, k es el número total de componentes en el sistema y x_i^{cmc} es la contribución en fracción molar del componente i a la CMC total del sistema (x^{cmc}), que se define como:

$$x^{cmc} = \frac{\sum_{i=1}^w n_i}{\sum_{j=1}^k n_j} \quad (2.38)$$

en la que w es el número total de tensoactivos en la mezcla de tensoactivos. Para una mezcla con w número de tensoactivos, la CMC total se puede expresar como:

$$x^{cmc} = \sum_{i=1}^w x_i^{cmc} \quad (2.39)$$

La fracción molar del componente i en la CMC (x_i^{cmc}) se puede escribir como:

$$x_i^{cmc} = u_i x^{cmc} \quad (2.40)$$

donde u_i es la fracción molar del componente i en la mezcla de tensoactivos y se define como:

$$u_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^w n_j} \quad (2.41)$$

La ecuación (2.40) muestra que, de manera ideal, la contribución del componente i a la CMC (x_i^{cmc}) se puede representar como una fracción de la CMC total, proporcional a la distribución de tensoactivos en la mezcla (u_i). Considerando la ecuación (2.40), el potencial químico no ideal del componente i para una mezcla de tensoactivos en la CMC es:

$$\mu_i^{cmc} = \mu_i^0 + RT \ln (u_i x_i^{cmc} \gamma_i^{cmc}) \quad (2.42)$$

Se considera a la micela, como una fase adicional inmersa en la solución formada por la mezcla de tensoactivos. El potencial químico del tensoactivo i en la micela mixta se define como:

$$\mu_i^m = \mu_i^{0m} + RT \ln (X_i \Lambda_i) \quad (2.43)$$

En la ecuación (2.43), X_i es la fracción molar del componente i en la micela, Λ_i es el coeficiente de actividad del componente i en la micela y μ_i^{0m} es el potencial químico de referencia del componente i en la micela. El equilibrio entre el tensoactivo en solución y la micela implica igualdad de potenciales químicos ($\mu_i^{cmc} = \mu_i^m$). Igualando las ecuaciones (2.42) y (2.43):

$$\mu_i^0 + RT \ln (u_i x_i^{cmc} \gamma_i^{cmc}) = \mu_i^{0m} + RT \ln (X_i \Lambda_i) \quad (2.44)$$

Considerando el componente i puro, para la micela se tiene $X_i = 1$ y $\Lambda_i = 1$, cumpliendo con la convención simétrica para los coeficientes de actividad; para la solución, $\gamma_i = \gamma_i^{cmc} = \gamma_i^\infty$, $u_i = 1$ y $x_i^{cmc} = x_i^{cmc}$, donde x_i^{cmc} es la CMC del componente i puro. Se emplea γ^∞ al ser un sistema altamente diluido. Sustituyendo condiciones anteriores en la ecuación (2.44) se obtiene:

$$\mu_i^{0m} = \mu_i^0 + RT \ln (x_i^{cmc} \gamma_i^\infty) \quad (2.45)$$

que corresponde al potencial químico de referencia para la micela mixta (μ_i^{0m}). Sustituyendo el potencial químico de referencia para la micela mixta (ec. 2.45) en la igualdad de potenciales químicos (ec. 2.44), se tiene:

$$\mu_i^0 + RT \ln (u_i x_i^{cmc} \gamma_i^\infty) = \mu_i^0 + RT \ln (x_i^{cmc} \gamma_i^\infty) + RT \ln (X_i \Lambda_i) \quad (2.46)$$

La ecuación (2.46) se reduce a:

$$u_i x_i^{cmc} = x_i^{cmc} \Lambda_i X_i \quad (2.47)$$

Ordenando con respecto al recíproco de la CMC total (x^{cmc}):

$$\frac{X_i}{x^{cmc}} = \frac{u_i}{x_i^{cmc} \Lambda_i} \quad (2.48)$$

Para todos los componentes en el sistema con actividad superficial (w), la ecuación (2.48) toma la forma:

$$\frac{\sum_{i=1}^w (X_i)}{x^{cmc}} = \sum_{i=1}^w \left(\frac{u_i}{x_i^{cmc} \Lambda_i} \right) \quad (2.49)$$

Para la fracción molar de tensoactivo en la micela se cumple que:

$$\sum_{i=1}^w (X_i) = 1 \quad (2.50)$$

Para una mezcla de tensoactivos con w número de componentes, la CMC de la mezcla se calcula como:

$$\frac{1}{x^{cmc}} = \sum_{i=1}^w \left(\frac{u_i}{x_i^{cmc} \Lambda_i} \right) \quad (2.51)$$

La ecuación 2.51 es la ecuación de Rubingh – Holland para una mezcla con w número de tensoactivos; muestra la relación entre la CMC de la mezcla de tensoactivos (x^{cmc}) y la CMC de los componentes puros de la mezcla (x_i^{cmc}). El comportamiento ideal corresponde a valores unitarios en los coeficientes de actividad (Λ_i). Considerando que $\Lambda_i = 1$ la ecuación 2.51 es:

$$\frac{1}{x^{cmc}} = \sum_{i=1}^w \left(\frac{u_i}{x_i^{cmc}} \right) \quad (2.52)$$

La ecuación (2.52) corresponde al modelo de Rubingh – Holland ideal, muestra que la CMC de la mezcla de tensoactivos solo depende de la CMC de los tensoactivos puros y su proporción en la mezcla. Para una mezcla de dos tensoactivos, la CMC de la mezcla no ideal se calcula como:

$$\frac{1}{x^{cmc}} = \frac{u_1}{x_1^{cmc} \Lambda_1} + \frac{u_2}{x_2^{cmc} \Lambda_2} \quad (2.53)$$

y en una mezcla de dos tensoactivos el modelo ideal es:

$$\frac{1}{x^{cmc}} = \frac{u_1}{x_1^{cmc}} + \frac{u_2}{x_2^{cmc}} \quad (2.54)$$

Para el cálculo de la composición de tensoactivo en la micela, considerese la fracción molar del componente i en la micela (X_i) de la ecuación (2.47), de la forma:

$$X_i = \frac{u_i x^{cmc}}{x_i^{cmc} \Lambda_i} \quad (2.55)$$

Sustituyendo el valor de x^{cmc} de la ecuación (2.51) en la ecuación (2.55) se obtiene:

$$X_i = \frac{u_i}{x_i^{cmc} \Lambda_i \sum_{i=1}^w \left(\frac{u_i}{x_i^{cmc} \Lambda_i} \right)} \quad (2.56)$$

La ecuación (2.56) permite el cálculo de la fracción molar del componente i en la micela, para un sistema formado por w cantidad de tensoactivos. Para un sistema formado por una mezcla con dos tensoactivos, de la ecuación (2.53) es:

$$\frac{1}{x^{cmc}} = \frac{u_1 x_2^{cmc} \Lambda_2 + u_2 x_1^{cmc} \Lambda_1}{x_1^{cmc} \Lambda_1 x_2^{cmc} \Lambda_2} \quad (2.57)$$

Para el tensoactivo 1, sustituyendo la ecuación (2.57) en (2.55) y simplificando:

$$X_1 = \frac{u_1 x_2^{cmc} \Lambda_2}{u_1 x_2^{cmc} \Lambda_2 + u_2 x_1^{cmc} \Lambda_1} \quad (2.58)$$

Mediante un desarrollo similar, para el componente 2:

$$X_2 = \frac{u_2 x_1^{cmc} \Lambda_1}{u_1 x_2^{cmc} \Lambda_2 + u_2 x_1^{cmc} \Lambda_1} \quad (2.59)$$

Con las ecuaciones (2.58) y (2.59) se calcula la composición para cada uno de los componentes en la micela mixta.

2.6.2. Coeficientes de actividad Λ_i .

Existen diferentes modelos de coeficientes de actividad reportados en la bibliografía, algunos de ellos empíricos y otros provenientes de diferentes teorías [47, 99]; la selección del modelo apropiado dependerá principalmente, de las características de las moléculas involucradas. Los modelos de coeficientes de actividad considerados en la descripción de sistemas micelares mixtos, así como su justificación termodinámica, se describe en los Capítulos A.1, A.2, A.3 y A.4 del Apéndice A. Los coeficientes de actividad (Λ_i) contenidos en las ecuaciones (2.53), (2.58) y (2.59) corresponden a los obtenidos de los Capítulos A.3 y A.4, del Apéndice A. La ecuación de Margules con dos sufijos, tiene como modelo de energía de Gibbs de exceso (g^E) a la función:

$$\frac{g^E}{RT} = A u_1 u_2 \quad (2.60)$$

y coeficientes de actividad simétricos de la forma:

$$\ln \Lambda_1 = A (u_2)^2 \quad (2.61)$$

$$\ln \Lambda_2 = A (u_1)^2 \quad (2.62)$$

A dilución infinita se tiene:

$$\text{Cuando } u_1 = 0 ; \ln \Lambda_1^\infty = A \quad (2.63)$$

$$\text{Cuando } u_1 = 1 ; \ln \Lambda_2^\infty = A \quad (2.64)$$

El modelo de Margules con tres sufijos tiene un modelo energía de Gibbs de exceso (g^E) de la forma:

$$\frac{g^E}{RT} = u_1 u_2 (A_{21} u_1 + A_{12} u_2) \quad (2.65)$$

y coeficientes de actividad:

$$\ln \Lambda_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) u_1] (u_2)^2 \quad (2.66)$$

$$\ln \Lambda_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) u_2] (u_1)^2 \quad (2.67)$$

En consecuencia, a dilución infinita las constantes A_{ij} adquieren el valor de:

$$\text{Cuando } u_1 = 0 ; \ln \Lambda_1^\infty = A_{12} \quad (2.68)$$

$$\text{Cuando } u_1 = 1 ; \ln \Lambda_2^\infty = A_{21} \quad (2.69)$$

El coeficiente de actividad de Margules con tres sufijos permite la descripción de sistemas que presentan asimetrías en la variación de la energía de exceso g^E . Con variaciones simétricas, el modelo de Margules con tres sufijos se reduce al modelo de Margules con dos sufijos, cuando no existe diferencia significativa entre las constantes A_{12} y A_{21} , indicando que las interacciones entre los tensoactivos en la micela son equivalentes.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Tensión superficial

3.1.1. Tensiómetro

Las determinaciones de tensión superficial se efectuaron con un tensiómetro digital Tantec, modelo ST-PLUS, operado manualmente (Figura 3.1 a), en el que se pueden hacer mediciones de tensión superficial con el anillo o placa. Las partes que integran al tensiómetro son: *Platina*, placa circular metálica donde es colocada la celda de control de temperatura de la muestra; *Perilla*, al girarla se controla la altura de la platina durante la medición. *Pantalla digital*, en la que se observan los datos introducidos al equipo y el desarrollo del experimento; se registra el valor de la masa de líquido en cualquier instante de la medición y el valor máximo registrado durante toda la medición. Con el *Teclado* se elige el tipo de medición, se introducen los datos requeridos por el equipo y se tara la balanza antes de cada medición. Las variaciones de temperatura ambiental afectan los resultados del tensiómetro; para minimizarlas, éste debe ser calibrado antes de iniciar una serie de mediciones o cuando haya cambios significativos en la temperatura ambiente. El equipo cuenta con una pesa de calibración y modo de calibración automático; la calibración del equipo se efectúa ejecutando el modo de calibración en el equipo, colocando el gancho para la pesa y colocando la balanza en cero. El equipo indica el momento en que se debe colocar la pesa de calibración en el gancho. Una vez colocada, muestra en la pantalla el desarrollo de la calibración y al final se indica por unos segundos en la pantalla que terminó la calibración. Se retira la pesa, el gancho y el equipo está listo para comenzar con las mediciones.

3.1.2. Anillo

El anillo (CSC Scientific Company) es de una aleación de platino - iridio con dimensiones propias para el experimento, proporcionadas por el fabricante (diámetro de anillo y diámetro de alambre). El platino se elige por su alta resistencia a la corrosión, mientras que el iridio por su dureza; dando

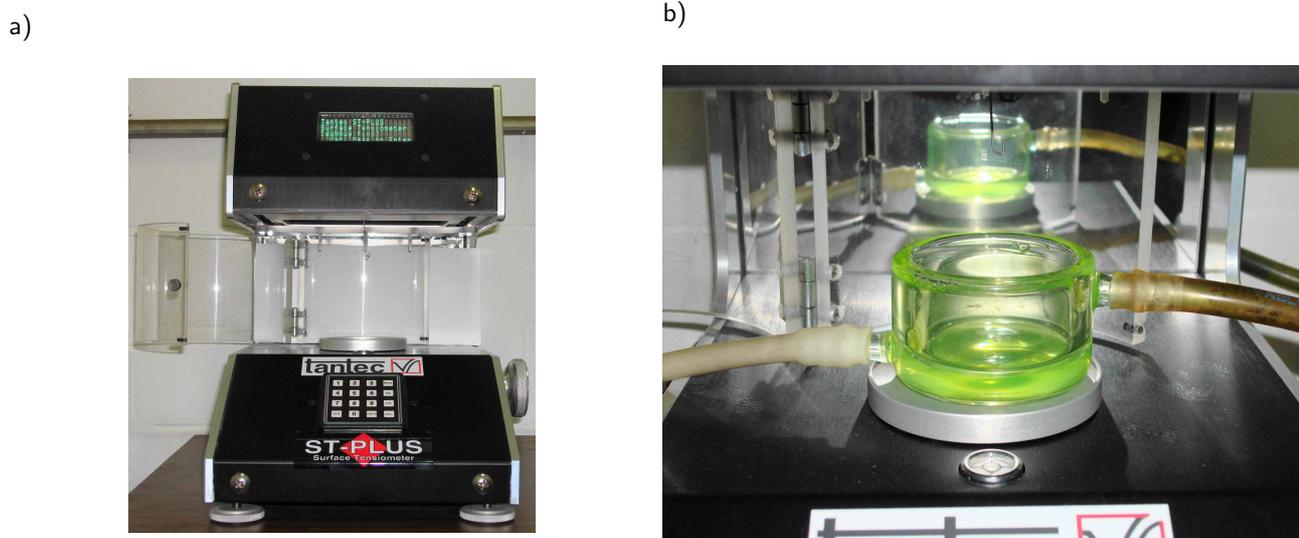


Figura 3.1: a) Tensiómetro digital Tantec ST-Plus. b) Celda de control de temperatura.

como resultado un material resistente a la corrosión y a la deformación por esfuerzos mecánicos de magnitudes superiores a las involucradas en el método del anillo. La limpieza del anillo se efectúa lavando el anillo en agua destilada, en etanol y al final calentando con la flama de un mechero de Bunsen, hasta que el anillo adquiere un color entre amarillo y anaranjado. El anillo debe ser limpiado antes de efectuar una medición de tensión superficial.

3.1.3. Control de temperatura

Para el control de temperatura del experimento se empleó una celda de control de temperatura y un baño para temperatura constante (Lauda K-2/R). La celda de control de temperatura (Figura 3.1 b), es un recipiente de vidrio con doble pared, a través del cual circula el fluido de control de temperatura, donde la temperatura y el flujo del fluido se controla con el baño para temperatura constante. Para las mediciones de tensión superficial, se vierte la muestra en la celda de control de temperatura y se cubre con un vidrio de reloj, se conecta al baño con mangueras de hule y se enciende el baño a temperatura constante. Mientras el equipo alcanza el equilibrio térmico, se efectúa la limpieza del anillo. Después de diez minutos de encendido el baño, éste se apaga para evitar que las vibraciones perturben el experimento, se retira el vidrio de reloj y se coloca el anillo en el gancho del tensiómetro. Se presiona la tecla para poner la balanza del tensiómetro a cero y con la perilla se eleva la celda hasta que el anillo se encuentre sumergido alrededor de tres milímetros.

Se gira lentamente la perilla para disminuir la altura de la celda, mientras se observa en la pantalla un aumento en la masa de líquido, que aumentará hasta llegar a un valor máximo y después de ello se observará un descenso en la masa de líquido. Se gira por completo la perilla hasta que el anillo se separe del líquido, se retira el anillo del tensiómetro y se efectúa el procedimiento de limpieza. De la pantalla se obtiene el valor de masa máxima y se repite el procedimiento de medición de la muestra; después de la segunda medición se enciende nuevamente el baño por diez minutos. Se realizan dos mediciones de tensión superficial, procedimiento que se debe repetir hasta completar en total cinco mediciones de tensión superficial por cada solución. Terminada la medición, se cubre la celda con el vidrio de reloj, se detiene el flujo de refrigerante y se desconecta la celda del baño. Con una pipeta Pasteur, se vierte un volumen determinado de la solución en un tubo de ensaye y se agrega un volumen calculado de disolvente. La celda se limpia con acetona, agua destilada y se coloca por quince minutos en una estufa a una temperatura de 120 °C, para eliminar los disolventes usados en la limpieza. La celda limpia y seca se conecta al baño, se hace pasar refrigerante a través de ella por cinco minutos y se vierte la nueva solución. Después de un intervalo de diez minutos se repite el procedimiento de medición para la nueva muestra.

Antes de iniciar las mediciones, el tensiómetro se debe encender y esperar alrededor de quince minutos, ya que hay variación en los datos experimentales medidos inmediatamente después de encender el equipo. La limpieza es importante, contaminantes en pequeñas cantidades pueden afectar el valor de la tensión superficial en concentraciones cercanas al disolvente puro. El material de vidrio utilizado en la preparación y medición de soluciones, debe estar limpio. En el caso de mezclas acuosas, se debe usar agua destilada y deionizada; para otro tipo de disolventes se consideran reactivos grado analítico. La técnica es sensible a vibraciones y deben evitarse movimientos bruscos que provoquen perturbaciones de la superficie. Durante las mediciones es importante apagar el baño, para evitar que las vibraciones del compresor afecten la medición.

3.2. Calorimetría de titulación isotérmica

3.2.1. Microcalorímetro

Para el estudio de calorimetría de titulación isotérmica se empleó un microcalorímetro (Thermal Activity Monitor, Thermometric), el cual mide la energía involucrada en la destrucción de estructuras micelares, al agregar un volumen de solución micelar en disolvente puro o en una solución de

tensoactivo con concentración menor a la concentración micelar crítica, evaluando la magnitud de la energía que se retira o se adiciona al sistema, para mantener la temperatura constante. El equipo se encuentra formado por los siguientes elementos: *Cilindro de medición*, de acero inoxidable, donde se lleva a cabo la medición. En él se encuentran los elementos Peltier, elementos de calibración, cápsulas para las celdas. Su función es el de recibir las muestras y hacer las mediciones durante el experimento. *Monitor de actividad térmica* o Thermal Activity Monitor (TAM)(Figura 3.2), en el que se encuentra la bomba que hace circular el fluido que mantiene al calorímetro a temperatura constante; controles de temperatura, que corrigen la temperatura del fluido que entra al TAM. Panel de selección de temperatura, donde se selecciona la temperatura a la cual se lleva a cabo el experimento e indica la temperatura a la cual debe entrar el fluido de control, para el control de temperatura del TAM. Panel de control, donde se selecciona la sensibilidad del equipo (de 3 a 3000 micro watts). Pantalla y perilla de selección que permite monitorear la temperatura de cada uno de los cuatros pozos del TAM, así como cada una de las dos unidades de precalentamiento del fluido. Puertos de datos, para registrar los datos obtenidos por el cilindro de medición.

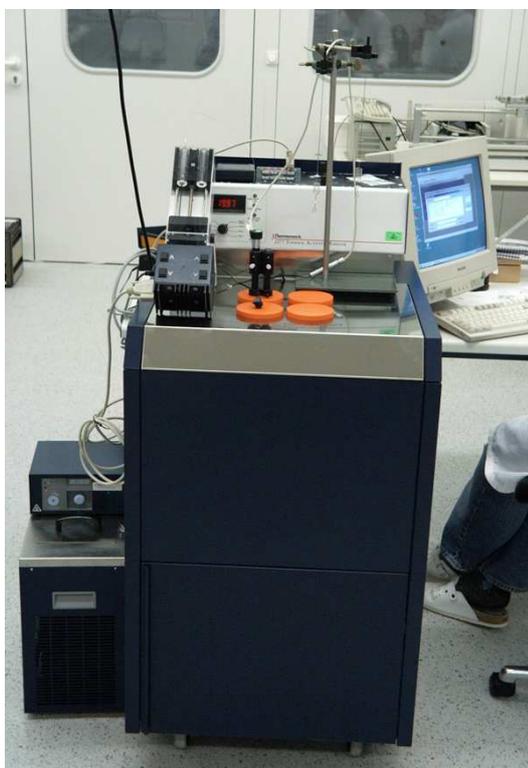


Figura 3.2: La figura muestra el monitor de actividad térmica (TAM), la bomba dosificadora y el baño a temperatura constante. Fuente: <http://www.barolo.uni-tuebingen.de/kalorimetrie.php?lang=en>

Baño de temperatura constante: con él se acondiciona el fluido de control de temperatura, a las condiciones requeridas por el TAM. *Celdas de medición:* en el equipo se utilizan dos celdas de medición, que son recipientes cilíndricos de acero inoxidable; la celda de muestra es donde se lleva a cabo el experimento, mientras que la celda de referencia, se emplea para restar los efectos no relacionados con el fenómeno de interés, como los efectos viscosos por la agitación de la muestra, diferencias de energía por la adición de solución a la celda, etc. *Cánula de introducción de celda:* está formada por un tubo de acero inoxidable con un eje giratorio en su interior. En la parte superior tiene un motor eléctrico que mueve al eje giratorio y en la parte inferior la tapa de la celda, por donde sobresale el eje giratorio donde se ensambla el agitador. A lo largo del tubo de acero se encuentran discos separadores de un material aislante, que además de disminuir el flujo de energía entre el cilindro de medición y el medio ambiente, sirven como soporte para un tubo de acero inoxidable de menor diámetro, el cual sirve de guía para la aguja de la microjeringa que introduce la muestra a la celda. *Dosificador y micro jeringa:* el equipo utiliza una bomba dosificadora controlada por computadora (Thermometric), en la que se colocan dos microjeringas (Hamilton) fabricadas en vidrio con émbolo de teflón, con un volumen de 2500 microlitros. El émbolo es presionado por una placa conectada al tornillo micrométrico del dosificador. *Computadora personal:* conectada al TAM y a las bombas dosificadoras; se encarga de la colección de datos y el control de las bombas dosificadoras durante el experimento. Mediante un software (Digitam 4.1), se introducen los parámetros necesarios para el experimento, que son nombre y fecha del experimento, número de adiciones, tiempo de espera entre cada toma de datos, tiempo de espera entre cada adición, el pozo del TAM donde se lleva a cabo el experimento, volumen y flujo en cada adición. El experimento se efectúa iniciando el TAM e indicando la temperatura a la que se lleva a cabo el experimento, en el panel se selección de temperatura. Se arranca el baño a temperatura constante y se ajusta a la temperatura requerida por el TAM. Las celdas, los agitadores y la tapa de la celda en la cánula de introducción de la celda, son lavados con acetona y secados con nitrógeno. Con una balanza analítica se pesa disolvente en ambas celdas, procurando que sea la misma cantidad. Se coloca el agitador en el eje giratorio de la cánula, se ensambla la celda en la cánula de introducción de muestra y se coloca el anillo de seguridad. La introducción de la cánula en el cilindro de medición debe ser por pasos, esperando intervalos de diez minutos entre cada paso, para evitar grandes perturbaciones de temperatura en el equipo. Se debe introducir la cánula hasta el primer separador y sostenerlo con un anillo de plástico mediante

un tornillo de seguridad. Después del tiempo de espera, se desatornilla el tornillo de seguridad, se introduce la cánula hasta el segundo separador y se sostiene con el anillo de plástico. Estos pasos se repiten en cada una de las cánulas de introducción de celda, hasta que las celdas son introducidas por completo en el cilindro de medición. Es necesario que el equipo alcance el equilibrio térmico. El tiempo de espera varía dependiendo de la temperatura del laboratorio, la temperatura de trabajo seleccionada y puede ser entre dos y cuatro horas. Se toma una microjeringa, se asegura en un soporte universal y se retira el émbolo. Con una pipeta Pasteur se coloca la solución de estudio en la jeringa, se introduce el émbolo en la jeringa y se presiona éste para descargarla, con la aguja de la jeringa en un recipiente para recolectar el líquido. Se repite el procedimiento de lavado tres veces en total. Se introduce la solución micelar en la microjeringa con la pipeta Pasteur, deslizándola por la pared interior para evitar la formación de burbujas hasta completar el volumen máximo de la jeringa. Se coloca el émbolo de teflón, evitando la formación de burbujas; se introduce en un adaptador de acrílico y se asegura con un tornillo de seguridad. El procedimiento se repite con la segunda microjeringa, pero con disolvente en lugar de la solución de estudio. Las microjeringas se colocan en la bomba dosificadora, la cual se acciona para eliminar el aire en la aguja, además de asegurar que las dos jeringas tengan el mismo volumen de líquido al iniciar el experimento. Se introducen las agujas de las jeringas en la celda, a través del tubo de menor diámetro en la cánula, evitando movimientos bruscos que puedan deformarlas. En la computadora personal se ejecuta el software de medición, se abre un método existente o uno nuevo y se introducen los datos necesarios para realizar el experimento. Una vez que se observa una línea base estable en la pantalla, se inicia con el experimento. Terminado el experimento se retiran las agujas de las cánulas, se colocan las jeringas en soportes universales y se descargan. Las cánulas son retiradas y se colocan en soportes universales, se retira el anillo de seguridad, se separa la celda de la cánula y se vacía su contenido en un vaso de precipitados. El material es lavado con un disolvente adecuado para eliminar el material; al final se limpia con acetona y se seca con nitrógeno. Se deben utilizar guantes para tener contacto con las celdas, ya que el contacto directo con las manos deja residuos adheridos sobre la celda que provocan variación en la medición. Los agitadores nunca deben tener contacto con superficies metálicas, al entrar en contacto con ellas el agitador adquiere propiedades magnéticas que impiden llegar a una línea base estable. Al ensamblar el agitador en el eje giratorio hay que cuidar la posición de las propelas; poca altura puede provocar que haya contacto entre las propelas y

la celda, provocando variaciones de energía por fricción, mientras que una altura mayor tendría dos efectos; que las propelas no alcancen a tocar la muestra y no haya agitación o que tengan contacto con la aguja de la jeringa, provocando variaciones energéticas por fricción. Antes de ensamblar la cánula de introducción de celda con la celda, hay que verificar que los sellos de seguridad, formados por dos anillos de teflón, estén colocados en su lugar. El ensamblado y desensamblado de la celda con la cánula se efectúa, mediante un movimiento paralelo al eje de la cánula. No deben hacerse movimientos giratorios, ya que los discos separadores no están fijos a la cánula y giran deformando el tubo por donde se introduce la aguja de las jeringas. La temperatura del fluido que entra al TAM debe ser la requerida; el TAM tiene dos controles de temperatura del fluido, el primero hace una corrección en la temperatura de entrada del fluido, hasta una temperatura cercana a la del experimento, mientras que el segundo hace una corrección fina antes de mandarla al cilindro de medición. Estos controles están diseñados para que el TAM proporcione energía en magnitudes dentro de las variables de diseño del equipo y así tener un buen control sobre la temperatura del experimento. Al introducir el fluido a una temperatura diferente a la requerida, se pueden alcanzar estados donde se requiere energía en magnitudes fuera del intervalo de estabilidad y se tendrían problemas para alcanzar la temperatura del experimento. El TAM tiene un amplificador de señales, que aumenta o reduce la magnitud de la señal a un intervalo que permite una buena lectura de los datos. Antes de iniciar con el experimento, se verifica que el valor numérico del amplificador en el TAM y el introducido en el software sea el mismo. Si los valores fueran diferentes, se observarían señales que salen de los límites del potenciograma o señales de pequeña magnitud que no es fácil apreciar en el potenciograma. Hay que seleccionar en el software la bomba dosificadora correcta ya que en el TAM se encuentran instalados dos cilindros de medición y tiene la capacidad de instalar un total de cuatro, cada uno con su respectiva bomba dosificadora. Al seleccionar una bomba dosificadora incorrecta, no se tendrían datos, porque no se está introduciendo muestra al cilindro donde realmente se efectúa la medición. Al colocar la jeringa en el accesorio de acrílico, el tornillo de sujeción debe presionarla suavemente para evitar dañarla. Las agujas de las jeringas no deben introducirse a través de la cánula en su totalidad, la punta de la aguja debe quedar cerca de las propelas del agitador para favorecer un mezclado rápido, pero evitando tener contacto con ellas; la longitud correcta se evalúa ensamblando el agitador en el eje giratorio, introduciendo la aguja hasta una posición adecuada y señalando hasta donde se debe introducir.

RESULTADOS

4.1. Micelización de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado en etilenglicol, variación de la tensión superficial.

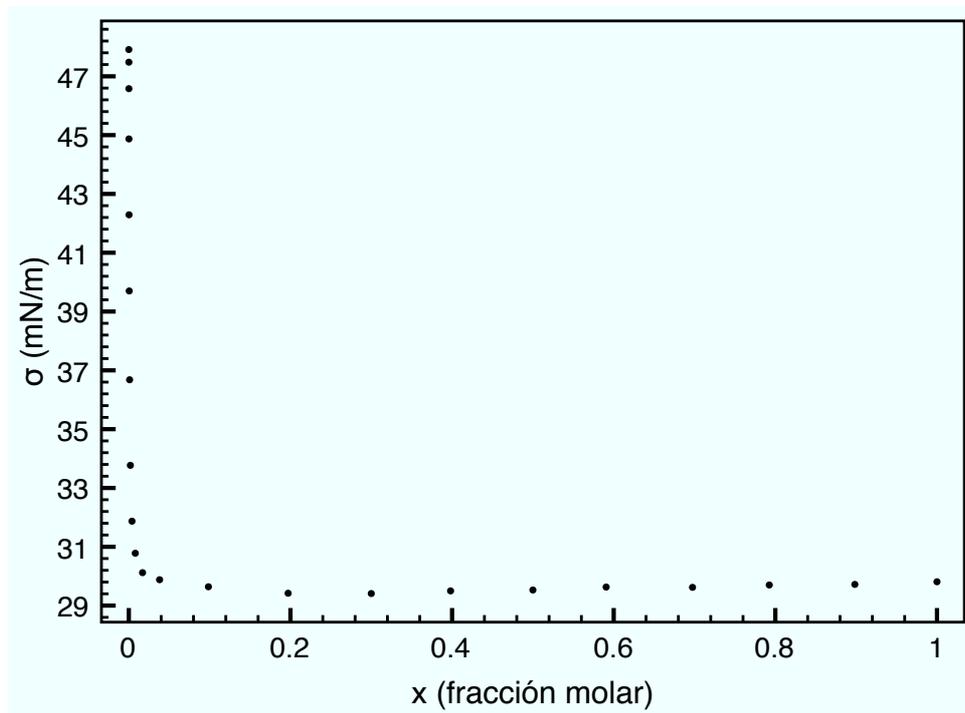
La familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado, pertenece al grupo de los glicoles acetilénicos, tensoactivos *Gemini* no iónicos de tipo etoxilado, cuya característica principal es el triple enlace carbono – carbono en la parte central de su estructura molecular (Figura B.1 a, Apéndice B). La familia homóloga está formada por dos integrantes, con cuatro y siete moléculas de óxido de etileno respectivamente. Son líquidos viscosos en condiciones normales de temperatura y presión¹. Como antecedente [96], se caracterizó la actividad superficial de la familia homóloga en medio acuoso, evaluando el efecto de la temperatura y presencia de electrolitos. Los resultados mostraron una mayor área superficial, en comparación con los alcoholes lineales etoxilados y abatimiento del límite de solubilidad con el incremento en la temperatura y concentración de electrolito, comportamiento típico en tensoactivos de tipo etoxilado. Se encontró que ambos integrantes de la familia homóloga segregan en una segunda fase en lugar de formar estructuras micelares, quedando como incógnita las variables involucradas en este fenómeno. Es necesario evaluar la actividad superficial de la familia homóloga en medio no acuoso, a fin de identificar las variables involucradas en la selección entre la micelización y la segregación de fases. Mediante una prueba cualitativa, se observó la variación de la tensión superficial que provocan los integrantes de la familia homóloga en hexano, ciclohexano, heptano y tolueno, comparando la diferencia entre la tensión superficial del disolvente puro, con la de soluciones que contienen alrededor del diez por ciento en peso del tensoactivo. Los resultados no mostraron diferencia significativa entre el disolvente puro y la solución de tensoactivo. La magnitud de las diferencias en tensión superficial es menor a 1 (mN/m), por lo que fueron descartados como candidatos para el estudio. La variación en la tensión superficial de los disolventes utilizados, no

¹Las propiedades físicas de los integrantes de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado se reportan en la Tabla B.1 del Apéndice B

implica ausencia de actividad superficial por parte del tensoactivo, indica que la tensión superficial no es una técnica adecuada, para medir la actividad superficial en sistemas que involucran disolventes no polares, por la baja tensión superficial de los disolventes puros. Una prueba cualitativa con etilenglicol como disolvente, mostró una caída de tensión superficial alrededor de los 18 (mN/m) , para ambos integrantes de la familia homóloga y lo convierte en candidato para el estudio de tensión superficial. Se midió la variación de la tensión superficial, de los dos integrantes de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados en etilenglicol, en el intervalo de concentraciones entre el disolvente puro y el tensoactivo puro $[0 \leq x \leq 1]$, en la que x es la fracción molar del tensoactivo. Los datos experimentales se reportan en las Tablas C.1 y C.2 del Apéndice C.1. La variación de la tensión superficial con respecto a la concentración, para ambos integrantes de la familia homóloga, se muestra en la Figura 4.1. Se observa el comportamiento típico de tensoactivos, esto es, decrementos severos en tensión superficial en la región diluida $[x > 0.02]$, alrededor de 18 (mN/m) , indicando la preferencia por la interfase, por parte de ambos integrantes de la familia homóloga. En el estudio por tensión superficial se efectúan diluciones sucesivas a partir del tensoactivo puro. En cada una de ellas se observó una fase homogénea, a diferencia del experimento en medio acuoso que presenta un límite de solubilidad identificado como turbidez². Para identificar la formación de micelas, se recurrió a variación en la presión superficial (π) en función del logaritmo de la concentración de tensoactivo (Figura 4.2); muestra un aumento en la presión superficial hasta un valor promedio, indicando la saturación de la superficie; el cambio en la pendiente, indicado como la intersección entre las dos rectas, corresponde a la posible formación de estructuras micelares.

²La variación de la tensión superficial (σ) con respecto a la fracción molar de tensoactivo (x), la variación de la presión superficial (π) con respecto al $\ln x$ y la variación del $\ln(\pi^*/x)$ con respecto a $(1 - \pi^*)$, para los integrantes de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados en medio acuoso, se muestran en las figuras C.1, C.2 y C.3 del apéndice C.2 para su comparación.

a)



b)

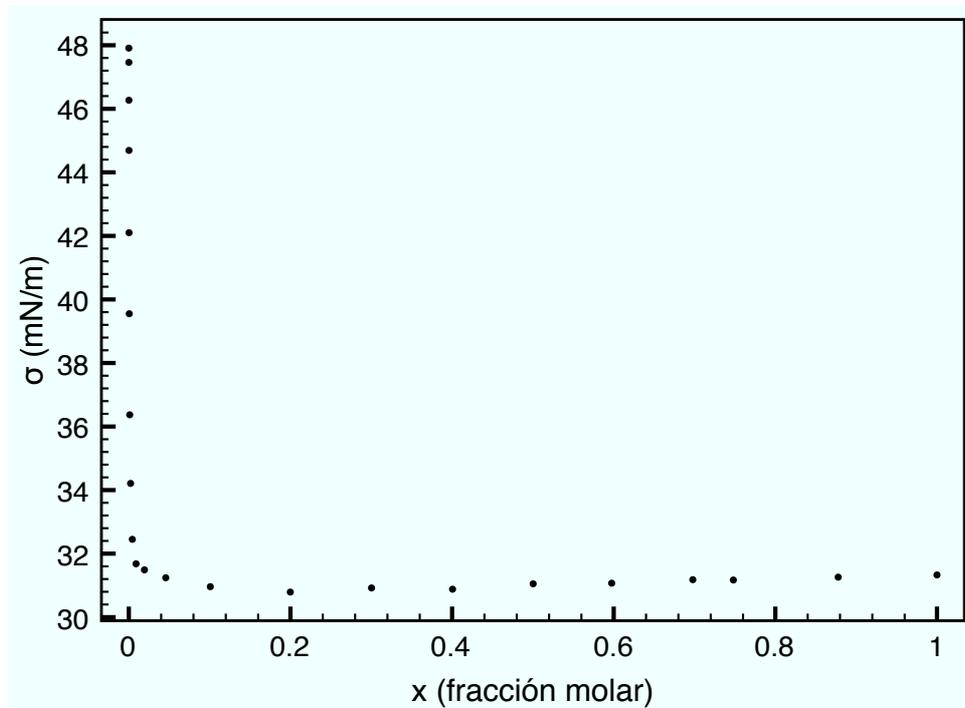
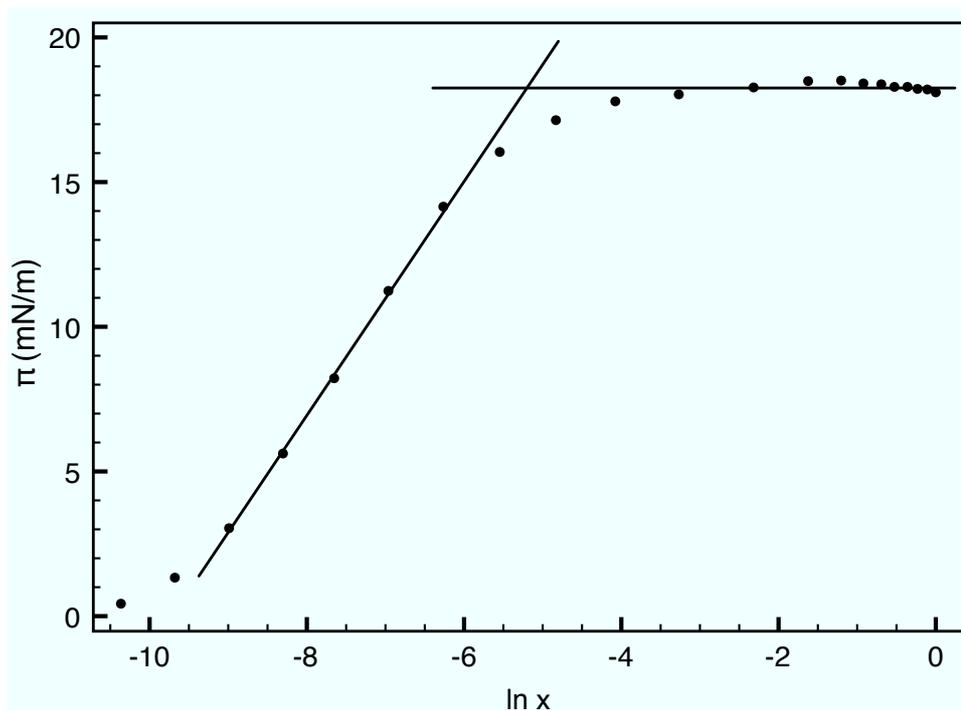


Figura 4.1: Variación de la tensión superficial en función de la concentración de tensoactivo para los dos integrantes de la familia homogénea del tetrametil dodecil diol etoxilados en etilenglicol, a 20 °C: a) tetrametil dodecil diol tetraetoxilado, b) tetrametil dodecil diol heptaetoxilado.

a)



b)

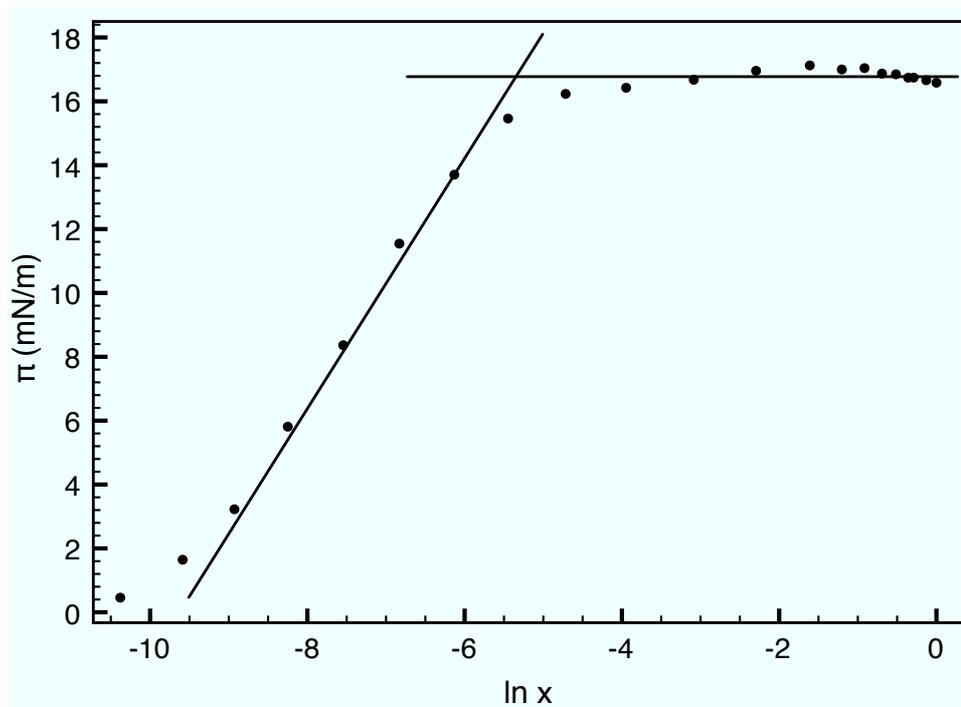


Figura 4.2: Variación de la presión superficial (π) con respecto al $\ln x$, para la familia homogénea del tetrametil dodecil diol etoxilado en etilenglicol, a 20 °C: a) tetrametil dodecil diol tetraetoxilado, b) tetrametil dodecil diol heptaetoxilado. La intersección entre las dos rectas corresponde a la posible formación de estructuras micelares [93].

4.1. TETRAMETIL DODECIL DIOL ETOXILADO EN ETILENGLICOL, TENSION SUPERFICIAL

45

Los parámetros $\Gamma_s RT$ y $(\pi_s - \Gamma_s RT \ln x^{cmc})$ de la ecuación integral de Gibbs (ec. 2.5), para ambos integrantes de la familia homóloga, se reportan en la Tabla 4.1. El valor del área ocupada por el tensoactivo en la superficie, en etilenglicol y el reportado en medio acuoso [96], se muestra en la Tabla 4.2. El valor de área del tensoactivo en la superficie es mayor en etilenglicol, en comparación con el obtenido en medio acuoso, poniendo en evidencia la influencia del efecto hidrofóbico sobre la actividad superficial de la familia homóloga. La repulsión debido al efecto hidrofóbico en medio acuoso, obliga a la molécula de tensoactivo a migrar a la superficie, incrementando la concentración hasta un máximo. La variación de la tensión superficial de la familia homóloga en etilenglicol, indica que ambos tensoactivos tienen preferencia por la superficie, pero el resultado de área en la superficie señala una menor repulsión por parte del disolvente sobre el tensoactivo, permitiendo una mayor extensión de la molécula de tensoactivo en la superficie.

Tabla 4.1: Parámetros de la ecuación integral de Gibbs para la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados; área ocupada por el tensoactivo en la superficie y concentración micelar crítica (CMC) en etilenglicol.

Tensoactivo	$\Gamma_s RT$	$\pi_s - \Gamma_s RT \ln x^{cmc}$	CMC
Etoxilado	[mN/m]	[mN/m]	[fracción molar]
tetraetoxilado	4.20 ± 0.05	40.4 ± 0.4	5.12×10^{-3}
heptaetoxilado	3.8 ± 0.1	37.2 ± 0.8	4.69×10^{-3}

Tabla 4.2: Comparación entre valores de área en superficie obtenida mediante los parámetros de la ecuación integral de Gibbs, para los integrantes de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados, en etilenglicol y en medio acuoso.

Tensoactivo	Área en superficie $[\text{Å}^2/\text{molécula}]$	
	Etilenglicol	Acuoso
tetraetoxilado	96.3	76.9
heptaetoxilado	106.3	78.7

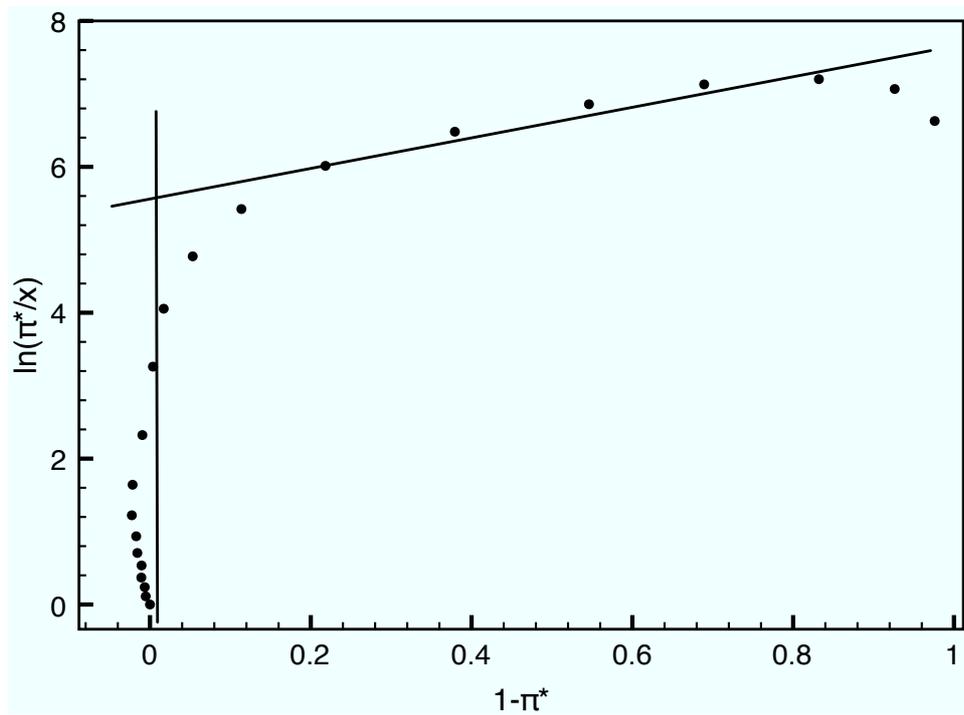
La CMC mediante la ecuación de estado superficial de Volmer (ec. 2.26), se obtiene de la variación del $\ln(\pi^*/x)$ con respecto a $(1 - \pi^*)$ (Fig. 4.3), donde la intersección de las dos líneas rectas indica la posible formación de estructuras micelares. Los parámetros de la ecuación de estado superficial de Volmer (ec. 2.26) se reportan en la Tabla 4.3.

Los resultados del estudio por tensión superficial indican la posible formación de estructuras micelares en etilenglicol, por parte de los integrantes de la familia homóloga; sin embargo, es necesario verificar el resultado mediante calorimetría de titulación isotérmica.

Tabla 4.3: Parámetros z_0 y γ^∞ de la ecuación de estado superficial de Volmer para la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados y concentración micelar crítica (CMC) en etilenglicol.

Tensoactivo Etoxilado	z_0	γ^∞	CMC [fracción molar]
tetraetoxilado	2.4 ± 0.5	5.54 ± 0.08	3.94×10^{-3}
heptaetoxilado	2.1 ± 0.4	5.7 ± 0.2	3.28×10^{-3}

a)



b)

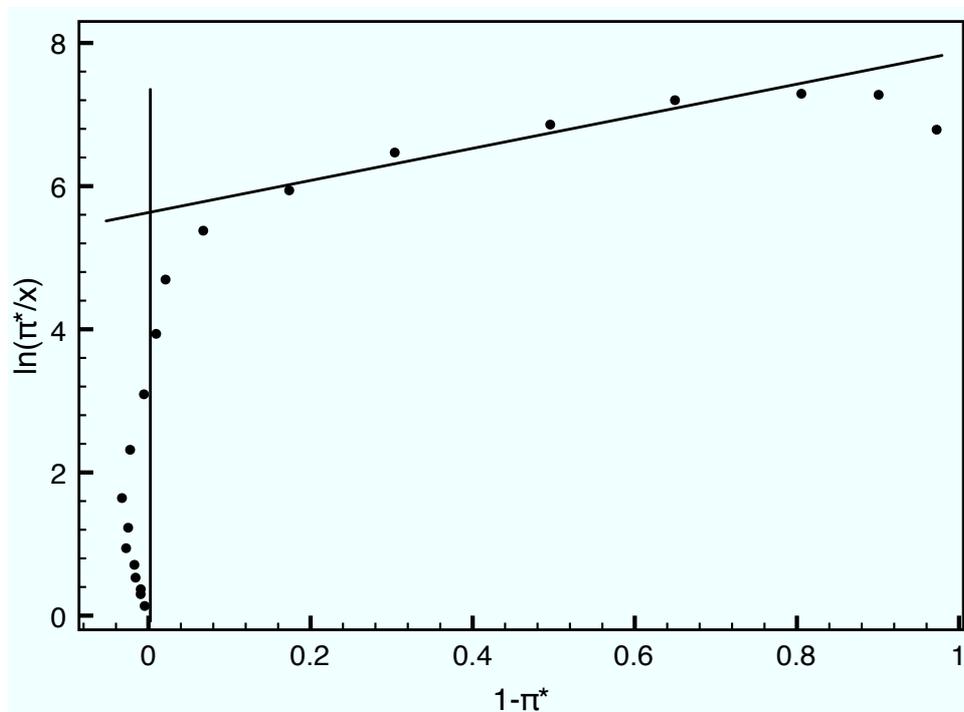


Figura 4.3: Variación de la presión superficial $\ln(\pi^*/x)$ con respecto al $(1-\pi^*)$ para la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado en etilenglicol, a 20 °C: a) tetrametil dodecil diol tetraetoxilado, b) tetrametil dodecil diol heptaetoxilado. La intersección entre las dos rectas corresponde a la posible formación de estructuras micelares [94, 97].

4.2. Micelización de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado en etilenglicol, calorimetría de titulación isotérmica.

La calorimetría de titulación isotérmica evalúa el fenómeno de micelización, midiendo las propiedades de la fase volumétrica, a diferencia del estudio por tensión superficial que describe los fenómenos en la superficie. A partir del valor numérico de CMC reportado mediante tensión superficial, se prepararon soluciones de tensoactivo con una concentración cinco veces mayor a la CMC. En calorimetría se vierten volúmenes de solución micelar en disolvente puro y se registran las contribuciones energéticas asociadas al proceso de dilución; las adiciones sucesivas de solución micelar incrementan la concentración total del tensoactivo, sobrepasando la CMC del tensoactivo en solución. El equipo mide la temperatura de manera continua durante cada adición de solución micelar y adiciona o sustrae energía en forma de calor, para mantener constante la temperatura de la celda de medición, registrando el flujo de energía por unidad de tiempo (mW). La variación del flujo de energía con respecto al tiempo, en la titulación del tetrametil dodecil diol heptaetoxilado se muestra en el potenciograma de la Figura 4.4. El cálculo de la energía total agregada al sistema en cada adición, se efectúa mediante integración vía software para cada adición reportada en el potenciograma. La

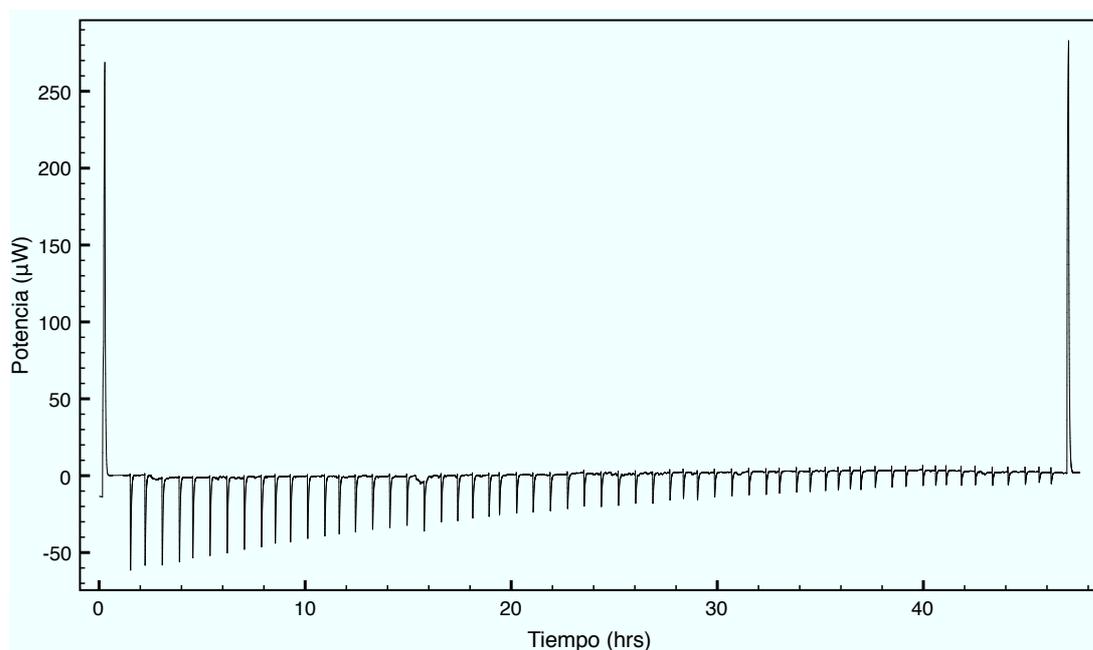


Figura 4.4: Potenciograma para el tetrametil dodecil diol heptaetoxilado en etilenglicol a 20 °C. Variación del flujo de energía con respecto al tiempo para cada una de las adiciones, las variaciones negativas indican que el sistema absorbe energía. El proceso de dilución para la solución micelar es endotérmico.

4.2. TETRAMETIL DODECIL DIOL ETOXILADO EN ETILENGLICOL, CALORIMETRÍA DE TITULACIÓN ISOTÉRMICA 49

variación de la energía (Q) con respecto a la concentración total de tensoactivo en el sistema, en la titulación del tetrametil dodecil diol heptaetoxilado, se reporta en la Figura 4.5. La tendencia en la variación de la energía indica que no hay formación de estructuras micelares, en comparación con el comportamiento reportado en la Figura 2.5 del Capítulo 2.4, donde el cambio drástico en la tendencia corresponde a la CMC. Debido a la cercanía estructural en los integrantes de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados, se omitió el estudio de calorimetría para el integrante tetraetoxilado. Los resultados del estudio por calorimetría de titulación isotérmica señalan, que la interpretación de los resultados del estudio por tensión superficial son incorrectos, la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados no forman estructuras micelares en etilenglicol.

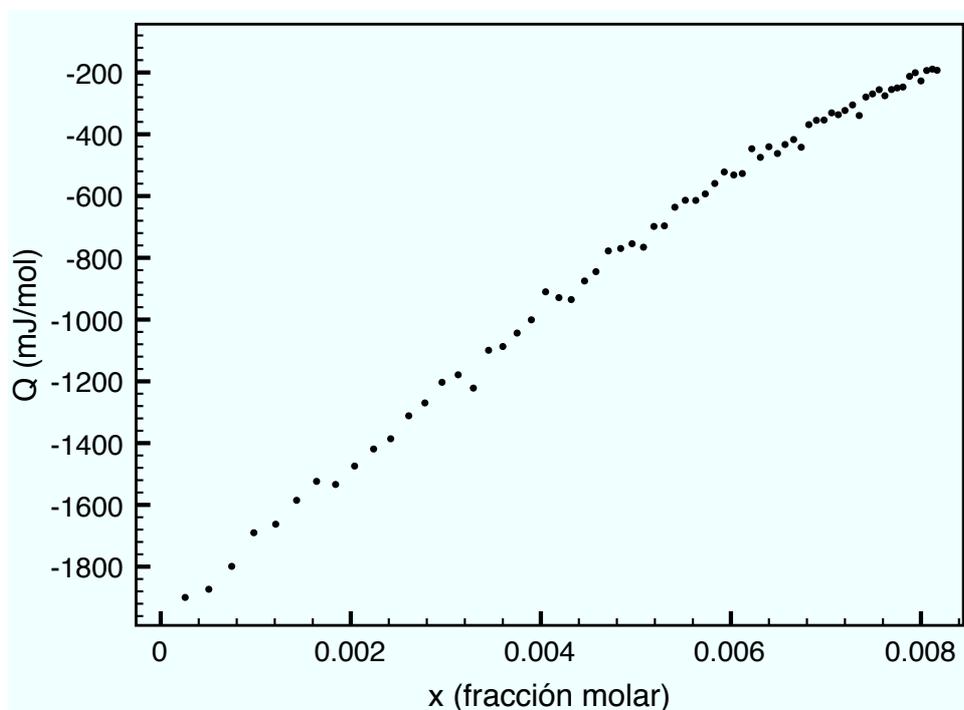


Figura 4.5: Entalpograma para el tetrametil dodecil diol heptaetoxilado. Variación de la energía Q con respecto a la concentración total de tensoactivo en fracción molar (x). El comportamiento de la curva indica que no hay formación de estructuras micelares.

4.3. Micelización en sistemas con mezclas de tensoactivos, sistema n–octil pentaoxietileno (C_8E_5) + n–octil- β -D–glucopiranosido (OGP), en medio acuoso.

En la bibliografía se reportan sistemas formados por mezclas binarias de tensoactivos en medio acuoso [67], que incluyen un componente que prefiere la segregación de fases a la micelización; presentan la variación de la CMC con respecto a la distribución de tensoactivos en la mezcla, señalando intervalos en la distribución de tensoactivos donde prevalece la micelización e intervalos en los que domina la segregación de fases; es necesario identificar las interacciones entre tensoactivos y explicar su efecto en el proceso de micelización y segregación de fases. El modelo de Rubingh – Holland, empleado en la descripción de sistemas micelares mixtos, no distingue entre la micelización y la segregación de fases; se construye a partir del equilibrio solución – micela en mezclas formadas por tensoactivos que forman micelas; sin embargo, es un modelo sencillo y utilizado ampliamente en la clasificación de las interacciones entre tensoactivos. Con el propósito de identificar el efecto de las interacciones entre tensoactivos en el proceso de micelización, se seleccionó el sistema formado por el n–octil pentaoxietileno (C_8E_5) y el n–octil- β -D–glucopiranosido (OGP) en medio acuoso, tensoactivos de tipo no iónico que presentan diferencias estructurales en la región hidrofílica y similitud en la región hidrofóbica, como se muestra en las estructuras moleculares de la Figura B.1 del Apéndice B. La identificación de las interacciones entre los tensoactivos que integran la mezcla se efectuó, evaluando la variación de la CMC con respecto a la proporción entre los tensoactivos³ u_i y mediante un modelo de coeficientes de actividad acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, se obtuvieron los parámetros de interacción entre ellos. Las determinaciones de CMC se efectuaron por tensión superficial; se elaboraron soluciones con una proporción de tensoactivos u_i determinada y se midió la variación de la tensión superficial, con respecto a la concentración total de tensoactivo en fracción molar (x_t). Se efectuaron diluciones sucesivas para conservar la proporción (u_i) en cada solución evaluada. Los datos experimentales para los tensoactivos puros y cada una de las mezclas, se reportan en las Tablas C.3 a la C.14 en el Apéndice C.3. La CMC se obtiene de la variación de la presión superficial (π) con respecto al $\ln x$ y la variación del $\ln(\pi^*/x)$ con respecto a $(1 - \pi^*)$; en la Figura 4.6 se muestran las representaciones empleadas en la identificación de la CMC, para

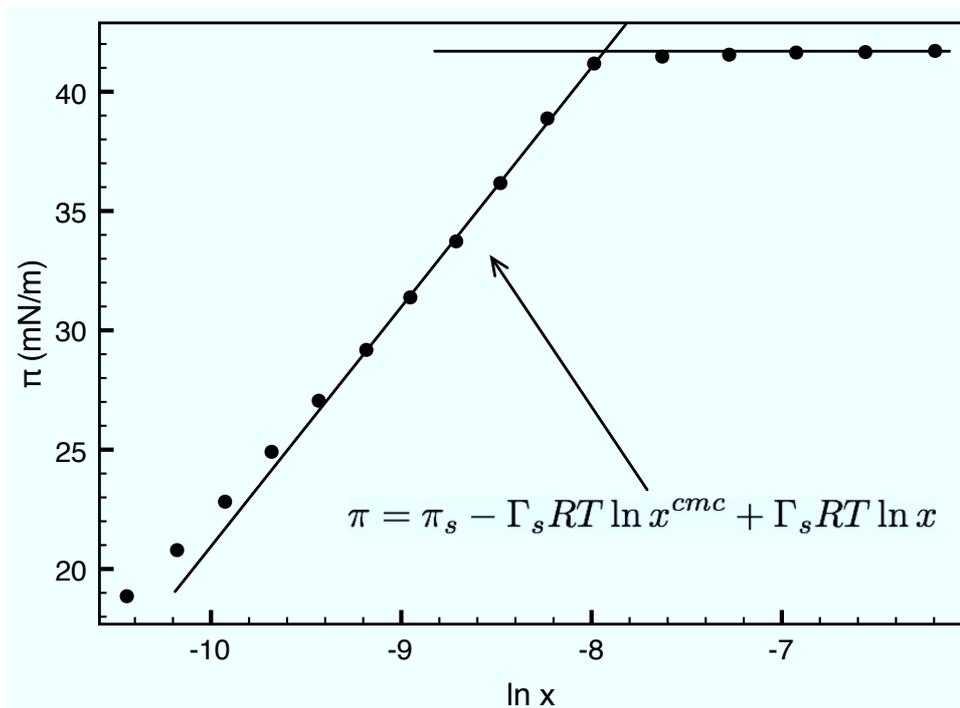
³La variable (u_i) es la fracción molar de los tensoactivos en la mezcla, definida en la ecuación (2.41) del capítulo 2.6.1. Para el sistema seleccionado u_1 corresponde a la fracción molar del C_8E_5 y u_2 a la fracción molar del OGP.

la mezcla con la proporción de tensoactivos 0.0452 (C₈E₅) y 0.9548 (OGP). Los parámetros $\Gamma_s RT$ y $(\pi_s - \Gamma_s RT \ln x^{cmc})$ de la ecuación integral de Gibbs (ec. 2.5), para cada una de las mezclas de tensoactivos, se reportan en la Tabla 4.4; la CMC calculada mediante los parámetros de la Tabla 4.4 se reportan en la Tabla 4.5. Los parámetros z_0 y $\ln \gamma^\infty$ de la ecuación de estado superficial de Volmer (ec. 2.27), para cada una de las mezclas de tensoactivos, se reportan en la Tabla 4.6; la CMC calculada mediante los parámetros de la Tabla 4.6 se reportan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.4: Parámetros a saturación $\Gamma_s RT$ y $(\pi_s - \Gamma_s RT \ln x^{cmc})$ de la ecuación integral de Gibbs, obtenidos a partir de los datos de tensión superficial reportados en las Tablas C.3 a la C.14, en la representación π vs $\ln x$, con respecto a la proporción en fracción molar de C₈E₅ (u_1), del sistema formado por la mezcla C₈E₅ (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C.

u_1 (fracción molar)	$\Gamma_s RT$	$\pi_s - \Gamma_s RT \ln x^{cmc}$
0.0 ± 0	9.8 ± 0.3	120 ± 3
0.0452 ± 0.0001	10.3 ± 0.2	123 ± 1
0.1034 ± 0.0001	8.5 ± 0.4	109 ± 4
0.2076 ± 0.0003	9.9 ± 0.3	123 ± 3
0.3488 ± 0.0003	10.4 ± 0.4	129 ± 3
0.5239 ± 0.0006	9.6 ± 0.3	123 ± 3
0.5973 ± 0.0007	9.5 ± 0.4	122 ± 3
0.6965 ± 0.0006	9.2 ± 0.3	121 ± 3
0.8006 ± 0.0008	9.0 ± 0.1	120 ± 1
0.9021 ± 0.0005	8.4 ± 0.3	115 ± 3
0.9473 ± 0.0009	9.5 ± 0.2	125 ± 2
1 ± 0	8.2 ± 0.4	115 ± 4

a)



b)

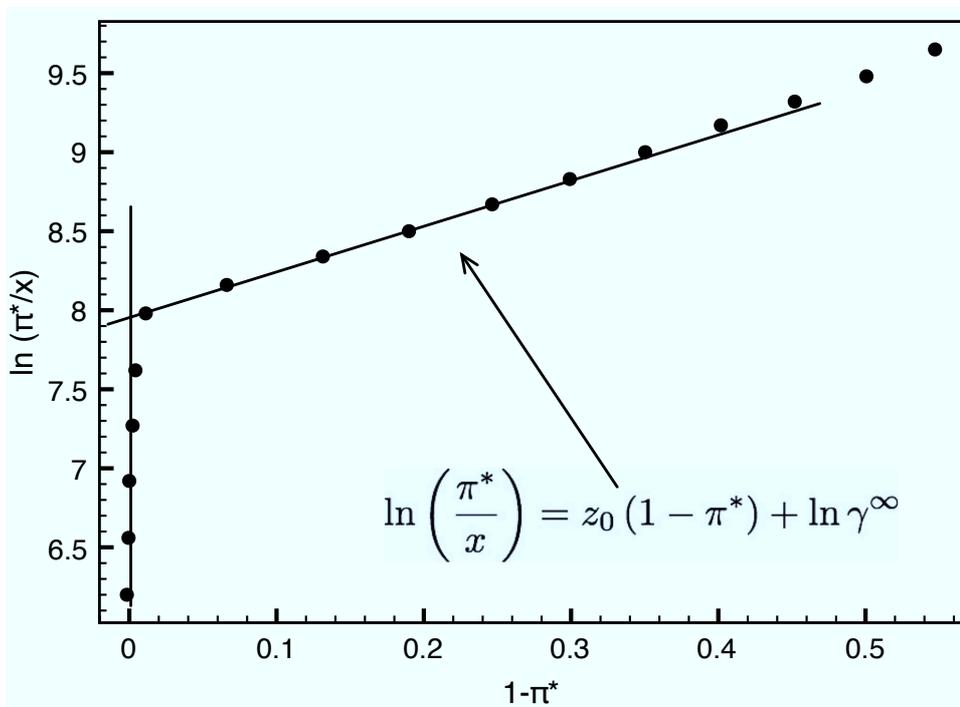


Figura 4.6: Cálculo de x^{cmc} para el sistema C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) a 25 °C, para mezcla con la proporción de tensoactivos 0.0452 de C_8E_5 y 0.9548 de OGP en fracción molar; a) variación de la presión superficial (π) con respecto al $\ln x$; b) variación del $\ln(\pi^*/x)$ con respecto a $(1 - \pi^*)$. Se construyeron ambas representaciones para cada una de las mezclas de tensoactivos evaluadas. La CMC corresponde a la intersección entre las rectas.

Tabla 4.5: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la proporción en fracción molar de C_8E_5 (u_1), para el sistema formado por la mezcla C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso, obtenidos mediante los parámetros de la ecuación integral de Gibbs, a una temperatura de 25 °C.

u_1 (fracción molar)	x^{cmc}	Intervalo de Confianza
0.0 \pm 0	3.5×10^{-4}	$[4.3 \times 10^{-5}, 6.0 \times 10^{-4}]$
0.0452 \pm 0.0001	3.5×10^{-4}	$[2.7 \times 10^{-4}, 4.5 \times 10^{-4}]$
0.1034 \pm 0.0001	3.5×10^{-4}	$[1.4 \times 10^{-4}, 8.8 \times 10^{-4}]$
0.2076 \pm 0.0003	2.7×10^{-4}	$[1.5 \times 10^{-4}, 5.0 \times 10^{-4}]$
0.3488 \pm 0.0003	2.2×10^{-4}	$[1.2 \times 10^{-4}, 4.1 \times 10^{-4}]$
0.5239 \pm 0.0006	1.8×10^{-4}	$[1.0 \times 10^{-4}, 3.3 \times 10^{-4}]$
0.5973 \pm 0.0007	1.8×10^{-4}	$[8.7 \times 10^{-5}, 3.7 \times 10^{-4}]$
0.6965 \pm 0.0006	1.7×10^{-4}	$[8.3 \times 10^{-5}, 3.3 \times 10^{-4}]$
0.8006 \pm 0.0008	1.5×10^{-4}	$[1.1 \times 10^{-4}, 2.0 \times 10^{-4}]$
0.9021 \pm 0.0005	1.3×10^{-4}	$[6.5 \times 10^{-5}, 2.8 \times 10^{-4}]$
0.9473 \pm 0.0009	1.3×10^{-4}	$[9.5 \times 10^{-5}, 1.9 \times 10^{-4}]$
1 \pm 0	1.1×10^{-4}	$[4.3 \times 10^{-5}, 2.8 \times 10^{-4}]$

Tabla 4.6: Parámetros z_0 y $\ln \gamma^\infty$ de la ecuación de estado superficial de Volmer, obtenidos a partir de los datos de tensión superficial reportados en las Tablas C.3 a la C.14 en la representación $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1 - \pi^*)$, con respecto a la proporción en fracción molar de C_8E_5 (u_1), del sistema formado por la mezcla C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C.

u_1 (fracción molar)	z_0	$\ln \gamma^\infty$
0.0 ± 0	2.75 ± 0.02	8.005 ± 0.008
0.0452 ± 0.0001	3.09 ± 0.07	7.93 ± 0.01
0.1034 ± 0.0001	3.2 ± 0.1	8.06 ± 0.05
0.2076 ± 0.0003	2.9 ± 0.1	8.22 ± 0.02
0.3488 ± 0.0003	2.8 ± 0.1	8.42 ± 0.02
0.5239 ± 0.0006	3.1 ± 0.1	8.63 ± 0.02
0.5973 ± 0.0007	3.1 ± 0.1	8.64 ± 0.03
0.6965 ± 0.0006	3.2 ± 0.1	8.72 ± 0.02
0.8006 ± 0.0008	3.28 ± 0.06	8.82 ± 0.01
0.9021 ± 0.0005	3.5 ± 0.1	8.93 ± 0.03
0.9473 ± 0.0009	3.13 ± 0.07	8.914 ± 0.009
1.0 ± 0	3.6 ± 0.3	9.1 ± 0.1

Tabla 4.7: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la proporción en fracción molar de C₈E₅ (u_1), para el sistema formado por la mezcla C₈E₅ (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso, obtenidos mediante los parámetros de la ecuación de estado superficial de Volmer, a una temperatura de 25 °C.

u_1 (fracción molar)	x^{cmc}	Intervalo de Confianza
0.0 ± 0	3.34×10^{-4}	[3.31×10^{-4} , 3.36×10^{-4}]
0.0452 ± 0.0001	3.60×10^{-4}	[3.56×10^{-4} , 3.64×10^{-4}]
0.1034 ± 0.0001	3.17×10^{-4}	[3.00×10^{-4} , 3.34×10^{-4}]
0.2076 ± 0.0003	2.70×10^{-4}	[2.63×10^{-4} , 2.76×10^{-4}]
0.3488 ± 0.0003	2.19×10^{-4}	[2.16×10^{-4} , 2.23×10^{-4}]
0.5239 ± 0.0006	1.79×10^{-4}	[1.76×10^{-4} , 1.83×10^{-4}]
0.5973 ± 0.0007	1.77×10^{-4}	[1.73×10^{-4} , 1.83×10^{-4}]
0.6965 ± 0.0006	1.64×10^{-4}	[1.60×10^{-4} , 1.68×10^{-4}]
0.8006 ± 0.0008	1.48×10^{-4}	[1.46×10^{-4} , 1.49×10^{-4}]
0.9021 ± 0.0005	1.32×10^{-4}	[1.33×10^{-4} , 1.36×10^{-4}]
0.9473 ± 0.0009	1.34×10^{-4}	[1.33×10^{-4} , 1.36×10^{-4}]
1.0 ± 0	1.09×10^{-4}	[9.83×10^{-5} , 1.21×10^{-4}]

La ecuación integral de Gibbs (ec. 2.5) y la ecuación de estado superficial de Volmer (ec. 2.27), son modelos construidos para sistemas con un sólo componente con actividad superficial y no consideran mezclas. Por ello, los parámetros Γ_s , z_0 y γ^∞ carecen de interpretación física. La CMC obtenida mediante la ecuación integral de Gibbs (ec. 2.5) es análoga al método gráfico, por lo tanto, el parámetro $\ln x^{cmc}$ obtenido mediante la ecuación integral de Gibbs, es válido para las mezclas. La variación de la CMC con respecto a la proporción de tensoactivos (u_1), de la ecuación integral de Gibbs y la ecuación de estado superficial de Volmer, se muestra en la Figura 4.7; no se observa diferencia significativa entre ellos, sin embargo, hay que hacer notar la magnitud en los errores para los datos obtenidos mediante la ecuación integral de Gibbs, que se considera como referencia al ser equivalente al método gráfico. De la Figura 4.7 se concluye que la relación entre el coeficiente de actividad a dilución infinita (γ^∞) y la concentración micelar crítica (x^{cmc}) se cumple en mezclas de tensoactivos; es válido el cálculo de la CMC en sistemas con mezclas de tensoactivos, a partir del parámetro $\ln \gamma^\infty$ de la ecuación de estado superficial de Volmer y la relación con la CMC: $\gamma^\infty = (x^{cmc})^{-1}$.

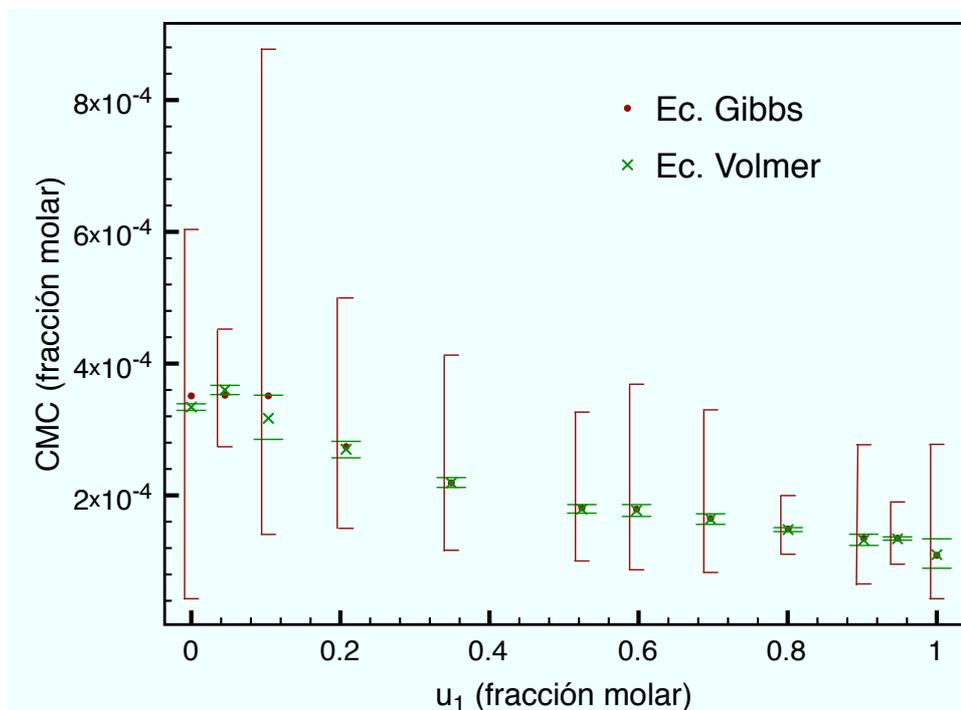


Figura 4.7: Variación de x^{cmc} con respecto a la fracción molar de C_8E_5 (u_1), de la mezcla de tensoactivos C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso, calculado con los parámetros de la ecuación integral de Gibbs y la ecuación de estado superficial de Volmer. No hay diferencia significativa en los valores de CMC obtenidos.

El método empleado en el cálculo de los parámetros de interacción, usado ampliamente en la bibliografía, considera un modelo de coeficientes de actividad apoyado en la teoría de solución regular [39], del cual proviene el parámetro de interacción β , de la forma:

$$\ln \Lambda_i = \beta (u_j)^2 \quad (4.1)$$

en la que Λ_i corresponde al coeficiente de actividad del tensoactivo i en la micela mixta. La ecuación 4.1 solamente es válida en sistemas con mezclas de dos tensoactivos. Con éste método se obtiene un parámetro β para cada CMC y se reporta un valor de β promedio; la interpretación física es función del signo en β promedio, repulsión entre tensoactivos para valores positivos y atracción para valores negativos, mientras que valores de cero se interpretan como interacciones del mismo tipo. El modelo de coeficientes de actividad proveniente de teoría de solución regular, empleado en la descripción de sistemas con micelas mixtas, es idéntico al modelo de coeficientes de actividad de Margules con dos sufijos, descrito en el Capítulo 2.6.2, ecuaciones (2.60), (2.61) y (2.62). Es el modelo más sencillo para describir coeficientes de actividad, proporciona resultados razonables en sistemas formados por componentes con diferencias estructurales pequeñas. El método usado en la bibliografía no es aplicable en todos los sistemas; la mayoría emplea tensoactivos con grandes diferencias estructurales, característica que rompe con la principal simplificación del modelo. Es incapaz de reproducir de manera satisfactoria, la variación del coeficiente de actividad con respecto a la proporción de tensoactivos (u_i), en todo el intervalo de concentraciones [$0 \leq u_i \leq 1$].

Para identificar las interacciones entre los tensoactivos, se propone el modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, descrito en el Capítulo 2.6.2, ecuaciones (2.65), (2.66) y (2.67). La similitud entre el modelo de coeficientes de actividad proveniente de teoría de solución regular y el modelo de Margules con dos sufijos, plantean la igualdad entre los parámetros β y A , que se extiende a $\beta = \ln \Lambda_i^\infty$; el parámetro de interacción β corresponde al logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita (Λ_i^∞). Por analogía, las constantes A_{12} y A_{21} en Margules con tres sufijos, al ser equivalentes al $\ln \Lambda^\infty$, corresponden a los parámetros de interacción entre tensoactivos, con la característica de señalar la diferencia entre interacciones; la interacción del tensoactivo 1 con 2 es diferente a la interacción del tensoactivo 2 con 1, a diferencia de Margules con dos sufijos y teoría de solución regular, donde las interacciones son iguales. Las constantes A_{ij} de Margules con tres sufijos se interpretan, como la interacción entre los tensoactivos de la especie i con la especie j , en una micela formada por la especie j , que contiene una molécula del componente

i. Los parámetros de interacción A_{ij} de Margules con tres sufijos, para el sistema formado por la mezcla de tensoactivos n-octilpentaóxietileno (C_8E_5) y el n-octil- β -D-glucopiranosido (OGP) en medio acuoso, se reportan en la Tabla 4.8 ⁴; los resultados no muestran diferencia significativa entre las constantes A_{12} y A_{21} . La interacción entre el n-octilpentaóxietileno y el n-octil- β -D-glucopiranosido es la misma, con un efecto repulsivo entre ellos; la desviación en los parámetros de interacción A_{ij} indican, que también es válido emplear el modelo de Margules con dos sufijos para describir el sistema. Sin embargo, la comparación entre los valores numéricos del error experimental η , para Margules con tres sufijos y teoría de solución regular o Margules con dos sufijos (Tabla 4.9), indican una mejor representación de los datos experimentales, por parte de Margules con tres sufijos. La comparación de la variación de la CMC con respecto a la fracción molar del n-octilpentaóxietileno (C_8E_5), entre los resultados experimentales y el modelo de Rubingh – Holland, acoplado a Margules con tres sufijos y teoría de solución regular, se muestran en la Figura 4.8.

Tabla 4.8: Parámetros de interacción A_{ij} para Margules con tres sufijos, del sistema formado por el C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso a 25 °C. Datos obtenidos por tensión superficial

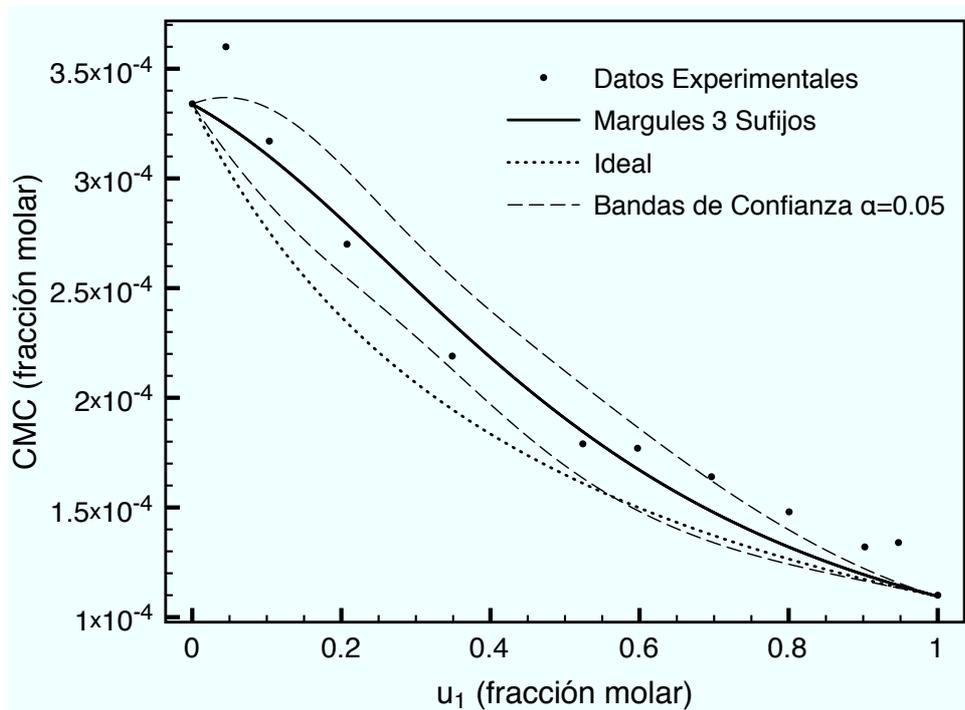
Sistema	T [°C]	A_{12}	A_{21}	η	s
$C_8E_5 + OGP$	25	0.7 ± 0.3	0.5 ± 0.3	7.4	10

Tabla 4.9: Comparación entre los diferentes modelos de coeficientes de actividad, teoría de solución regular y Margules con tres sufijos, con respecto a la predicción del valor experimental de x^{cmc} .

Sistema	T [°C]	Margules 3 sufijos			Teoría de solución regular	
		A_{12}	A_{21}	η	A	η
$C_8E_5 + OGP$	25	0.7 ± 0.3	0.5 ± 0.3	7.4	0.3 ± 0.29	8.7

⁴En la Tabla 4.8 se incluyen los parámetros A_{12} y A_{21} con su desviación; el error porcentual (η), que es un error acumulativo entre los valores experimental y teórico [11], referido al valor experimental, de la forma: $\eta = \left[\frac{\sum_{j=1}^s |y_j^{calc} - y_j^{exp}|}{\sum_{j=1}^s y_j^{exp}} \right] * 100$, donde y^{calc} es el valor de x^{cmc} calculado con la ecuación de Rubingh – Holland, y^{exp} es el valor de x^{cmc} experimental y s es el número de datos experimentales obtenidos.

a)



b)

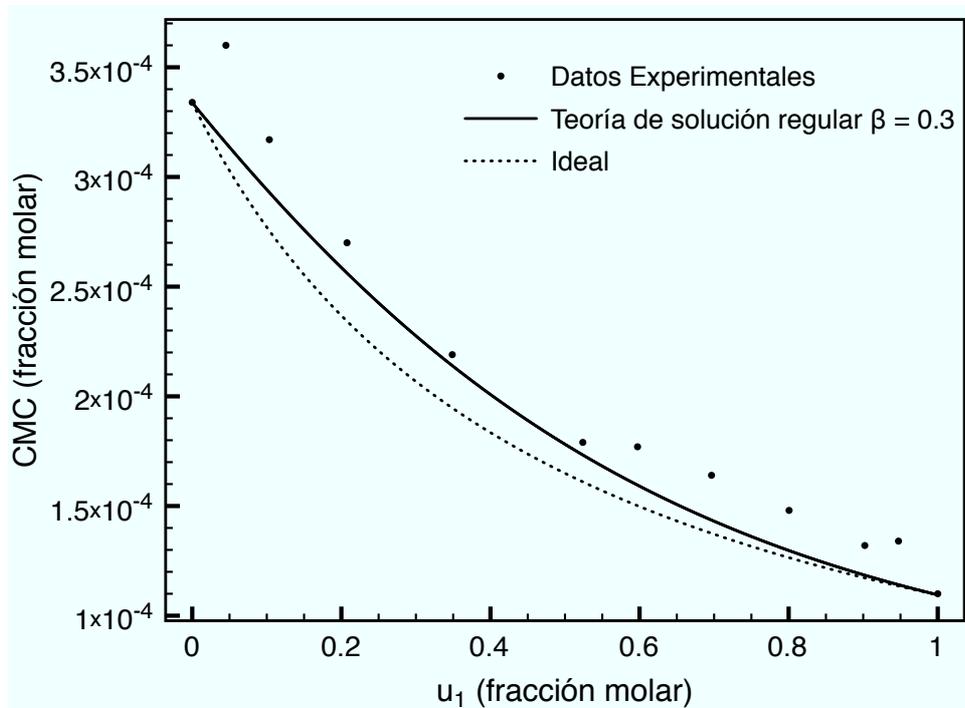


Figura 4.8: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar de C_8E_5 (u_1), de la mezcla de tensoactivos C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso. Comparación entre los datos experimentales y el modelo de Rubingh – Holland considerando el modelo ideal ($\Lambda_{ij} = 1$) y diferentes modelos de coeficientes de actividad. a) Margules con tres sufijos b) teoría de solución regular.

En la Figura 4.8 se puede ver que el modelo considerado, no puede describir los datos experimentales cercanos a los componentes puros; sin embargo, el modelo de coeficientes de actividad proveniente de teoría de solución regular tampoco puede hacerlo. El efecto repulsivo entre tensoactivos es claro al comparar los datos experimentales con respecto al modelo ideal, los valores de CMC superiores al ideal señalan que, aunque es inminente la formación de estructuras micelares, el efecto repulsivo demanda una mayor cantidad de anfifilos para la formación de estructuras micelares. La variación de la energía de Gibbs molar de exceso g^E , los coeficientes de actividad Λ_1 y Λ_2 , así como la concentración de tensoactivo en la micela X_1 y X_2 , con respecto a la fracción molar del n-octilpentaoxietileno (C_8E_5), se muestran en la Figura 4.9. La variación de la energía de Gibbs molar en exceso (g^E) y los coeficientes de actividad Λ_1 y Λ_2 muestran la habilidad del modelo de coeficientes de actividad Margules con tres sufijos para describir desviaciones asimétricas y coeficientes de actividad no simétricos, aunque para este sistema la diferencia no es significativa. La variación de la concentración de tensoactivo en la micela X_i con respecto al C_8E_5 que se muestra en la figura 4.9 c, indica la preferencia del C_8E_5 por la fase micelar.

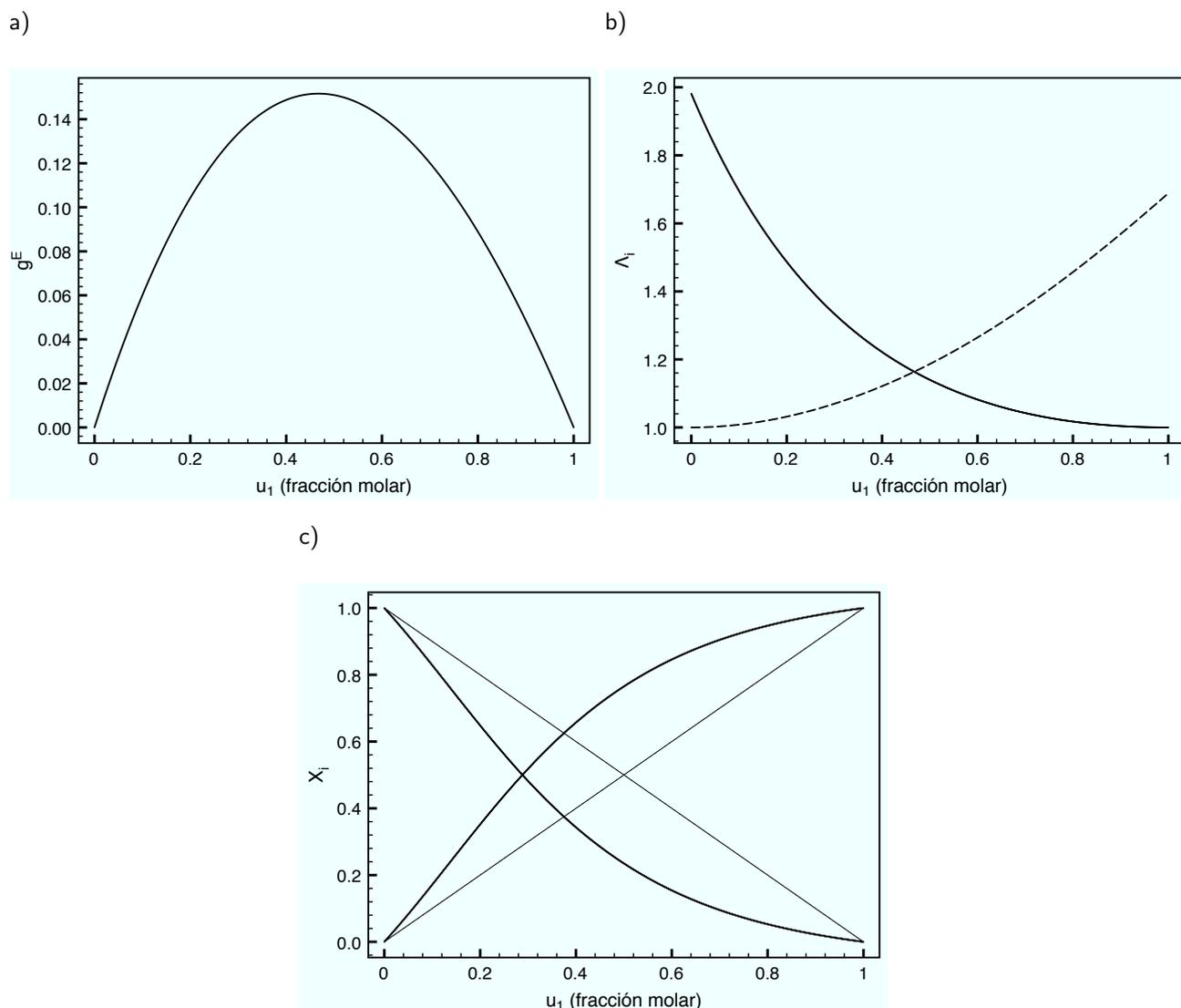


Figura 4.9: Variación de la energía libre de Gibbs molar de exceso (g^E), coeficientes de actividad (Λ_i) y fracción molar de tensoactivo en la micelas (X_i) con respecto a la fracción molar de C_8E_5 (u_1) en la mezcla de tensoactivos C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) a 25 °C. Las líneas rectas en la última gráfica representan al caso ideal ($\Lambda_i = 1$).

4.4. Micelización en sistemas con mezclas de tensoactivos. Diferentes sistemas en medio acuoso.

El modelo de Margules con tres sufijos acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, efectúa una representación adecuada de la variación en la concentración micelar crítica con respecto a la distribución en la mezcla de tensoactivos, del sistema integrado por el n–octilpentaóxietileno y el n–octil- β -D-glucopiranosido en medio acuoso. Aunque los resultados mostraron similitud entre las interacciones de los integrantes de la mezcla, lo que permite reproducirlo con modelos de coeficientes de actividad simples como el de Margules con dos sufijos. Para corroborar la interpretación física de los parámetros de interacción (A_{ij}) y la capacidad para representar sistemas con diferencias estructurales significativas, es necesario evaluar sistemas micelares mixtos alternos mediante el modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos.

De diversas publicaciones científicas se recopilaron datos experimentales de 146 sistemas micelares mixtos binarios, que describen la variación de la CMC con respecto a la distribución de tensoactivos en la mezcla e identifican las interacciones entre tensoactivos en la micela, empleando el modelo de coeficientes de actividad de teoría de solución regular. A partir de ésta información, se obtuvieron los parámetros de interacción A_{ij} del modelo de Margules con tres sufijos, para cada uno de los sistemas micelares mixtos encontrados, seleccionando como candidatos para interpretación física, aquellos con un error porcentual (η) menor al 10 % en la predicción de la concentración micelar crítica (x^{cmc}). Los parámetros de interacción A_{12} y A_{21} fueron clasificados con respecto al tipo de interacción; la Tabla 4.10 incluye los sistemas con interacciones atractivas, la Tabla 4.11 los sistemas con interacciones repulsivas y en la Tabla 4.12 sistemas que presentan interacciones atractivas y repulsivas; se incluye la desviación estándar de los parámetros A_{ij} , la temperatura del experimento, el error porcentual (η), el número de datos experimentales s , la referencia bibliográfica y la ubicación de la representación gráfica de la variación de x^{cmc} con respecto a la fracción molar del componente 1 en la mezcla de tensoactivos (u_1), reportados en las Figuras D.1 a la D.11 del Apéndice D; se indica con un * los sistemas que no presentan diferencia significativa entre parámetros de interacción y pueden ser reproducidos con el modelo de Margules con dos sufijos.

Para cada uno de los sistemas analizados, los parámetros de interacción A_{12} y A_{21} tienen la misma correspondencia con el parámetro de interacción β , con respecto al signo. Parámetros de interacción negativos, para sistemas con valores de x^{cmc} menores al valor ideal, indicando que es necesaria una

menor cantidad de tensoactivo total para la formación de estructuras micelares; en estos casos la mezcla de tensoactivos favorece la micelización. Parámetros de interacción positivos, para sistemas con valores de x^{cmc} mayores al ideal, indicando que, aunque es inevitable la formación de estructuras micelares, la combinación de tensoactivos no favorece la micelización. Parámetros de interacción positivos y negativos, para sistemas con valores de x^{cmc} que en cierto intervalo de u_1 , la proporción de tensoactivos favorece la micelización, mientras que en otro no. Los resultados del análisis de los sistemas seleccionados indican que la interpretación física de los parámetros de interacción A_{ij} es correcta.

Se analizaron los sistemas que presentan igualdad entre parámetros de interacción ($A_{12} \approx A_{21}$), comparando las diferencias estructurales entre ellos. Sistemas formados por los alcoholes etoxilados $C_{16}E_{20}$ y $C_{13}E_{20}$, los dibromuros de alquíl bis alquíl amonio de la forma $\{C_{14}-C_4-C_{14}-(2 Br)\} + \{C_{16}-C_4-C_{16}-(2 Br)\}$, $\{C_{14}-C_5-C_{14}-(2 Br)\} + \{C_{16}-C_5-C_{16}-(2 Br)\}$, $\{C_{14}-C_6-C_{14}-(2 Br)\} + \{C_{16}-C_6-C_{16}-(2 Br)\}$, son sistemas binarios que no presentan diferencias estructurales importantes y coinciden con la igualdad entre parámetros de interacción. Ambos sistemas presentan variaciones en la longitud del grupo hidrofóbico e igualdad en el grupo hidrofílico. Los sistemas formados por $C_{13}E_{20} + \text{Tween } 20$ y $C_{13}E_{20} + \text{Tween } 80$, presentan diferencias estructurales importantes, sin embargo, no hay diferencia significativa en los parámetros de interacción; diferencia que no coincide con los supuestos del modelo de coeficientes de actividad de teoría de solución regular. Las inconsistencias muestran que en algunos casos, aunque existe diferencia estructural entre moléculas, es válida la aproximación de igualdad entre interacciones. Para poder justificar esta aproximación es necesario obtener información de los tensoactivos en la micela, a fin de conocer si el efecto de la diferencia estructural es contrarrestado por la esfera de hidratación en la región hidrofílica de los tensoactivos

Tabla 4.10: Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} obtenidos mediante el modelo de Margules con tres sufijos, acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, para sistemas con mezclas de dos tensoactivos en medio acuoso, obtenidos de la bibliografía. Los parámetros A_{12} y A_{21} indican solamente efectos atractivos.

Sistema (u_1) + (u_2)	T [°C]	A_{12}	A_{21}	η	s	Ref.	Figura
* ⁵ {C ₁₄ -C ₄ -C ₁₄ -(2 Br)} ⁶ + {C ₁₆ -C ₄ -C ₁₆ -(2 Br)}	30	-1.5 ± 0.2	-1.1 ± 0.2	3.6	4	[2]	D.1 a)
* {C ₁₄ -C ₅ -C ₁₄ -(2 Br)} + {C ₁₆ -C ₅ -C ₁₆ -(2 Br)}	30	-2.0 ± 0.4	-1.4 ± 0.4	8.2	4	[2]	D.1 b)
* {C ₁₄ -C ₆ -C ₁₄ -(2 Br)} + {C ₁₆ -C ₆ -C ₁₆ -(2 Br)}	30	-1.6 ± 0.2	-2.1 ± 0.3	7.2	4	[2]	D.1 c)
{C ₁₆ -C ₆ -C ₁₆ -(2 Br)} + C ₁₆ TA-Br	30	-1.68 ± 0.04	-1.85 ± 0.05	1.3	4	[7]	D.1 d)
{C ₁₆ -C ₄ -C ₁₆ -(2 Br)} + C ₁₄ TA-Br	30	-0.6 ± 0.1	-1.2 ± 0.1	3.4	4	[7]	D.1 e)
{C ₁₆ -C ₆ -C ₁₆ -(2 Br)} + C ₁₄ TA-Br	30	-2.2 ± 0.1	-1.9 ± 0.1	3.7	4	[7]	D.1 f)
{C ₁₆ -C ₄ -C ₁₆ -(2 Br)} + C ₁₆ Pr-Br	30	-1.04 ± 0.04	-0.13 ± 0.04	1.0	4	[7]	D.2 a)
{C ₁₆ -C ₆ -C ₁₆ -(2 Br)} + C ₁₆ Pr-Cl	30	-1.07 ± 0.02	-0.58 ± 0.02	0.5	4	[7]	D.2 b)
{C ₁₄ -C ₄ -C ₁₄ -(2 Br)} + C ₁₄ TA-Br	30	-0.80 ± 0.06	-0.40 ± 0.07	1.7	4	[8]	D.2 c)
* {C ₁₄ -C ₅ -C ₁₄ -(2 Br)} + C ₁₆ TA-Br	30	-0.7 ± 0.1	-0.8 ± 0.1	2.9	4	[8]	D.2 d)
{C ₁₄ -C ₅ -C ₁₄ -(2 Br)} + C ₁₄ TA-Br	30	-0.5 ± 0.1	-0.8 ± 0.1	2.5	4	[8]	D.2 e)
{C ₁₄ -C ₆ -C ₁₄ -(2 Br)} + C ₁₆ TA-Br	30	-0.77 ± 0.07	-0.99 ± 0.08	1.8	4	[8]	D.2 f)
{C ₁₄ -C ₆ -C ₁₄ -(2 Br)} + C ₁₄ TA-Br	30	-1.68 ± 0.06	-1.20 ± 0.06	1.5	4	[8]	D.3 a)
C ₁₆ TA-Br + C ₁₆ Pr-Cl	27	-3.9 ± 0.3	-2.8 ± 0.3	4.9	5	[12]	D.3 b)

⁵Los parámetros de interacción de sistemas marcados con * no presentan diferencia significativa y pueden ser representados con Margules dos sufijos.

⁶{C_a-C_b-C_a-(2 Br)}: Tensoactivo *Gemini* catiónico, de la forma Dibromuro de *N*-alquí-*N,N*-bis(alquí amonio). *a* es el número de átomos de carbono en la cadena alquílica del monómero, *b* es el número de átomos de carbono en la cadena alquílica que une a los monómeros.

Tabla 4.10: Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} obtenidos mediante el modelo de Margules con tres sufijos, acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, para sistemas con mezclas de dos tensoactivos obtenidos de la bibliografía. Los parámetros A_{12} y A_{21} indican solamente efectos atractivos (cont...)

Sistema (u_1) + (u_2)	T [°C]	A_{12}	A_{21}	η	s	Ref.	Figura
Triton X-100 ⁷ + C ₁₆ TA–Br	30	-1.75 ± 0.05	-0.66 ± 0.05	1.0	7	[29]	D.3 c)
Triton X-100 + C ₁₈ TA–Br	30	-1.2 ± 0.4	-4.1 ± 0.3	6.1	7	[29]	D.3 d)
* Tween 80 + NaDC ⁸	28	-0.41 ± 0.05	-0.5 ± 0.1	2.7	4	[33]	D.3 e)
C ₁₄ TA–Br + MEGA 10 ⁹	30	-0.84 ± 0.07	-0.45 ± 0.07	1.0	4	[37]	D.3 f)
C ₁₆ TA–Br + MEGA 10	30	-0.96 ± 0.05	-0.7 ± 0.1	1.9	5	[37]	D.4 a)
C ₁₂ E ₁₂ + Mg(DS) ₂ ¹⁰	30	-0.71 ± 0.05	-0.4 ± 0.1	2.4	4	[48]	D.4 b)
C ₁₂ E ₁₅ + Mg(DS) ₂	30	-0.99 ± 0.05	-0.8 ± 0.1	2.2	4	[48]	D.4 c)
C ₁₂ EDA–Br + C ₁₂ Pr–Cl	25	-0.36 ± 0.01	-0.30 ± 0.01	1.0	5	[50]	D.4 d)
* NaOL + C ₈ G ¹¹	25	-0.86 ± 0.05	-0.81 ± 0.05	1.6	5	[51]	D.4 e)
NaOL + C ₁₀ G ¹²	25	-1.1 ± 0.1	-2.9 ± 0.1	3.4	5	[51]	D.4 f)
NaOL + C ₁₂ DMAO ¹³	25	-1.8 ± 0.2	-3.6 ± 0.3	6.6	5	[51]	D.5 a)

⁷Triton X-100: p-teroctil fenol con 10 moles de oxido de etileno.

⁸NaDC: Deoxicolato de Sodio.

⁹MEGA 10: *N*-metil-*N*-decanoil glucamida.

¹⁰Mg(DS)₂: Dodecil sulfato de Magnesio.

¹¹C₈G: Octil β -D-Glucosido.

¹²C₁₀G: Decil D-Glucosido.

¹³C₁₂DMAO: oxido de *N,N*-dimetildodecil amina.

Tabla 4.10: Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} obtenidos mediante el modelo de Margules con tres sufijos, acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, para sistemas con mezclas de dos tensoactivos obtenidos de la bibliografía. Los parámetros A_{12} y A_{21} indican solamente efectos atractivos (cont. . .)

Sistema (u_1) + (u_2)	T [°C]	A_{12}	A_{21}	η	s	Ref.	Figura
NaOL + C ₁₂ DHEAO ¹⁴	25	-1.1 ± 0.3	-4.2 ± 0.2	2.9	3	[51]	D.5 b)
NaOL + C ₁₂ APDAO ¹⁵	25	-1.2 ± 0.2	-4.7 ± 0.2	2.6	3	[51]	D.5 c)
C ₁₂ BS ¹⁶ + C ₁₀ M ¹⁷	22	-1.97 ± 0.07	-1.6 ± 0.1	2.5	6	[63]	D.5 d)
C ₁₄ TA–Br + C ₁₂ TA–Br	25	-0.17 ± 0.04	-0.49 ± 0.08	1.3	5	[65]	D.5 e)
C ₁₀ E ₅ + SDS	22	-1.31 ± 0.02	-1.62 ± 0.04	0.9	5	[70]	D.5 f)
KDS + SDS	40	-0.16 ± 0.02	-0.08 ± 0.02	0.4	8	[71]	D.6 a)
α – SM y –Me ¹⁸ + MEGA–10	30	-1.3 ± 0.1	-2.4 ± 0.1	4.1	9	[75]	D.6 b)
* C ₁₄ TA–Br + MEGA 10	30	-0.5 ± 0.2	-0.6 ± 0.2	2.7	5	[78]	D.6 c)
MEGA 10 + C ₁₂ TA–Br	30	-0.68 ± 0.08	-0.4 ± 0.1	2.3	5	[78]	D.6 d)
* Stertile ¹⁹ + C ₁₃ E ₂₀	25	-1.0 ± 0.2	-1.3 ± 0.2	3.1	4	[87]	D.6 e)
* { C ₁₆ –C ₄ –C ₁₆ –(2Br) } + C ₁₆ TBuP–Br ²⁰	27	-0.4 ± 0.1	-0.6 ± 0.1	3.9	5	[90]	D.6 f)

¹⁴C₁₂DHEAO: oxido de *N, N*–bis (2-hidoxietil)-dodecil amina.

¹⁵C₁₂APDAO: oxido de 3-dodecilamidopropil *N, N*–dimetilamina.

¹⁶C₁₂BS: Dodecil bencensulfonato.

¹⁷C₁₀M: decil- β -maltosido.

¹⁸ α – SM y –Me: metil éster α -sulfonatomiristirato de sodio.

¹⁹Stertile: Cloruro de Cocoamidopropil di-metil hidroxietil amonio.

²⁰C₁₆TBuP–Br: Bromuro de hexadecil tributil fosfonio.

Tabla 4.10: Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} obtenidos mediante el modelo de Margules con tres sufijos, acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, para sistemas con mezclas de dos tensoactivos obtenidos de la bibliografía. Los parámetros A_{12} y A_{21} indican solamente efectos atractivos (cont...)

Sistema (u_1) + (u_2)	T [°C]	A_{12}	A_{21}	η	s	Ref.	Figura
* {C ₁₆ -C ₄ -C ₁₆ -(2 Br)} + C ₁₆ DEE-Br ²¹	27	-0.9 ± 0.2	-0.6 ± 0.2	6.5	5	[90]	D.7 a)
{C ₁₆ -C ₄ -C ₁₆ -(2 Br)} + C ₁₄ DEE-Br	27	-1.5 ± 0.2	-0.6 ± 0.2	7.4	5	[90]	D.7 b)
Triton X-100 + {C ₁₂ -C ₃ -C ₁₂ -(2 Br)}	25	-1.47 ± 0.06	-1.1 ± 0.1	2.3	7	[100]	D.7 c)
Triton X-100 + {C ₁₂ -C ₆ -C ₁₂ -(2 Br)}	25	-1.43 ± 0.06	-1.22 ± 0.09	2.1	7	[100]	D.7 d)
C ₁₆ TA-Br + {C ₁₂ -C ₂ -C ₁₂ -(2 Br)}	46.5	-0.68 ± 0.07	-0.17 ± 0.07	1.1	9	[103]	D.7 e)
{C ₁₆ -C ₄ -C ₁₆ -(2 Br)} + C ₁₆ TA-Br	46.5	-0.3 ± 0.1	-1.2 ± 0.3	8.2	9	[103]	D.7 f)

²¹C_aDEE-Br: Bromuro de *n*-alquil dietil etanol amonio. *a* es el número de carbonos en la cadena alquílica.

Tabla 4.11: Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} obtenidos mediante el modelo de Margules con tres sufijos, acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, para sistemas con mezclas de dos tensoactivos en medio acuoso, obtenidos de la bibliografía. Los parámetros A_{12} y A_{21} indican solamente efectos repulsivos.

Sistema (u_1) + (u_2)	T [°C]	A_{12}	A_{21}	η	s	Ref.	Figura
* $C_{12}E_8^{22}$ + $C_{12}TA-Br^{23}$	25	0.49 ± 0.02	0.5 ± 0.1	2.0	4	[3]	D.9 a)
n -dodecil amina + $C_{16}TA-Cl$	25	2.2 ± 0.2	0.7 ± 0.2	4.5	11	[25]	D.8 b)
* $C_{16}TA-Cl$ + N -methyl- n -octil amina	25	1.8 ± 0.2	1.9 ± 0.2	4.9	11	[25]	D.8 c)
* n -decil amina + $C_{16}Pr-Cl^{24}$	25	3.3 ± 0.4	2.6 ± 0.4	9.6	10	[26]	D.8 d)
* $C_{13}E_{20}$ + Tween 20	25	0.8 ± 0.1	0.7 ± 0.1	2.0	4	[87]	D.8 e)
* $C_{13}E_{20}$ + Tween 80	25	1.0 ± 0.2	1.2 ± 0.2	2.7	4	[87]	D.8 f)
* $C_{12}E_{23}$ + $C_{13}E_{20}$	25	1.8 ± 0.3	1.2 ± 0.3	4.7	4	[87]	D.9 a)
* $C_{16}E_{20}$ + $C_{13}E_{20}$	25	1.6 ± 0.4	1.5 ± 0.4	5.8	4	[87]	D.9 b)

²² C_aE_c : Alcohol etoxilado. a = Número de átomos de carbono en la molécula, c = Moléculas de oxido de etileno en la molécula. Números decimales indican el promedio en la cantidad de oxido de etileno.

²³ C_aTA-Ha : N -alquil trimetil amonio. Tensoactivo catiónico unido a un halógeno (Ha), puede ser Cloruro (Cl^-) o Bromuro (Br^-). a es el número de carbonos en la cadena alquílica.

²⁴ C_aPr-Ha : N -alquil piridinio. Tensoactivo cationico unido a un halógeno, puede ser Cloro (Cl^-) o Bromo (Br^-). a es el número de carbonos en la cadena alquílica.

Tabla 4.12: Parámetros de interacción A_{12} y A_{21} obtenidos mediante el modelo de Margules con tres sufixos, acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, para sistemas con mezclas de dos tensoactivos en medio acuoso, obtenidos de la bibliografía. Los parámetros A_{12} y A_{21} indican efectos atractivos y repulsivos.

Sistema (u_1) + (u_2)	T [°C]	A_{12}	A_{21}	η	s	Ref.	Figura
$C_{12}E_8$ + Dim3 ²⁵	25	0.6 ± 0.1	-1.6 ± 0.6	7.7	5	[3]	D.10 a)
$C_{10}E_6$ + NGP ²⁶	25	0.7 ± 0.2	-1.2 ± 0.5	7.7	7	[4]	D.10 b)
SDS + $C_{12}EDA-Br$	25	1.05 ± 0.07	-0.73 ± 0.06	1.0	4	[69]	D.10 c)
$C_{12}ESNa$ ²⁷ + SDS	40	0.04 ± 0.01	-0.13 ± 0.01	0.3	4	[71]	D.10 d)
$C_{12}TPP-Br$ ²⁸ + $C_{10}TPP-Br$	25	0.31 ± 0.09	-1.3 ± 0.2	3.3	5	[77]	D.10 e)
$C_{14}TPP-Br$ + $C_{10}TPP-Br$	25	-1.7 ± 0.2	1.1 ± 0.3	8.0	5	[77]	D.10 f)
$\{C_{16}-C_{10}-C_{16}-(2Br)\}$ + $C_{16}TA-Br$	30	-0.82 ± 0.02	0.30 ± 0.04	1.3	7	[91]	D.11 a)

²⁵Tensoactivo aniónico dimérico del tipo sulfonato disodico.

²⁶NGP: nonil glucopiranosido.

²⁷ $C_{12}ESNa$: Dodecil Etoxisulfato de Sodio.

²⁸ $C_aTPP-Br$: Bromuro de Alquil trifenil fosfonio. a es el número de átomos en la cadena hidrocarbonada.

DISCUSIÓN

El actual trabajo de investigación busca presentar las variables que dictan la selección entre el proceso de segregación y micelización, comportamientos característicos en tensoactivos no iónicos de tipo etoxilado. El problema se aborda a partir de dos enfoques: la influencia del medio que rodea a la molécula de tensoactivo y el efecto de las interacciones entre moléculas de tensoactivos con diferentes propiedades estructurales.

5.1. Efecto del medio que rodea al tensoactivo

Para evaluar el efecto del medio sobre la molécula de tensoactivo, se tomó como antecedente el estudio de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados en medio acuoso; los resultados muestran que el medio tiene una fuerte influencia sobre los integrantes de la familia homóloga, producto de las asociaciones entre las moléculas de agua que provocan una fuerza repulsiva identificada como el efecto hidrofóbico; que es la fuerza impulsora que obliga a las moléculas de tensoactivo a situarse en la superficie y es limitado a un número finito de integrantes por las fuerzas repulsivas entre las moléculas de tensoactivo. El etilenglicol por su menor polaridad, se presenta como alternativa para esclarecer la interrogante acerca de la influencia que ejerce el medio; la combinación de enlaces hidrógeno – oxígeno y carbono – oxígeno en la molécula de etilenglicol, le confiere una menor polaridad; exhibe un efecto repulsivo de menor magnitud sobre los integrantes de la familia homóloga, corroborado mediante el valor numérico del área ocupada por el tensoactivo en la superficie y justificado gracias a la flexibilidad que presentan los enlaces sigma entre átomos de carbono. La estructura molecular de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados (Figura 5.1), presenta un triple enlace en la parte central, que le confiere rigidez a la estructura, imponiendo un ángulo de 180° entre los carbonos 5, 6, 7 y 8. El proceso de adsorción del tensoactivo en la superficie modifica la forma de la estructura gracias a la flexibilidad de los enlaces sigma entre los carbonos 2, 3, 4, 9, 10 y 11; sin embargo, la deformación de la estructura es mitigada por el impedimento estérico

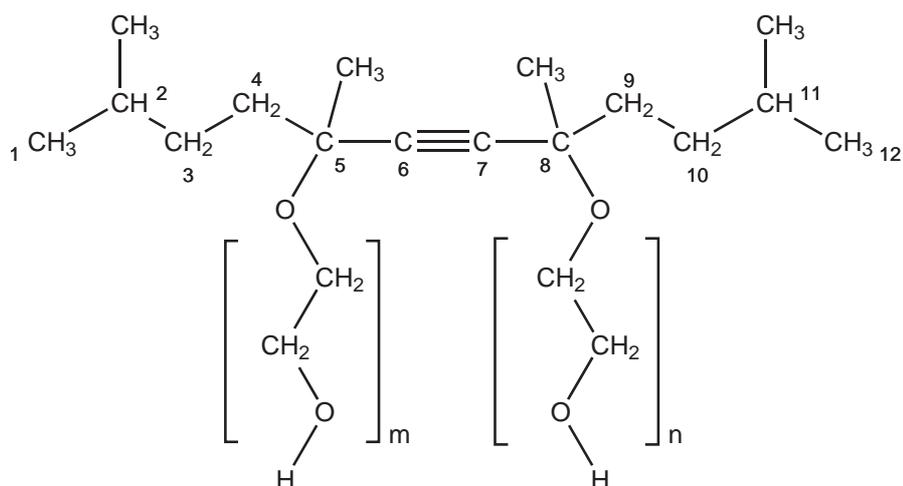


Figura 5.1: Estructura molecular de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado.

de los grupos metilo en la molécula. La deformación de la estructura y por ende el área superficial, es función de la magnitud del efecto hidrofóbico. El efecto que ejerce el medio sobre la molécula de tensoactivo es evidente al comparar, la variación de la tensión superficial con respecto a la concentración de tensoactivo, en disolventes con diferentes características; ambos disolventes provocan preferencia por la interfase, evidencia de ello es el decremento drástico en la tensión superficial en el ámbito diluido; pero a diferencia del caso acuoso, en etilenglicol no se presenta segregación de fases; la variación de la tensión superficial con respecto a la concentración de tensoactivo indica la posible formación de estructuras micelares. El comportamiento propuesto debe ser corroborado, ya que es producto de una determinación indirecta; la saturación de la superficie es un fenómeno exclusivo de la interfase líquido – vapor, mientras que la micelización se presenta en la fase volumétrica. Los resultados del estudio de calorimetría no coinciden con los reportados por tensión superficial; la saturación de la interfase no implica la formación de agregados micelares. Para la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados en etilenglicol, un aumento en la concentración de tensoactivo, una vez alcanzada la saturación de la superficie, no provoca la formación de estructuras micelares. Los experimentos realizados permiten descartar la presencia de micelas, pero impiden describir los fenómenos presentes en la fase volumétrica, en concentraciones de tensoactivo mayores a la requerida para alcanzar la saturación de la superficie. La información experimental indica que el medio influye en la selectividad por parte de los tensoactivos, para decidir entre la segregación y la micelización.

5.1.1. Coeficiente de actividad a dilución infinita (γ^∞)

La variación en la concentración de tensoactivo en el sistema disolvente – tensoactivo implica el paso por diferentes estados, entre ellos la formación de agregados micelares y la segregación de fases, como función de la concentración de tensoactivo y variables como la temperatura. Como ejemplo [67] se cuenta con el C₈E₃ en medio acuoso, tensoactivo perteneciente a los alcoholes lineales etoxilados, que a 25 °C un aumento en la concentración, una vez alcanzada la saturación de la superficie, provoca segregación de fases, mientras que a 15 °C se presenta formación de estructuras micelares. El coeficiente de actividad a dilución infinita es un parámetro que permite interpretar la estabilidad de un componente dentro de sistemas formados por fases fluidas; físicamente se puede interpretar como la respuesta energética del sistema, sobre una molécula de soluto. La comparación entre valores numéricos de γ^∞ , permite evaluar la estabilidad de solutos dentro de la fase o sistema. Adicional a la estabilidad, γ^∞ proporciona información física del sistema, como la relación entre la concentración micelar crítica (x^{cmc}) y el coeficiente de actividad a dilución infinita (γ^∞) (ec. 2.27 Capítulo 2). En sistemas disolvente – tensoactivo, la variación de la tensión superficial con respecto a la concentración permite evaluar γ^∞ de manera indirecta; realiza una predicción de las propiedades de la fase volumétrica a partir de los fenómenos en la superficie, gracias al ámbito diluido en el que se desarrollan los cambios en la superficie. Para tensoactivos etoxilados, como la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado en medio acuoso, la respuesta del sistema es la formación de una segunda fase, en cuyo caso la relación entre γ^∞ y x^{cmc} no se cumple; es necesario considerar la relación entre el límite de solubilidad y γ^∞ .

5.1.2. Coeficiente de actividad γ^∞ y solubilidad

Considérese un sistema formado por dos líquidos inmiscibles como un disolvente orgánico y agua en equilibrio, donde la fase *c* es la fase oleosa y *d* es la fase acuosa. Aunque se observa una separación entre las fases, existe una pequeña solubilidad entre cada uno de los compuestos. El potencial químico del componente oleoso en cada una de las fases del sistemas es:

$$\mu^c = \mu^{0c} + RT \ln x^c + RT \ln \gamma^c \quad (5.1)$$

$$\mu^d = \mu^{0d} + RT \ln x^d + RT \ln \gamma^d \quad (5.2)$$

En las que μ^j es el potencial químico, μ^{0j} es el potencial químico de referencia, x^j es la fracción molar del componente orgánico y γ^j es el coeficiente de actividad del componente orgánico, para

cada una de las fases j . En el equilibrio se cumple la igualdad de potenciales ($\mu^c = \mu^d$), por lo cual se obtiene.

$$\mu^{0c} + RT \ln x^c + RT \ln \gamma^c = \mu^{0d} + RT \ln x^d + RT \ln \gamma^d \quad (5.3)$$

La convención simétrica para coeficientes de actividad contempla como condición la relación:

$$\gamma^j = 1 \text{ cuando } x^j = 1 \quad (5.4)$$

Evaluando la convención simétrica (ec. 5.4) en la igualdad de potenciales (ec. 5.3):

$$\mu^{0c} = \mu^{0d} \quad (5.5)$$

El potencial químico de referencia corresponde al componente puro, cuando las fases c y d están formados por el componente orgánico, reduciendo a la ecuación (5.3) a:

$$\ln x^c + \ln \gamma^c = \ln x^d + \ln \gamma^d \quad (5.6)$$

La magnitud en la concentración de agua para la fase oleosa es pequeña y puede ser despreciable; como aproximación para la fase oleosa:

$$\gamma^c = 1 \text{ cuando } x^c = 1 \quad (5.7)$$

que es consistente con la convención simétrica para coeficientes de actividad. En la fase acuosa, la cantidad de la fase orgánica es pequeña y es válido considerar como aproximación:

$$\gamma^d = \gamma_{ol}^{\infty} \text{ cuando } x^d = x_{sol} \quad (5.8)$$

donde x_{sol} corresponde a la solubilidad en fracción molar del disolvente orgánico en agua y γ_{ol}^{∞} es el coeficiente de actividad a dilución infinita del disolvente orgánico en agua. Sustituyendo las ecuaciones (5.7) y (5.8) en la ecuación (5.6) y reduciendo términos:

$$\gamma_{ol}^{\infty} = \frac{1}{x_{sol}} \quad (5.9)$$

El coeficiente de actividad a dilución infinita corresponde al inverso de la solubilidad en fracción molar, del disolvente orgánico en agua; aproximación válida para sustancias con baja solubilidad en agua. La variación del coeficiente de actividad a dilución infinita γ^{∞} con respecto a la longitud en la cadena hidrocarbonada, para algunos integrantes de la familia de los alcoholes lineales con baja solubilidad en medio acuoso, se presenta en la Figura 5.2. El comportamiento lineal señalado, indica una contribución al coeficiente de actividad de 1.29 ± 0.01 , cercano al valor reportado por Traube [94], que le proporciona validez a la relación entre la solubilidad en medio acuoso x_{sol} y el coeficiente de actividad γ^{∞} (ec. 5.9).

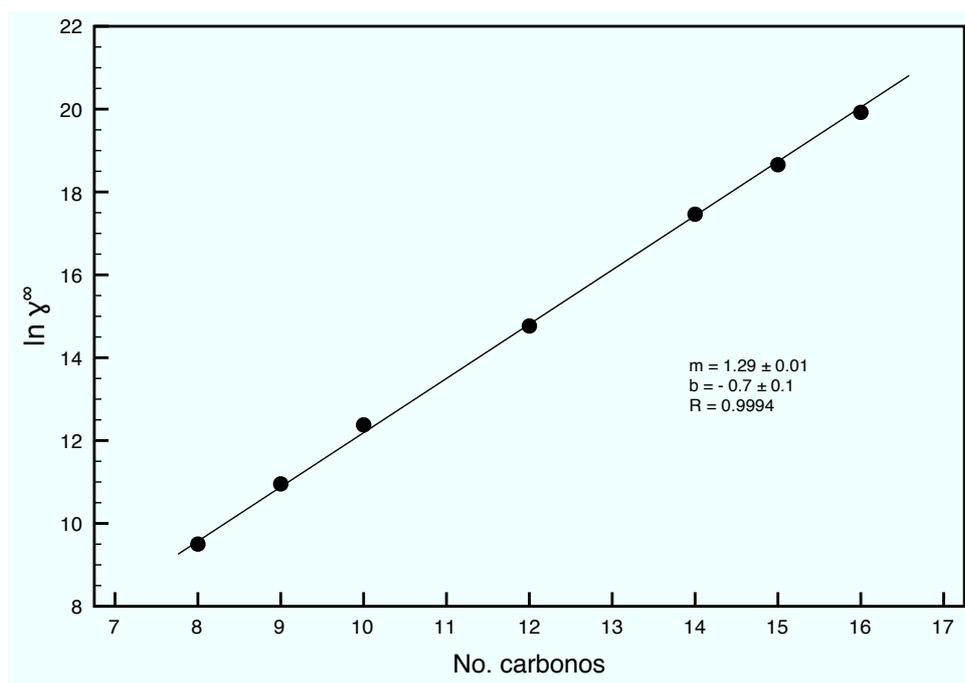


Figura 5.2: Variación de $\ln \gamma^\infty$ con respecto a la longitud de la cadena hidrocarbonada, para la familia homóloga de los alcoholes lineales. El coeficiente de actividad γ^∞ es calculado con la ecuación (5.9), a partir de datos de solubilidad de alcoholes lineales en medio acuoso [62]. Se observa una relación de tipo lineal entre ellos, la contribución de cada $-\text{CH}_2-$ al coeficiente de actividad $\ln \gamma^\infty$ es de 1.29, valor cercano al obtenido por Traube ($\ln 3$) [94].

5.1.3. Balance hidrofílico – hidrofóbico (HLB)

El balance hidrofílico – hidrofóbico (HLB) evalúa la proporción entre las regiones hidrofílica e hidrofóbica de tensoactivos no iónicos, a partir de su preferencia por la fase oleosa o la fase acuosa. Existen diferentes métodos para evaluarla [1, 82, 88]; la escala de HLB oscila entre cero y veinte unidades, pero dependiendo del método utilizado se pueden obtener valores mayores a veinte unidades; valores menores a diez unidades indican preferencia por fases oleosas, mientras que valores mayores a diez indican preferencia por fases polares como el agua. Considérese el cálculo del HLB a partir de las propiedades estructurales del tensoactivo de la forma:

$$HLB = 20 \left(\frac{M_{\text{hidrofílica}}}{M_{\text{total}}} \right) \quad (5.10)$$

en la que $M_{\text{hidrofílica}}$ corresponde al peso molecular de la parte hidrofílica del tensoactivo y M_{total} es el peso molecular del tensoactivo; el HLB calculado mediante la ecuación (5.10) varía solamente entre cero y veinte unidades.

5.1.4. Relación entre γ^∞ y HLB

Los coeficientes de actividad γ^∞ para la familia de los alcoholes lineales y los alcoholes lineales etoxilados, se obtienen por diferentes métodos. Los primeros tres integrantes en la familia de los alcoholes son solubles en agua y γ^∞ se obtiene a partir de datos experimentales de tensión superficial con respecto a la concentración de alcohol, que presentan un comportamiento lineal para la región diluida en la representación de Volmer, de la forma $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1 - \pi^*)$. Para los alcoholes que presentan inmiscibilidad en medio acuoso, γ^∞ se calcula a partir de la ecuación (5.9); en el caso de los alcoholes etoxilados, se obtienen de datos de x^{cmc} reportados en la literatura¹, y se calculan los valores de γ^∞ gracias a la relación con x^{cmc} (ec. 2.27). El cálculo de HLB para cada integrante de las familias consideradas, se efectúa mediante la ecuación (5.10). La relación entre el $\ln \gamma^\infty$ y HLB para las familias seleccionadas, se muestra en la Figura 5.3. Para el caso de los alcoholes lineales, se registra un incremento en el coeficiente de actividad γ^∞ con respecto a la longitud del grupo hidrofóbico de la molécula; los alcoholes de bajo peso molecular son completamente solubles en medio acuoso y tienen valores de $\ln \gamma^\infty$ que oscilan entre cero y tres unidades; los integrantes con

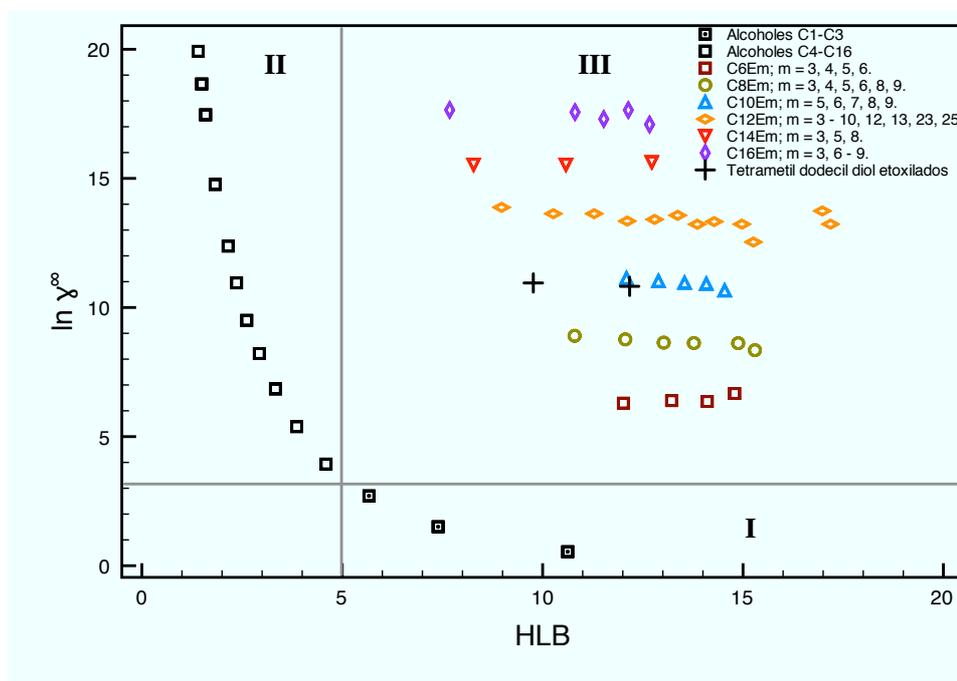


Figura 5.3: Variación del $\ln \gamma^\infty$ con respecto al HLB. Alcoholes lineales y alcoholes etoxilados en medio acuoso, clasificados con respecto a la longitud de la cadena hidrocarbonada. Comparación entre alcoholes lineales, alcoholes etoxilados y familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado.

¹Referencias: [13, 14, 28, 42, 61]

mayor peso molecular presentan miscibilidad parcial, que disminuye de manera drástica con respecto al aumento en el peso molecular y registran un incremento en el coeficiente de actividad γ^∞ . La comparación entre los valores de γ^∞ se interpreta como un indicador de la estabilidad del alcohol en medio acuoso; valores pequeños de γ^∞ corresponden a mezclas donde el alcohol es soluble en todas proporciones; a integrantes donde las asociaciones mediante puentes de hidrógeno entre el agua y el alcohol, ejercen una mayor influencia en comparación con el efecto hidrofóbico; mientras que grandes valores de γ^∞ indican una mayor influencia por parte del efecto hidrofóbico, resultando en baja estabilidad del alcohol en medio acuoso y provocando la segregación de fases. La magnitud del coeficiente de actividad obtenido para las diferentes familias de alcoholes etoxilados, es similar al de alcoholes lineales de alto peso molecular, indicando una baja estabilidad dentro de la fase volumétrica; prueba de ello es la variación de la tensión superficial con respecto a la concentración de tensoactivo, que muestra la preferencia del tensoactivo por la interfase. La relación entre la concentración micelar crítica (x^{cmc}) y el coeficiente de actividad γ^∞ es resultado del comportamiento típico en tensoactivos, formación de estructuras micelares una vez alcanzada la saturación de la interfase; sin embargo, sistemas como la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado presentan segregación de fases, por lo que el coeficiente de actividad γ^∞ por si solo no ofrece una explicación acerca de la selección entre estos dos caminos; es necesario considerar otras variables. Los alcoholes etoxilados son tensoactivos de tipo no iónico en los que, dependiendo de la cantidad de óxido de etileno en la molécula, al alcanzar la saturación de la interfase, forman estructuras micelares o segregan en una segunda fase; ejemplo de ello son los alcoholes etoxilados C_8E_3 y C_8E_5 en medio acuoso a 25 °C. El C_8E_3 presenta el proceso de segregación de fases, mientras que el C_8E_5 forma agregados micelares; la diferencia en el comportamiento de estos candidatos, obliga a considerar la proporción entre la parte hidrofílica y la parte hidrofóbica como variable para explicar a la selección entre los procesos de micelización y de segregación de fases. La Figura 5.3 muestra la variación del $\ln \gamma^\infty$ con respecto al HLB, en la que los tensoactivos son clasificados con respecto al número de carbonos en la parte hidrofóbica. La variación del coeficiente de actividad γ^∞ con respecto a cambios en la cadena hidrofílica no es de importancia, sólo es apreciable su impacto en el HLB. La variación en el $\ln \gamma^\infty$ con respecto al HLB para cada una de las familias de los alcoholes lineales etoxilados encontrados, ahora clasificados con respecto al óxido de etileno, se muestran en la Figura 5.4, junto con la familia de los alcoholes lineales y separados en tres regiones; en la región (I) se encuentran los integrantes de la

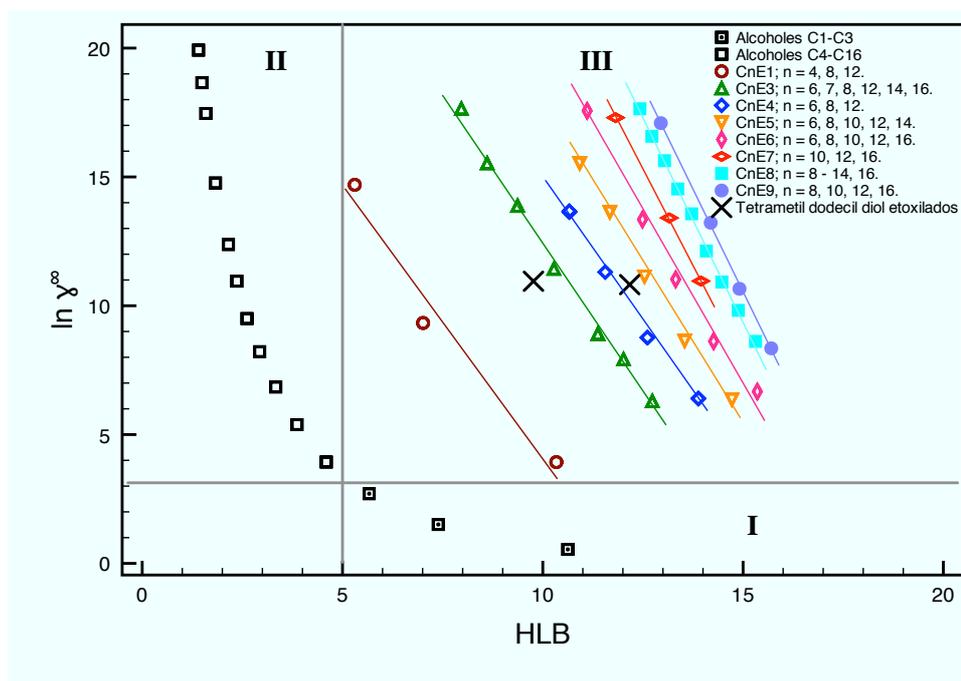


Figura 5.4: Variación del $\ln \gamma^\infty$ con respecto al HLB para alcoholes lineales y alcoholes lineales etoxilados en medio acuoso, clasificados con respecto al óxido de etileno. Comparación entre alcoholes lineales, alcoholes etoxilados y familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado.

familia de los alcoholes lineales, que son completamente solubles en medio acuoso; la segunda región (II) se compone de los integrantes de la familia de los alcoholes, que presentan solubilidad parcial en medio acuoso. Los alcoholes lineales son considerados en el análisis, como referencia de sustancias con región hidrofílica e hidrofóbica, que no forman micelas en medio acuoso y dependiendo de la proporción entre las regiones hidrofílica e hidrofóbica, presentan solubilidad o inmiscibilidad. La región tres (III) contiene a las diferentes familias de alcoholes etoxilados lineales, clasificados con respecto a la cantidad de óxido de etileno en la molécula; muestran relaciones de tipo lineal entre $\ln \gamma^\infty$ y HLB para cada familia homóloga. Un aumento en el valor numérico de HLB provoca un decremento en el coeficiente de actividad γ^∞ , indicando una mayor estabilidad en medio acuoso mientras que, moléculas con valores de HLB menores, tienen valores de γ^∞ mayores, indicando que son menos estables en medio acuoso. Los datos de x^{cmc} en la Figura 5.4 son obtenidos de la bibliografía; no se obtuvieron de manera experimental y presentan inconsistencias. En la bibliografía consultada se reportan valores de x^{cmc} para ciertos tensoactivos, mientras que son reportados como insolubles a 25 °C en otras referencias. Es claro que en estos casos el valor reportado como x^{cmc} en realidad se trata del límite de solubilidad; es necesario identificar qué valores de x^{cmc} son correctos y cuáles

pueden estar asociados al límite de solubilidad de los tensoactivos. Con respecto a los integrantes de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados, estos presentan segregación a 25 °C y el cálculo del HLB los sitúa en la parte central de la región (III); sin embargo, las inconsistencias en los valores de x^{cmc} de los alcoholes lineales etoxilados, no permiten precisar el efecto que ejerce el HLB sobre el proceso de segregación que presentan. Se buscaron publicaciones especializadas, que reporten el diagrama de fases de alcoholes lineales etoxilados². Se encontraron desde puntos críticos de solubilidad inferior hasta curvas de solubilidad, en intervalos de concentración que incluyen a x^{cmc} , a partir de los cuales se clasificaron a los tensoactivos como solubles o insolubles a 25 °C. La variación del $\ln \gamma^\infty$ con respecto al HLB bajo la nueva clasificación se muestra en la Figura 5.5. Se indican las tres regiones de la Figura 5.4, pero ahora es evidente la separación entre los compuestos solubles que forman micelas y los no solubles. La variable que dicta la frontera entre la solubilidad y la micelización es el HLB, límite que a 25 °C se encuentra entre las 11 a las 13 unidades.

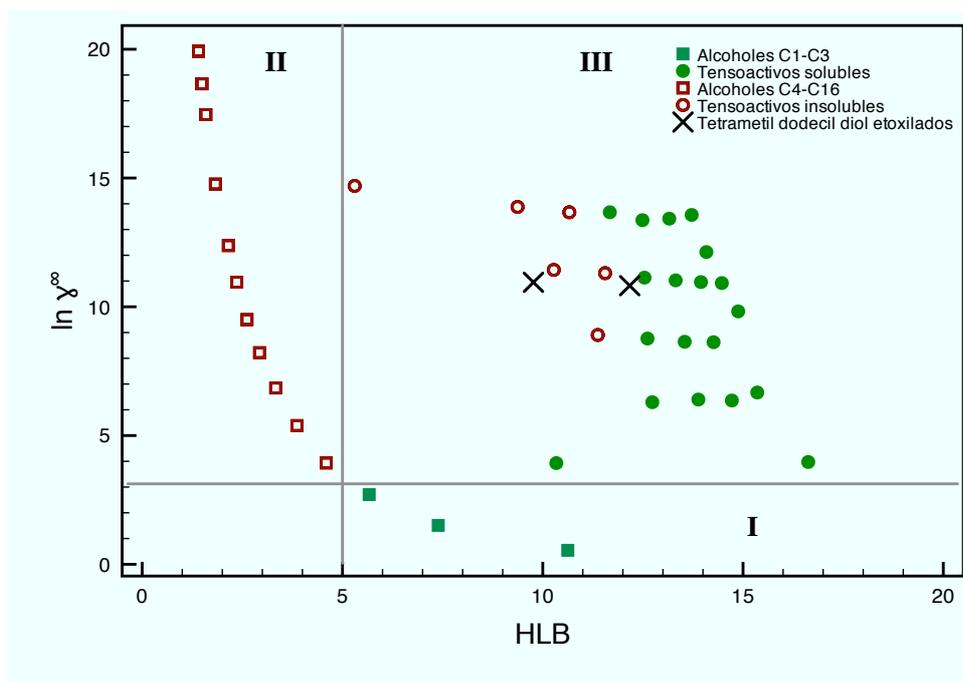


Figura 5.5: Variación del $\ln \gamma^\infty$ con respecto al HLB para alcoholes lineales y alcoholes lineales etoxilados en medio acuoso. Comparación entre alcoholes lineales, alcoholes etoxilados y familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado. Los alcoholes lineales etoxilados ahora son clasificados con respecto a la solubilidad en medio acuoso.

²Referencias: [5, 6, 9, 10, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 31, 36, 43, 53, 54, 56, 57, 59, 60, 64, 66, 74, 76, 81, 85, 86, 89, 101, 102]

Sin embargo, existen factores que deben ser tomados en cuenta que impiden marcar de forma clara ese límite. El grado de etoxilación del tensoactivo tiene un impacto directo sobre la solubilidad en medio acuoso, el proceso de etoxilación no puede ser selectivo, a fin de obtener moléculas con una cantidad de oxido de etileno fijo. En realidad, se tiene toda una distribución de pesos moleculares, donde el componente en mayor proporción es el reportado; la dispersión en pesos moleculares provocará variaciones importantes en la frontera entre la solubilidad y la micelización, indicada en la Figura 5.5. Una mayor amplitud en la distribución de los pesos moleculares tiene como efecto la presencia de especies de menor peso molecular, donde el efecto hidrofóbico exhibe una mayor influencia. La variación en la temperatura tiene un fuerte impacto en la solubilidad de los compuestos etoxilados; la frontera entre los tensoactivos solubles y no solubles en la Figura 5.5, presentará diferencias al trazarse con datos experimentales obtenidos a distintas temperaturas. Un incremento en la temperatura ubicará la frontera en valores de HLB mayores, resultado del rompimiento de puentes de hidrógeno en la esfera de hidratación en la parte hidrofílica del tensoactivo.

Con la información obtenida en el presente trabajo de investigación, es posible afirmar que el medio tiene una fuerte influencia en la selección entre los procesos de segregación de fases y micelización, provocada por las características del medio, como lo es la polaridad del disolvente que forma el sistema, pero controlada por las características estructurales de los tensoactivos. Por el momento, no es posible proponer de manera precisa una funcionalidad de las variables mencionadas; se requieren datos precisos y confiables, que muestren la variación del límite de solubilidad de alcoholes etoxilados, así como la variación de la CMC con respecto a la temperatura, empleando tensoactivos etoxilados con una baja dispersión de pesos moleculares, para así proponer de manera clara el efecto del HLB sobre la selectividad entre la micelización y la segregación de fases. El HLB definido en el presente trabajo se limita a un valor fijo. La solubilidad de los tensoactivos etoxilados se debe a las capas de hidratación alrededor de la región hidrofílica y varían con respecto a la temperatura; la prueba contundente de ello es el concepto de punto de enturbiamiento. Se propone la construcción de un modelo basado en el concepto de HLB, la proporción entre la región hidrofílica e hidrofóbica, que no solamente tome en consideración la estructura molecular del tensoactivo, sino la variación volumétrica de la región hidrofílica con respecto a la temperatura, producto de la variación de las capas de hidratación.

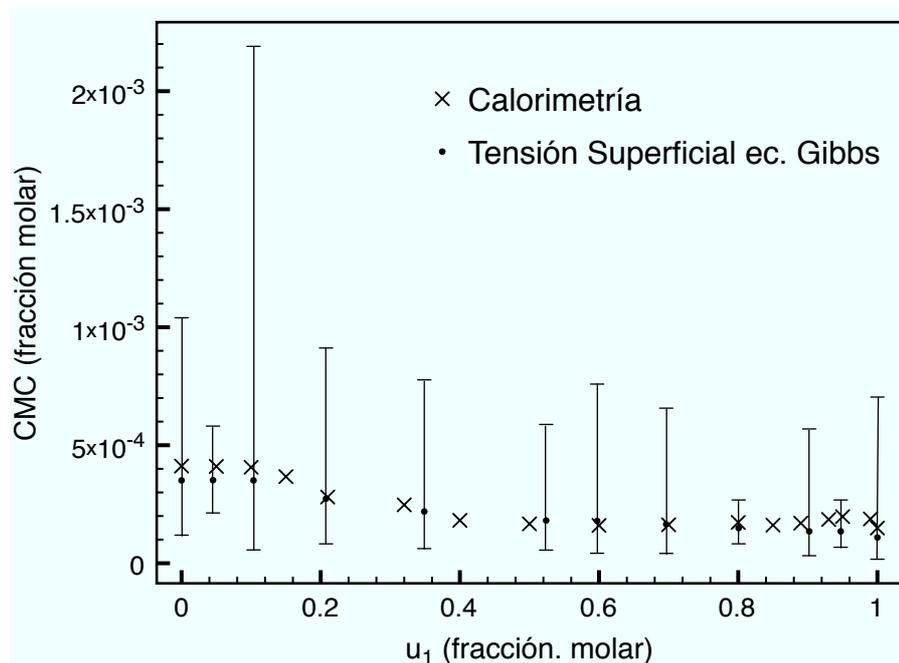
5.2. Efecto de las interacciones entre tensoactivos

Propiedades como la densidad, viscosidad, tensión superficial, etc, son producto de las interacciones entre las partículas que integran la materia. Para un sistema compuesto por dos fases líquidas, el proceso de segregación de fases tiene como origen la diferencia en las interacciones entre los componentes que lo forman. Para el caso de un disolvente orgánico y una fase acuosa, la separación de fases se debe a las fuertes interacciones entre las moléculas de agua, que desplazan a las moléculas de la fase oleosa para constituir la estructura tetraédrica del agua, fenómeno que origina el efecto hidrofóbico. Es de importancia el conocer las interacciones entre tensoactivos, para un mejor entendimiento del proceso de micelización. El estudio de sistemas micelares mixtos se presenta como una alternativa, para explicar el efecto de las interacciones entre tensoactivos, al observar la variación de la CMC con respecto a la proporción de tensoactivos, en la mezcla formada por moléculas con una estructura determinada.

5.2.1. CMC en sistemas micelares mixtos, comparación entre tensión superficial y calorimetría de titulación isotérmica

La validez de los datos de CMC, para la mezcla de tensoactivos formados por el C_8E_5 + OGP en medio acuoso, obtenidos por tensión superficial, requiere que sean corroborados por otras técnicas. Los resultados fueron comparados con los reportados mediante calorimetría de titulación isotérmica [67] (Figura 5.6). Los valores de CMC obtenidos mediante la ecuación integral de Gibbs (Figura 5.6 a), procedimiento equivalente al método gráfico, no muestran diferencia significativa con respecto a los reportados por calorimetría de titulación isotérmica. En el Capítulo 4.3 (Figura 4.7), se mostró la validez del cálculo de CMC con la ecuación de estado superficial de Volmer, comparando los resultados con los obtenidos mediante la ecuación integral de Gibbs. La comparación entre los valores de CMC, calculados mediante la ecuación de estado superficial de Volmer y los datos obtenidos por calorimetría de titulación isotérmica se muestran en la Figura 5.6 b. La magnitud del error en los datos obtenidos por la ecuación de estado superficial de Volmer es menor e indica que existe diferencia significativa en intervalos de u_i cercanos a los componentes puros, mientras que la dispersión en la parte central es de menor magnitud. Se evaluaron las constantes A_{12} y A_{21} del modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, acoplado a la ecuación de Rubingh – Holland, para los datos reportados por calorimetría de titulación isotérmica, los parámetros se muestran en la Tabla 5.1.

a)



b)

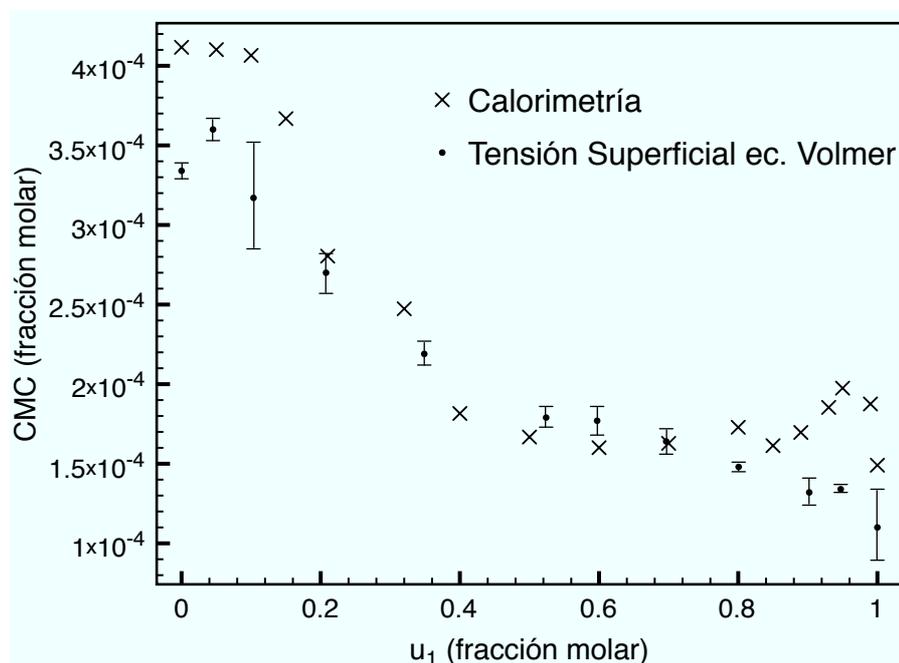


Figura 5.6: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar de C_8E_5 (u_1), para el sistema C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2). Comparación entre los datos obtenidos mediante tensión superficial, con los reportados mediante calorimetría de titulación isotérmica [67]: a) comparación con la ecuación integral de Gibbs, b) comparación con la ecuación de estado superficial de Volmer. Las bandas de error indican la desviación estándar en cada valor de CMC obtenido por tensión superficial. Las bandas de error en los datos de calorimetría son omitidos, ya que su magnitud es tal que no es posible apreciar la separación entre los límites de las barras.

Tabla 5.1: Parámetros de interacción A_{ij} para Margules tres sufijos, del sistema formado por el C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso, a 25 °C. Datos reportados por calorimetría de titulación isotérmica.

Sistema (u_1) + (u_2)	T [°C]	A_{12}	A_{21}	η	s
C_8E_5 + OGP	25	0.9 ± 0.3	-1.4 ± 0.3	8.3	15

Los resultados no coinciden con los obtenidos mediante tensión superficial, hay diferencias significativas en el parámetro de interacción A_{21} . Los datos de tensión superficial reportan solamente interacciones de tipo repulsivo, mientras que, en los datos de calorimetría, el parámetro de interacción A_{21} , que corresponde a la interacción del OGP en la micela formada en su mayoría por C_8E_5 , es de tipo atractivo. La variación de x^{cmc} con respecto a la fracción molar de C_8E_5 (u_1) en la mezcla de tensoactivos, para los datos experimentales obtenidos mediante calorimetría de titulación isotérmica, el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos y el modelo ideal, se muestran en la Figura 5.7. La diferencia con los obtenidos mediante tensión superficial es importante (Figura 4.8). Los datos obtenidos por calorimetría presentan intervalos en la fracción molar del C_8E_5 , con valores de x^{cmc} superiores e inferiores a la predicción mediante el modelo de Rubingh – Holland ideal, con coeficientes de actividad Λ_i unitarios, indicando que en ciertos intervalos la formación de micelas es favorecida, mientras que en otro no lo es. Los resultados muestran que existen diferencias significativas entre las técnicas empleadas. La diferencia en la predicción de la CMC para los intervalos cercanos a los componentes puros es significativa; en ambos casos los valores obtenidos mediante tensión superficial son inferiores a los reportados por calorimetría (Figura 5.6 b, para $x^{cmc} < 0.2$ y $x^{cmc} > 0.8$). Tomando como referencia la variación en la concentración de tensoactivo en medio acuoso, los pasos que anteceden a la micelización son (Figura 2.4), la adsorción del tensoactivo en la interfase hasta la saturación y el aumento en la concentración de tensoactivo en la fase volumétrica una vez alcanzada la saturación. La CMC mediante tensión superficial no considera el intervalo de concentraciones entre la saturación de la interfase y la micelización; predice la formación de micelas a partir de la saturación de la superficie. La diferencia entre valores de x^{cmc} , en intervalos cercanos a los componentes puros se debe a este intervalo.

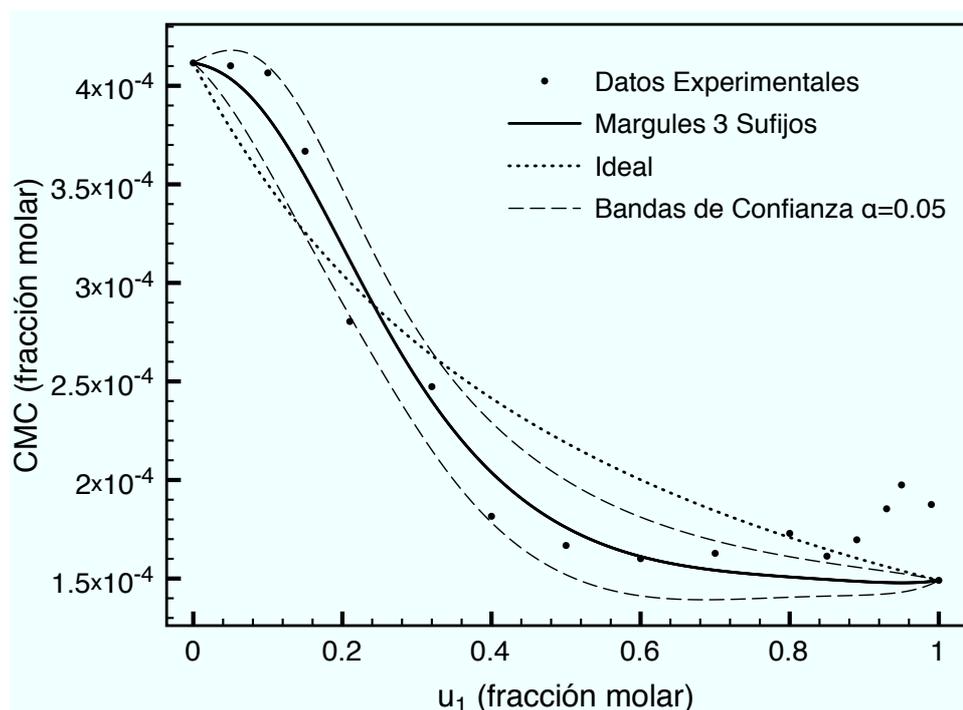
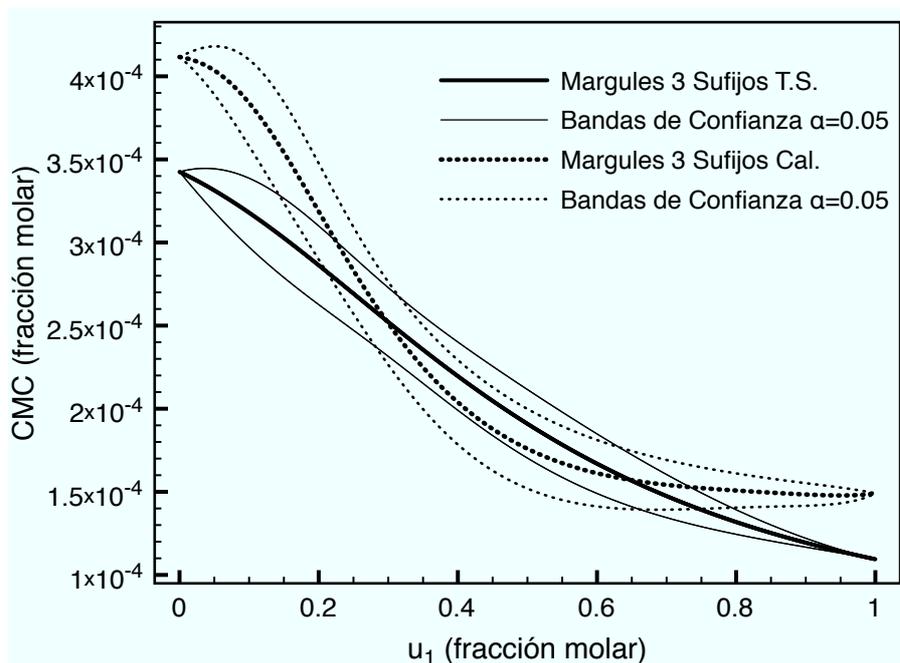


Figura 5.7: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}), con respecto a la fracción molar de C_8E_5 (u_1), de la mezcla de tensoactivos C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso, para los datos obtenidos por calorimetría de titulación isotérmica [67].

La descripción de sistemas micelares con el modelo de Rubingh – Holland se puede descomponer en dos contribuciones: la contribución ideal, cuando los coeficientes de actividad Λ_i son unitarios y proporcionan un punto de referencia; la contribución no ideal, que evalúa las diferencias y permite dar una explicación del fenómeno a partir de las desviaciones con respecto a la idealidad. La contribución ideal al modelo de Rubingh – Holland depende de los valores de CMC de los componentes puros y como lo muestra la Figura 5.8 b, la diferencia entre técnicas tiene un impacto sobre el comportamiento ideal, sobre el punto de referencia que permite explicar los fenómenos físicos involucrados en la micelización en mezclas de tensoactivos. La disminución de la dispersión en los datos de x^{cmc} en el intervalo $[0.2 \leq u_1 \leq 0.8]$, se puede asociar al decremento en ese efecto; diferentes autores plantean el origen de los distintos arreglos micelares, como producto de las diferentes figuras geométricas asociadas al tensoactivo en solución; la mezcla de tensoactivos implica una distribución de diversas figuras geométricas que pueden favorecer la formación de micelas, disminuyendo el intervalo de concentraciones entre la saturación de la interfase y la micelización.

a)



b)

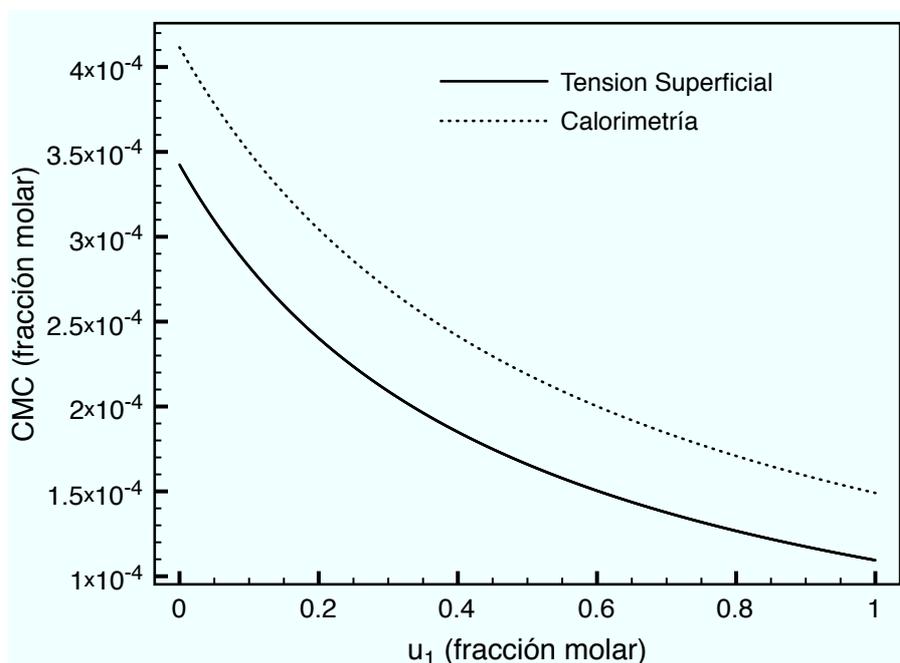


Figura 5.8: Variación de la concentración micelar crítica x^{cmc} con respecto a la fracción mol de C_8E_5 (u_1), de la mezcla de tensoactivos C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso; comparación entre técnicas experimentales mediante el modelo de Rubingh – Holland; a) Modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules tres sufijos, b) Modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios.

En comparación con la calorimetría de titulación isotérmica, que evalúa de manera directa el fenómeno de micelización, la determinación de CMC por tensión superficial no cuenta con la precisión suficiente, para describir las interacciones del tensoactivo en la micela en todo el intervalo de concentraciones (u_i), en la mezcla de tensoactivos formada por el $C_8E_5 + OGP$. La generalización de esta afirmación a otros sistemas, está sujeta a comprobar si el intervalo de concentración entre la saturación de la interfase y la formación de micelas es de magnitud importante.

5.2.2. Comparación entre el modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos y teoría de solución regular.

La interacción entre tensoactivos mediante el modelo de teoría de solución regular se evalúa con el parámetro β , indicado en la ecuación (4.1). Se emplea un método iterativo, en el que se calcula un valor de β para cada uno de los datos experimentales de x^{cmc} ; se obtiene un valor promedio y se realiza la interpretación física de las interacciones dependiendo del signo de β promedio. El método iterativo en realidad calcula un modelo de Rubingh – Holland, que incluye al dato experimental de x^{cmc} seleccionado. Para el sistema formado por la mezcla de tensoactivos del $C_8E_5 + OGP$ en medio acuoso, el algoritmo no converge con datos experimentales de x^{cmc} , en intervalos de distribución de tensoactivo (u_1) cercanos a los tensoactivos puros ($u_1 < 0.2$ y $u_1 > 0.8$). Los valores de β obtenidos con el algoritmo mencionado se reportan en la Tabla 5.2, para datos de x^{cmc} obtenidos por tensión superficial y en la Tabla 5.3, para los datos reportados por calorimetría de titulación isotérmica. La obtención de los parámetros β con datos experimentales donde el algoritmo tradicional no converge, se realizó con un método alternativo vía software matemático, directamente sobre la ecuación de Rubingh – Holland; los resultados se muestran indicados con un * en las tablas 5.2 y 5.3. La representación de los modelos para cada uno de los parámetros obtenidos por el método alternativo, se muestran en la Figura 5.9, donde se puede apreciar un gran aumento en la desviación, entre el modelo de Rubingh – Holland y los datos experimentales, a medida que u_1 se acerca a los componentes puros. El inconveniente con el modelo de teoría de solución regular se presenta al momento de seleccionar el valor de β , para describir la variación del coeficiente de actividad en todo el intervalo de concentraciones de u_1 , como se observa en la figura 4.8 b, al considerar el valor de β promedio, la descripción de la variación de x^{cmc} no es buena. La mayor parte de la bibliografía menciona que el parámetro β , representa el tipo de interacción entre tensoactivos en cada valor de x^{cmc} , pero se ha demostrado que, por la forma del modelo (ec. 4.1), corresponde al logaritmo

natural del coeficiente de actividad a dilución infinita. La comparación entre valores de β , en realidad corresponde a la comparación entre diferentes valores de coeficientes de actividad a dilución infinita, entre diferentes modelos de Rubingh – Holland.

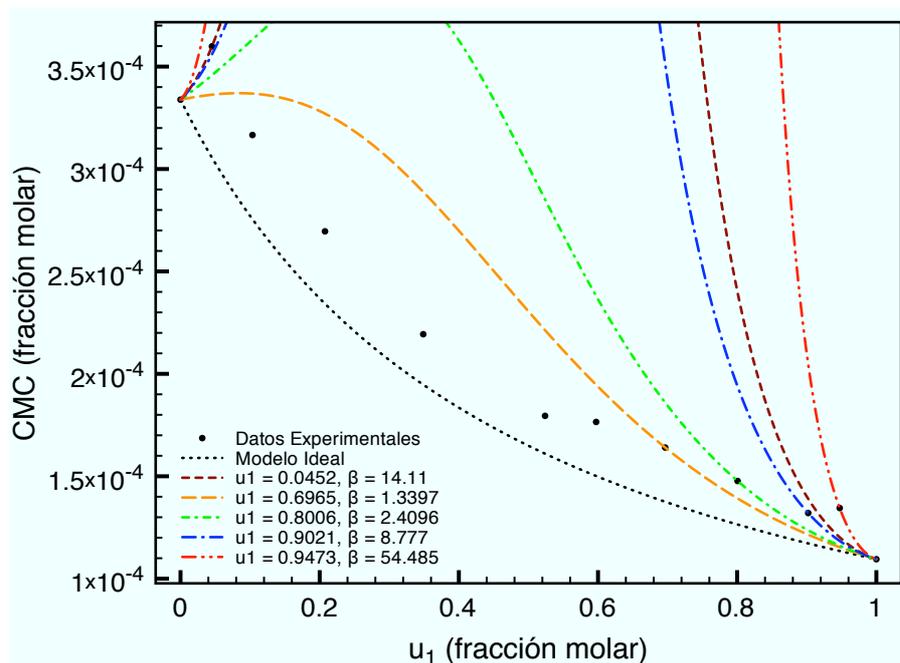
Tabla 5.2: Parámetros de interacción β del modelo de coeficientes de actividad de teoría de solución regular, para el sistema formado por el C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso a 25 °C. Datos reportados por tensión superficial. Se indican con * los datos donde el algoritmo no converge y el valor de β es calculado por un método alternativo.

u_1 (fracción molar)	β	
*	0.0452	14.11
	0.1034	0.8011
	0.2076	0.4983
	0.3488	0.3906
	0.5239	0.4571
	0.5973	0.82958
*	0.6965	1.3397
*	0.8006	2.4096
*	0.9021	8.777
*	0.9473	54.485

Tabla 5.3: Parámetros de interacción β del modelo de coeficientes de actividad de teoría de solución regular, para el sistema formado por el C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso a 25 °C. Datos reportados por calorimetría de titulación isotérmica. Se indican con * los datos donde el algoritmo no converge y el valor de β es calculado por un método alternativo.

u_1 (fracción molar)	β
0.05	1.0018
0.10	1.0133
0.15	0.53077
0.21	-0.23083
0.32	-0.2014
0.40	-0.96977
0.50	-1.0874
0.60	-1.1023
0.70	-0.81768
0.80	0.1358
0.85	-0.30915
* 0.89	1.9013
* 0.93	29.687
* 0.95	92.002
* 0.99	2196.17

a)



b)

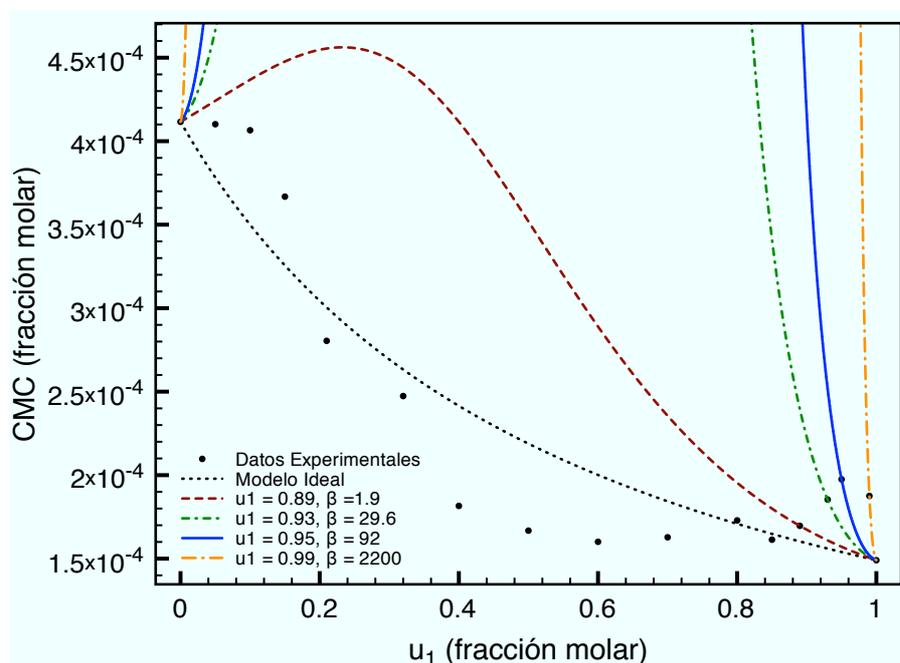
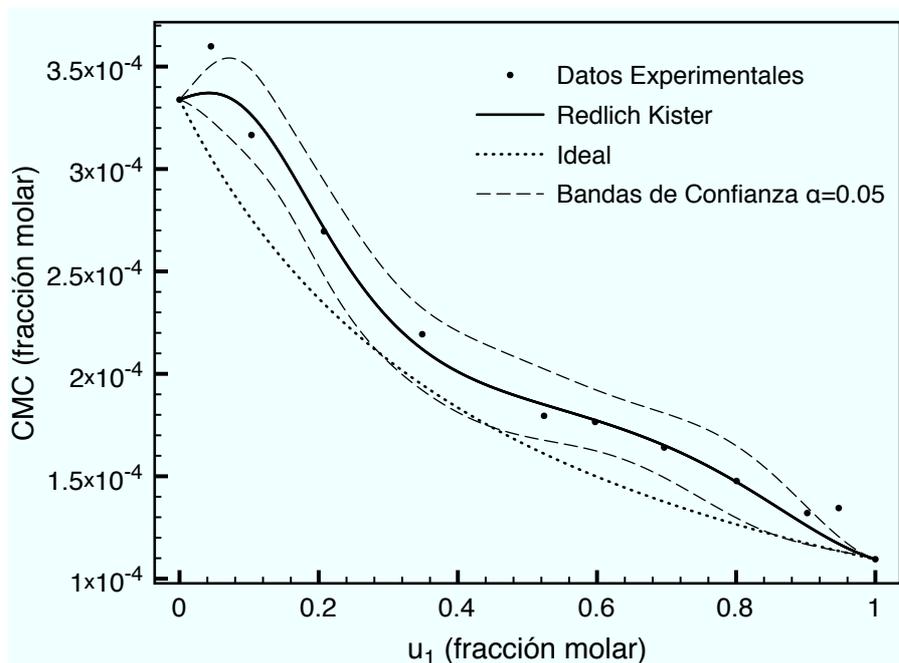


Figura 5.9: Variación de la concentración micelar crítica x^{cmc} con respecto a la fracción mol de C_8E_5 (u_1), de la mezcla de tensoactivos C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso. Valores de β obtenidos mediante un método alternativo, para datos de x^{cmc} donde el algoritmo tradicional no converge. a) datos obtenidos por tensión superficial, b) datos obtenidos por calorimetría de titulación isotérmica.

La descripción de la variación de x^{cmc} con respecto a la distribución de tensoactivos, empleando el modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, se resuelve numéricamente para todos los datos experimentales. Para la obtención de los parámetros de interacción A_{12} y A_{21} se emplea un método numérico, el cual encuentra el valor de los parámetros de interacción, que mejor describen la variación de x^{cmc} con respecto a u_1 ; valores de A_{12} y A_{21} que presenten la menor desviación entre el valor teórico y el experimental. Las figuras 4.8 a y 5.7 muestran la variación de los datos experimentales y la variación del modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de Margules con tres sufijos, para datos obtenidos por tensión superficial y calorimetría de titulación isotérmica. Se puede ver que para datos de x^{cmc} experimentales, cercanos a los componentes puros, la diferencia entre el valor teórico y el experimental es de gran magnitud. Los parámetros A_{12} y A_{21} corresponden al logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita, que proporciona una mejor interpretación física de las interacciones entre tensoactivos. El modelo de Margules con tres sufijos, tampoco logra una buena descripción de los datos experimentales en intervalos cercanos a los componentes puros, sin embargo, es una mejor descripción que la obtenida por teoría de solución regular.

En la Figura 5.10 se muestra la variación de x^{cmc} con respecto a u_1 , del sistema formado por el C_8E_5 + OGP; se muestran los datos experimentales obtenidos por tensión superficial y por calorimetría de titulación isotérmica; se incluye el modelo de Rubingh – Holland, pero ahora con el modelo de coeficientes de actividad de Redlich – Kister hasta el término D (ecuación A.26 del Apéndice A.2); el valor numérico de las constantes en la expansión de Redlich – Kister se muestran en la Tabla 5.4. El modelo de coeficientes de actividad de Redlich – Kister es un modelo empírico que, dependiendo del número de constantes incluidas en la expansión, se pueden describir diferentes comportamientos. En la Figura 5.10 se puede ver que hay diferencia significativa entre el valor teórico y el experimental, en intervalos de u_1 cercanos a los tensoactivos puros. La descripción de la variación de x^{cmc} con respecto a u_1 , para intervalos cercanos a los componentes puros ha mejorado, en comparación con el modelo de Margules con tres sufijos, pero no es satisfactoria. Los resultados experimentales de la variación de x^{cmc} con respecto a u_1 , para intervalos de u_1 cercanos a los tensoactivos puros indican grandes variaciones, que no pueden ser reproducidas de manera satisfactoria, con los diferentes modelos de coeficientes de actividad empleados.

a)



b)

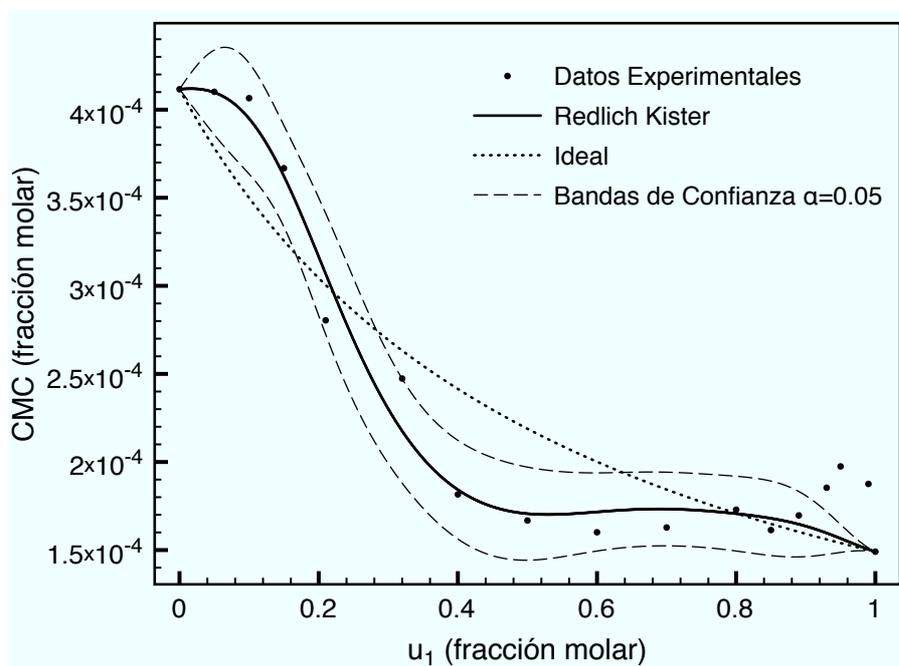


Figura 5.10: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción mol de C_8E_5 (u_1), de la mezcla de tensioactivos C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso. Ecuación de Rubingh – Holland acoplada al modelo de coeficientes de Redlich – Kister. a) datos obtenidos por tensión superficial, b) datos obtenidos por calorimetría de titulación isotérmica.

Tabla 5.4: Parámetros del modelo de Redlich – Kister para el sistema formado por el C_8E_5 (u_1) + OGP (u_2) en medio acuoso a 25 °C, para datos de x^{cmc} obtenidos por tensión superficial y calorimetría de titulación isotérmica.

Parámetro	Tensión superficial	Calorimetría
A	0.5 ± 0.1	-0.4 ± 0.1
B	0.1 ± 0.2	-1.1 ± 0.3
C	1.3 ± 0.4	1.3 ± 0.5
D	0.05 ± 0.7	0.8 ± 0.9
η	3.5	6.3

de micelas, en régimen diluido.

5.2.3. Interacciones entre tensoactivos

Los resultados de la descripción de sistemas encontrados en la bibliografía, mediante el modelo de Margules con tres sufijos acoplado al modelo de Rubingh – Holland, muestran una diversa variedad de comportamientos, desde sistemas con interacciones del mismo tipo, así como sistemas donde las interacciones son distintas; el término atracción o repulsión es general y no es suficiente para describir a detalle cada una de las interacciones entre tensoactivos. La interpretación física de las interacciones, a partir de los parámetros A_{ij} , no proporciona información física del sistema; la descripción de las interacciones en cada uno de los sistemas encontrados en la bibliografía, implica un análisis estructural detallado de cada integrante, proponiendo las posibles configuraciones del tensoactivo en la micela. Como punto de referencia se tiene al comportamiento ideal, en el que las interacciones entre tensoactivos son iguales; a partir del cual, valores superiores indican interacciones no favorables a la micelización y valores inferiores indican que se ve favorecida. La interpretación física de las interacciones mediante modelos de coeficientes de actividad, se realiza a través de los parámetros del modelo; en el caso de los modelos de teoría de solución regular y Margules con tres sufijos, los parámetros reflejan la respuesta del sistema en régimen diluido. El sistema formado por la mezcla C_8E_5 + OGP muestra altas desviaciones, al acercarse a los componentes puros; para los datos obtenidos por calorimetría, los datos experimentales en intervalos de u_1 cercanos a cero y a

uno, muestran desviaciones hacia valores superiores a los descritos por el modelo ideal, indicando que las condiciones no favorecen a la micelización (Figura 5.7), contrario a lo indicado por el parámetro de interacción A_{21} en la Tabla 5.1. Este comportamiento pone en duda la interpretación física de los parámetros de interacción, que están referidos a condiciones de alta dilución. No es posible realizar éste análisis para el resto de los sistemas y verificar lo observado con el sistema $C_8E_5 + OGP$, es necesario contar con mayor información; la mayoría cuentan con pocos datos experimentales y no es posible realizar la descripción de regiones cercanas a los componentes puros, regiones en las que se tienen las mayores desviaciones.

CONCLUSIONES

El efecto del medio y las interacciones entre tensoactivos, son variables determinantes en la selección entre el proceso de segregación de fases y micelización. Los resultados mostraron que el medio tiene influencia sobre la selección entre la micelización y la segregación de fases. Como herramienta para la predicción entre éstos dos procesos, se consideró al coeficiente de actividad a dilución infinita (γ^∞), ampliamente usada en la descripción de sistemas; dependiendo del enfoque asociado a la construcción del modelo donde se aplica, permite una interpretación física, con respecto al componente de interés o con respecto a la respuesta del sistema sobre el componente de interés. En sistemas formados por tensoactivos, la estructura del potencial químico para sistemas que forman micelas y para aquéllos que presentan solubilidad limitada en el ámbito diluido, no presentan diferencia, por lo que el coeficiente de actividad γ^∞ por si solo, no puede diferenciar entre los procesos de segregación y micelización. Es necesario recurrir a otras variables como lo fue la relación entre regiones hidrofílica e hidrofóbica en el tensoactivo, definida como HLB. El presente trabajo muestra la fuerte dependencia entre el coeficiente de actividad γ^∞ y el HLB; sin embargo, no se cuenta con la información suficiente para proponer la funcionalidad entre ellos, así como el efecto de variables importantes como la temperatura. A falta de información experimental con la cual proponer y justificar su funcionalidad, la pregunta sobre la alternativa entre la micelización y segregación continúa abierta.

De diversas fuentes especializadas en el estudio sobre mezclas de tensoactivos, fueron seleccionados sistemas con mezclas binarias, a fin de explicar la influencia de las interacciones entre tensoactivos, en la selección entre los procesos de segregación y micelización. De los sistemas encontrados en la bibliografía, un número reducido muestra cercanía con el modelo de coeficientes de actividad de teoría de solución regular o Margules con dos sufijos, que considera igualdad en las interacciones entre tensoactivos, mientras que no se encontró correspondencia con la cercanía estructural entre pares, a diferencia de lo visto en líquidos ordinarios que cumplen con Margules dos sufijos y muestran similitud en estructura molecular. Éstas inconsistencias indican que en algunos tensoactivos, no es

suficiente el comparar la estructura molecular entre pares, es necesario considerar la hidratación de la parte hidrofílica en la comparación. El modelo de Rubingh – Holland apoyado en Margules con tres sufijos proporciona una mejor representación de los datos experimentales y permite una mejor interpretación física de las interacciones entre los tensoactivos. A diferencia del modelo proveniente de teoría de solución regular, permite distinguir entre interacciones; sin embargo, la aplicación del modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos y la interpretación física de los parámetros, en sistemas que involucran mezclas de tensoactivos, queda sujeta a la descripción de la variación de la concentración micelar crítica en intervalos cercanos a los componentes puros, donde se encontraron las mayores desviaciones. La falta de información para valores de u_1 en el ámbito diluido, de los sistemas encontrados en la bibliografía, no permite asegurar que la interpretación física de los parámetros obtenidos sea la correcta. Las interacciones entre tensoactivos tienen un fuerte impacto en la micelización de sistemas que involucran mezclas de tensoactivos. La pregunta sobre la selección entre la micelización y la segregación de fases, debido a las interacciones entre tensoactivos continúa abierta, a fin de contar con información experimental de sistemas micelares mixtos, que incluyan a un componente que presente solubilidad limitada y describan la variación del límite de solubilidad con respecto a la distribución de tensoactivos.

TERMODINÁMICA

En éste capítulo se introducen los conceptos básicos que justifican termodinámicamente los modelos de coeficientes de actividad, a través de funciones de exceso. Se presentan los modelos de coeficientes de actividad de Redlich – Kister, así como Margules con dos y tres sufijos.

A.1. Ecuación de Gibbs – Duhem

Se define a G como la energía de Gibbs de un sistema que depende de la presión (P), temperatura (T) y el número de moles de cada especie presente (n_i). La diferencial total de G , para un sistema abierto es:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \right] \quad (\text{A.1})$$

Las propiedades molares parciales (\bar{m}_i) para cualquier propiedad termodinámica extensiva (M), se definen como¹:

$$\bar{m}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{A.2})$$

Se define a la energía de Gibbs molar parcial, como el cambio en la energía de Gibbs con respecto al cambio en la cantidad del componente i del sistema:

$$\bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{A.3})$$

Sustituyendo la definición de energía de Gibbs molar parcial (ec. A.3) en la diferencial total de G (ec. A.1) se obtiene:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k (\bar{g}_i dn_i) \quad (\text{A.4})$$

¹Propiedades extensivas como $U, V, H, S, G, A \dots$

La energía de Gibbs, así como cualquier función termodinámica extensiva, se considera una función homogénea de primer grado. Del teorema de Euler para funciones homogéneas de primer grado (M):

$$M = n_1 \left(\frac{\partial M}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_{j \neq 1}} + n_2 \left(\frac{\partial M}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_{j \neq 2}} + \cdots + n_i \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{A.5})$$

$$M = \sum_{i=1}^k (n_i \bar{m}_i) \quad (\text{A.6})$$

Para la energía de Gibbs:

$$G = \sum_{i=1}^k (\bar{g}_i n_i) \quad (\text{A.7})$$

Derivando la ecuación (A.7) se obtiene:

$$dG = \sum_{i=1}^k (\bar{g}_i dn_i) + \sum_{i=1}^k (n_i d\bar{g}_i) \quad (\text{A.8})$$

Igualando el cambio en la energía de Gibbs (ecs. A.4 y A.8) y simplificando:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP - \sum_{i=1}^k (n_i d\bar{g}_i) = 0 \quad (\text{A.9})$$

Considerense las siguientes relaciones:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} = -S \quad (\text{A.10})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} = V \quad (\text{A.11})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (\text{A.12})$$

donde S es la entropía total del sistema, V es el volumen total del sistema y μ_i es el potencial químico del componente i en el sistema. Sustituyendo las relaciones anteriores (ecs. A.10, A.11 y A.12) en la ecuación (A.9):

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k (n_i d\mu_i) = 0 \quad (\text{A.13})$$

La ecuación (A.13) es la ecuación de Gibbs–Duhem. Para un sistema a presión y temperatura constantes y dividiendo entre el número total de moles en el sistema, la ecuación de Gibbs–Duhem se reduce a:

$$\sum_{i=1}^k (x_i d\mu_i) = 0 \quad (\text{A.14})$$

A.1.1. Funciones de exceso

Se define a una función de exceso como la diferencia entre el estado ideal y el estado real de un sistema:

$$M^E = M^{real} - M^{ideal} \quad (A.15)$$

en la que M puede ser cualquier función termodinámica extensiva. El concepto de función de exceso también se aplica para las derivadas parciales de las funciones termodinámicas. Las propiedades molares parciales de exceso se definen como:

$$\bar{m}_i^E = \left(\frac{\partial M^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (A.16)$$

Para la energía de Gibbs:

$$\bar{g}_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (A.17)$$

que corresponde a la energía de Gibbs molar parcial de exceso. Las funciones de exceso para las ecuaciones (A.10), (A.11), (A.12) y la ecuación de Gibbs–Duhem (ec. A.13) son:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,n_{j \neq i}} = -S^E \quad (A.18)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,n_{j \neq i}} = V^E \quad (A.19)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i^E \quad (A.20)$$

$$-S^E dT + V^E dP - \sum_{i=1}^k (n_i d\mu_i^E) = 0 \quad (A.21)$$

De la definición de potencial químico con respecto a la energía de Gibbs (ec. 1.7) y el potencial químico del componente i en una mezcla no ideal (ec. 1.11):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (A.22)$$

El coeficiente de actividad mide las desviaciones de la idealidad o el exceso en el potencial químico. La ecuación (1.7) se puede dividir en dos partes: la parte ideal $\mu_i^0 + RT \ln x_i$ y el exceso como $RT \ln \gamma_i$. Para funciones de exceso, la ecuación (A.22) es:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (A.23)$$

Del teorema de Euler para la energía de Gibbs molar de exceso (g^E) (ec. A.7), considerando la definición de \bar{g}_i (ec. A.17) y el potencial químico en exceso (ec. A.23), se obtiene la ecuación:

$$g^E = RT \sum_{i=1}^k (x_i \ln \gamma_i) \quad (\text{A.24})$$

Empleando la ecuación (A.24), se puede construir el modelo que describe la variación de g^E con respecto a la composición del sistema (x_i), a partir de los modelos de coeficientes de actividad (γ_i). Considerando el potencial químico de Exceso (ec. A.23) y recordando que la energía de Gibbs de exceso (G^E) se puede expresar como $G^E = n g^E$, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial (n g^E)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{A.25})$$

La ecuación (A.25) muestra la relación que existe entre la energía de Gibbs molar de exceso y el coeficiente de actividad del componente i en el sistema. Mediante la ecuación (A.25) se pueden construir los modelos de coeficientes de actividad para cada componente del sistema (γ_i) a partir del modelo que describe la variación de g^E como función de la composición del sistema (x_i).

A.2. Expansión de Redlich – Kister

El modelo para g^E de Redlich–Kister, para un sistema binario, tiene la forma:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots] \quad (\text{A.26})$$

La expansión de Redlich–Kister es un modelo empírico con el cual es posible describir diferentes comportamientos en g^E , asimetrías o máximos y mínimos locales, dependiendo del número de constantes consideradas (A, B, C, D, \dots); entre mayor es el número de términos seleccionados en la expansión, es necesario un mayor número de datos experimentales y una mayor calidad en los mismos. De la relación entre el coeficiente de actividad y la energía de Gibbs molar de exceso (ec. A.25), los coeficientes de actividad para un sistema binario, considerando la expansión de Redlich–Kister hasta el término D , son:

$$\ln(\gamma_1) = a_1(x_2)^2 + b_1(x_2)^3 + c_1(x_1)^4 + d_1(x_2)^5 \quad (\text{A.27})$$

$$\ln(\gamma_2) = a_2(x_1)^2 + b_2(x_1)^3 + c_2(x_1)^4 + d_2(x_1)^5 \quad (\text{A.28})$$

Las constantes a_k , b_k , c_k y d_k se definen, en función de las constantes A , B , C y D de la expansión de Redlich–Kister (ec. A.26), como:

$$a_1 = A + 3B + 5C + 7D \quad (\text{A.29})$$

$$b_1 = -4(B + 4C + 9D) \quad (\text{A.30})$$

$$c_1 = 12(C + 5D) \quad (\text{A.31})$$

$$d_1 = -32D \quad (\text{A.32})$$

$$a_2 = A - 3B + 5C - 7D \quad (\text{A.33})$$

$$b_2 = 4(B - 4C + 9D) \quad (\text{A.34})$$

$$c_2 = 12(C - 5D) \quad (\text{A.35})$$

$$d_2 = 32D \quad (\text{A.36})$$

A.3. Ecuación de Margules con dos sufijos

Considerese la expansión de Redlich – Kister (ec. A.26) hasta el término A :

$$\frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2 \quad (\text{A.37})$$

La ecuación (A.37) es el modelo de g^E de Margules con dos sufijos; es el modelo de g^E más sencillo para describir coeficientes de actividad. Considerando la relación entre el coeficiente de actividad y la energía de Gibbs molar de exceso (ec. A.25), los coeficientes de actividad para un sistema binario, considerando el modelo de Margules con dos sufijos son:

$$\ln \gamma_1 = A(x_2)^2 \quad (\text{A.38})$$

$$\ln \gamma_2 = A(x_1)^2 \quad (\text{A.39})$$

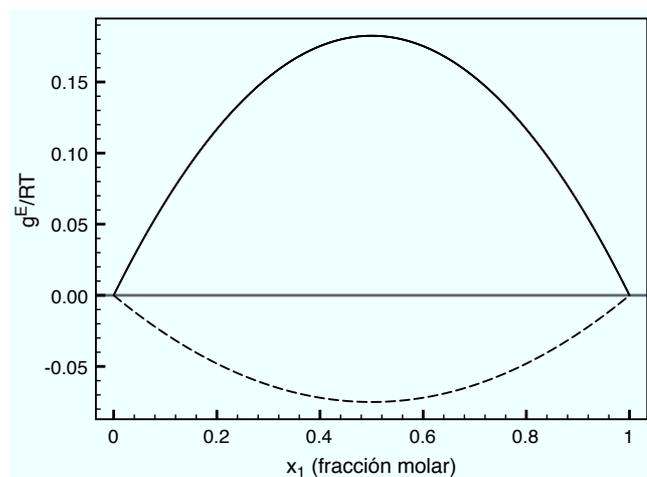
A dilución infinita:

$$\text{Cuando } x_1 = 0 ; \ln \gamma_1^\infty = A \quad (\text{A.40})$$

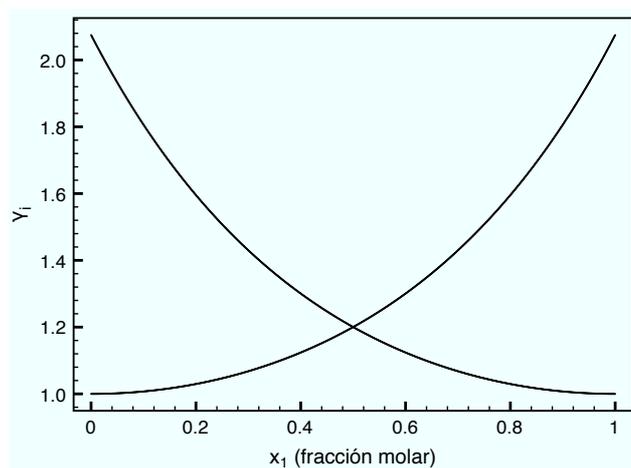
$$\text{Cuando } x_1 = 1 ; \ln \gamma_2^\infty = A \quad (\text{A.41})$$

La ecuación de Margules con dos sufijos es útil para describir desviaciones simétricas, positivas o negativas (Figura A.2), en sistemas formados por compuestos simples con características estructurales similares; por ejemplo, el sistema benceno – tolueno.

a)



b)



c)

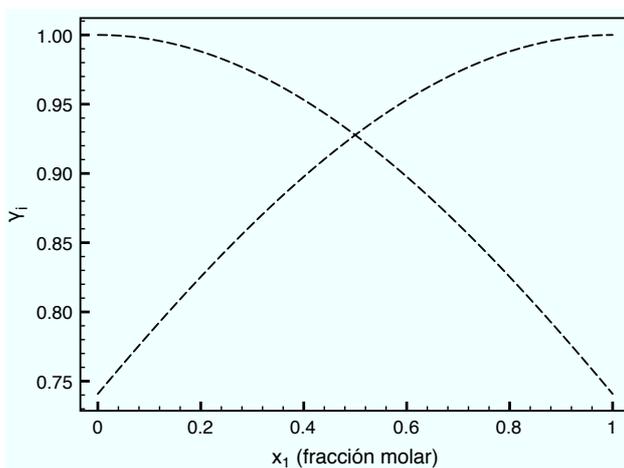


Figura A.1: Variación de la energía de Gibbs molar de exceso (g^E/RT) y los coeficientes de actividad (γ_i), con respecto a la fracción molar (x_1) para la ecuación de Margules con dos sufixos: como ejemplo para desviaciones positivas $A = 0.73$ (línea continua), como ejemplo para desviaciones negativas $A = -0.3$ (línea discontinua).

A.4. Ecuación de Margules con tres sufijos

Considerese la expansión de Redlich y Kister (ec. A.26) hasta el término B :

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)] \quad (\text{A.42})$$

Multiplicando a la constante A en la ecuación (A.42) por $(1 = x_1 + x_2)$ y ordenando:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) \quad (\text{A.43})$$

en la cual, las constantes A_{ij} tienen la forma: $A_{21} = A + B$ y $A_{12} = A - B$. La expresión (A.43) es la ecuación de Margules con tres sufijos para la energía de Gibbs molar de Exceso (Fig. A.2). De la relación entre el coeficiente de actividad (γ_i) y la energía de Gibbs molar parcial de exceso (ec. A.25), los coeficientes de actividad para la ecuación de Margules con tres sufijos son:

$$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1](x_2)^2 \quad (\text{A.44})$$

$$\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2](x_1)^2 \quad (\text{A.45})$$

A dilución infinita, los coeficientes de actividad son:

$$\text{Cuando } x_1 = 0 ; \ln \gamma_1^\infty = A_{12} \quad (\text{A.46})$$

$$\text{Cuando } x_1 = 1 ; \ln \gamma_2^\infty = A_{21} \quad (\text{A.47})$$

La ecuación de Margules con tres sufijos es útil para describir sistemas con desviaciones positivas, negativas, o desviaciones positivas y negativas, que además presenten asimetría (Figura A.2).

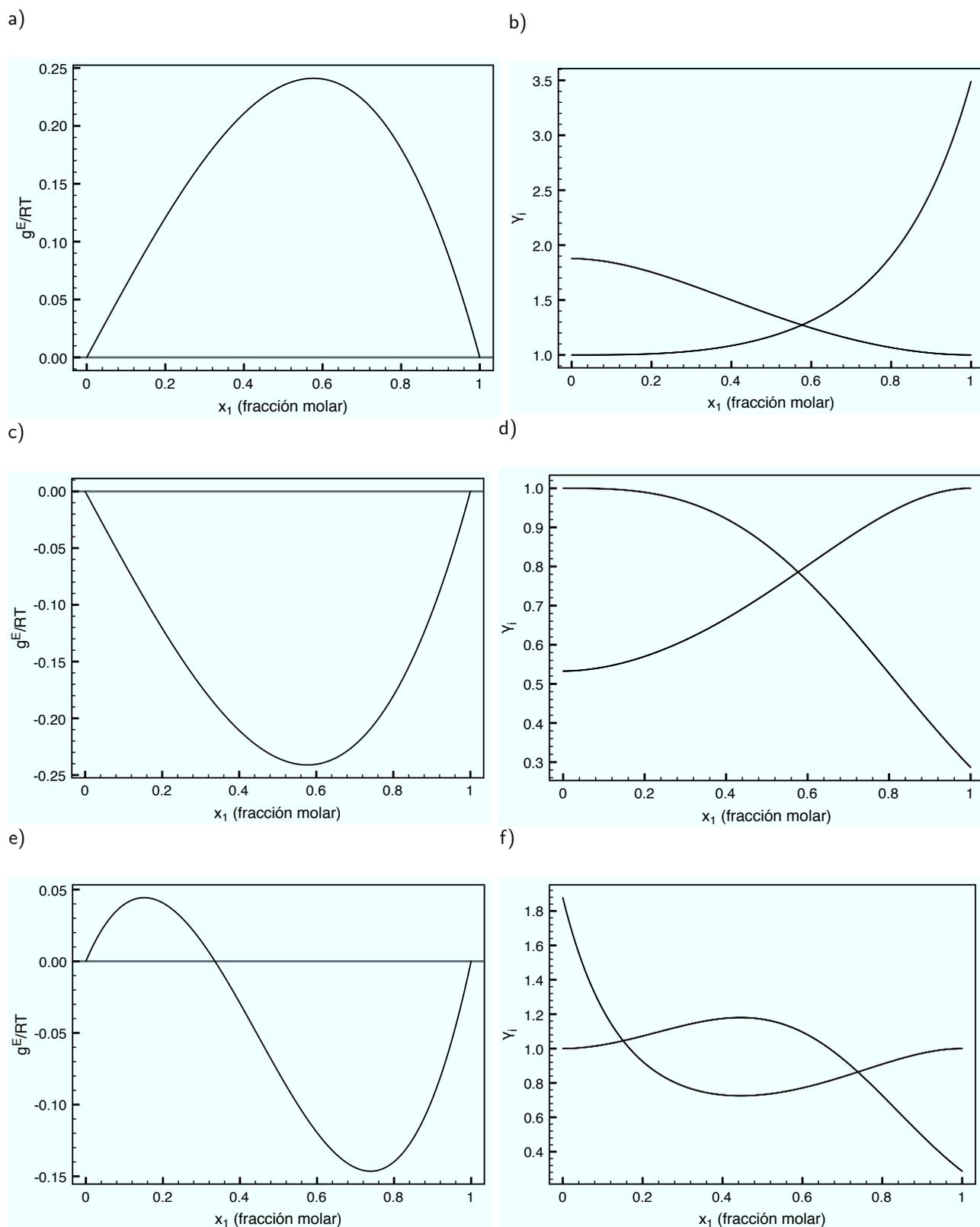


Figura A.2: Variación de la energía libre de Gibbs molar de exceso (g^E/RT) y los coeficientes de actividad (γ_i), con respecto a la fracción molar (x_1) para la ecuación de Margules con tres sufijos; como ejemplo se consideran diferentes valores para las constantes A_{ij} . a) y b) con $A_{12} = 0.63$ y $A_{21} = 1.25$, c) y d) con $A_{12} = -0.63$ y $A_{21} = -1.25$, e) y f) con $A_{12} = 0.63$ y $A_{21} = -1.25$.

REACTIVOS

Tabla B.1: Propiedades físicas de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados.
Fuente: hojas de datos de seguridad <http://www.airproducts.com>.

Propiedad	tetraetoxilado	heptaetoxilado
Estado	Líquido	Líquido
Color	Ámbar	Ámbar
Presión de Vapor	0.05 mmHg a 20 °C	< 0.05 mmHg a 20 °C
Densidad	0.97 g/cm^2 a 21 °C	1.009 ¹
Punto de Ebullición	315 °C	315 °C
Punto de Fusión	< -36 °C	-
Peso molecular	430.6 g/mol	562.8 g/mol

Tabla B.2: Propiedades físicas del n-octil pentaóxietileno (C_8E_5). Fuente: hojas de datos de seguridad <http://www.bachem.com>.

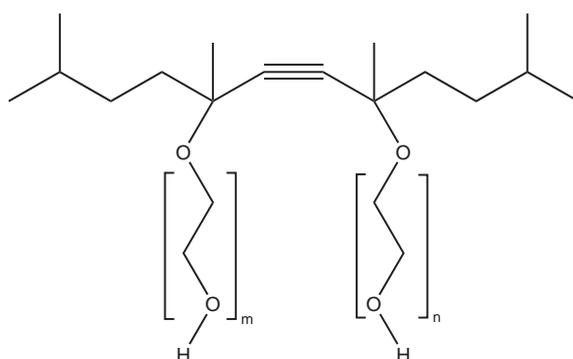
Estado	Líquido
Color	Incoloro
Densidad	0.99 g/ml
Peso molecular	350.5 g/mol

¹Densidad relativa

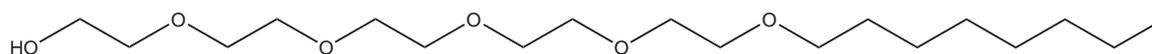
Tabla B.3: Propiedades físicas del n-octil- β -D-glucopiranosido (OGP). Fuente: hojas de datos de seguridad <http://www.affymetrix.com>.

Estado	Sólido
Color	Blanco
Peso molecular	292.4 g/mol

a)



b)



c)

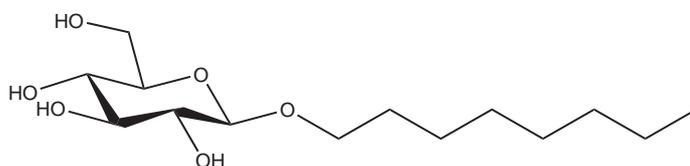


Figura B.1: Estructura molecular de reactivos usados en los experimentos: a) estructura general para la familia del 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol etoxilados, para el tetrametil dodecil diol tetraetoxilado $m + n = 4$, para el tetrametil dodecil diol heptaetoxilado $m + n = 7$, b) estructura molecular para el n-octil pentaetoxileno (C_8E_5), c) estructura molecular para el n-octil- β -D-glucopiranosido (OGP).

DATOS EXPERIMENTALES

C.1. Datos experimentales de la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado en etilenglicol a 20 °C

Tabla C.1: Datos experimentales de tensión superficial con respecto a la fracción molar (x) de tetra metil dodecil diol tetra etoxilado en etilenglicol, a una temperatura de 20 °C.

Fracción molar (x)	Tensión superficial (mN/m)
0 ± 0	47.91 ± 0.01
$3.153 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	47.48 ± 0.06
$6.260 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-8}$	46.58 ± 0.07
$1.2472 \times 10^{-4} \pm 8 \times 10^{-8}$	44.87 ± 0.16
$2.476 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	42.29 ± 0.20
$4.750 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	39.70 ± 0.19
$9.463 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-7}$	36.68 ± 0.17
$1.904 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-6}$	33.77 ± 0.19
$3.902 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-6}$	31.87 ± 0.10
$7.971 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-6}$	30.78 ± 0.13
$1.6966 \times 10^{-2} \pm 9 \times 10^{-6}$	30.12 ± 0.11
$3.804 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-5}$	29.88 ± 0.10
$9.849 \times 10^{-2} \pm 5 \times 10^{-5}$	29.64 ± 0.10
$1.971 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-4}$	29.42 ± 0.08
$3.000 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-4}$	29.41 ± 0.06
$3.981 \times 10^{-1} \pm 3 \times 10^{-4}$	29.50 ± 0.09
$5.000 \times 10^{-1} \pm 3 \times 10^{-4}$	29.53 ± 0.03
$5.907 \times 10^{-1} \pm 4 \times 10^{-4}$	29.63 ± 0.02

Tabla C.1: Datos experimentales de tensión superficial con respecto a la fracción molar (x) de tetra metil dodecil diol tetra etoxilado en etilenglicol, a una temperatura de 20 °C (cont. . .)

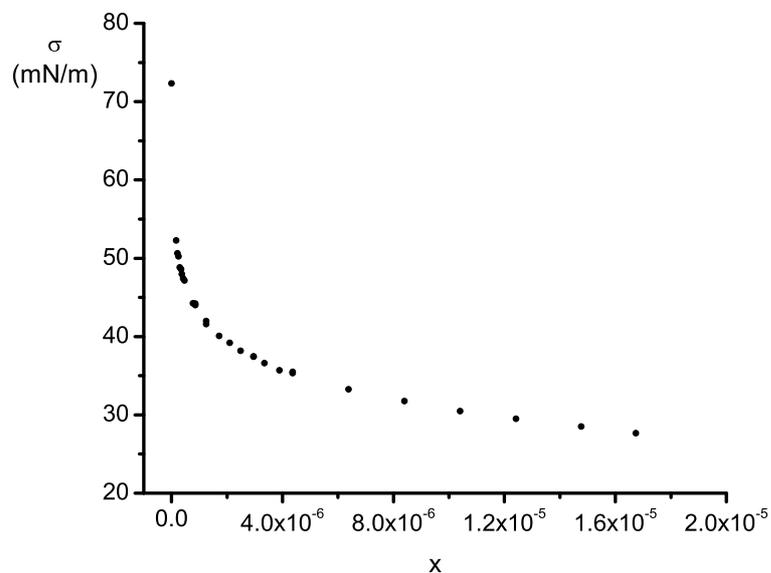
Fracción mol (x)	Tensión superficial (mN/m)
$6.975 \times 10^{-1} \pm 5 \times 10^{-4}$	29.62 ± 0.03
$7.925 \times 10^{-1} \pm 5 \times 10^{-4}$	29.70 ± 0.03
$8.983 \times 10^{-1} \pm 6 \times 10^{-4}$	29.72 ± 0.04
1 ± 0	29.81 ± 0.03

Tabla C.2: Datos experimentales de tensión superficial con respecto a la fracción molar (x) de tetra metil dodecil diol hepta etoxilado en etilenglicol, a una temperatura de 20 °C.

Fracción molar (x)	Tensión superficial (mN/m)
0 ± 0	47.91 ± 0.01
$3.107 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	47.46 ± 0.01
$6.866 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-8}$	46.27 ± 0.04
$1.3260 \times 10^{-4} \pm 9 \times 10^{-8}$	44.69 ± 0.12
$2.615 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	42.10 ± 0.16
$5.292 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	39.55 ± 0.20
$1.0794 \times 10^{-3} \pm 7 \times 10^{-7}$	36.37 ± 0.22
$2.173 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-6}$	34.21 ± 0.10
$4.307 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-6}$	32.45 ± 0.12
$8.952 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-6}$	31.68 ± 0.09
$1.933 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-5}$	31.49 ± 0.09
$4.566 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-5}$	31.24 ± 0.07
$1.0083 \times 10^{-1} \pm 6 \times 10^{-5}$	30.96 ± 0.11
$1.998 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-4}$	30.79 ± 0.14
$3.003 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-4}$	30.92 ± 0.05
$4.006 \times 10^{-1} \pm 3 \times 10^{-4}$	30.88 ± 0.13
$5.003 \times 10^{-1} \pm 4 \times 10^{-4}$	31.05 ± 0.04
$5.975 \times 10^{-1} \pm 5 \times 10^{-4}$	31.07 ± 0.10
$6.979 \times 10^{-1} \pm 5 \times 10^{-4}$	31.18 ± 0.04
$7.480 \times 10^{-1} \pm 6 \times 10^{-4}$	31.17 ± 0.02
$8.777 \times 10^{-1} \pm 7 \times 10^{-4}$	31.26 ± 0.04
1 ± 0	31.33 ± 0.04

C.2. Familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilado en medio acuoso a 20 °C

a)



b)

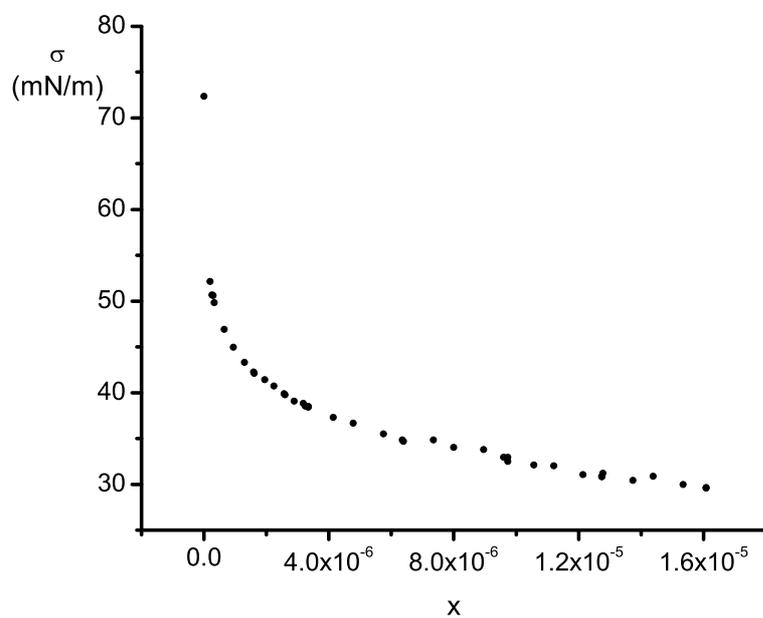
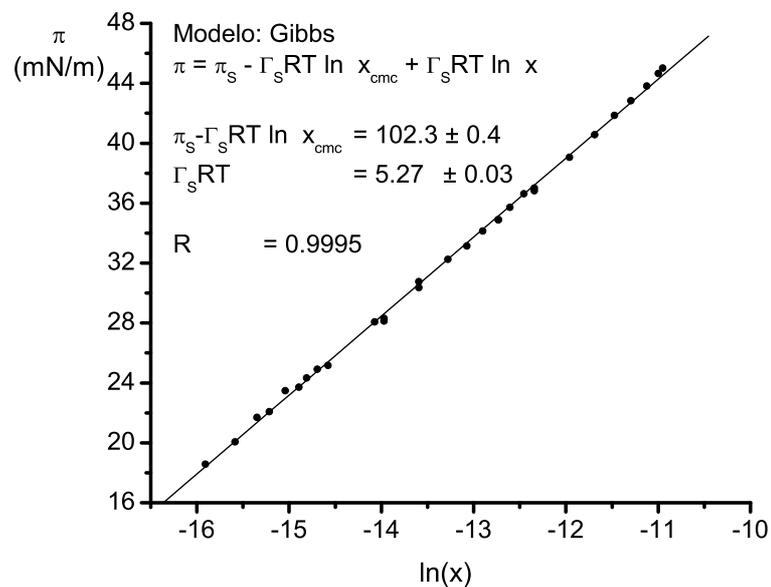


Figura C.1: Variación de la tensión superficial (σ) con respecto a la fracción molar de tensoactivo (x), para la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados en medio acuoso a 20 °C; a) tensoactivo tetraetoxilado, b) tensoactivo heptaetoxilado [96]; la concentración máxima corresponde al límite de solubilidad.

a)



b)

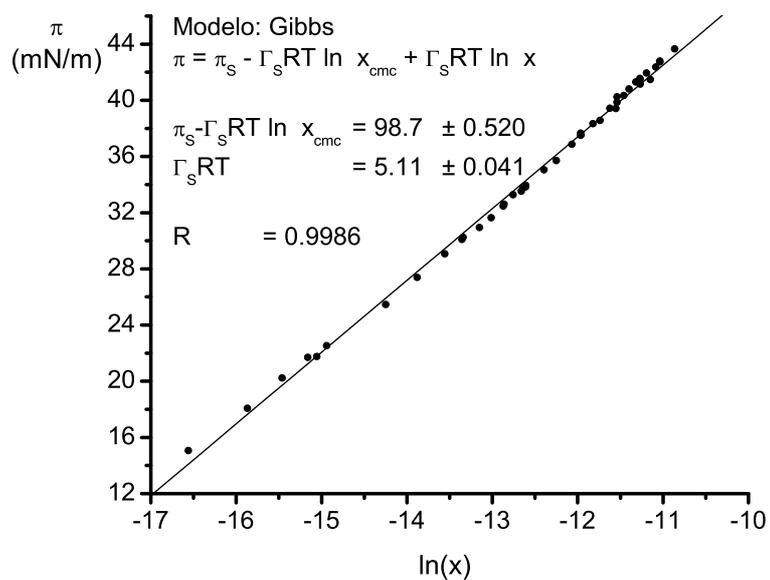
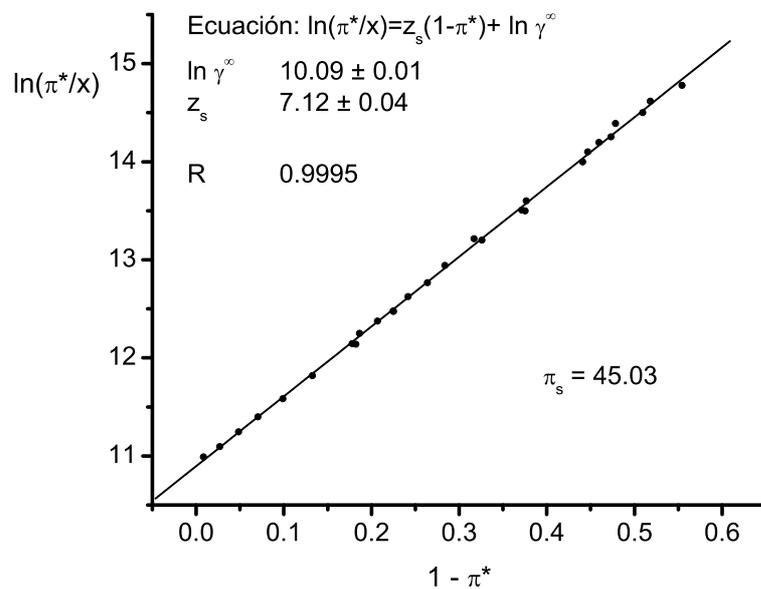


Figura C.2: Variación de la presión superficial (π) con respecto al $\ln x$, para la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados en medio acuoso a 20 °C; a) tensoactivo tetraetoxilado, b) tensoactivo heptaetoxilado [96].

a)



b)

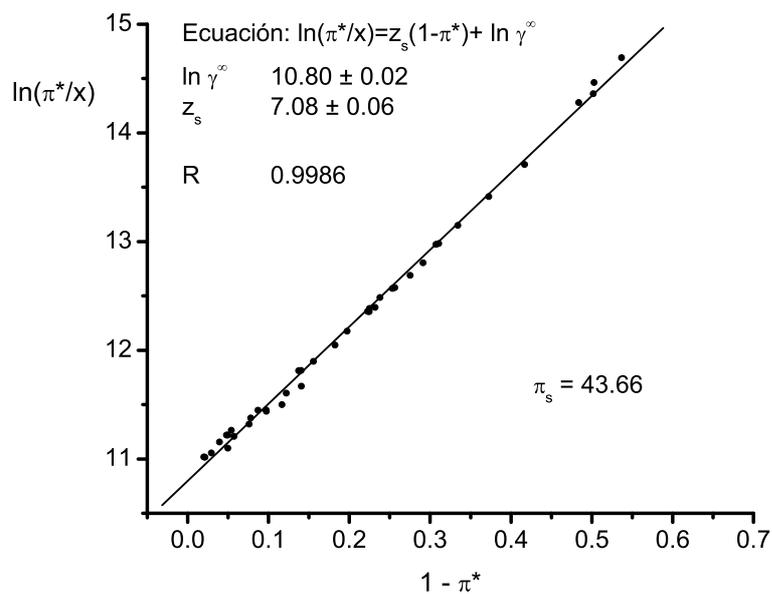


Figura C.3: Variación del $\ln(\pi^*/x)$ con respecto a $(1 - \pi^*)$, para la familia homóloga del tetrametil dodecil diol etoxilados en medio acuoso a 20 °C; a) tensoactivo tetraetoxilado, b) tensoactivo heptaetoxilado [96].

C.3. Datos experimentales para la mezcla de n-octil pentaoxietileno (C₈E₅) y n-octil-β-D-glucopiranosido (OGP) en medio acuoso a 25 °C

Tabla C.3: Datos experimentales de tensión superficial con respecto a la fracción molar de tensoactivo (x) para C₈E₅ en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x)	Tensión superficial (mN/m)
$1.2099 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-7}$	31.87 ± 0.04
$1.0749 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-7}$	31.86 ± 0.04
$9.456 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.86 ± 0.04
$8.223 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.87 ± 0.03
$7.165 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.96 ± 0.05
$6.177 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.92 ± 0.03
$5.472 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.96 ± 0.03
$4.713 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.93 ± 0.02
$4.159 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.95 ± 0.04
$3.705 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.98 ± 0.03
$3.203 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.93 ± 0.03
$2.4909 \times 10^{-4} \pm 8 \times 10^{-8}$	31.88 ± 0.04
$1.2454 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-8}$	30.53 ± 0.19
$6.126 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	36.66 ± 0.08
$3.004 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-8}$	43.73 ± 0.19
$1.5066 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-9}$	48.77 ± 0.09
$7.540 \times 10^{-6} \pm 3 \times 10^{-9}$	53.20 ± 0.05
0	72.18 ± 0.05

Tabla C.4: Datos experimentales de tensión superficial con respecto a la fracción molar de tensoactivo (x) para OGP en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x)	Tensión superficial (mN/m)
$3.1185 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-7}$	30.48 ± 0.05
$2.1564 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-7}$	30.49 ± 0.06
$1.5013 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-7}$	30.58 ± 0.07
$1.0146 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-7}$	30.57 ± 0.03
$6.961 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	30.65 ± 0.05
$4.851 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	30.75 ± 0.02
$2.948 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	32.37 ± 0.23
$1.4674 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-8}$	39.83 ± 0.21
$6.885 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	47.41 ± 0.09
$3.434 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-8}$	53.46 ± 0.09
0	72.18 ± 0.05

Tabla C.5: Datos experimentales de tensión superficial contra la fracción molar total (x_t) para la mezcla de tensoactivos con la composición en fracción molar $0.0452 C_8E_5 + 0.9548$ OGP en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x_t)	Tensión superficial (mN/m)
$2.0400 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-7}$	30.47 ± 0.04
$1.4280 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-7}$	30.51 ± 0.04
$9.993 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	30.53 ± 0.02
$7.057 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	30.63 ± 0.05
$4.980 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	30.71 ± 0.03
$3.489 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.00 ± 0.09
$2.732 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	33.29 ± 0.21
$2.136 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	36.01 ± 0.14
$1.695 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	38.44 ± 0.12
$1.332 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	40.80 ± 0.13
$1.057 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	42.99 ± 0.13
$8.240 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-8}$	45.12 ± 0.10
$6.432 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-8}$	47.26 ± 0.05
$5.037 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$	49.35 ± 0.05
$3.915 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	51.38 ± 0.09
$3.008 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	53.32 ± 0.07
0	72.18 ± 0.05

Tabla C.6: Datos experimentales de tensión superficial contra la fracción molar total (x_t) para la mezcla de tensoactivos con la composición en fracción molar 0.1034 C₈E₅ (u_1) + 0.8966 OGP (u_2) en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x_t)	Tensión superficial (mN/m)
$2.0652 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-7}$	30.60 \pm 0.06
$1.4037 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-7}$	30.62 \pm 0.04
$9.530 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	30.69 \pm 0.07
$6.052 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	30.80 \pm 0.04
$3.626 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	30.91 \pm 0.09
$1.743 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	36.47 \pm 0.12
$8.381 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-8}$	43.70 \pm 0.17
$4.207 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	49.51 \pm 0.14
$2.163 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-8}$	54.26 \pm 0.11
0	72.18 \pm 0.05

Tabla C.7: Datos experimentales de tensión superficial contra la fracción molar total (x_t) para la mezcla de tensoactivos con la composición en fracción molar 0.2076 C₈E₅ (u_1) + 0.7924 OGP (u_2) en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x_t)	Tensión superficial (mN/m)
$1.4415 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-7}$	30.67 ± 0.01
$9.605 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-7}$	30.79 ± 0.04
$6.601 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	30.92 ± 0.03
$4.476 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.09 ± 0.03
$3.143 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.06 ± 0.05
$2.202 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	33.01 ± 0.22
$1.548 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	36.93 ± 0.18
$1.213 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	39.44 ± 0.14
$9.54 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-7}$	41.65 ± 0.10
$7.521 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-8}$	43.66 ± 0.09
$5.970 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-8}$	45.53 ± 0.10
$4.707 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$	47.33 ± 0.06
$3.681 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$	49.10 ± 0.09
$2.901 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	50.81 ± 0.09
$2.292 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	52.39 ± 0.08
0	72.18 ± 0.05

Tabla C.8: Datos experimentales de tensión superficial contra la fracción molar total (x_t) para la mezcla de tensoactivos con la composición en fracción molar 0.3488 C_8E_5 (u_1) + 0.6512 OGP (u_2) en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x_t)	Tensión superficial (mN/m)
$1.4248 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-7}$	31.02 ± 0.04
$9.326 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-7}$	31.13 ± 0.05
$6.308 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	31.28 ± 0.02
$4.503 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.43 ± 0.05
$3.002 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.50 ± 0.07
$2.063 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.99 ± 0.14
$1.752 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	33.89 ± 0.16
$1.484 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	35.84 ± 0.17
$1.249 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	37.21 ± 0.11
$1.045 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	39.22 ± 0.10
$8.71 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-7}$	40.60 ± 0.09
$7.43 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-7}$	42.02 ± 0.18
$6.02 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-8}$	43.39 ± 0.09
$5.06 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-8}$	44.67 ± 0.09
$4.11 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$	46.36 ± 0.08
$3.46 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$	47.13 ± 0.11
$2.87 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	48.53 ± 0.15
$2.44 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	49.34 ± 0.12
0	72.18 ± 0.05

Tabla C.9: Datos experimentales de tensión superficial contra la fracción molar total (x_t) para la mezcla de tensoactivos con la composición en fracción molar 0.5239 C_8E_5 (u_1) + 0.4761 OGP (u_2) en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x_t)	Tensión superficial (mN/m)
$8.232 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-7}$	31.49 ± 0.04
$5.445 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-7}$	31.63 ± 0.04
$3.757 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	31.72 ± 0.05
$2.547 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.72 ± 0.06
$1.691 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	32.25 ± 0.23
$1.123 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	36.43 ± 0.09
$8.07 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-7}$	39.72 ± 0.14
$5.612 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-8}$	42.77 ± 0.12
$3.915 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$	45.44 ± 0.12
$2.378 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	49.00 ± 0.07
$1.660 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	51.32 ± 0.06
$1.165 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-8}$	53.49 ± 0.07
$8.07 \times 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-8}$	55.33 ± 0.03
0	72.18 ± 0.05

Tabla C.10: Datos experimentales de tensión superficial contra la fracción molar total (x_t) para la mezcla de tensoactivos con la composición en fracción molar 0.5973 C_8E_5 (u_1) + 0.4027 OGP (u_2) en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x_t)	Tensión superficial (mN/m)
$9.039 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-7}$	31.53 ± 0.03
$6.139 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-7}$	31.60 ± 0.04
$4.257 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	31.72 ± 0.02
$2.820 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.81 ± 0.04
$1.911 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.12 ± 0.16
$1.495 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	33.20 ± 0.17
$1.159 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	36.08 ± 0.21
$8.98 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-7}$	38.63 ± 0.19
$6.99 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-7}$	40.76 ± 0.09
$5.412 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-8}$	42.88 ± 0.04
$4.168 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-8}$	44.87 ± 0.10
$3.262 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$	46.51 ± 0.13
$2.511 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	48.29 ± 0.10
$1.934 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	49.98 ± 0.09
$1.468 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-8}$	51.61 ± 0.07
0	72.18 ± 0.05

Tabla C.11: Datos experimentales de tensión superficial contra la fracción molar total (x_t) para la mezcla de tensoactivos con la composición en fracción molar 0.6965 C_8E_5 (u_1) + 0.3035 OGP (u_2) en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x_t)	Tensión superficial (mN/m)
$1.1204 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-7}$	31.58 ± 0.05
$7.704 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-7}$	31.66 ± 0.04
$5.299 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	31.76 ± 0.05
$3.703 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.88 ± 0.06
$2.630 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.92 ± 0.05
$1.833 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.08 ± 0.12
$1.440 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	32.90 ± 0.19
$1.090 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	35.98 ± 0.19
$8.53 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-7}$	38.27 ± 0.20
$6.487 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-8}$	40.60 ± 0.11
$4.994 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-8}$	42.74 ± 0.09
$3.854 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$	44.63 ± 0.11
$3.040 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	46.19 ± 0.10
$2.350 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	47.91 ± 0.10
$1.585 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-8}$	50.40 ± 0.04
$1.064 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-8}$	52.78 ± 0.07
0	72.18 ± 0.05

Tabla C.12: Datos experimentales de tensión superficial contra la fracción molar total (x_t) para la mezcla de tensoactivos con la composición en fracción molar 0.8006 C_8E_5 (u_1) + 0.1994 OGP (u_2) en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x_t)	Tensión superficial (mN/m)
$9.447 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-7}$	31.69 ± 0.07
$6.422 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-7}$	31.80 ± 0.05
$4.452 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	31.90 ± 0.05
$3.121 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.96 ± 0.06
$2.199 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.90 ± 0.04
$1.522 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.74 ± 0.20
$1.071 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	34.88 ± 0.32
$7.78 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-7}$	37.87 ± 0.21
$5.575 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-8}$	41.04 ± 0.19
$3.957 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$	43.80 ± 0.16
$2.862 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	46.12 ± 0.11
$2.119 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	48.16 ± 0.08
$1.531 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-8}$	50.20 ± 0.11
$7.59 \times 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-8}$	54.27 ± 0.06
0	72.18 ± 0.05

Tabla C.13: Datos experimentales de tensión superficial contra la fracción molar total (x_t) para la mezcla de tensoactivos con la composición en fracción molar 0.9021 C₈E₅ (u_1) + 0.0979 OGP (u_2) en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x_t)	Tensión superficial (mN/m)
$1.4876 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-7}$	31.88 ± 0.07
$1.0515 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-7}$	31.93 ± 0.09
$7.607 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-7}$	31.98 ± 0.07
$5.383 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	32.01 ± 0.12
$3.814 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	32.01 ± 0.06
$2.732 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	32.12 ± 0.10
$1.969 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.99 ± 0.07
$1.396 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.45 ± 0.29
$1.005 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	34.37 ± 0.22
$7.200 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-8}$	37.61 ± 0.26
$5.187 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$	40.64 ± 0.15
$3.717 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	43.11 ± 0.14
$2.692 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	45.51 ± 0.10
$1.918 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-8}$	47.80 ± 0.09
$9.62 \times 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-8}$	52.02 ± 0.09
$4.818 \times 10^{-6} \pm 4 \times 10^{-9}$	55.65 ± 0.08
0	72.18 ± 0.05

Tabla C.14: Datos experimentales de tensión superficial contra la fracción molar total (x_t) para la mezcla de tensoactivos con la composición en fracción molar 0.9473 C_8E_5 (u_1) + 0.0527 OGP (u_2) en medio acuoso, a una temperatura de 25 °C

Fracción molar (x_t)	Tensión superficial (mN/m)
$8.790 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-7}$	31.80 ± 0.04
$6.059 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-7}$	31.85 ± 0.04
$4.154 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-7}$	31.94 ± 0.05
$2.897 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	32.02 ± 0.02
$2.026 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-7}$	31.99 ± 0.04
$1.427 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	31.51 ± 0.23
$1.109 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	33.76 ± 0.20
$8.74 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-7}$	36.28 ± 0.23
$6.80 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-7}$	38.63 ± 0.15
$5.367 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-8}$	40.67 ± 0.07
$4.256 \times 10^{-5} \pm 4 \times 10^{-8}$	42.61 ± 0.12
$3.378 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-8}$	44.20 ± 0.11
$2.648 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	46.03 ± 0.10
$2.091 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	47.58 ± 0.08
$1.639 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-8}$	49.14 ± 0.08
$1.297 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-8}$	50.56 ± 0.07
$9.90 \times 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-8}$	52.03 ± 0.10
0	72.18 ± 0.05

SISTEMAS CON MEZCLAS DE DOS TENSOACTIVOS

Las Figuras D.1 a la D.11 muestran la variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) de los sistemas mencionados en las Tablas 4.10, 4.11 y 4.12 del Capítulo 4. En las gráficas se muestran con puntos a los datos experimentales, con una línea continua el ajuste no lineal de la ecuación Rubingh – Holland (ec. 2.53), considerando el modelo para coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos (ecs. 2.66 y 2.67), con líneas discontinuas las bandas de confianza con un nivel de significancia del 95 % ($\alpha = 0.05$) y con una línea punteada la ecuación Rubingh – Holland ideal (coeficientes de actividad Λ_i unitarios). Se indican los componentes en la mezcla de tensoactivos y el valor numérico de los parámetros de interacción A_{ij} . Las Figuras D.1 a la D.7 muestran los sistemas con efectos atractivos, con parámetros de interacción A_{ij} negativos. Las Figuras D.8 y D.9 muestran los sistemas con efectos repulsivos, que muestran parámetros de interacción A_{ij} positivos. Finalmente las Figuras D.10 y D.11 sistemas con efectos atractivos y repulsivos, en los que se observan parámetros de interacción A_{ij} positivos y negativos.

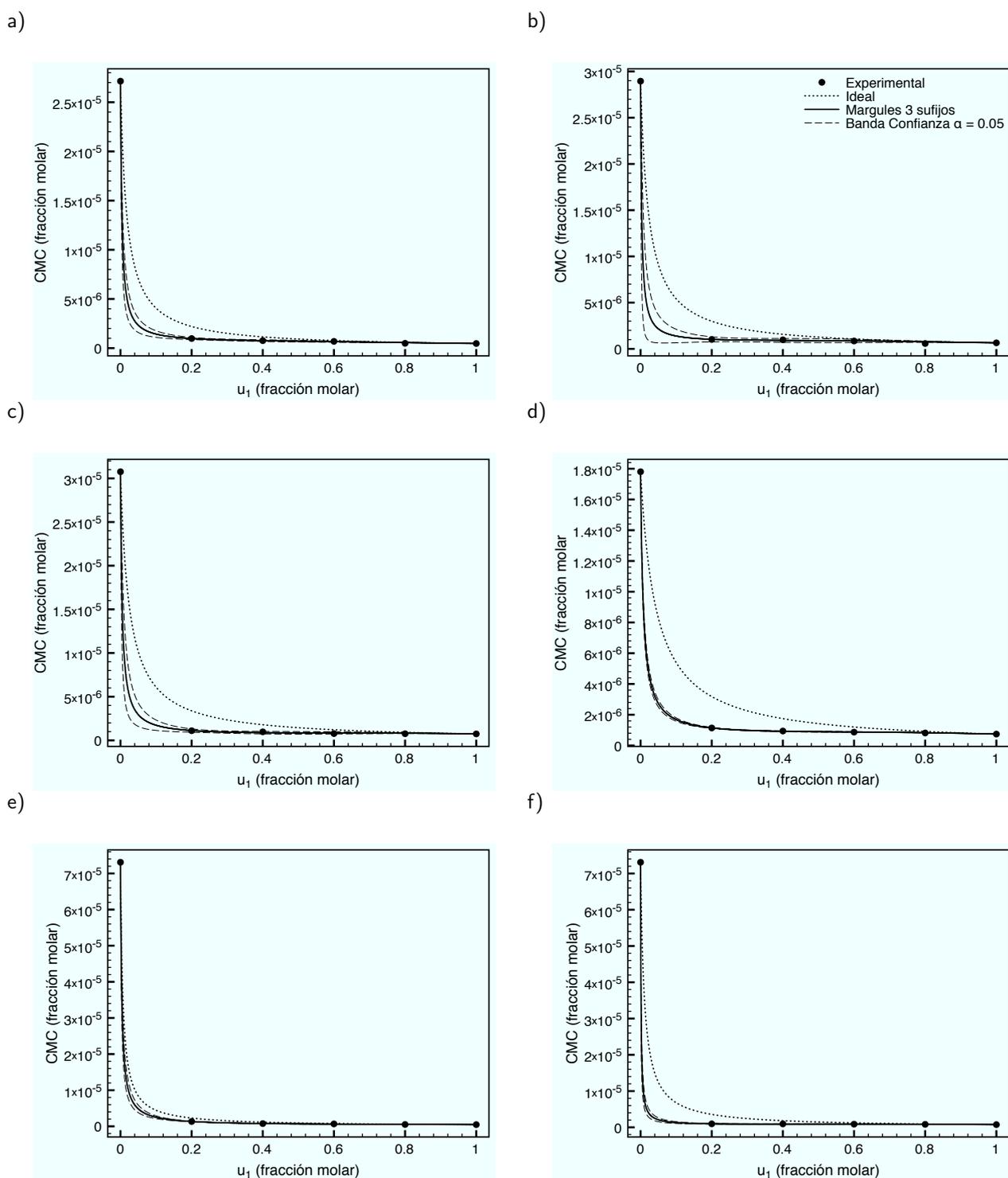


Figura D.1: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar del primer componente (u_1) en la mezcla de tensoactivos. Datos experimentales de x^{cmc} y variación de la concentración micelar crítica de acuerdo con el modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios (modelo ideal) y el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, se indican las bandas de confianza con el 95 % de certeza estadística ($\alpha = 0.05$). Sistemas con efectos atractivos:

- a) Sistema $\{C_{14}-C_4-C_{14}-(2\text{ Br})\} + \{C_{16}-C_4-C_{16}-(2\text{ Br})\}$, $A_{12} = -1.5 \pm 0.2$, $A_{21} = -1.1 \pm 0.2$
 b) Sistema $\{C_{14}-C_5-C_{14}-(2\text{ Br})\} + \{C_{16}-C_5-C_{16}-(2\text{ Br})\}$, $A_{12} = -2.0 \pm 0.4$, $A_{21} = -1.4 \pm 0.4$
 c) Sistema $\{C_{14}-C_6-C_{14}-(2\text{ Br})\} + \{C_{16}-C_6-C_{16}-(2\text{ Br})\}$, $A_{12} = -1.6 \pm 0.2$, $A_{21} = -2.1 \pm 0.3$
 d) Sistema $\{C_{16}-C_6-C_{16}-(2\text{ Br})\} + C_{16}\text{TA}-\text{Br}$, $A_{12} = -1.68 \pm 0.04$, $A_{21} = -1.85 \pm 0.05$
 e) Sistema $\{C_{16}-C_4-C_{16}-(2\text{ Br})\} + C_{14}\text{TA}-\text{Br}$, $A_{12} = -0.6 \pm 0.1$, $A_{21} = -1.2 \pm 0.1$
 f) Sistema $\{C_{16}-C_6-C_{16}-(2\text{ Br})\} + C_{14}\text{TA}-\text{Br}$, $A_{12} = -2.2 \pm 0.1$, $A_{21} = -1.9 \pm 0.1$.

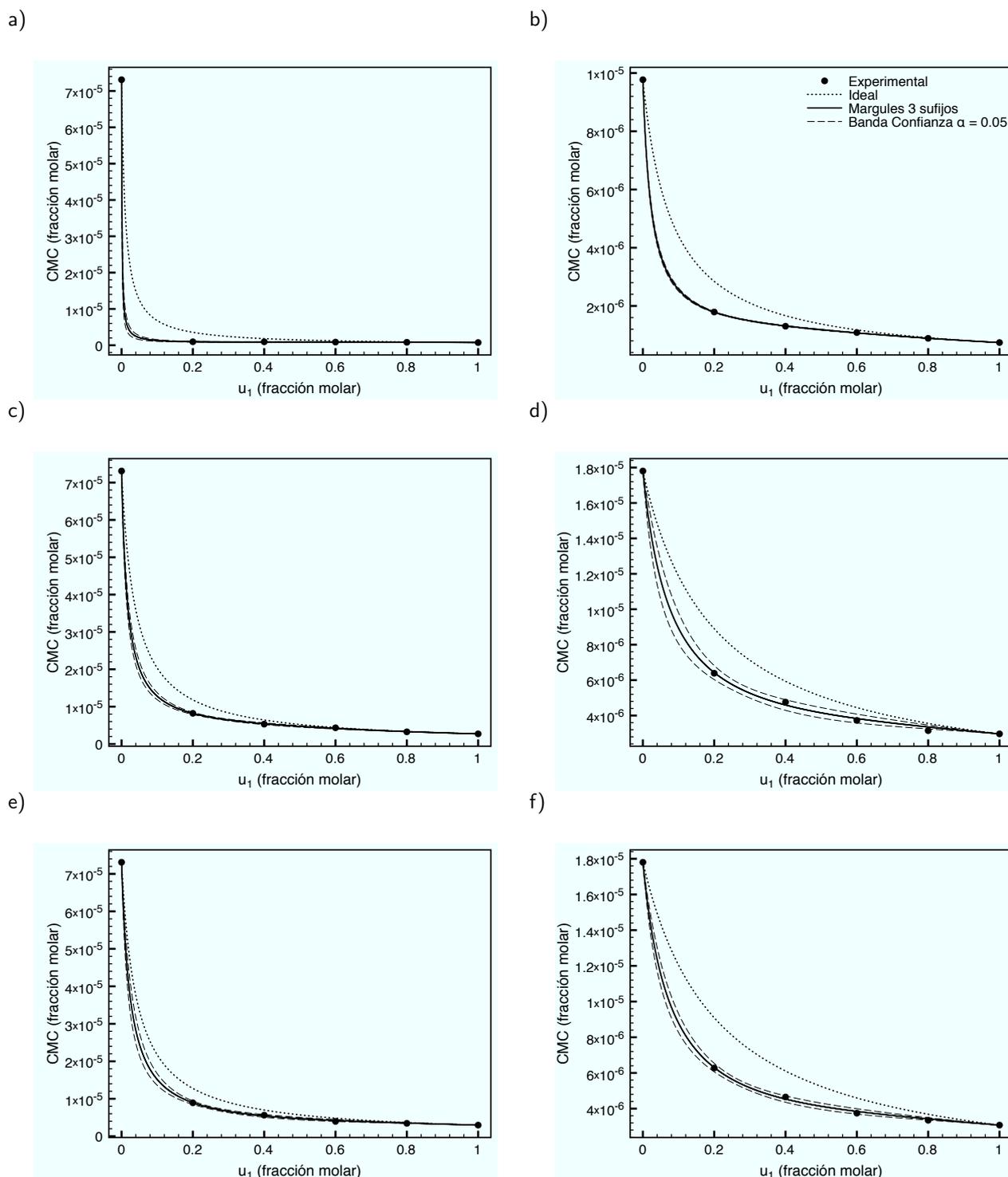


Figura D.2: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar del primer componente (u_1) en la mezcla de tensoactivos. Datos experimentales de x^{cmc} y variación de la concentración micelar crítica de acuerdo con el modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios (modelo ideal) y el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufixos, se indican las bandas de confianza con el 95 % de certeza estadística ($\alpha = 0.05$). Sistemas con efectos atractivos:

- a) Sistema $\{C_{16}-C_4-C_{16}-(2 Br)\} + C_{16}Pr-Cl$, $A_{12} = -1.04 \pm 0.04$, $A_{21} = -0.31 \pm 0.04$
 b) Sistema $\{C_{16}-C_6-C_{16}-(2 Br)\} + C_{16}Pr-Cl$, $A_{12} = -1.07 \pm 0.02$, $A_{21} = -0.58 \pm 0.02$
 c) Sistema $\{C_{14}-C_4-C_{14}-(2 Br)\} + C_{14}TA-Br$, $A_{12} = -0.80 \pm 0.06$, $A_{21} = -0.40 \pm 0.07$
 d) Sistema $\{C_{14}-C_5-C_{14}-(2 Br)\} + C_{16}TA-Br$, $A_{12} = -0.7 \pm 0.1$, $A_{21} = -0.8 \pm 0.1$
 e) Sistema $\{C_{14}-C_5-C_{14}-(2 Br)\} + C_{14}TA-Br$, $A_{12} = -0.5 \pm 0.1$, $A_{21} = -0.8 \pm 0.1$
 f) Sistema $\{C_{14}-C_6-C_{14}-(2 Br)\} + C_{16}TA-Br$, $A_{12} = -0.77 \pm 0.07$, $A_{21} = -0.99 \pm 0.08$.

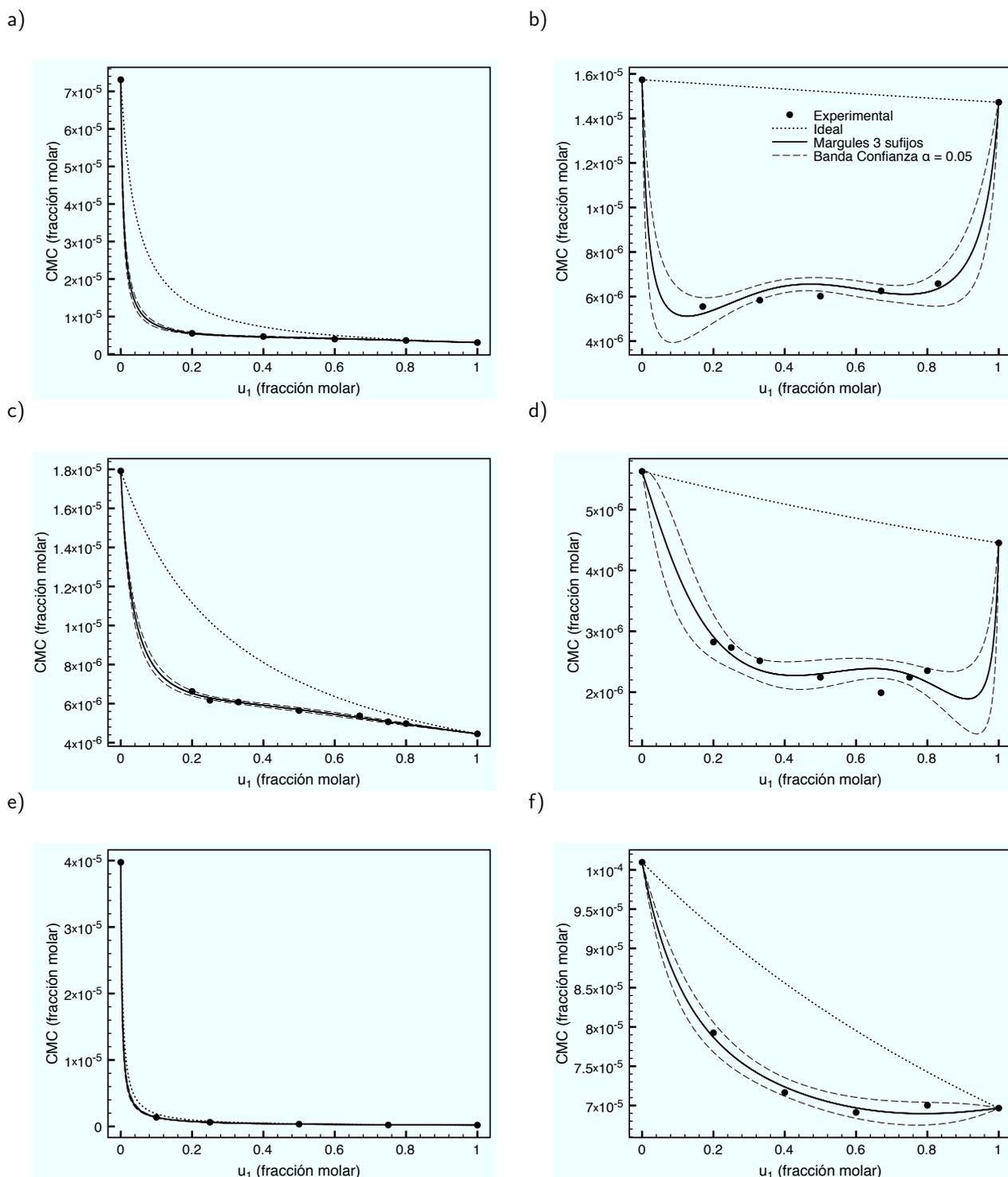


Figura D.3: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción mol del primer componente (u_1) en la mezcla de tensoactivos. Datos experimentales de x^{cmc} y variación de la concentración micelar crítica de acuerdo con el modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios (modelo ideal) y el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, se indican las bandas de confianza con el 95 % de certeza estadística ($\alpha = 0.05$). Sistemas con efectos atractivos:

a) Sistema $\{C_{14}-C_6-C_{14}-(2Br)\} + C_{14}TA-Br$, $A_{12} = -1.68 \pm 0.06$, $A_{21} = -1.2 \pm 0.06$

b) Sistema $C_{16}TA-Br + C_{16}Pr-Cl$, $A_{12} = -3.9 \pm 0.3$, $A_{21} = -2.8 \pm 0.3$

c) Sistema Triton X-100 + $C_{16}TA-Br$, $A_{12} = -1.75 \pm 0.05$, $A_{21} = -0.66 \pm 0.05$

d) Sistema Triton X-100 + $C_{18}TA-Br$, $A_{12} = -1.2 \pm 0.4$, $A_{21} = -4.1 \pm 0.3$

e) Sistema Tween 80 + NaDC, $A_{12} = -0.41 \pm 0.05$, $A_{21} = -0.5 \pm 0.1$

f) Sistema $C_{14}TA-Br + MEGA 10$, $A_{12} = -0.84 \pm 0.07$, $A_{21} = -0.45 \pm 0.07$

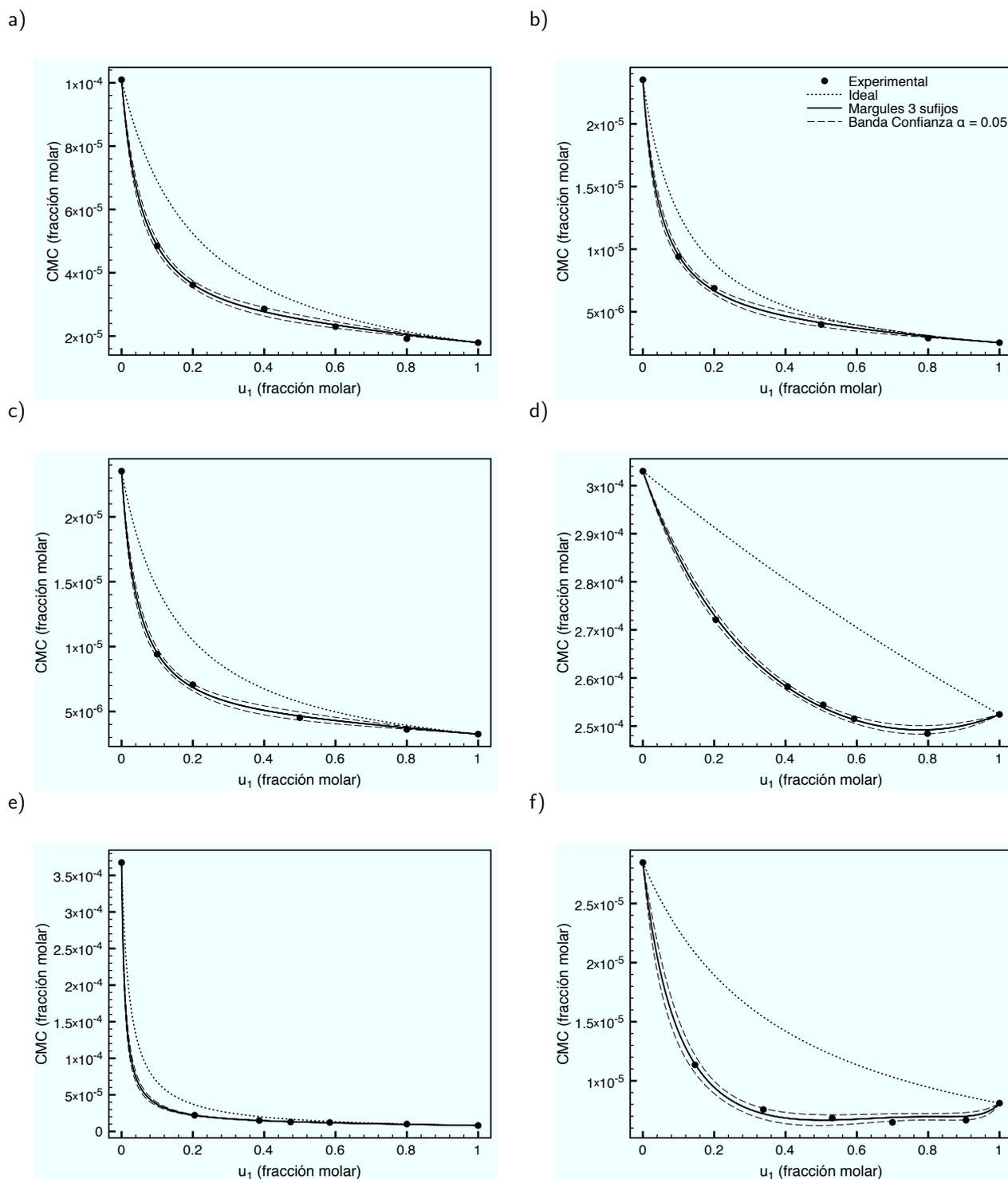


Figura D.4: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar del primer componente (u_1) en la mezcla de tensoactivos. Datos experimentales de x^{cmc} y variación de la concentración micelar crítica de acuerdo con el modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios (modelo ideal) y el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, se indican las bandas de confianza con el 95 % de certeza estadística ($\alpha = 0.05$). Sistemas con efectos atractivos:

- Sistema $C_{16}TA-Br + MEGA\ 10$, $A_{12} = -0.96 \pm 0.05$, $A_{21} = -0.7 \pm 0.1$
- Sistema $C_{12}E_{12} + Mg(DS)_2$, $A_{12} = -0.71 \pm 0.05$, $A_{21} = -0.4 \pm 0.1$
- Sistema $C_{12}E_{15} + Mg(DS)_2$, $A_{12} = -0.99 \pm 0.05$, $A_{21} = -0.8 \pm 0.1$
- Sistema $C_{12}EDA-Br + C_{12}Pr-Cl$, $A_{12} = -0.36 \pm 0.01$, $A_{21} = -0.30 \pm 0.01$
- Sistema $NaOL + C_8G$, $A_{12} = -0.86 \pm 0.05$, $A_{21} = -0.81 \pm 0.05$,
- Sistema $NaOL + C_{10}G$, $A_{12} = -1.1 \pm 0.1$, $A_{21} = -2.9 \pm 0.1$.

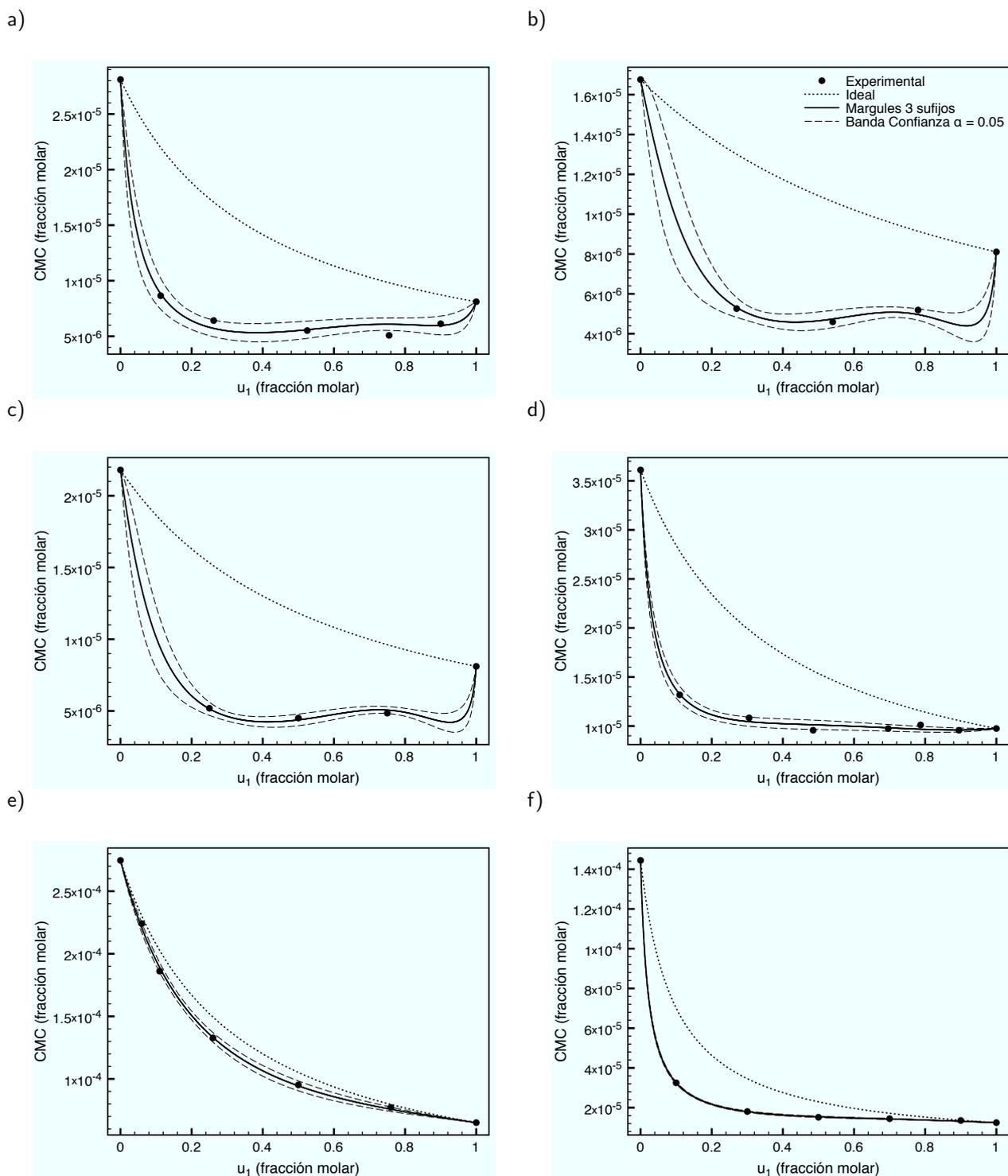


Figura D.5: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar del primer componente (u_1) en la mezcla de tensioactivos. Datos experimentales de x^{cmc} y variación de la concentración micelar crítica de acuerdo con el modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios (modelo ideal) y el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, se indican las bandas de confianza con el 95 % de certeza estadística ($\alpha = 0.05$). Sistemas con efectos atractivos:

- Sistema NaOL + C₁₂DMAO, $A_{12} = -1.8 \pm 0.2$, $A_{21} = -3.6 \pm 0.3$
- Sistema NaOL + C₁₂DHEAO, $A_{12} = -1.1 \pm 0.3$, $A_{21} = -4.2 \pm 0.2$
- Sistema NaOL + C₁₂APDAO, $A_{12} = -1.2 \pm 0.2$, $A_{21} = -4.7 \pm 0.2$
- Sistema C₁₂BS + C₁₀M, $A_{12} = -1.97 \pm 0.07$, $A_{21} = -1.6 \pm 0.1$
- Sistema C₁₄TA-Br + C₁₂TA-Br, $A_{12} = -0.17 \pm 0.04$, $A_{21} = -0.49 \pm 0.08$
- Sistema C₁₀E₅ + SDS, $A_{12} = -1.31 \pm 0.02$, $A_{21} = -1.62 \pm 0.04$.

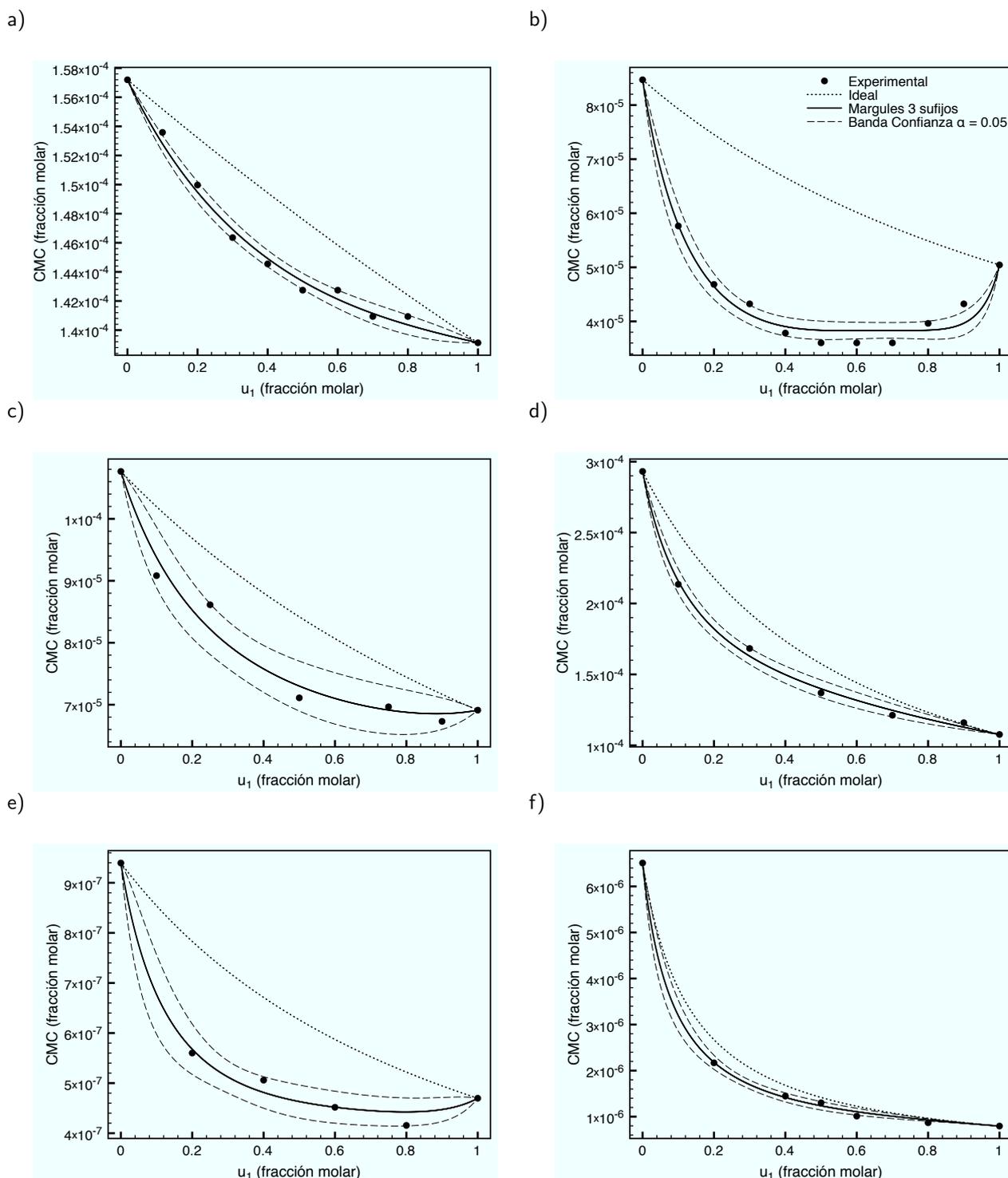


Figura D.6: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar del primer componente (u_1) en la mezcla de tensoactivos. Datos experimentales de x^{cmc} y variación de la concentración micelar crítica de acuerdo con el modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios (modelo ideal) y el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, se indican las bandas de confianza con el 95 % de certeza estadística ($\alpha = 0.05$). Sistemas con efectos atractivos:

- Sistema KDS + SDS, $A_{12} = -0.16 \pm 0.02$, $A_{21} = -0.08 \pm 0.02$
- Sistema α -SM γ -Me + MEGA-10, $A_{12} = -1.3 \pm 0.1$, $A_{21} = -2.4 \pm 0.1$
- Sistema C₁₄TA-Br + MEGA 10, $A_{12} = -0.5 \pm 0.2$, $A_{21} = -0.6 \pm 0.2$
- Sistema MEGA 10 + C₁₂TA-Br, $A_{12} = -0.68 \pm 0.08$, $A_{21} = -0.4 \pm 0.1$
- Sistema Stertile + C₁₃E₂₀, $A_{12} = -1.0 \pm 0.2$, $A_{21} = -1.3 \pm 0.2$
- Sistema {C₁₆-C₄-C₁₆-(2 Br)} + C₁₆TBuP-Br, $A_{12} = -0.4 \pm 0.1$, $A_{21} = -0.6 \pm 0.1$

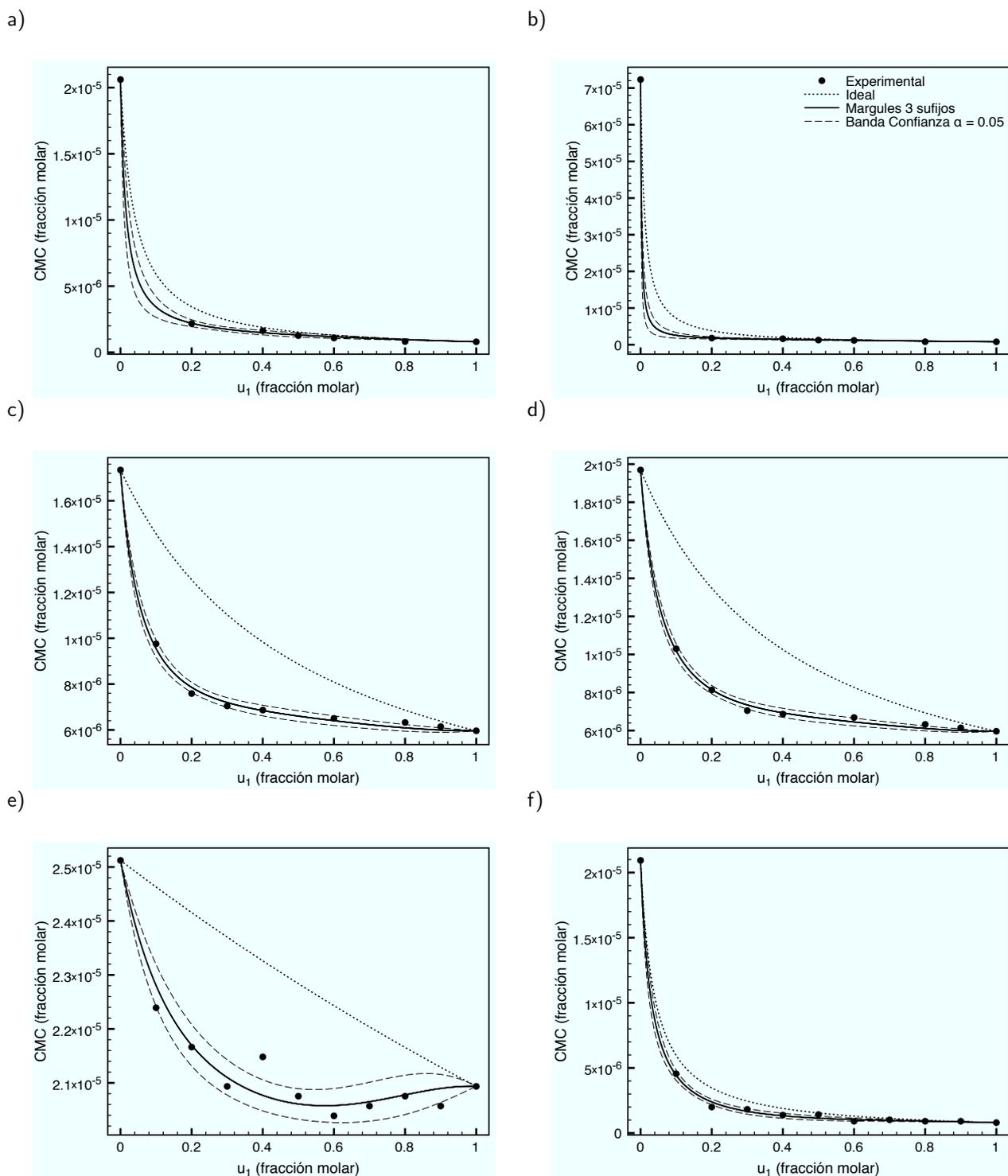


Figura D.7: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar del primer componente (u_1) en la mezcla de tensoactivos. Datos experimentales de x^{cmc} y variación de la concentración micelar crítica de acuerdo con el modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios (modelo ideal) y el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, se indican las bandas de confianza con el 95 % de certeza estadística ($\alpha = 0.05$). Sistemas con efectos atractivos:

- a) Sistema $\{C_{16}-C_4-C_{16}-(2\text{Br})\} + C_{16}\text{DEE}-\text{Br}$, $A_{12} = -0.9 \pm 0.2$, $A_{21} = -0.6 \pm 0.2$
b) Sistema $\{C_{16}-C_4-C_{16}-(2\text{Br})\} + C_{14}\text{DEE}-\text{Br}$, $A_{12} = -1.5 \pm 0.2$, $A_{21} = -0.6 \pm 0.2$
c) Sistema Triton X-100 + $\{C_{12}-C_3-C_{12}-(2\text{Br})\}$, $A_{12} = -1.47 \pm 0.06$, $A_{21} = -1.1 \pm 0.1$
d) Sistema Triton X-100 + $\{C_{12}-C_6-C_{12}-(2\text{Br})\}$, $A_{12} = -1.43 \pm 0.06$, $A_{21} = -1.22 \pm 0.09$
e) Sistema $C_{16}\text{TA}-\text{Br} + \{C_{12}-C_2-C_{12}-(2\text{Br})\}$, $A_{12} = -0.68 \pm 0.07$, $A_{21} = -0.17 \pm 0.07$
f) Sistema $\{C_{16}-C_4-C_{16}-(2\text{Br})\} + C_{16}\text{TA}-\text{Br}$, $A_{12} = -0.3 \pm 0.1$, $A_{21} = -1.2 \pm 0.3$.

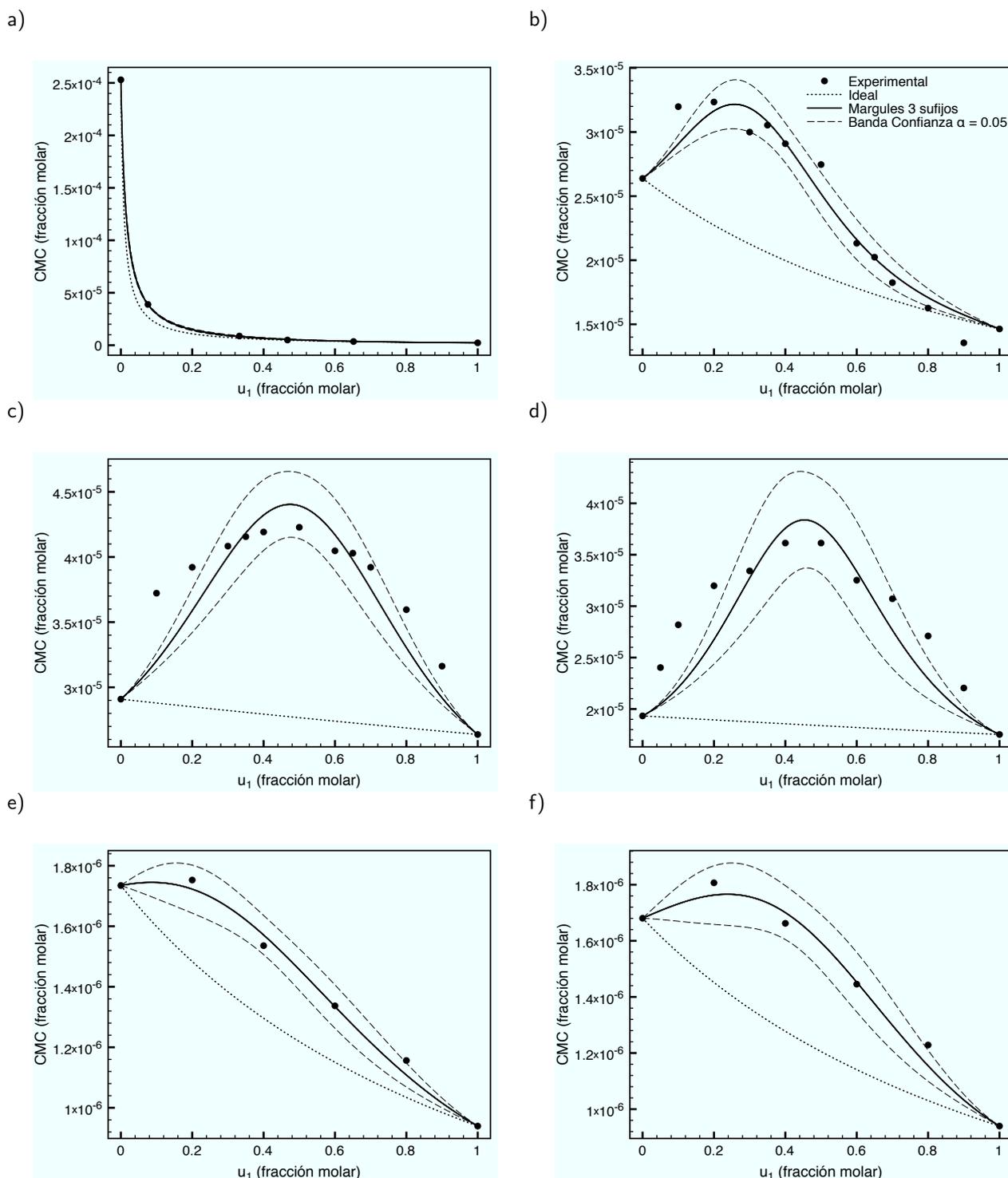


Figura D.8: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar del primer componente (u_1) en la mezcla de tensoactivos. Datos experimentales de x^{cmc} y variación de la concentración micelar crítica de acuerdo con el modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios (modelo ideal) y el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, se indican las bandas de confianza con el 95 % de certeza estadística ($\alpha = 0.05$). Sistemas con efectos repulsivos:

- Sistema $C_{12}E_8 + C_{12}TA-Br$, $A_{12} = 0.49 \pm 0.02$, $A_{21} = 0.5 \pm 0.1$
- Sistema n -dodecil amina + $C_{16}TA-Cl$, $A_{12} = 2.2 \pm 0.2$, $A_{21} = 0.7 \pm 0.2$
- Sistema $C_{16}TA-Cl + N$ -metil- n -octil amina, $A_{12} = 1.8 \pm 0.2$, $A_{21} = 1.9 \pm 0.2$
- Sistema n -decil amina + $C_{16}Pr-Cl$, $A_{12} = 3.3 \pm 0.4$, $A_{21} = 2.6 \pm 0.4$
- Sistema $C_{13}E_{20} + Tween 20$, $A_{12} = 0.8 \pm 0.1$, $A_{21} = 0.7 \pm 0.1$
- Sistema $C_{13}E_{20} + Tween 80$, $A_{12} = 1.0 \pm 0.2$, $A_{21} = 1.2 \pm 0.2$.

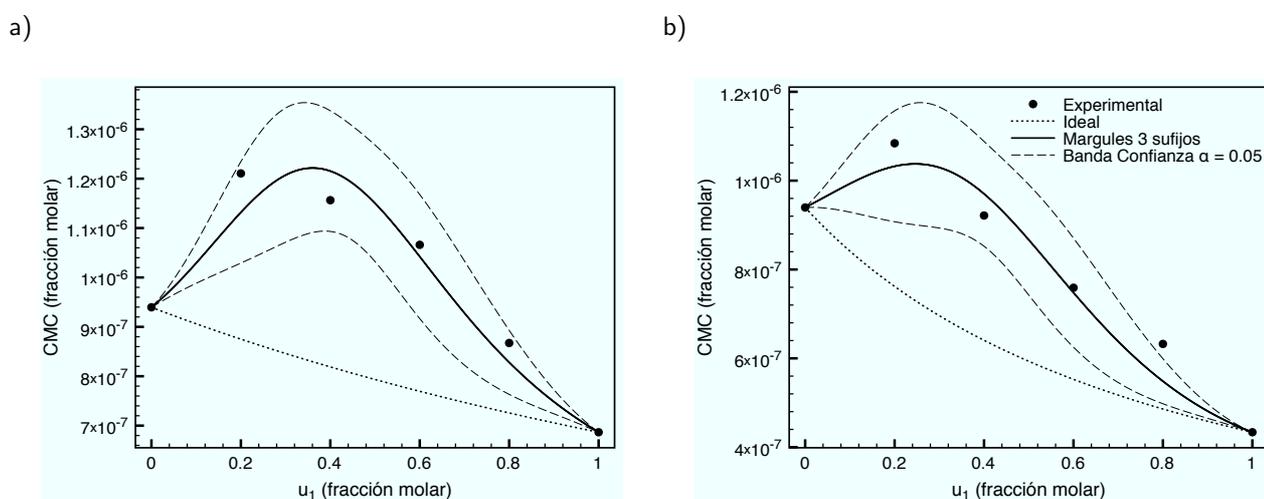


Figura D.9: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar del primer componente (u_1) en la mezcla de tensoactivos. Datos experimentales de x^{cmc} y variación de la concentración micelar crítica de acuerdo con el modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios (modelo ideal) y el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, se indican las bandas de confianza con el 95% de certeza estadística ($\alpha = 0.05$). Sistemas con efectos repulsivos:

a) Sistema Brij 35 + $C_{13}E_{20}$, $A_{12} = 1.8 \pm 0.3$, $A_{21} = 1.2 \pm 0.3$

b) Sistema Brij 58 + $C_{13}E_{20}$, $A_{12} = 1.6 \pm 0.4$, $A_{21} = 1.5 \pm 0.4$.

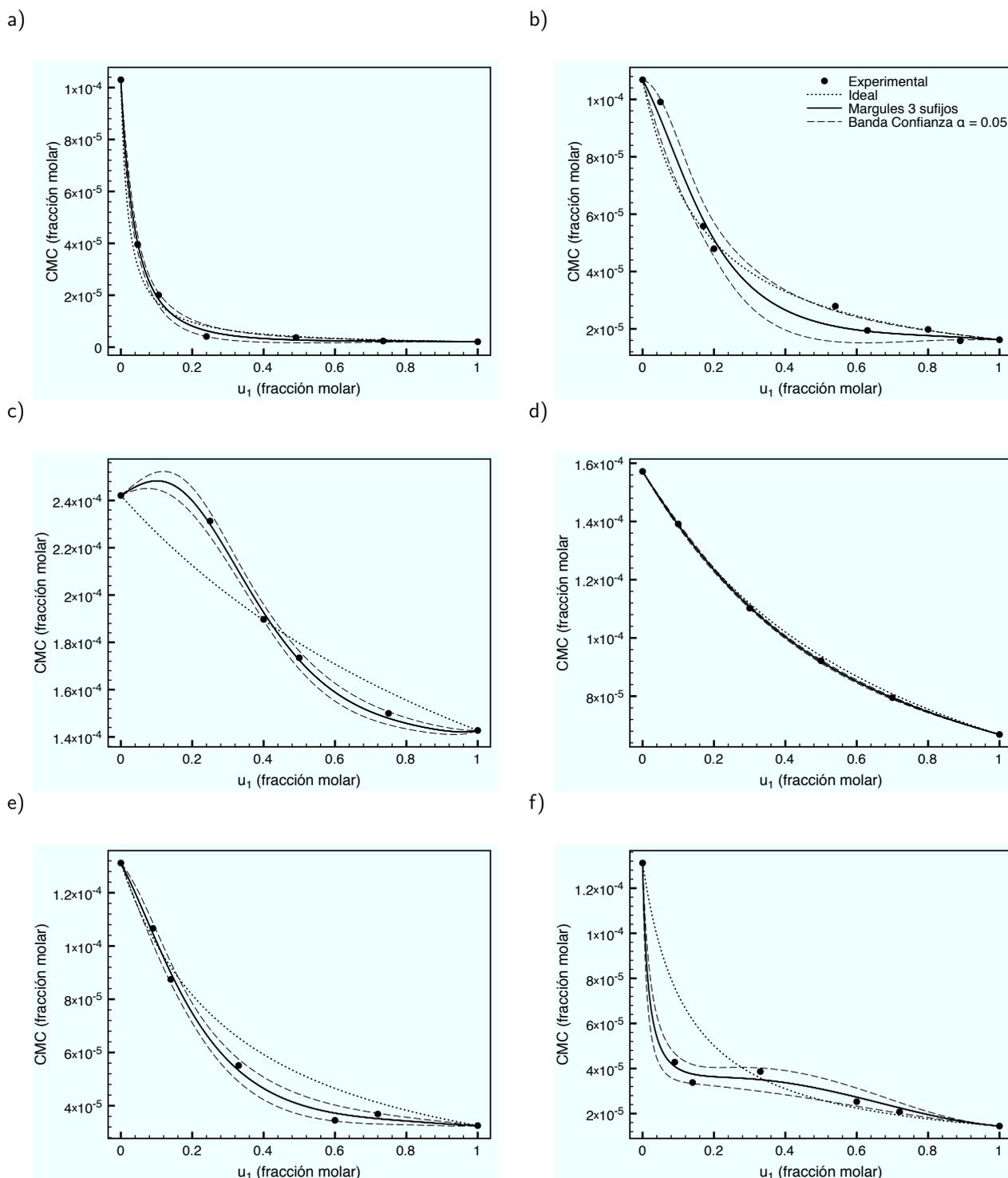


Figura D.10: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar del primer componente (u_1) en la mezcla de tensoactivos. Datos experimentales de x^{cmc} y variación de la concentración micelar crítica de acuerdo con el modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios (modelo ideal) y el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, se indican las bandas de confianza con el 95% de certeza estadística ($\alpha = 0.05$). Sistemas con efectos atractivos y repulsivos:

- Sistema C₁₂E₈ + Dim3, $A_{12} = 0.6 \pm 0.1$, $A_{21} = -1.6 \pm 0.6$
- Sistema C₁₀E₆ + NGP, $A_{12} = 0.7 \pm 0.2$, $A_{21} = -1.2 \pm 0.5$,
- Sistema SDS + C₁₂EDA-Br, $A_{12} = 1.05 \pm 0.07$, $A_{21} = -0.73 \pm 0.06$,
- Sistema C₁₂ESNa + SDS, $A_{12} = 0.04 \pm 0.01$, $A_{21} = -0.13 \pm 0.01$
- Sistema C₁₂TPP-Br + C₁₀TPP-Br, $A_{12} = 0.31 \pm 0.09$, $A_{21} = -1.3 \pm 0.2$
- Sistema C₁₄TPP-Br + C₁₀TPP-Br, $A_{12} = -1.7 \pm 0.2$, $A_{21} = 1.1 \pm 0.3$

a)

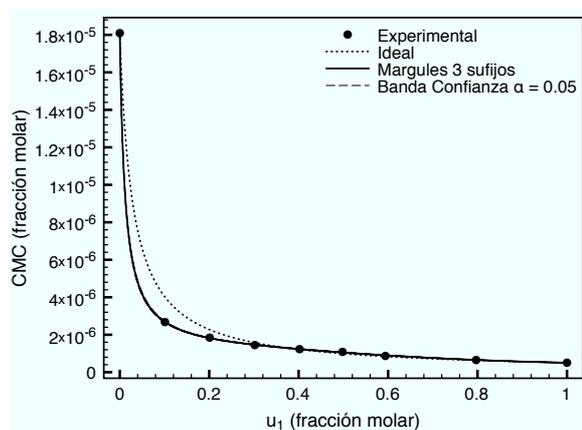


Figura D.11: Variación de la concentración micelar crítica (x^{cmc}) con respecto a la fracción molar del primer componente (u_1) en la mezcla de tensoactivos. Datos experimentales de x^{cmc} y variación de la concentración micelar crítica de acuerdo con el modelo de Rubingh – Holland con coeficientes de actividad unitarios (modelo ideal) y el modelo de Rubingh – Holland acoplado al modelo de coeficientes de actividad de Margules con tres sufijos, se indican las bandas de confianza con el 95% de certeza estadística ($\alpha = 0.05$). Sistema con efectos atractivos y repulsivos:
a) Sistema $\{C_{16}-C_{10}-C_{16}-(2Br)\} + C_{16}TA-Br$, $A_{12} = -0.82 \pm 0.02$, $A_{21} = 0.3 \pm 0.04$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] The hlb system. ICI Americas lic., 1980.
- [2] Mohd. Akram, Naved Azum, Andleeb Z. Naqvi, and Kabir ud Din. Conductometric and fluorimetric investigations on the properties of mixed micelles of two cationic gemini surfactants. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(11):4746–4751, 2010.
- [3] R. G. Alargova, I. I. Kochijashky, M. L. Sierra, K. Kwetkat, and R. Zana. Mixed micellization of dimeric (gemini) surfactants and conventional surfactants: li. cmc and micelle aggregation numbers for various mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235(1):119 – 129, 2001.
- [4] Candy-Guadalupe Anistro-Torres. Estudio termodinámico de los sistemas (éter monodecílico del hexaetilenglicol / glucopiranosidos en solución acuosa a 298.15 k., 2009.
- [5] Robert Aveyard and Thomas A. Lawless. Interfacial tension minima in oil-water-surfactant systems. systems containing pure non-ionic surfactants, alkanes and inorganic salts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82:2951–2963, 1986.
- [6] S. Azizian, K. Shibata, T. Matsuda, T. Takiue, H. Matsubara, and M. Aratono. Surface phase transition of c12e1 at the air/water interface: A study by dynamic surface tension, external ra ft-ir, and 2d ir correlation methods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(34):17034–17042, 2006.
- [7] Naved Azum, Andleeb Z. Naqvi, Mohd. Akram, and Kabir ud Din. Studies of mixed micelle formation between cationic gemini and cationic conventional surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(2):429 – 435, 2008.

- [8] Naved Azum, Andleeb Z. Naqvi, Mohd. Akram, and Kabir ud Din. Properties of mixed aqueous micellar solutions formed by cationic alkanediyl- α,ω -bis(tetradecyldimethylammonium bromide) and alkyltrimethylammonium bromides: Fluorescence and conductivity studies. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54(5):1518–1523, 2009.
- [9] R. R. Balmbra, J. S. Clunie, J. M. Corkill, and J. F. Goodman. Effect of temperature on the micelle size of a homogeneous non-ionic detergent. *Trans. Faraday Soc.*, 58:1661–1667, 1962.
- [10] Alain Berthod, Seema Tomer, and John G Dorsey. Polyoxyethylene alkyl ether nonionic surfactants: physicochemical properties and use for cholesterol determination in food. *Talanta*, 55(1):69 – 83, 2001.
- [11] Pilar Brocos, Ángel Piñeiro, and Alfredo Amigo. Evaluating the quality of excess properties predictions.
- [12] Tanushree Chakraborty, Soumen Ghosh, and Satya P. Moulik. Micellization and related behavior of binary and ternary surfactant mixtures in aqueous medium: A cetyl pyridinium chloride (cpc), cetyl trimethyl ammonium bromide (ctab), and polyoxyethylene (10) cetyl ether (brij-56) derived system. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(31):14813–14823, 2005.
- [13] Hongyuan Cheng, Georgios M. Kontogeorgis, and Erling H. Stenby. Prediction of micelle formation for aqueous polyoxyethylene alcohol solutions with the unifac model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(5):892–898, 2002.
- [14] Jaw-Shin Cheng and Yan-Ping Chen. Correlation of the critical micelle concentration for aqueous solutions of nonionic surfactants. *Fluid Phase Equilibria*, 232(25):37 – 43, 2005.
- [15] J. M. Corkill, J. F. Goodman, and S. P. Harrold. Thermodynamics of micellization of non-ionic detergents. *Trans. Faraday Soc.*, 60:202–207, 1964.
- [16] J. M. Corkill, J. F. Goodman, and R. H. Ottewill. Micellization of homogeneous non-ionic detergents. *Trans. Faraday Soc.*, 57:1627–1636, 1961.
- [17] J. M. Corkill, J. F. Goodman, and J. R. Tate. Calorimetric determination of the heats of micelle formation of some non-ionic detergents. *Trans. Faraday Soc.*, 60:996–1002, 1964.

- [18] Mario Corti, Claudio Minero, and Vittorio Degiorgio. Cloud point transition in nonionic micellar solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(2):309–317, 1984.
- [19] Eloi Feitosa, Wyn Brown, and Per Hansson. Interactions between the non-ionic surfactant c12e5 and poly(ethylene oxide) studied using dynamic light scattering and fluorescence quenching. *Macromolecules*, 29(6):2169–2178, 1996.
- [20] Anne-Gaëlle Fournial, Ying Zhu, Valérie Molinier, Gaston Vermeersch, Jean-Marie Aubry, and Nathalie Azaroual. Aqueous phase behavior of tetraethylene glycol decanoyl ester (c9coe4) and ether (c10e4) investigated by nuclear magnetic resonance spectroscopic techniques. *Langmuir*, 23(23):11443–11450, 2007.
- [21] Raymond P. Frankewich and Willie L. Hinze. Evaluation and optimization of the factors affecting nonionic surfactant-mediated phase separations. *Analytical Chemistry*, 66(7):944–954, 1994.
- [22] B. B. Freud and H. Z. Freud. A theory of the ring method for the determination of surface tension. *Journal of the American Chemical Society*, 52(5):1772–1782, 1930.
- [23] M. Frindi, B. Michels, and R. Zana. Ultrasonic absorption studies of surfactant exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants with a short alkyl chain. 2. c6e3, c6e5, c8e4, and c8e8. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(14):6095–6102, 1992.
- [24] M. Nieves García-Lisbona, Amparo Galindo, George Jackson, and Andrew N. Burgess. An examination of the cloud curves of liquid - liquid immiscibility in aqueous solutions of alkyl polyoxyethylene surfactants using the saft-hs approach with transferable parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 120(17):4191–4199, 1998.
- [25] L. García-Río, J.R. Leis, J.L. López-Fontán, J.C. Mejuto, V. Mosquera, and P. Rodríguez-Dafonte. Mixed micelles of alkylamines and cetyltrimethylammonium chloride. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289(2):521 – 529, 2005.
- [26] Luis García-Río, José R. Leis, Juan C. Mejuto, Victor Mosquera, and Pedro Rodríguez-Dafonte.

- Stability of mixed micelles of cetylpyridinium chloride and linear primary alkylamines. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 309(1-3):216 – 223, 2007.
- [27] Sven Gerber, Vasil M. Garamus, Götz Milkereit, and Volkmar Vill. Mixed micelles formed by sds and a bolaamphiphile with carbohydrate headgroups. *Langmuir*, 21(15):6707–6711, 2005.
- [28] Asfaw Gezae Daful, Vladimir A. Baulin, Josep Bonet Avalos, and Allan D. Mackie. Accurate critical micelle concentrations from a microscopic surfactant model. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(13):3434–3443, 2011.
- [29] H. Gharibi, B. M. Razavizadeh, and M. Hashemianzaheh. New approach for the studies of physicochemical parameters of interaction of triton x-100 with cationic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 174(3):375 – 386, 2000.
- [30] Soumen Ghosh. Surface chemical and micellar properties of binary and ternary surfactant mixtures (cetyl pyridinium chloride, tween-40, and brij-56) in an aqueous medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(1):128 – 138, 2001.
- [31] Otto Glatter, Gerhard Fritz, Helmut Lindner, Judith Brunner-Popela, Rainer Mittelbach, Reinhard Strey, and Stefan U. Egelhaaf. Nonionic micelles near the critical point: Micellar growth and attractive interaction. *Langmuir*, 16(23):8692–8701, 2000.
- [32] I. Grillo and J. Penfold. Self-assembly of mixed anionic and nonionic surfactants in aqueous solution. *Langmuir*, 27(12):7453–7463, 2011.
- [33] Md. Emdadul Haque, Akhil Ranjan Das, and Satya Priya Moulik. Mixed micelles of sodium deoxycholate and polyoxyethylene sorbitan monooleate (tween 80). *Journal of Colloid and Interface Science*, 217(1):1 – 7, 1999.
- [34] Md Emdadul Haque, Akhil Ranjan Das, Animesh Kumar Rakshit, and Satya Priya Moulik. Properties of mixed micelles of binary surfactant combinations. *Langmuir*, 12(17):4084–4089, 1996.
- [35] William D. Harkins and Hubert F. Jordan. A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. *Journal of the American Chemical Society*, 52(5):1751–1772, 1930.

- [36] Thelma M. Herrington, S. S. Sahi, and Christine A. Leng. Apparent molar volumes for aqueous solutions of the homologous series of α -dodecyl- ω -hydroxypoly(oxyethylene) surfactants, c12eo(j= 4, 5, 6, 8 and 12), and of c10eo6. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 81:2693–2702, 1985.
- [37] J.M. Hierrezuelo, J. Aguiar, and C. Carnero Ruiz. Interactions in binary mixed systems involving a sugar-based surfactant and different n-alkyltrimethylammonium bromides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294(2):449 – 457, 2006.
- [38] J. D. Hines, R. K. Thomas, P. R. Garrett, G. K. Rennie, and J. Penfold. Investigation of mixing in binary surfactant solutions by surface tension and neutron reflection: Strongly interacting anionic/zwitterionic mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(44):8834–8846, 1998.
- [39] Krister Holeberg, Bo Jönsson, Bengt Kronberg, and Björn Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*. John Wiley and Sons, LTD., second edition, 2003.
- [40] P. M. Holland and D. N. Rubingh. Nonideal multicomponent mixed micelle model. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(11):1984–1990, 1983.
- [41] Jun Hu, Lihui Zhou, Jian Feng, Honglai Liu, and Ying Hu. Nonideal mixed micelles of gemini surfactant homologues and their application as templates for mesoporous material mcm-48. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(2):761 – 767, 2007.
- [42] Paul D. T. Huibers, Victor S. Lobanov, Alan R. Katritzky, Dinesh O. Shah, and Mati Karelson. Prediction of critical micelle concentration using a quantitative structure - property relationship approach. 1. nonionic surfactants. *Langmuir*, 12(6):1462–1470, 1996.
- [43] Md. Nazrul Islam and Teiji Kato. Adsorption and micellar properties of a mixed system of nonionic - nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289(2):581 – 587, 2005.
- [44] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1997.
- [45] M. M. Abbott J. M. Smith, H. C. Van Ness. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw Hill Book Co. Inc, 7th edition, 2005.

- [46] Soheila Javadian, Hussein Gharibi, Zahra Bromand, and Beheshteh Sohrabi. Electrolyte effect on mixed micelle and interfacial properties of binary mixtures of cationic and nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 318(2):449 – 456, 2008.
- [47] Edmundo Gomes de Azevedo John M. Prausnitz, Rüdiger N. Lichtenthaler. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. Prentice Hall, Inc., third edition, 1999.
- [48] Tejas Joshi, Jitendra Mata, and Pratap Bahadur. Micellization and interaction of anionic and nonionic mixed surfactant systems in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260(1-3):209 – 215, 2005.
- [49] Elena Junquera and Emilio Aicart. Mixed micellization of dodecylethyldimethylammonium bromide and dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous solution. *Langmuir*, 18(24):9250–9258, 2002.
- [50] Elena Junquera, Francisco Ortega, and Emilio Aicart. Aggregation process of the mixed ternary system dodecylethyldimethylammonium bromide/dodecylpyridinium chloride/H₂O: An experimental and theoretical approach. *Langmuir*, 19(12):4923–4932, 2003.
- [51] Rie Kakehashi, Motohiro Shizuma, Shingo Yamamura, and Tokuji Takeda. Mixed micelles containing sodium oleate: the effect of the chain length and the polar head group. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279(1):253 – 258, 2004.
- [52] Iqrar Ahmad Khan, Ahmad Jahan Khanam, Ziya Ahmad Khan, and Kabir ud Din. Mixing behavior of anionic hydrotropes with cationic gemini surfactants. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(11):4775–4779, 2010.
- [53] Ki Young Kim and Kyung-Hee Lim. Fits of scaling and uniquac equations to liquid - liquid equilibrium (l₁l₂) phase compositions of the binary amphiphile 2-butoxyethanol (1) + water (2) measured by the phase volume method. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(4):967–973, 2001.
- [54] U. R. Mikael Kjellin, Per M. Claesson, and Per Linse. Surface properties of tetra(ethylene oxide) dodecyl amide compared with poly(ethylene oxide) surfactants. 1. effect of the headgroup on adsorption. *Langmuir*, 18(18):6745–6753, 2002.

- [55] P. Ajmal Koya and Kabir ud Din. Studies on the mixed micelles of alkyltrimethylammonium bromides and butanediyl-1,4-bis(alkyldimethylammonium bromide) dimeric surfactants in the presence and absence of ethylene glycol at different temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(1):175 – 181, 2011.
- [56] Hsuan-Hong Lai and Li-Jen Chen. Liquid-liquid equilibrium phase diagram and density of three water + nonionic surfactant binary systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44(2):251–253, 1999.
- [57] Jonathan Lai, Valérie Molinier, Mathieu Sauthier, Laurianne Moity, Yves Castanet, André Mor-treux, and Jean-Marie Aubry. Effect of chain unsaturation on the self-association of tri- and tetraethylene glycol octyl ethers obtained by butadiene telomerization. *Langmuir*, 28(1):242–250, 2012.
- [58] Derek G. Leaist and Kimberley MacEwan. Coupled diffusion of mixed ionic micelles in aqueous sodium dodecyl sulfate + sodium octanoate solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(3):690–695, 2001.
- [59] M. Leemann, A. Martin, L. Belkoura, G. Fleischer, and D. Woermann. Study of the viscosity of nonionic surfactant/deuterium oxide mixtures and of the self-diffusion coefficient of the surfactant approaching the liquid/liquid coexistence curve. *Langmuir*, 13(20):5289–5293, 1997.
- [60] Markus Leemann, Kanthimathi Thirumoorthy, Yoo Joong Kim, Jiri Jonas, and Michael E. Paulaitis. Pressure dependence of the critical micelle concentration of a nonionic surfactant in water studied by ^1H - nmr. *Langmuir*, 14(19):5339–5341, 1998.
- [61] Xiao-Sen Li, Jiu-Fang Lu, Yi-Gui Li, and Jin-Chen Liu. Studies on uniuac and saft equations for nonionic surfactant solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 153(2):215 – 229, 1998.
- [62] David R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*. CRC Press, 84th edition, 2003.
- [63] Pernilla Liljekvist and Bengt Kronberg. Comparing decyl-[beta]-maltoside and octaethyle-

- neglycol mono n-decyl ether in mixed micelles with dodecyl benzenesulfonate: 1. formation of mixed micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 222(2):159 – 164, 2000.
- [64] Matthew L. Lynch, Kelly A. Kochvar, Janet L. Burns, and Robert G. Laughlin. Aqueous-phase behavior and cubic phase-containing emulsions in the c12e2 - water system. *Langmuir*, 16(7):3537–3542, 2000.
- [65] Hiroshi Maeda. A thermodynamic analysis of charged mixed micelles in water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(33):15933–15940, 2005.
- [66] Rakesh Kumar Mahajan and Durgesh Nandni. Micellization and phase behavior of binary mixtures of anionic and nonionic surfactants in aqueous media. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(8):3338–3349, 2012.
- [67] Xelhua-Elihut Marcos-Benítez. Termodinámica de las micelas formadas por octil- β -D-glucopiranosido (OGP)-alcoholes polietoxilados (C_iE_j) en solución acuosa. Master's thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2008.
- [68] Yves Maréchal. *The Hydrogen Bond and the Water Molecule. The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio Media*. Elsevier, 2007.
- [69] S.K. Mehta, Bhawna, and Ganga Ram. Behavior of papain in mixed micelles of anionic-cationic surfactants having similar tails and dissimilar head groups. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(1):105 – 111, 2010.
- [70] A. M. Misselyn-Bauduin, A. Thibaut, J. Grandjean, G. Broze, and R. Jérôme. Mixed micelles of anionic-nonionic and anionic-zwitterionic surfactants analyzed by pulsed field gradient nmr. *Langmuir*, 16(10):4430–4435, 2000.
- [71] L. Mokrushina, T. Churysova, K. Savchuk, Yu. Morozova, and N. Smirnova. Critical micelle concentration and phase behavior of aqueous mixtures of dodecylsulfates and sodium ethoxydodecylsulfate. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197:1077 – 1087, 2002.
- [72] Drew Myers. *Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications*. John Wiley and Sons, Inc., second edition, 1999.

- [73] Berta Oda Noda. *Introducción al análisis gráfico de datos experimentales*. Coordinación de Servicios Editoriales, Facultad de Ciencias, UNAM, tercera edición edition, 2005.
- [74] Akio Ohta, Ryo Murakami, Takanori Takiue, Norihiro Ikeda, and Makoto Aratono. Calorimetric study of micellar solutions of pentaethylene glycol mono-octyl and mono-decyl ethers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(35):8592–8597, 2000.
- [75] Tomomichi Okano, Takamitsu Tamura, Yutaka Abe, Takuya Tsuchida, Sannamu Lee, and Gohsuke Sugihara. Micellization and adsorbed film formation of a binary mixed system of anionic/nonionic surfactants. *Langmuir*, 16(4):1508–1514, 2000.
- [76] Ornella Ortona, Vincenzo Vitagliano, Luigi Paduano, and Lucia Costantino. Microcalorimetric study of some short-chain nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 203(2):477 – 484, 1998.
- [77] M. Prasad, S.P. Moulik, and R. Palepu. Self-aggregation of binary mixtures of alkyltriphenylphosphonium bromides: a critical assessment in favor of more than one kind of micelle formation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2):658 – 666, 2005.
- [78] Gargi Basu Ray, Indranil Chakraborty, Soumen Ghosh, and Satya P. Moulik. On mixed binary surfactant systems comprising mega 10 and alkyltrimethylammonium bromides: A detailed physicochemical study with a critical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2):543 – 553, 2007.
- [79] Elvira Rodenas, Mercedes Valiente, and Ma del Sol Villafruela. Different theoretical approaches for the study of the mixed tetraethylene glycol mono-n-dodecyl ether/hexadecyltrimethylammonium bromide micelles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21):4549–4554, 1999.
- [80] Milton J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley - Interscience, third edition, 2004.
- [81] Gabriella M. Santonicola and Eric W. Kaler. Mixtures of n-octyl- β -d-glucoside and triethylene glycol mono-n-octyl ether: Phase behavior and micellar structure near the liquid - liquid phase boundary. *Langmuir*, 21(22):9955–9963, 2005.

- [82] Laurier L Schramm. *Emulsions, Foams and Suspensions*. Wiley - VCH Verlag GmbH & Co., 2005.
- [83] K. Shivaji Sharma, P.A. Hassan, and Animesh K. Rakshit. Self aggregation of binary surfactant mixtures of a cationic dimeric (gemini) surfactant with nonionic surfactants in aqueous medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 289(1-3):17 – 24, 2006.
- [84] K.Shivaji Sharma, Christopher Rodgers, Rama M Palepu, and A.K Rakshit. Studies of mixed surfactant solutions of cationic dimeric (gemini) surfactant with nonionic surfactant c12e6 in aqueous medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268(2):482 – 488, 2003.
- [85] James A. Silas, Eric W. Kaler, and Randal M. Hill. Effect of didodecyldimethylammonium bromide on the phase behavior of nonionic surfactant - silicone oil microemulsions. *Langmuir*, 17(15):4534–4539, 2001.
- [86] Reinhard Strey, Reinhard Schomacker, Didier Roux, Frederic Nallet, and Ulf Olsson. Dilute lamellar and I3 phases in the binary water-c12e5 system. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86:2253–2261, 1990.
- [87] Yogesh R. Suradkar and Sunil S. Bhagwat. Cmc determination of an odd carbon chain surfactant (c13e20) mixed with other surfactants using a spectrophotometric technique. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(6):2026–2031, 2006.
- [88] Tharwat F. Tadros. *Applied Surfactants*. Wiley - VCH Verlag GmbH & Co., 2005.
- [89] T. Telgmann and U. Kaatze. Monomer exchange and concentration fluctuations in poly(ethylene glycol) monoalkyl ether/water mixtures. dependence upon nonionic surfactant composition. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(21):4846–4856, 2000.
- [90] Deepti Tikariha, Kallol K. Ghosh, Nadia Barbero, Pierluigi Quagliotto, and Soumen Ghosh. Micellization properties of mixed cationic gemini and cationic monomeric surfactants in aqueous-ethylene glycol mixture. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 381(1-3):61 – 69, 2011.

- [91] Deepti Tikariha, Kallol K. Ghosh, Pierluigi Quagliotto, and Soumen Ghosh. Mixed micellization properties of cationic monomeric and gemini surfactants. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(10):4162–4167, 2010.
- [92] Wei Tong, Qing Zheng, Shuang Shao, Qunfang Lei, and Wenjun Fang. Critical micellar concentrations of quaternary ammonium surfactants with hydroxyethyl substituents on head-groups determined by isothermal titration calorimetry. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9):3766–3771, 2010.
- [93] A. Miriam Novelo Torres and Jesús Gracia Fadrique. Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de gibbs. *Educación Química*, 16(1), 2005.
- [94] Josefina Viades Trejo and Jesús Gracia Fadrique. A new surface equation of state: Hydrophobic - hydrophilic contributions to the activity coefficient. *Fluid Phase Equilibria*, 264(1-2):12 – 17, 2008.
- [95] Kabir ud Din, Mohmad Shafi Sheikh, and Aijaz Ahmad Dar. Interaction of a cationic gemini surfactant with conventional surfactants in the mixed micelle and monolayer formation in aqueous medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 333(2):605 – 612, 2009.
- [96] Andrés-Adolfo Velasco-Medina. Obtención de las propiedades superficiales de la familia homóloga del 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecín-5,8-diol etoxilados., 2009.
- [97] Josefina Viades-Trejo, Alfredo Amigo, and J. Gracia-Fadrique. Activity coefficients at infinite dilution for surfactants. *Fluid Phase Equilibria*, 250(1-2):158 – 164, 2006.
- [98] M. Volmer. Thermodynamische folgerungen aus der zustandsgleichung für adsorbite stoffe. *Z. Phys. Chem.*, 115:253–260, 1925.
- [99] Stanley M. Walas. *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth, 1985.
- [100] Xiaoyong Wang, Jinben Wang, Yilin Wang, Jianping Ye, Haike Yan, and Robert K. Thomas. Properties of mixed micelles of cationic gemini surfactants and nonionic surfactant triton x-100: Effects of the surfactant composition and the spacer length. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(2):739 – 746, 2005.

- [101] Chih-Kang Wu and Li-Jen Chen. Wetting behavior of mixtures of water and nonionic polyoxyethylene alcohol. *Langmuir*, 21(15):6883–6890, 2005.
- [102] Guangqiang Zhao, Cho Cho Khin, Shing Bor Chen, and Bing-Hung Chen. Nonionic surfactant and temperature effects on the viscosity of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(29):14198–14204, 2005.
- [103] Jing Zhao, Sherril D. Christian, and B. M. Fung. Mixtures of monomeric and dimeric cationic surfactants. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(39):7613–7618, 1998.