



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**TENSIÓN SUPERFICIAL DE NONILFENOL
ETOXILADOS EN DISOLUCIÓN ACUOSA.
METODO ANILLO DE DU NOÛY**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIOLÓGICA
P R E S E N T A:**

GABRIELA SERRANO ACOSTA



**DIRECTOR DE TESIS:
JESÚS GRACIA FADRIQUE
2014**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Jesús Gracia Fadrique

VOCAL: Josefina Esperanza Viades Trejo

SECRETARIO: Alma Miriam Novelo Torres

1er. SUPLENTE: Ma. Guadalupe Lemus Barajas

2° SUPLENTE: Carlos Juárez Osorio

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Superficies

Departamento De Fisicoquímica

Facultad de Química

Ciudad Universitaria

Universidad Nacional Autónoma de México

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Jesús Gracia Fadrique

SUSTENTANTE:

Gabriela Serrano Acosta

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Román y Gabriela por todo su apoyo y comprensión brindados durante este tiempo, por el ejemplo que me han dado a lo largo de mi vida para ser y formarme como la persona que soy.

A mis hermanos y amigos que me apoyaron y brindaron su amistad incondicional, estando al pendiente de cada uno de mis pasos en esta etapa de mi vida.

Al Dr. Jesús Gracia Fradique asesor de esta tesis, sin cuyo apoyo y asesoramiento constante en este trabajo no hubiera podido salir adelante, muchas gracias por la confianza otorgada. Y por darme la oportunidad para la realización de este Proyecto de investigación, así como en la ayuda brindada en la discusión de los resultados y su constante apoyo.

A los compañeros del laboratorio de superficies por su apoyo y ayuda para la realización del tema. A la profesora Alma Miriam Torres Novelo por la asesoría técnica en la operación del tensiómetro de Du Noüy. En especial a Víctor Manuel Toledano por el trabajo en equipo para la realización de este proyecto.

La realización de esta tesis no hubiera sido posible sin el financiamiento del Proyecto INNOVATEC "Desarrollo de una nueva línea de tensoactivos biodegradables" POLAQUIMIA-CONACYT con número de registro 178677.

En primer lugar quiero agradecer al Ing. Víctor Manuel Gutiérrez García por la oportunidad brindada de participar en el Proyecto "Desarrollo de una nueva línea de tensoactivos biodegradables" y el apoyo recibido durante el período en que se desarrollaron las actividades que se ven culminadas con este trabajo de investigación.

Debo un especial reconocimiento a la empresa POLAQUIMIA y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por las facilidades otorgadas para hacer posible este proyecto.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	3
INDICE DE FIGURAS	7
OBJETIVO	11
INTRODUCCION	12
CAPITULO I.....	15
TERMODINAMICA DE EQUILIBRIO DE FASES.....	15
1.1 Generalidades.....	15
1.2 Energía libre de Hemholtz	20
1.3 Energía libre de Gibbs.....	22
1.4 Potenciales químicos.....	23
CAPITULO II.....	26
FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES.....	26
2.1 Tensión superficial y Adsorción	26
2.2 Ecuación de adsorción de Gibss.....	26
2.3 Ecuación ideal bidimensional.....	31
2.4 Isoterma de Langmuir	33
2.5 Ecuación de Gibbs-Volmer	35
2.6 Energía estándar de adsorción y micelización.....	37
CAPITULO III	40
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	40
3.1 Parte Experimental	40
3.2 Metodología.....	42
3.3 Corrección de datos experimentales	43

CAPITULO IV.....	46
4.1 Resultados.....	46
4.2 ANALISIS DE RESULTADOS	60
CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFIA	64
ANEXOS	68

INDICE DE FIGURAS

1.1	Representación gráfica de un Sistema bifásico.....	15
1.2	Sistema bifásico con una superficie interfacial.....	16
1.3	Fuerzas que actúan sobre las moléculas del líquido.....	17
2.1	Presión superficial en función del logaritmo de la composición $\ln x$	31
3.1	Equipo de anillo de Du Noüy acoplado en laboratorio de superficies (a) Ascensor automático, (b) recipiente de vidrio, (c) balanza analítica digital, (d) gancho, (e) Anillo (f y g) Baño térmico.....	41
4.1	Comportamiento de presión superficial en función de logaritmo natural de la concentración para el nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno.....	46
4.2	Comportamiento de presión superficial en función de logaritmo natural de la concentración para el nonilfenol con 10 moles de óxido de etileno.....	47
4.3	Comportamiento de presión superficial en función de logaritmo natural de la concentración para el nonilfenol con 17.5 moles de óxido de etileno.....	47
4.4	Comportamiento de presión superficial en función de logaritmo natural de la concentración para el nonilfenol con 23 moles de óxido de etileno.....	48
4.5	Comportamiento de presión superficial en función de logaritmo natural de la concentración para el nonilfenol con 30 moles de óxido de etileno.....	48
4.6	Comportamiento de presión superficial en función de la fracción masa para el nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno.....	50
4.7	Comportamiento de presión superficial en función de la fracción masa para el nonilfenol con 10 moles de óxido de etileno.....	50
4.8	Comportamiento de presión superficial en función de la fracción masa para el nonilfenol con 17.5 moles de óxido de etileno.....	51

4.9	Comportamiento de presión superficial en función de la fracción masa para el nonilfenol con 23 moles de óxido de etileno.....	51
4.10	Comportamiento de presión superficial en función de la fracción masa para el nonilfenol con 30 moles de óxido de etileno.....	52
4.11	Comportamiento de $\ln \pi^*/w$ vs $1 - \pi^*$ para el nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno.....	53
4.12	Comportamiento de $\ln \pi^*/w$ vs $1 - \pi^*$ para el nonilfenol con 10 moles de óxido de etileno.....	54
4.13	Comportamiento de $\ln \pi^*/w$ vs $1 - \pi^*$ para el nonilfenol con 17.5 moles de óxido de etileno.....	54
4.14	Comportamiento de $\ln \pi^*/w$ vs $1 - \pi^*$ para el nonilfenol con 23 moles de óxido de etileno.....	55
4.15	Comportamiento de $\ln \pi^*/w$ vs $1 - \pi^*$ para el nonilfenol con 30 moles de óxido de etileno.....	55
4.16	Comportamiento de cmc versus moles de óxido de etileno para los Nonilfenoles.....	60
4.17	Comportamiento de presión superficial versus moles de óxido de etileno de Nonilfenoles.....	61
4.18	Comportamiento de Energía de Gibbs de adsorción versus moles de óxido de etileno de Nonilfenoles.....	62

TABLAS

4.1	Parámetros de la ecuación de Gibbs integral para el sistema NF-8 en solución acuosa.....	46
4.2	Parámetros de la ecuación de Gibbs integral para el sistema NF-10 en solución acuosa.....	47
4.3	Parámetros de la ecuación de Gibbs integral para el sistema NF-17.5 en solución acuosa.....	47
4.4	Parámetros de la ecuación de Gibbs integral para el sistema NF-23 en solución acuosa.....	48
4.5	Parámetros de la ecuación de Langmuir para el sistema NF-8 en solución acuosa.....	50
4.6	Parámetros de la ecuación de Langmuir para el sistema NF-10 en solución acuosa.....	50
4.7	Parámetros de la ecuación de Langmuir para el sistema NF-17.5 en solución acuosa.....	51
4.8	Parámetros de la ecuación de Langmuir para el sistema NF-23 en solución acuosa.....	51
4.9	Parámetros de la ecuación de Langmuir para el sistema NF-30 en solución acuosa.....	52
4.10	Parámetros de la ecuación de Volmer para el sistema NF-8 en solución acuosa.....	53
4.11	Parámetros de la ecuación de Volmer para el sistema NF-10 en solución acuosa.....	54
4.12	Parámetros de la ecuación de Volmer para el sistema NF-17.5 en solución acuosa.....	54
4.13	Parámetros de la ecuación de Volmer para el sistema NF-23 en solución acuosa.....	55

4.14	Parámetros de la Ecuación de Integral de Gibbs para NF.....	58
4.15	Parámetros de la Ecuación de Langmuir para NF.....	58
4.16	Parámetros de la Ecuación de Volmer para NF.....	59
4.17	Comparación de cmc en ppm a 25° C entre Nonilfenol.....	59

OBJETIVO

Determinar la actividad superficial y parámetros termodinámicos de la familia homóloga de nonilfenol etoxilados 8, 10, 17.5, 23 y 30 moles de óxido de etileno.

INTRODUCCION

Los Nonilfenol etoxilados han sido utilizados en diferentes aplicaciones, debido particularmente a su uso en formulaciones de detergentes líquidos, industria textil, industria agroquímica, fabricación de papel, pinturas en emulsión base agua, resinas, procesos de recuperación de aceites, petróleo, etc. Se consideran biodegradables pero los metabolitos de biodegradación generan materiales tóxicos calificados como Endocrinos Disruptores que han causado una alerta a su empleo en medios acuosos en contacto con ambientes biológicos.

El presente trabajo describe las propiedades superficiales de tensoactivos de Nonilfenol etoxilados. Se estudió la actividad superficial de la familia homóloga de estos compuestos en medio acuoso a una temperatura de 25°C. En el primer capítulo se mencionan generalidades de la termodinámica de equilibrio de fases, donde se describen las ecuaciones de la energía libre de Hemholtz, energía libre de Gibbs y potencial químico. El segundo capítulo introduce a los conceptos de tensión superficial y adsorción, analizando las ecuaciones de estado de Gibbs, Langmuir y Volmer utilizadas en el procesamiento de datos experimentales. En el capítulo tres se describe la metodología aplicada para la obtención de los datos experimentales, cabe mencionar que el estudio se llevo acabó para la superficie líquido del sistema en estudio,

mediante un tensiómetro de anillo. En el capítulo cuatro se muestran los resultados sobre la actividad superficial de los anfifilos y el análisis termodinámico de los modelos: Gibbs, Langmuir y Volmer.

CAPITULO I

CAPITULO I

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES.

1.1 Generalidades

Las moléculas en la superficie de una fase están en un ambiente energético diferente a las que se encuentran en el interior de la misma. En un sistema compuesto por las fases volumétricas α y β (figura 1.1) las moléculas que se encuentran en la zona de contacto entre las fases, o muy próximas a ella, tiene un entorno molecular distinto al de las moléculas que se encuentran en el interior de cada una de las fases.

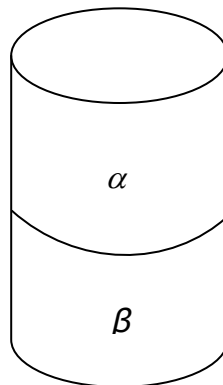


Figura 1.1 Representación gráfica de un Sistema bifásico.

La región tridimensional de contacto entre las fases α y β en la cual las moléculas interaccionan como moléculas de ambas fases se denomina

interfase. El término interfase se refiere a la superficie que separa las dos fases (figura 1.2).¹

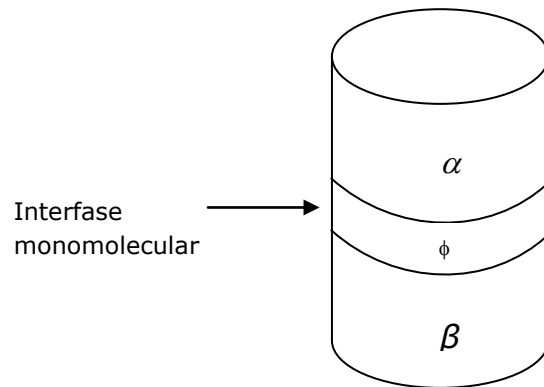


Figura 1.2 Sistema bifásico con una superficie interfacial.

Considerando un líquido en equilibrio con su vapor (figura 1.3), las interacciones intermoleculares del líquido disminuyen su energía interna. Las moléculas situadas en la superficie del líquido experimentan menos atracciones hacia otras moléculas del líquido en comparación a las moléculas que se encuentran en el interior de la fase, por lo que existe una energía media superior a la de las moléculas en el seno de la fase líquida. La concentración de moléculas en la fase vapor es tan baja que podemos ignorar las interacciones entre moléculas de fase vapor y

¹ El término interfase se describe en el Libro de Físicoquímica de Levine pp. 468. El cual es definido en el diccionario de la Real Academia.

moléculas de la superficie del líquido. Es necesario realizar trabajo para aumentar el área de la superficie interfacial líquido-vapor, ya que un aumento implica la existencia de un menor número de moléculas en el interior de la fase líquida que en la capa donde habrá un mayor número de moléculas [5,6].

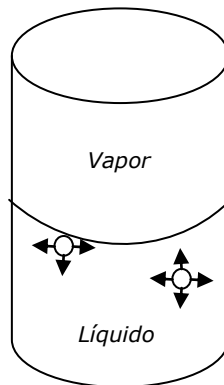


Figura 1.3 Representación de las fuerzas que actúan sobre las moléculas del líquido.

Para un sistema cerrado, sin considerar los efectos superficiales por el momento, la expresión diferencial para la energía libre U de un sistema es:

$$dU = dQ + dW \quad (1.1)$$

Donde dQ es el cambio diferencial del calor tomado por el sistema y dW el trabajo efectuado por el sistema. Para un sistema en equilibrio, los cambios infinitesimales son reversibles y si el trabajo realizado es asociado con los cambios de volumen, $dW = -PdV$ donde V es el volumen y P la presión del sistema. Así mismo $dQ = TdS$ donde S es la entropía y T la temperatura del sistema, la ecuación (1.1) se describe como:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.2)$$

Donde μ_i es el potencial químico del componente i y n_i es el número de moles del componente i en el sistema.

El trabajo que se invierte en aumentar el área de la superficie interfacial es positivo, el sistema siempre adopta una configuración en la que presente un área superficial mínima. Además del trabajo σdA necesario para cambiar la superficie, existe un trabajo $-PdV$ asociado con cualquier cambio de volumen, donde P es la presión en el interior de cada fase y V el volumen total del sistema. Por tanto el trabajo efectuado sobre un sistema formado por las fases α y β es:

$$dW = -PdV + \sigma dA \quad (1.3)$$

donde σ es la tensión superficial y A el área de la interfase. Partiendo de que la interfase está en equilibrio con el seno de la solución, el potencial químico es el mismo en ambas regiones, por lo cual la ecuación (1.2)

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (1.4)$$

Por consiguiente, una definición de tensión superficial es:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{V, T, n_i} \quad (1.5)$$

La energía interna del sistema puede ser expresada en función de la suma de las energías individuales de cada fase:

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\phi \quad (1.6)$$

donde U^α , U^β , U^ϕ son las energías internas de las regiones α , β y de la interfase respectivamente. En forma diferencial la ecuación (1.6) se expresa como:

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\phi \quad (1.7)$$

La ecuación (1.7) puede expresarse como:

$$dU = \sum T dS^\phi - \sum P dV^\phi + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i^\phi \quad (1.8)$$

donde la suma \sum , con el superíndice ϕ , representa todas las fases presentes en el sistema. Para una superficie el cambio diferencial de la energía interna es:

$$dU^\phi = T dS^\phi - P dV^\phi + \sigma dA + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi \quad (1.9)$$

1.2 Energía libre de Hemholtz

La función para la energía libre de Hemholtz se describe como:

$$F^\phi = U^\phi - TS^\phi \quad (1.10)$$

su expresión diferencial se denota como:

$$dF^\phi = dU^\phi - TdS^\phi - S^\phi dT \quad (1.11)$$

de la ecuación (1.9) y la ecuación (1.11) se obtiene:

$$dF^\phi = S^\phi dT - PdV^\phi + \sigma dA + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi \quad (1.12)$$

La ecuación (1.12) se refiere únicamente a la fase superficial. Para todo el sistema la energía libre de Hemholtz se describe como:

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (1.13)$$

De la ecuación (1.12) y (1.13), se obtienen la definición para tensión superficial:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_i} \quad (1.14)$$

La tensión superficial es el trabajo reversible isotérmico realizado a lo largo de la superficie por unidad de área a volumen y número de moles constantes².

²Formulas descritas en Physica and Chemistry of interfaces, Hans-Jürgen.2003.

1.3 Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs de una superficie es análoga a la definición para la energía libre de Hemholtz.

$$G^\phi = F^\phi + PV^\phi = F^\phi - \sigma A + PV^\phi \quad (1.15)$$

La expresión diferencial de la ecuación (1.15) es:

$$dG^\phi = -S^\phi dT + V^\phi dP - \sigma dA + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi \quad (1.16)$$

La energía libre de Gibbs se denota ahora con G donde:

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^\phi \quad (1.17)$$

y

$$dG = -SdT + VdP - Ad\sigma + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (1.18)$$

De la integración de la ecuación (1.16) manteniendo constantes las variables se obtiene:

$$G^\phi = \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi \quad (1.19)$$

1.4 Potenciales químicos

Para el potencial químico en sistemas en los cuales existe una superficie la ecuación es³:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j,A} \quad (1.20)$$

de manera correspondiente, el potencial químico de superficie puede ser definido como:

$$\mu_i^\phi = \left(\frac{\partial U^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{T,V^\phi,n_i^\phi,A} \quad (1.21)$$

Para un sistema cerrado heterogéneo, el cambio de energía interno generado por la presencia de los procesos de transferencia de masa temperatura y presión esta descrito por la ecuación:

$$dU = TdS^\phi - PdV^\phi + \sum_i \mu_i dn_i^\phi \quad (1.22)$$

pero si la superficie está en equilibrio con el seno de la solución, los potenciales químicos se igualan:

$$\mu_i = \mu_i^\phi \quad (1.22)$$

³ El potencial químico es un concepto abstracto cuyo valor no puede ser calculado, por lo tanto es necesario relacionarlo con magnitudes medibles como presión, temperatura o composición.

Esta equivalencia se origina porque el cambio de energía interna sobre la adición del material es independiente de la fase (α , β o la interfase).

El potencial químico puede ser expresado en términos de energía libre de Gibbs:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j,a}$$

$$\mu_i^\phi = \left(\frac{\partial G^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{T,V^\phi,n_j^\phi,a} \quad (1.23)$$

también puede ser mostrado, por el uso de propiedades de derivadas parciales, puede describirse como:

$$\mu_i^\phi = \left(\frac{\partial U^\phi}{\partial n_i^\phi} \right)_{T,V^\phi,n_j^\phi,\sigma} = \left(\frac{\partial F^\phi}{\partial A} \right)_{T,V^\phi,n_j^\phi} = \left(\frac{\delta A^\phi}{\delta n_i^\phi} \right)_{T,V^\phi,n_j^\phi,\sigma} \quad (1.24)$$

CAPITULO II

CAPITULO II

FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES

2.1 Tensión superficial y Adsorción

Una superficie es la región de contacto entre dos fases. Este término designa la frontera entre un líquido y un vapor o gas. La superficie entre dos líquidos o sólidos, también entre un fluido y un sólido se denomina interfase. La tensión superficial puede ser representada por la ecuación (1.14). Donde el valor de la tensión superficial se expresa en unidades de fuerza por longitud (mN/m), es equivalente al cambio de energía libre superficial en unidades de energía sobre área (ergios/cm²), esta se emplea tanto para representar la energía libre de superficie como la tensión superficial de líquidos puros en condiciones de temperatura, presión y composición constante [6,7,13].

2.2 Ecuación de adsorción de Gibbs

La tensión superficial cambia cuando la adsorción de un soluto se lleva a cabo en una interfase. La ecuación de adsorción de Gibbs es la expresión termodinámica que relaciona la concentración del soluto en la superficie con la tensión superficial y la actividad de bulto. En sistemas (líquido-líquido y líquido-vapor) la ecuación de adsorción de Gibbs se

emplea para determinar la concentración de superficie, por lo cual se integra la ecuación:

$$U^\phi = TS^\phi - PV^\phi + \sigma A + \sum_{i=1}^c \mu_i n_i^\phi \quad (2.1)$$

La diferencial de la ecuación (2.1):

$$dU^\phi = TdS^\phi + V^\phi dT - PdV^\phi - V^\phi dP + \sigma dA + Ad\sigma + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^\phi + \sum_{i=1}^c n_i^\phi d\mu_i \quad (2.2)$$

Al igualar las ecuaciones (2.1) y (2.2) obtenemos:

$$S^\phi dT - V^\phi dP + Ad\sigma + \sum_{i=1}^c n_i^\phi d\mu_i = 0 \quad (2.3)$$

$V^\phi dP = 0$ dado que P y la temperatura son constante la ecuación se reduce a:

$$Ad\sigma + \sum_{i=1}^c n_i^\phi d\mu_i = 0 \quad (2.4)$$

al dividir la ecuación entre A se obtiene:

$$d\sigma + \sum_{i=1}^c \left(\frac{n_i^\phi}{A} \right) d\mu_i = 0 \quad (2.5)$$

el término n_i^ϕ/A^4 se denotará como Γ_i que es la concentración de superficie o aproximación de Gibbs. Es definida como el exceso molar del componente i , adsorbido en la interfase por unidad de área. La ecuación (2.5) puede escribirse como:

$$-d\sigma = \sum_i^c \Gamma_i d\mu_i \quad (2.6)$$

La ecuación (2.3) es la ecuación de adsorción de Gibbs. La cual describe la variación de tensión superficial en función de la concentración superficial de los componentes del sistema multiplicada por su potencial químico.

La diferencia entre la tensión superficial del disolvente σ_1^0 y la tensión superficial del sistema σ se define como presión superficial π^5

$$\pi = \sigma_1^0 - \sigma \quad (2.7)$$

La ecuación de adsorción de Gibbs puede expresarse en términos de π :

$$d\pi = \sum_i^c \Gamma_i d\mu_i \quad (2.8)$$

⁴ "A" es el área interfacial.

⁵ La presión superficial tiene unidades de dina por centímetro y se puede medir directamente. Arthur W. Adamson pp.81

Para un sistema binario disolvente (1) y soluto (2) se describe:

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.9)$$

la concentración del disolvente en la superficie es $\Gamma_1 = 0$ por lo tanto la ecuación se reduce a:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (2.10)$$

En el equilibrio los potenciales químicos en la disolución y la superficie son iguales si se asume un comportamiento ideal en la disolución el potencial químico del soluto es:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x \quad (2.11)$$

se derivada de la ecuación (2.11):

$$d\mu = RT d\ln x \quad (2.12)$$

Al sustituir la ecuación (2.12) en (2.10) se obtiene la ecuación para calcular la cantidad de soluto adsorbido en la superficie por unidad de área a partir de la presión superficial en función de la concentración de la disolución.

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (2.13)$$

Si se representa π versus $\ln x$, en el régimen de composición concentrado, se puede distinguir una concentración máxima (figura 2.1) que de acuerdo con la ecuación (2.13) representa una concentración máxima de superficie.

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{m\acute{a}x} \quad (2.14)$$

La concentración superficial máxima es el número máximo de moléculas de soluto en la superficie por unidad de área.

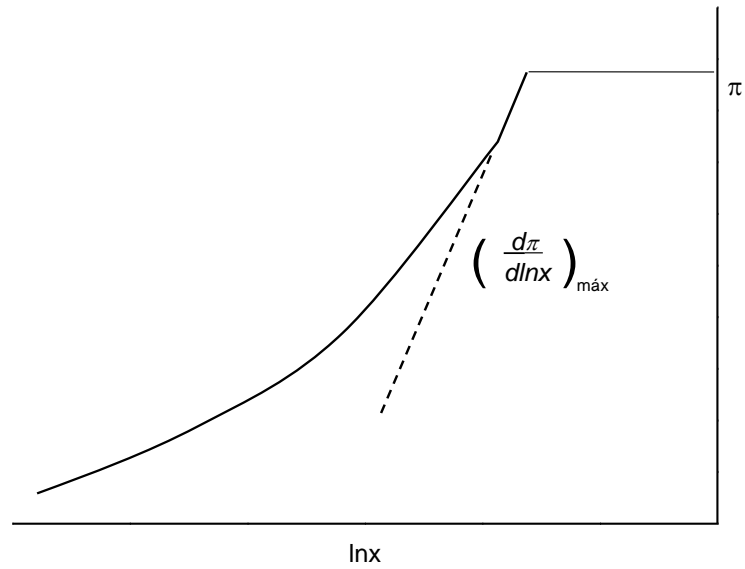


Figura 2.1 Presión superficial en función del logaritmo de la composición $\ln x$ [7].

2.3 Ecuación ideal bidimensional

La ecuación bidimensional se obtiene a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs. Describe a la superficie en el régimen de concentración diluido. En este intervalo de composición la presión superficial π es una función lineal de la composición de la dilución expresada en fracción masa x .

$$\pi = \delta x \quad (2.15)$$

$$\delta = \frac{d\pi}{dx} \quad (2.16)$$

Al sustituir la ecuación (2.16) en (2.13) se obtiene:

$$\Gamma = \frac{\delta x}{RT} \quad (2.17)$$

Donde $\pi = \delta x$, entonces se describe como:

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT} \quad (2.18)$$

El recíproco de la concentración superficial es el área específica A que ocupa un mol de soluto en la superficie. En términos de área superficial la ecuación (2.18) se conoce como ecuación de estado ideal bidimensional:

$$\pi A = RT \quad (2.19)$$

La ecuación ideal bidimensional es análoga a la ecuación de estado de los gases ideales $PV = RT$, la π equivale a la presión absoluta P y el área superficial A el volumen molar V .

La fracción de espacios ocupados por el soluto en la superficie θ , estimada por la ecuación ideal bidimensional, se obtiene al dividir la ecuación (2.17) por Γ_s :

$$\theta = \beta x \quad (2.20)$$

Toda isoterma de adsorción relaciona la concentración de la disolución con la composición de la superficie a una temperatura determinada. La constante β es el parámetro que mide el efecto liofóbico y manifiesta la tendencia de una molécula a migrar a la superficie.

$$\beta = \frac{\delta x}{\Gamma_s RT} \quad (2.21)$$

2.4 Isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Gibbs permite la transformación de una ecuación que describe el perfil gráfico de una isoterma a una ecuación de estado de superficie:

$$\theta = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left[\frac{d\pi}{dx} \right] = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (2.22)$$

donde θ es la cobertura de la superficie definida como:

$$\theta = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_{sat}} \quad (2.23)$$

donde Γ_2 es la concentración de superficie referida al componente 2 y Γ_{sat} , es la concentración de superficie máxima, π es la presión superficial, R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, x la concentración de bulto en fracción masa, β que es equivalente a la constante de Henry en dos dimensiones. La isoterma de Langmuir acoplada a la ecuación de adsorción de Gibbs resulta:

$$\theta = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left[\frac{d\pi}{dx} \right] = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (2.24)$$

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x d \ln(1 + \beta x) \quad (2.25)$$

al separar variables e integrar la ecuación (2.25) obtenemos la ecuación de estado propuesta por Langmuir:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (2.26)$$

2.5 Ecuación de Gibbs-Volmer

La ecuación de estado de Volmer en su forma común es:

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (2.25)$$

donde A es el área superficial por mol y A_0 llamada co-área que de forma análoga al parámetro b de la ecuación de Van der Waals, considera el área mínima que ocupa en la superficie las moléculas adsorbidas, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. En términos de adsorción la concentración superficial Γ , puede ser expresada como:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_0} \quad (2.26)$$

la sustitución de Γ en la ecuación de adsorción de Gibbs (2.13) permite la evaluación del potencial químico de la superficie correspondiente a la ecuación de Volmer:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu^S = RT \int_{\pi^0}^{\pi} d \ln \pi + \int_{\pi^0}^{\pi} \frac{d\pi}{\Gamma_0} \quad (2.27)$$

$$\mu^S = \mu^{0S} + RT \ln \pi^* - \frac{\pi^0 - \pi}{\Gamma_0} \quad (2.28)$$

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

$$\mu^b = \mu^s \quad (2.30)$$

donde μ^{0s} es el potencial químico de referencia $\pi^* = \frac{\pi}{\pi_s}$ y π_s es la presión superficial en condiciones de saturación.

En la zona de dilución infinita, se mantiene la igualdad de potenciales químicos. En el límite de dilución $x \rightarrow 0$ y $\gamma \rightarrow \gamma^\infty$

$$\ln \gamma^\infty = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi_m}{\Gamma_0 RT} \quad (2.31)$$

Tomando como estado de referencia la región saturada donde $0 \leq \pi^* \leq 1$; $x \leq x_{cmc}$ y $\gamma = \gamma^\infty$ y un estado de equilibrio entre el seno del líquido y la superficie se obtiene:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \ln \gamma^\infty + (1 - \pi^*) \frac{\pi_m}{\Gamma_0 RT} \quad (2.32)$$

Si evaluamos la ecuación (2.31) en límites de cmc:

$$-\ln(x_{cmc}) = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi_m}{\Gamma_0 RT} \pi^* \quad (2.33)$$

La ecuación (2.33) es equivalente a la ecuación (2.31), por tanto se denota $\gamma^\infty = x_{cmc}^{-1}$ [1,2]. Y se describe:

$$\ln(\gamma^{cmc} x_{cmc}) = 0 \quad (2.34)$$

$$\ln \gamma^{cmc} = -\ln x_{cmc} \quad (2.35)$$

Así demuestra que $\gamma^\infty = x_{cmc}^{-1} = \gamma^{cmc}$.

2.6 Energía estándar de adsorción y micelización

A partir de las curvas de tensión superficial en función de la concentración, se obtienen los valores de cmc, que son utilizados para cuantificar la energía libre estándar de adsorción y de micelización:

$$\Delta G_{ads} = RT \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (2.36)$$

$$\Delta G_{mic} = RT \ln_{cmc} \quad (2.37)$$

Para la ecuación (2.32), en los límites $x \rightarrow 0$, $\pi^* \rightarrow 0$ y tomando en consideración que $\frac{\pi}{\Gamma_0 RT} = z$, se deduce [2]:

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} + \ln x_{cmc} = z_0 \quad (2.38)$$

La ecuación (2.36) expresa la energía estándar de adsorción y micelización al ser multiplicada por RT :

$$RT \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} + RT \ln x_{cmc} = -\Delta G_{ads}^0 + \Delta G_{mic}^0 = RTz_0 \quad (2.39)$$

CAPITULO III

CAPITULO III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Parte Experimental

Los capítulos anteriores refieren los fundamentos que describen el procesamiento de datos experimentales, para caracterizar a los tensoactivos señalados

Los tensoactivos utilizados fueron nonilfenol con 8, 10, 17.5, 23, 30 moles de oxido de etileno, suministrados por la empresa POLAQUIMIA.

La tensión superficial fue medida utilizando el método de anillo de Du Noüy, con un equipo no comercial en el laboratorio de Superficies, el tradicional anillo se acoplo al puerto inferior de una balanza analítica digital (OHAUS ± 0.3 mg) mediante un ganchillo diseñado para tal efecto, un ascensor eléctrico de los Laboratorios Orbisphere, que admite un pequeño reactor de vidrio con camisa, conectado a un baño térmico Haake K20, equipado con una unidad electrónica Thermo HaakeDC30 ($\pm 0,01$ K) [13]. La figura (3.1) muestra una ilustración de este aparato.

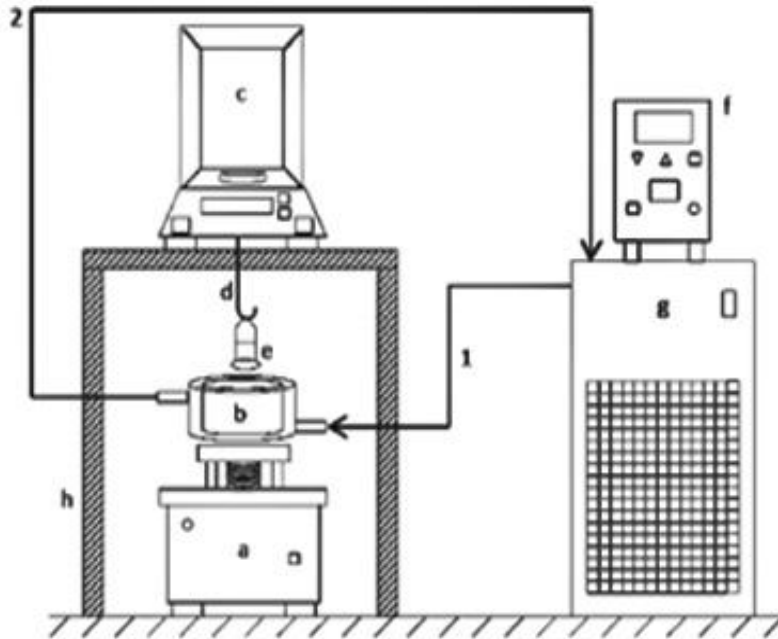


Figura 3.1 Equipo de anillo de Du Noüy acoplado en laboratorio de superficies. (a) Ascensor automático, (b) recipiente de vidrio, (c) balanza analítica digital, (d) gancho, (e) Anillo (f y g) Baño térmico.[14]

Las muestras de tensoactivos se pesaron en una balanza analítica digital Shimadzu AW220 (± 0.2 mg). Se efectuaron disoluciones de nonilfenol en agua destilada. Realizando tres repeticiones de cada lectura, promediando los distintos valores de masa obtenidos para determinar el valor de la tensión superficial.

3.2 Metodología

Las soluciones de nonilfenol fueron preparadas en concentraciones de 10^{-6} a 10^{-2} g/L. Las soluciones se diluyeron a partir de una muestra de tensoactivo, se pesaron en matraces aforados los cuales se llevaron al aforo y se agitaron. Posteriormente, a partir de una disolución concentrada se tomaron alícuotas las cuales se diluyeron a 10 ml, utilizando una pipeta y una probeta de 10 ml con incertidumbre de 0.1 ml. Cada solución se colocó en el reactor de vidrio, bajo control de temperatura a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. El sistema se mantuvo en reposo por 10 a 15 min, para lograr el equilibrio térmico. Mediante el elevador eléctrico se ascendió hasta que el anillo quedó sobre la superficie de la solución. Una vez que la lectura de la balanza permaneció constante, la muestra se hizo descender hasta que el anillo fue separado de la superficie líquida, se registró la lectura de masa soportada, este procedimiento se repitió de tres a cuatro veces para reducir la incertidumbre experimental. El tiempo entre mediciones se registró para asegurar condiciones de equilibrio en la superficie, después de cada medición, el anillo se lavó con acetona y agua, finalmente se secó a la llama.

3.3 Corrección de datos experimentales

El método del anillo se validó en un trabajo realizado por Harkins y colaboradores, donde miden la tensión superficial de líquidos por el método del ascenso de capilar y anillo, comparando los valores obtenidos.

Harkins menciona que el factor de corrección F del método del anillo depende de R^3/V y R/r donde R es el radio del anillo, r es el radio del alambre del anillo y V es el volumen máximo de líquido levantado por encima del plano superficial [13].

La tensión superficial es una función de la forma y por lo tanto, al mismo tiempo de variables, estos valores están dados en la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{Mg}{4\pi R} \times f\left(R^3/V, R/r, h^3/V\right) \quad (3.1)$$

El valor $f\left(R^3/V, R/r, h^3/V\right)$ se obtiene experimentalmente mediante la determinación de las tensiones de varios líquidos por el método de altura capilar o peso de gota. A partir de los resultados obtenidos se

generaron tablas que relacionan los valores de f con la relación R/r y R^3/r , para un determinado anillo corresponderá un valor de f que está en función del volumen del líquido elevado.

Al obtener los valores de las masas máximas levantadas por el anillo, se procede a efectuar el cálculo de la tensión aplicando la ecuación (3.1), donde M es la masa del líquido elevado, g el valor de la aceleración de la gravedad local y los valores de R y r son propios del anillo los cuales son proporcionados por el proveedor.

CAPITULO IV

Para su comparación con otros materiales, las concentraciones en los cálculos a continuación se muestran en fracción masa, para su eventual comparación con materiales con peso molecular desconocido.

CAPITULO IV

4.1 Resultados

Los resultados del ajuste de la ecuación de Gibbs se representan en las figuras (4.1) a (4.5) y los parámetros de la ecuación se describen en las tablas (4.1) a (4.4) para nonilfenol etoxilados.

Análisis de nonilfenol etoxilados parámetros de Gibbs

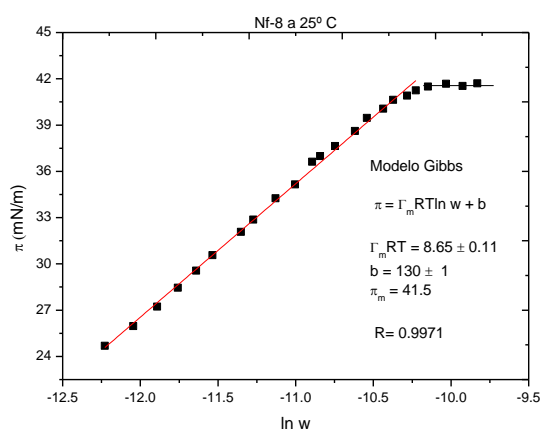


Figura 4.1 Comportamiento de presión superficial en función de logaritmo natural de la concentración para el nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno.

Tabla 4.1

Parámetros de la ecuación de Gibbs Integral para el sistema Nf-8 en solución acuosa					
T °C	$\pi_{max} - \Gamma_{max}RT \ln w_{cmc}$	Error(±)	$\Gamma_{max}RT$	Error(±)	w_{cmc}
25	130	1	8.65	0.11	3.60E-5

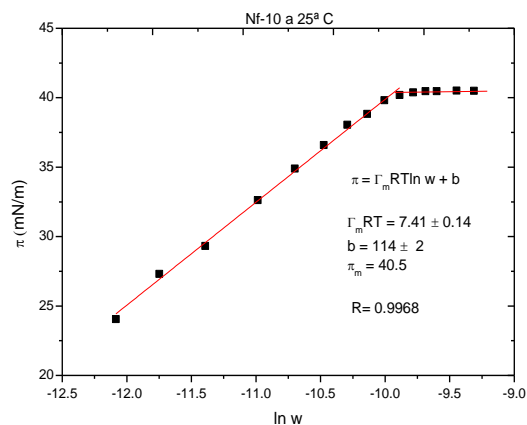


Figura 4.2 Comportamiento de presión superficial en función de logaritmo natural de la concentración para el nonilfenol con 10 moles de óxido de etileno.

Tabla 4.2

Parámetros de la ecuación de Gibbs Integral para el sistema Nf-10 en solución acuosa					
T °C	$\pi_{max} - \Gamma_{max}RT \ln w_{cmc}$	Error(\pm)	$\Gamma_{max}RT$	Error(\pm)	w_{cmc}
25	114	2	7.41	0.14	4.92E-5

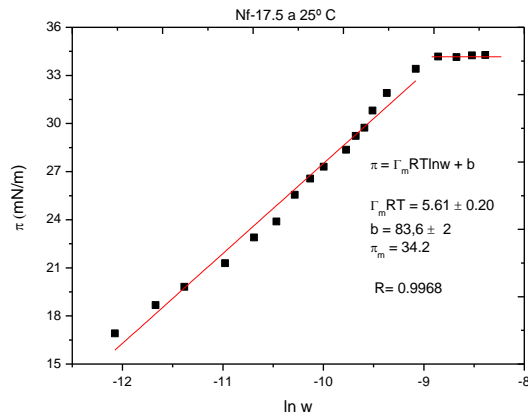


Figura 4.3 Comportamiento de presión superficial en función de logaritmo natural de la concentración para el nonilfenol con 17.5 moles de óxido de etileno.

Tabla 4.3

Parámetros de la ecuación de Gibbs Integral para el sistema Nf-17.5 en solución acuosa					
T °C	$\pi_{max} - \Gamma_{max}RT \ln w_{cmc}$	Error(\pm)	$\Gamma_{max}RT$	Error(\pm)	w_{cmc}
25	83.6	2	5.61	0.20	1.50E-4

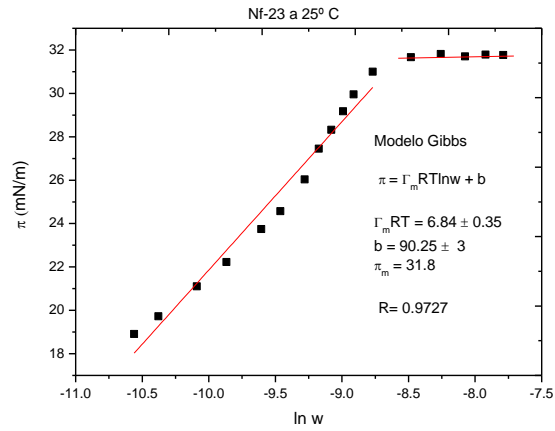


Figura 4.4 Comportamiento de presión superficial en función de logaritmo natural de la concentración para el nonilfenol con 23 moles de óxido de etileno.

Tabla 4.4

Parámetros de la ecuación de Gibbs Integral para el sistema Nf-23 en solución acuosa					
T °C	$\pi_{max} - \Gamma_{max}RT \ln w_{cmc}$	Error(\pm)	$\Gamma_{max}RT$	Error(\pm)	w_{cmc}
25	90.3	3	6.84	0.35	1.93E-4

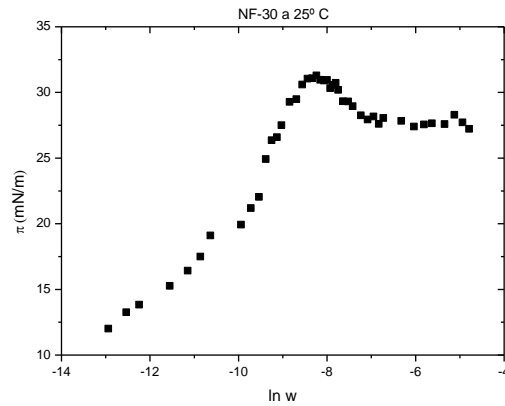


Figura 4.5 Comportamiento de presión superficial en función de logaritmo natural de la concentración para el nonilfenol con 30 moles de óxido de etileno.

Como se puede observar en la gráfica (4.5) los datos alcanzan un valor máximo de π y decaen gradualmente cinco unidades con forme aumenta el logaritmo natural de la fracción masa. Esto impidió determinar los parámetros de Gibbs.

Para determinar los parámetros de la ecuación de Langmuir, se presenta el comportamiento de presión superficial π en función de la fracción masa w . A los datos experimentales se les realiza un ajuste no lineal sobre los datos utilizados en el gráfico, de esta manera se obtiene el coeficiente de reparto β y la concentración máxima de superficie Γ_m . Los resultados obtenidos se muestran en las figuras (4.6) a (4.10) y los parámetros calculados del ajuste no lineal se describen en las tablas (4.5) a (4.9).

Análisis de nonilfenol etoxilados parámetros de Langmuir

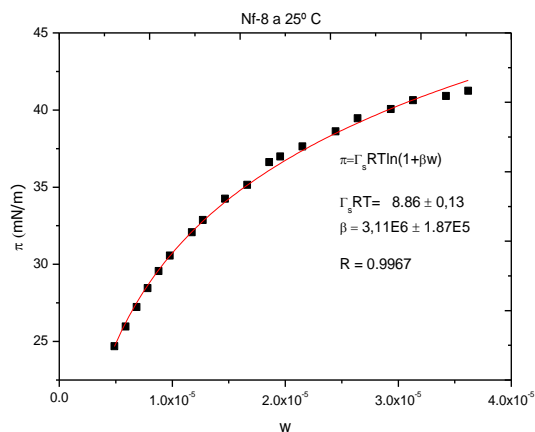


Figura 4.6 Comportamiento de presión superficial en función de la fracción masa para el nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno

Tabla 4.5

Parámetros de la ecuación de Langmuir para el sistema Nf-8 en solución acuosa.						
T °C	$\Gamma_s RT$	Error(±)	β	Error(±)	w_{cmc}	$\pi_{m\acute{a}x}$
25	8.86	0.13	3.11E6	0.19E6	3.51E-5	41.5

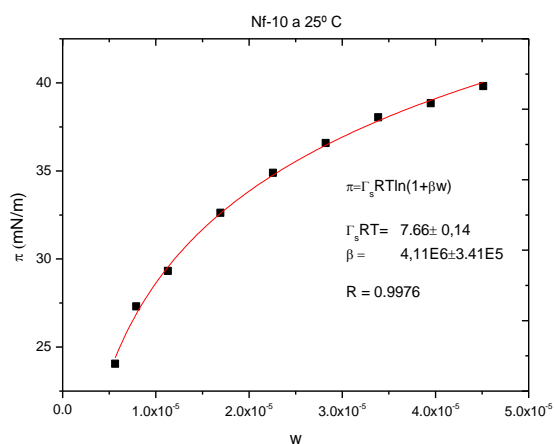


Figura 4.7 Comportamiento de presión superficial en función de la fracción masa para el nonilfenol con 10 moles de óxido de etileno

Tabla 4.6

Parámetros de la ecuación de Langmuir para el sistema Nf-10 en solución acuosa.						
T °C	$\Gamma_s RT$	Error(±)	β	Error(±)	w_{cmc}	$\pi_{m\acute{a}x}$
25	7.66	0.14	4.11E6	0.34E6	4.83E-5	40.5

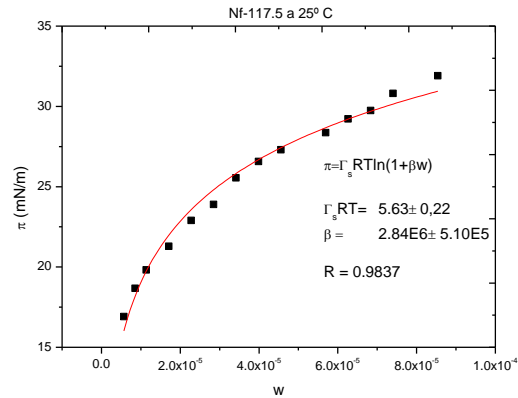


Figura 4.8 Comportamiento de presión superficial en función de la fracción masa para el nonilfenol con 17.5 moles de óxido de etileno

Tabla 4.7

Parámetros de la ecuación de Langmuir para el sistema Nf-17.5 en solución acuosa.						
T °C	$\Gamma_s RT$	Error(\pm)	β	Error(\pm)	w_{cmc}	$\pi_{m\acute{a}x}$
25	5.63	0.20	2.84E6	0.51E6	1.53E-4	34.2

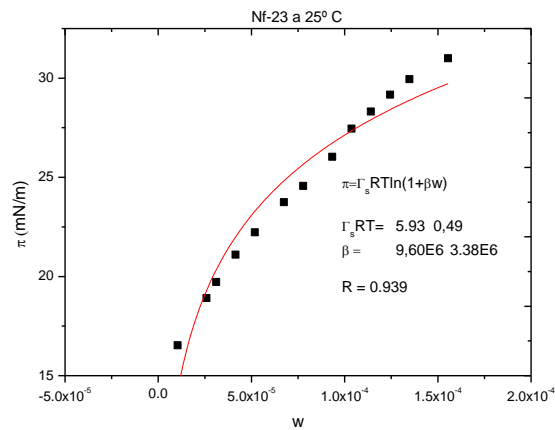


Figura 4.9 Comportamiento de presión superficial en función de la fracción masa para el nonilfenol con 23 moles de óxido de etileno

Tabla 4.8

Parámetros de la ecuación de Langmuir para el sistema Nf-23 en solución acuosa.						
T °C	$\Gamma_s RT$	Error(\pm)	β	Error(\pm)	w_{cmc}	$\pi_{m\acute{a}x}$
25	5.93	0.49	9.60E5	3.38E5	2.23E-4	31.8

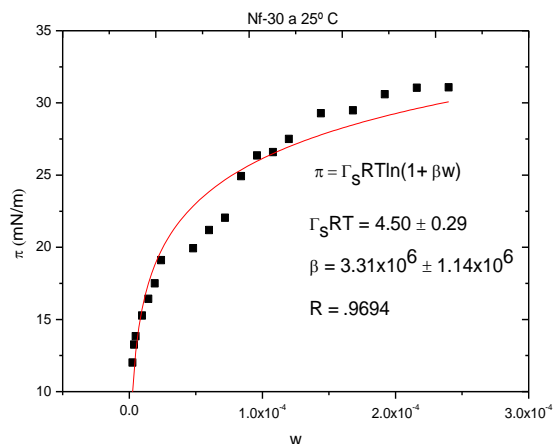


Figura 4.10 Comportamiento de presión superficial en función de la fracción masa para el nonilfenol con 30 moles de óxido de etileno

Tabla 4.9

Parámetros de la ecuación de Langmuir para el sistema Nf-30 en solución acuosa.						
T °C	$\Gamma_s RT$	Error(±)	β	Error(±)	w_{cmc}	$\pi_{m\acute{a}x}$
25	4.50	0.29	3.31E6	1.14E6	2.83E-4	30.8

Los parámetros de la ecuación de estado de Volmer se obtienen de un ajuste lineal del comportamiento de $\ln\left(\frac{\pi^*}{w}\right)$ en función de $(1 - \pi^*)$. La pendiente del ajuste lineal corresponde a Z_m que contiene el valor de la co-área A_0 , representa por:

$$A_0 = \frac{Z_m \pi_m}{RT} \quad (4.1)$$

La ordenada al origen obtenida del ajuste lineal, es el logaritmo natural del coeficiente a dilución infinita $\ln \gamma^\infty$. Que corresponde al inverso de la

concentración micelar crítica. Los resultados obtenidos del ajuste se muestran en las figuras (4.11) a (4.15), las tablas (4.10) a (4.13) describen los parámetros calculados del ajuste no lineal.

Análisis de nonilfenol etoxilados parámetros de Volmer

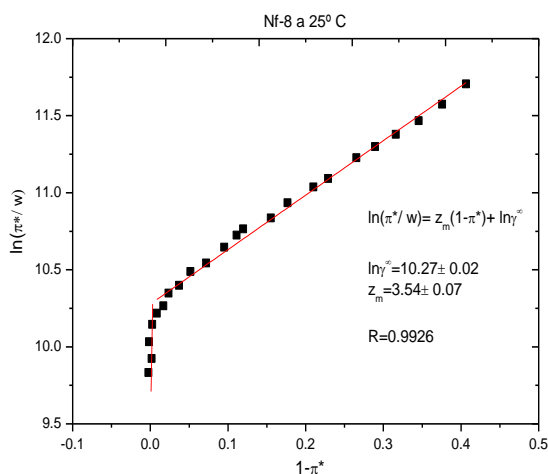


Figura 4.11 Comportamiento de $\ln \frac{\pi^*}{w}$ vs $1 - \pi^*$ para el nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno

Tabla 4.10

Parámetros de la ecuación de Volmer para el sistema Nf-8 en solución acuosa.					
T °C	z_m	Error(±)	$\ln\gamma^\infty$	Error(±)	w_{cmc}
25	3.54	0.07	10.27	0.02	3.47E-5

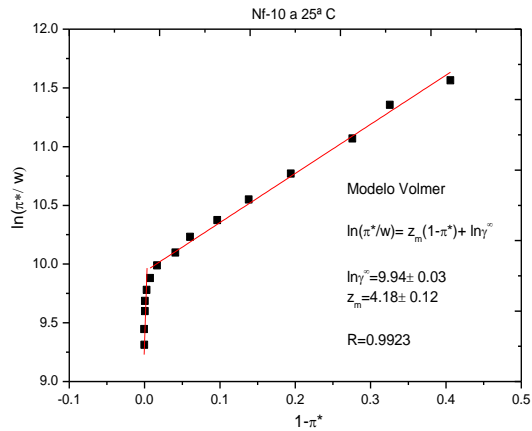


Figura 4.12 Comportamiento de $\ln \frac{\pi^*}{w}$ vs $1 - \pi^*$ para el nonilfenol con 10 moles de óxido de etileno

Tabla 4.11

Parámetros de la ecuación de Volmer para el sistema Nf-10 en solución acuosa.					
T °C	z_m	Error(±)	$\ln \gamma^\infty$	Error(±)	w_{cmc}
25	4.18	0.12	9.94	0.03	4.82E-5

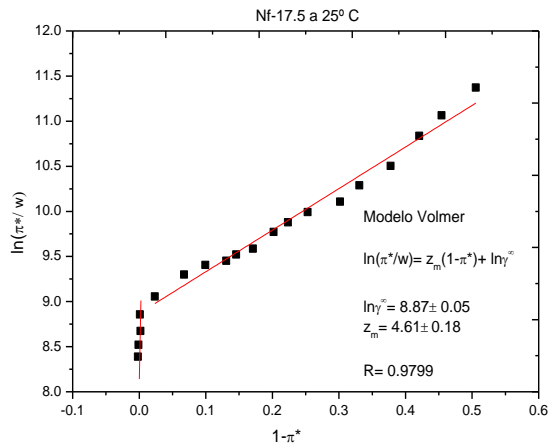


Figura 4.13 Comportamiento de $\ln \frac{\pi^*}{w}$ vs $1 - \pi^*$ para el nonilfenol con 17.5 moles de óxido de etileno

Tabla 4.12

Parámetros de la ecuación de Volmer para el sistema Nf-17.5 en solución acuosa.					
T °C	z_m	Error(±)	$\ln \gamma^\infty$	Error(±)	w_{cmc}
25	4.61	0.18	8.87	0.05	1.41E-4

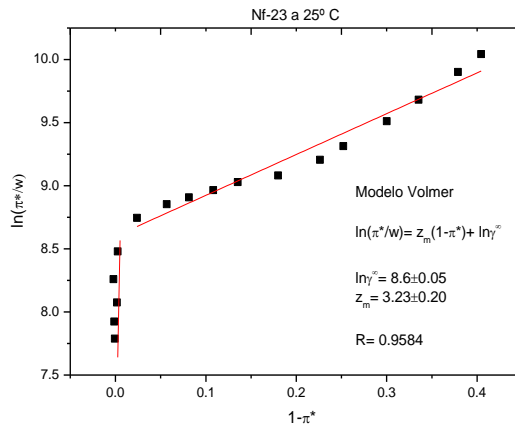


Figura 4.14 Comportamiento de $\ln \frac{\pi^*}{w}$ vs $1 - \pi^*$ para el nonilfenol con 23 moles de óxido de etileno

Tabla 4.13

Parámetros de la ecuación de Volmer para el sistema Nf-23 en solución acuosa.					
T ° C	z_m	Error(±)	$\ln \gamma^\infty$	Error(±)	w_{cmc}
25	3.23	0.20	8.6	0.05	1.84E-4

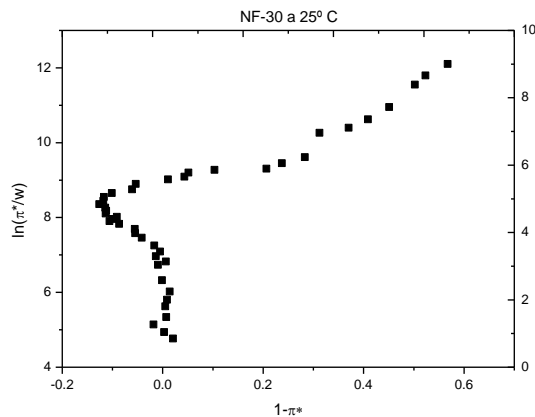


Figura 4.15 Comportamiento de $\ln \frac{\pi^*}{w}$ vs $1 - \pi^*$ para el nonilfenol con 30 moles de óxido de etileno

Para el nonilfenol con 30 moles de óxido de etileno no se pudo obtener los parámetros de la ecuación de Volmer debido a que los datos no presentan la misma tendencia que se puede observar en las demás gráficas.

El comportamiento π vs $\ln w$ de los nonilfenol (gráficas 4.1 a 4.5), muestra un incremento de la presión superficial (π) conforme aumenta la concentración de la disolución ($\ln w$), hasta la concentración micelar crítica, la presión superficial es máxima $\pi \rightarrow \pi_{m\acute{a}x}$, la concentración superficial del tensoactivo se satura $\Gamma \rightarrow \Gamma_{m\acute{a}x}$, la concentración de la disolución sigue en incremento hasta un punto donde se mantiene constante, debido a la saturación de la superficie y se forman las micelas, ($w \rightarrow w_{cmc}$).

Para el comportamiento de π en función de la fracción masa w (gráficas 4.6 a 4.10), muestra un valor máximo π_{cmc} , para cada tensoactivo casi constante. El π_{cmc} es un valor medio calculado a partir de la región de superficie de presión constante en el valor en función de la fracción masa.

El valor π_{cmc} se presenta de las gráficas (4.11) a la (4.15), se determina en el cambio brusco de pendiente, entre la zona diluida y la zona saturada, cuando se alcanza la w_{cmc} , lo que significa que las fuerzas intermoleculares de las moléculas en exceso en la superficie generan la formación de micelas. La representación $\ln \frac{\pi^*}{w}$ vs $1 - \pi^*$, muestra un comportamiento lineal en la zona diluida donde el intercepto equivale al logaritmo negativo de cmc ($\ln \gamma^\infty$).

Los valores calculados de w_{cmc} y $\ln\gamma^\infty$, para todos los sistemas, se presentan en las tablas 4.10 a 4.13. Se encontró que el valor de cmc se incrementa con el aumento de óxido en la estructura del tensoactivo; efecto que se atribuye a la naturaleza hidrofílica del óxido de etileno (EO), a mayor número de unidades de óxido de etileno en la molécula del tensoactivo menor tendencia para migrar a la superficie y formación de micelas. Por esto, la cmc aumenta y en forma correspondiente el coeficiente de actividad disminuye; estos valores marcan la actividad del anfifilo es decir, la tendencia de adherirse en la interfaz.

4.2 ANALISIS DE RESULTADOS

Se presenta una serie de tablas donde se muestran los parámetros determinados mediante los modelos de Gibbs, Langmuir y Volmer para las muestras de nonilfenol etoxilados (tablas 4.14, 4.15 y 4.16). La determinación de w_{cmc} se efectuó con base a fundamentos termodinámicos durante el análisis de los datos experimentales en las tres ecuaciones de estado.

Tabla 4.14

Parámetros de la ecuación de Integral de Gibbs para NF			
	$\pi_{m\acute{a}x} - \Gamma_{m\acute{a}x}RT \ln w_{cmc}$	$\Gamma_{m\acute{a}x} RT$	w_{cmc}
Nf-8	130	8.65	3.60E-5
Nf-10	114	7.41	4.93E-5
Nf-17.5	83.6	5.61	1.50E-4
Nf-23	90.3	6.84	1.93E-4
Nf-30	ND	ND	ND

Tabla 4.15

Parámetros de la ecuación de Langmuir para NF				
	$\Gamma_s RT$	β	w_{cmc}	$\pi_{m\acute{a}x}$
Nf-8	8.86	3.11E6	3.51E-5	41.5
Nf-10	7.66	4.11E6	4.83E-5	40.5
Nf-17.5	5.63	2.84E6	1.53E-4	34.2
Nf-23	5.93	9.60E5	2.23E-4	31.8
Nf-30	4.50	3.31E6	2.83E-4	30.8

Tabla 4.16

Parámetros de la ecuación de Volmer para NF				
	z_m	$\ln\gamma^\infty$	w_{cmc}	$-\Delta G_{abs}$
Nf-8	3.54	10.27	3.47E-5	34205
Nf-10	4.18	9.94	4.82E-5	35001
Nf-17.5	4.61	8.87	1.41E-4	33406
Nf-23	3.23	8.60	1.84E-4	29276
Nf-30	ND	ND	ND	ND

Finalmente se muestran los valores de los cinco nonilfenol (tabla 4.17 y gráficas 4.16) que permiten observar las tendencias de los parámetros, así como las diferencias entre los cinco tensoactivos en relación a la cantidad de óxidos de etileno.

Tabla 4.17

Comparación de cmc en ppm a 25° C entre Nonilfenol					
	8	10	17.5	23	30
Langmuir	35	48.3	153	223	283
Gibbs	36	49.2	150	193	ND
Volmer	35	48.2	140	184	ND
$\pi_{m\acute{a}x}$	41.5	40.5	34.2	31.8	30.8

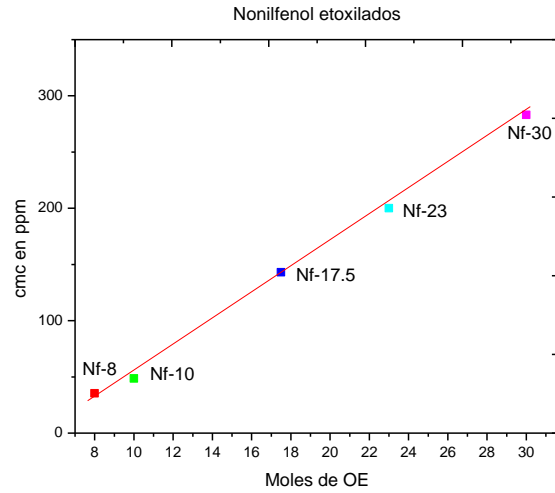


Figura 4.16 Comportamiento de cmc versus moles de óxido de etileno para los Nonilfenoles⁶

En el comportamiento de moles de óxido de etileno versus cmc (gráfica 4.16) se observa que cmc aumenta al aumentar la longitud de cadena de óxidos de etileno ya que se permite una mayor facilidad de fijación de moléculas de agua (mayor solubilidad).

⁶ En las figuras 4.16 y 4.17 los cuadros en color ■, ■, ■, ■ y ■ corresponden a Nf-8, Nf-10, Nf-17.5, Nf-23 y Nf-30 respectivamente, los cuales representan el comportamiento de cmc y presión superficial versus moles de óxido de etileno de los tensoactivos analizados.

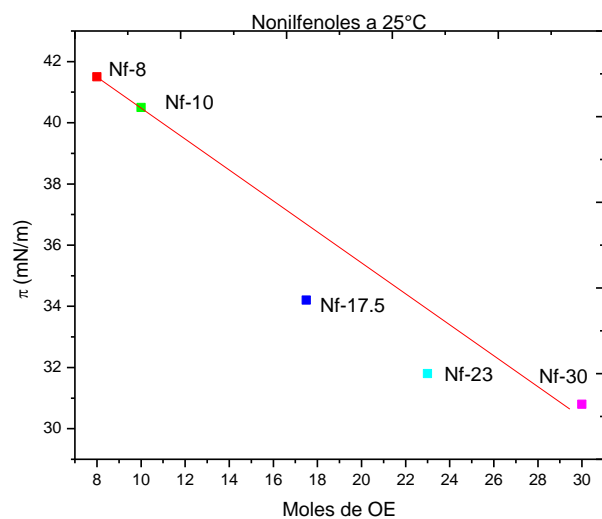


Figura 4.17 Comportamiento de presión superficial versus moles de óxido de etileno de Nonilfenoles⁶

El incremento del número de óxidos de etileno provoca la disminución de la presión superficial, al aumentar el tamaño de la porción hidrofílica de la molécula, la actividad superficial disminuye, este comportamiento se puede observar en la gráfica (4.17) donde se muestra una tendencia lineal.

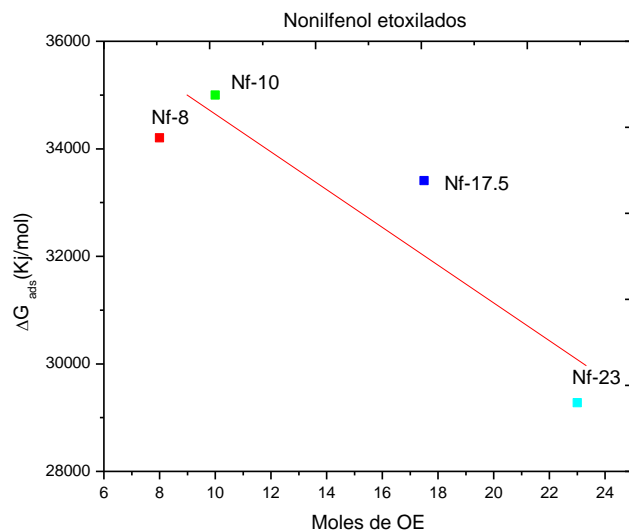


Figura 4.1816 Comportamiento de Energía de Gibbs de adsorción versus moles de óxido de etileno de Nonilfenoles⁷

Al elaborar el gráfico de la energía asociada al proceso de adsorción versus moles de óxido de etileno, se observa que la energía de adsorción (ΔG_{ads}), aumenta con los moles de óxido de etileno, aumenta la energía de adsorción para el caso de NF-8 y NF-10, en tanto que NF-17.5 y NF-23 disminuye.

⁷ En la figura 4.18 los cuadros en color representan ■, ■, ■ y ■ los Nonilfenol analizados en el proyecto, en el cual se grafica la Energía de Adsorción versus moles de óxido de etileno.

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos de los modelos empleados se determinaron los parámetros termodinámicos para las familias homólogas compuestas por nonilfenol etoxilados en solución acuosa.

Los parámetros termodinámicos que incluyen tensión superficial, presión máxima de superficie, concentración micelar crítica, fueron base fundamental para la comparación de la familia homóloga.

La formación de agregados moleculares ocurre a partir de cmc, esta propiedad permite utilizarlos para solubilizar componentes o moléculas insolubles en agua por introducirse en el interior de las micelas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Gracia-Fadrique, Activity Coefficients At Infinite Dilution From Surface Tension Data. *Langmuir* 2002, 18, 3604-3608.
- [2] Josefina Viades Trejo, Jesús Gracia Fadrique, A new surface equation of state hydrophobic-hydrophilic contributions to the activity coefficient. *Fluid Phase Equilibria* 2008, 264, 12-17.
- [3] Gracia-Fadrique, J. Langmuir-BET Surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces. *Langmuir* 1999, 15, 3279-3282.
- [4] Torres-Novelo M. y Gracia-Fadrique, J. Concentración Micelar Crítica mediante la Ecuación de Adsorción de Gibbs. *Educación Química*.
- [5] Levine, N. *Fisicoquímica Vol. I*. 5ª ed. Mc Graw Hill, España, 2004.
- [6] Adamson, A. *Physical Chemistry of Surfaces*, 3ª ed., John Wiley & Sons, EUA, 1976.
- [7] Jaycock, M.J. *Chemistry of Interfaces*, 1ª ed., John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 1981.
- [8] Carolina Bermúdez Salguero, Coeficientes de actividad a partir de tensión superficial del acetato de metilo, etilo, propilo y butilo en agua a 298.15 K, Tesis de maestría 2010.

[9] Encina Calvo, Ramón Bravo, Alfredo Amigo, Jesús –Gracia-Fadrique. Dynamic surface tension, critical micelle concentration, and activity coefficients of aqueous solutions of nonyl phenol ethoxylates. *Fluid PhaseEquilibria* 2009,282, 14-19.

[10] José Luis López Cervantes. Tensión superficial, densidad y velocidad del sonido de un biotensoactivo en disolución acuosa. Tesis de Maestría 2011.

[11] F. J. Carrión Fite. Adsorción superficial en las mezclas de Dodecilsulfato Sódico y Nonilfenol oxietilenado con diferentes grados de Oxietilenación.

[12] Walter Drost-Hansen. Aqueous interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry. The interface Symposium.* 1965, 57, 39-44.

[13] William D. Harkins, Hubert F. Jordan et al. A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. The Kent Chemical Laboratory of the University of Chicago. May 1930

[14] Alejandra Pardo-Cervantes, Josefina Viades-Trejo and Jesús Gracia-Fradique. Activity Coefficients at Infinite Dilution and Critical Micelle Concentrations of Poly(oxy-1,2-ethanedyl), r-Tridecyl- ω -hydroxy Ethers (C₁₃E_i=6,10,18) in Aqueous Media by the Volmer Surface

Equation of State and Group Contributions. Journal of chemical & Engineering Data. 2011, 56, 2018-2817.

[15] Akira Otsuki and Hiroaki Shiraishi. Determination of Poly(oxyethylene) alkylphenyl Ether Nonionic Surfactants in water at trace levels by Reversed Phase Adsorption Liquid Chromatography and Field Desorption Mass Spectrometry. Analytical Chemistry 1979, 51, 2329-2332.

[16] Víctor Manuel Bautista Toledano. Dependencia de la temperatura del coeficiente de actividad a dilución infinita para un tensoactivo no-iónico en disolución acuosa. Tesis de licenciatura. 2012

ANEXOS

ANEXOS

A partir de los datos que a continuación se presentan se puede representar la disminución de la tensión superficial en función de la concentración. La tensión superficial disminuye con el incremento de la concentración, esto se debe a que las moléculas de tensoactivo migran al seno de la solución hacia la interfase agua/aire, se absorben en la misma orientando la región polar (EO) hacia la solución acuosa y la apolar hacia el aire. En las tablas (1), (2), (3), (4) y (5) se muestran los datos de tensión superficial de nonilfenol etoxilados, la concentración es expresada en partes por millón (ppm), así como gráficas representativas de la disminución de la tensión superficial gráficas (I, II, III, IV y V).

Tabla 1. Se presentan los datos de tensión superficial de NF-8 a diferentes concentraciones en ppm.

NF-8a 25° C en solución acuosa			
ppm	σ (dinas/cm)	ppm	σ (dinas/cm)
0.00	71.3	19.6	34.3
4.89	46.6	21.5	33.7
5.87	45.4	24.5	32.7
6.85	44.1	26.4	31.9
7.82	42.9	29.3	31.3
8.80	41.8	31.3	30.7
9.78	40.8	34.2	30.4
11.7	39.2	36.2	30.1
12.7	38.5	39.1	29.8
14.7	37.1	44.0	29.6
16.6	36.2	48.9	29.8
18.6	34.7	53.8	29.6

Gráfica I. Tensión superficial en función de la concentración

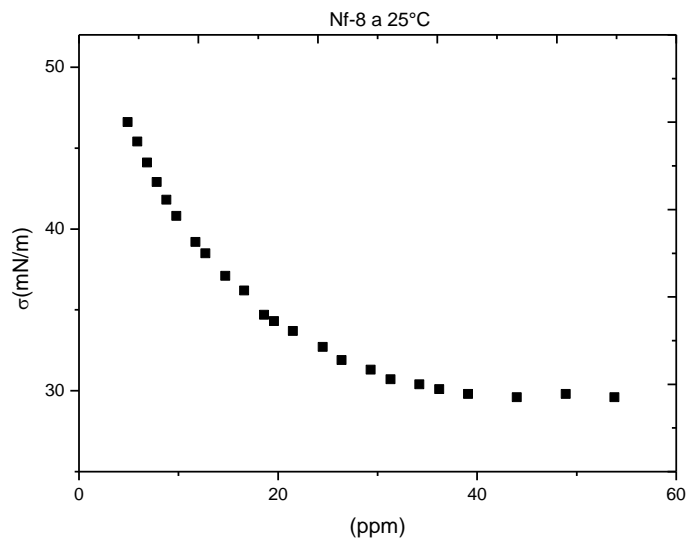


Tabla 2. Se presentan los datos de tensión superficial de NF-10 a diferentes concentraciones en ppm.

NF-10a 25° C en solución acuosa			
ppm	σ (dinas/cm)	ppm	σ (dinas/cm)
0.00	71.8	34.2	33.0
4.89	47.8	39.1	32.0
6.85	44.5	44.0	31.6
9.78	42.5	48.9	31.4
14.7	39.2	53.8	31.3
19.6	36.9	58.7	31.3
24.5	35.2	68.5	31.3
29.3	33.8	78.2	31.3

Gráfica II. Tensión superficial en función de la concentración

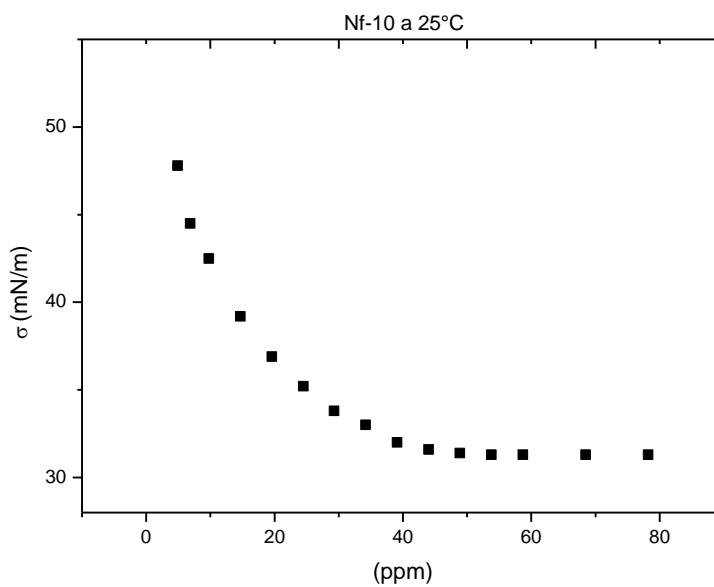


Tabla 3. Se presentan los datos de tensión superficial de NF-17.5 a diferentes concentraciones en ppm.

NF-17.5a 25° C en solución acuosa			
ppm	σ (dinas/cm)	ppm	σ (dinas/cm)
0	71.2	57	42.9
6	54.3	63	42.0
9	52.6	68	41.5
11	51.4	74	40.4
17	49.9	85	39.3
23	48.3	114	37.8
28	47.3	142	37.1
34	45.7	171	37.1
40	44.7	199	37.0
46	43.9	228	37.0

Gráfica III. Tensión superficial en función de la concentración

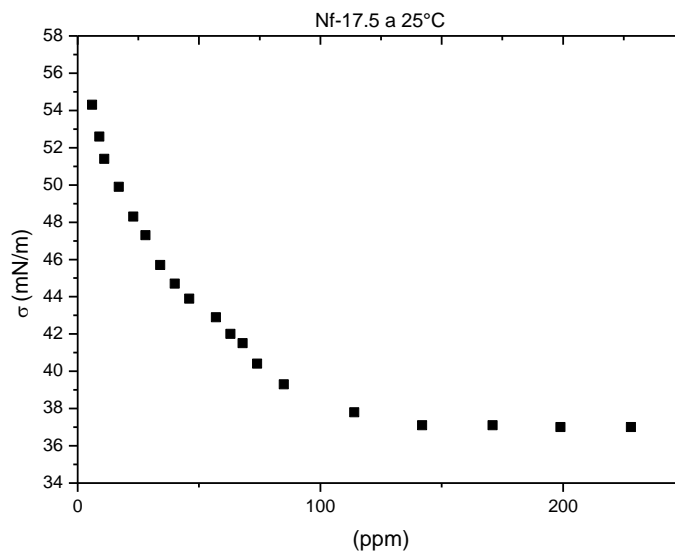


Tabla 4. Se presentan los datos de tensión superficial de NF-23 a diferentes concentraciones en ppm.

NF-23a 25° C en solución acuosa			
ppm	σ (dinas/cm)	ppm	σ (dinas/cm)
8	55.2	92	43.4
21	52.9	100	42.6
25	52.0	108	41.8
33	50.7	125	40.8
42	49.5	167	40.1
54	48.0	208	39.9
62	47.2	250	40.1
75	45.7	292	40.0
83	44.3	333	40.0

Gráfica IV. Tensión superficial en función de la concentración

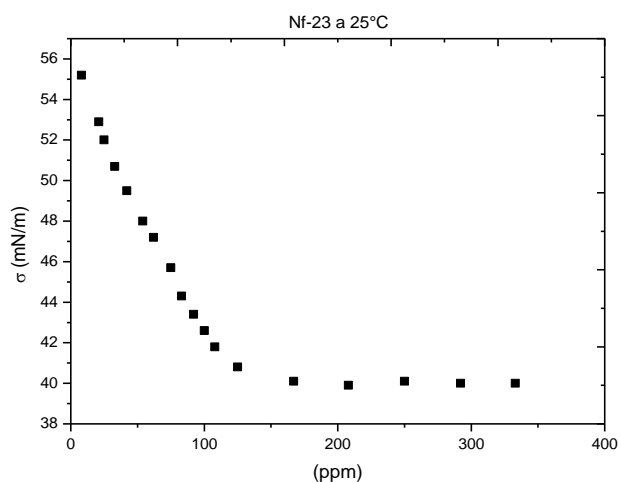
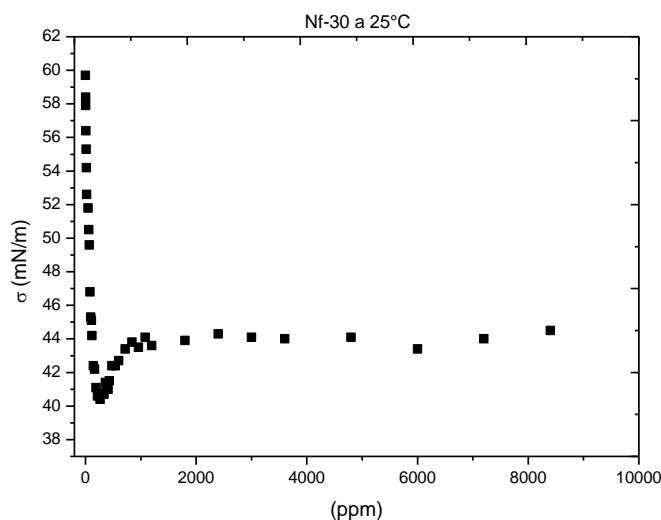


Tabla 5. Se presentan los datos de tensión superficial de NF-30 a diferentes concentraciones en ppm

Nf-30 a 25° C en solución acuosa							
ppm	σ (dinas/cm)	ppm	σ (dinas/cm)	ppm	σ (dinas/cm)	ppm	σ (dinas/cm)
0	71.7	84	46.8	312	40.8	960	43.5
2.4	59.7	96	45.3	336	40.7	1080	44.1
3.6	58.4	108	45.1	360	41.4	1200	43.6
4.8	57.9	120	44.2	384	41.1	1800	43.9
9.6	56.4	144	42.4	408	41.0	2400	44.3
14.4	55.3	168	42.2	432	41.5	3000	44.1
19.2	54.2	192	41.1	480	42.4	3600	44.0
24	52.6	216	40.6	540	42.4	4800	44.1
48	51.8	240	40.6	600	42.7	6000	43.4
60	50.5	264	40.4	720	43.4	7200	44.0
72	49.6	288	40.7	840	43.8	8400	44.5

Gráfica V. Tensión superficial en función de la concentración



ESPECTROS DE MASAS PARA NONILFENOL ETOXILADOS

La espectrometría de masas es una técnica analítica en la que los átomos o moléculas de una muestra son ionizados y separados por su relación masa/carga (m/z). El espectro resultante es un gráfico que representa la abundancia relativa de los iones. La señal correspondiente a un ión aparece en forma de pico. La información es esencialmente cualitativa (determinación de masa molecular).

Utilizando la técnica de espectrofotometría MALDI y ESI-TOF, se presentan los espectros obtenidos para NF-8, NF-10, NF-17.5, NF-23 y NF-30.

Gráfico 1: Espectro de masa MALDI para NF-8

Acquisition Parameter			
Analysis Name	NP8_HCCA-Na_DD10_C1011	Instrument	AUTOFLEX
Date	2013-01-07T17:43:22.000	Acquisition operation mode	Reflector

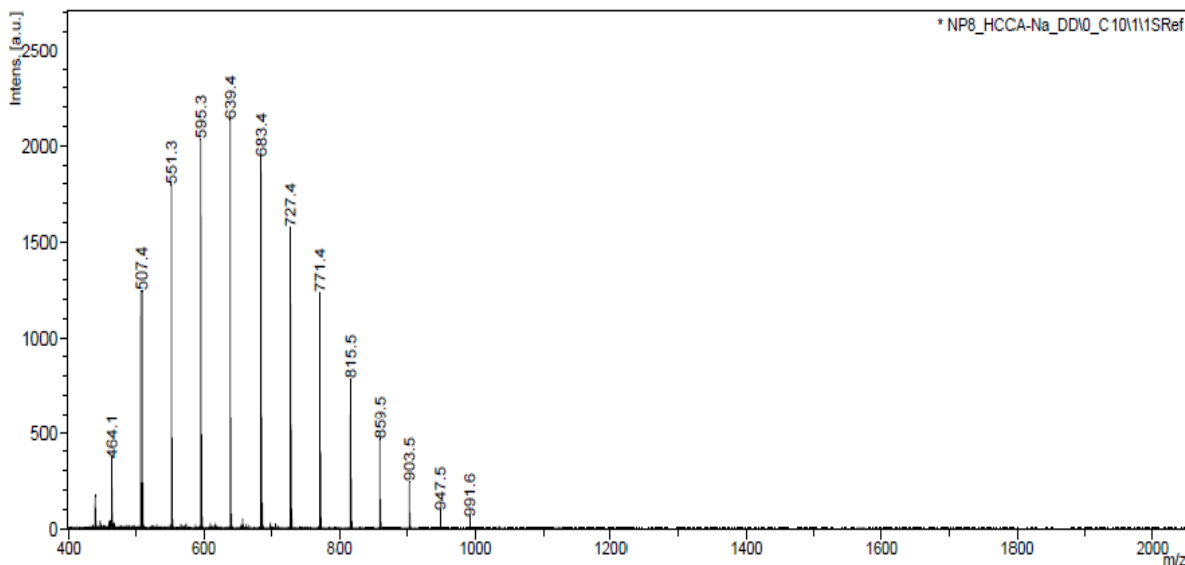


Gráfico 2: Espectro ESI-TOF para NF-8

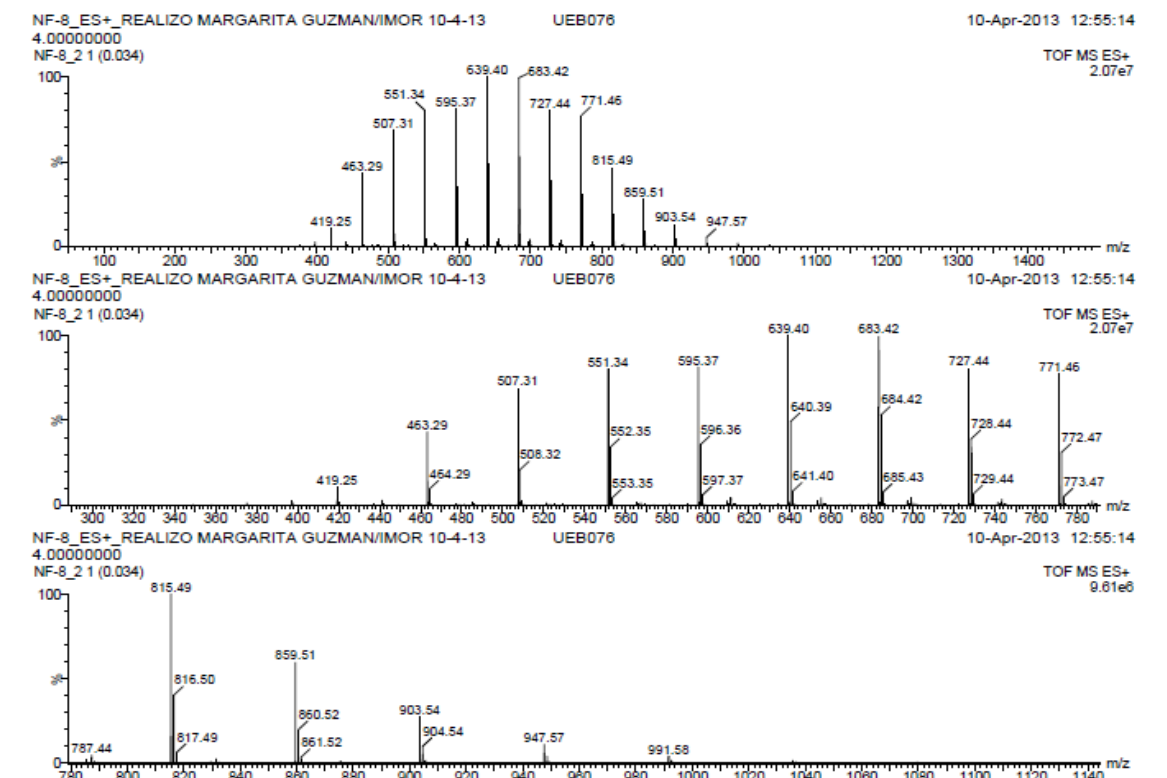


Gráfico 3: Espectro de masa MALDI para NF-10

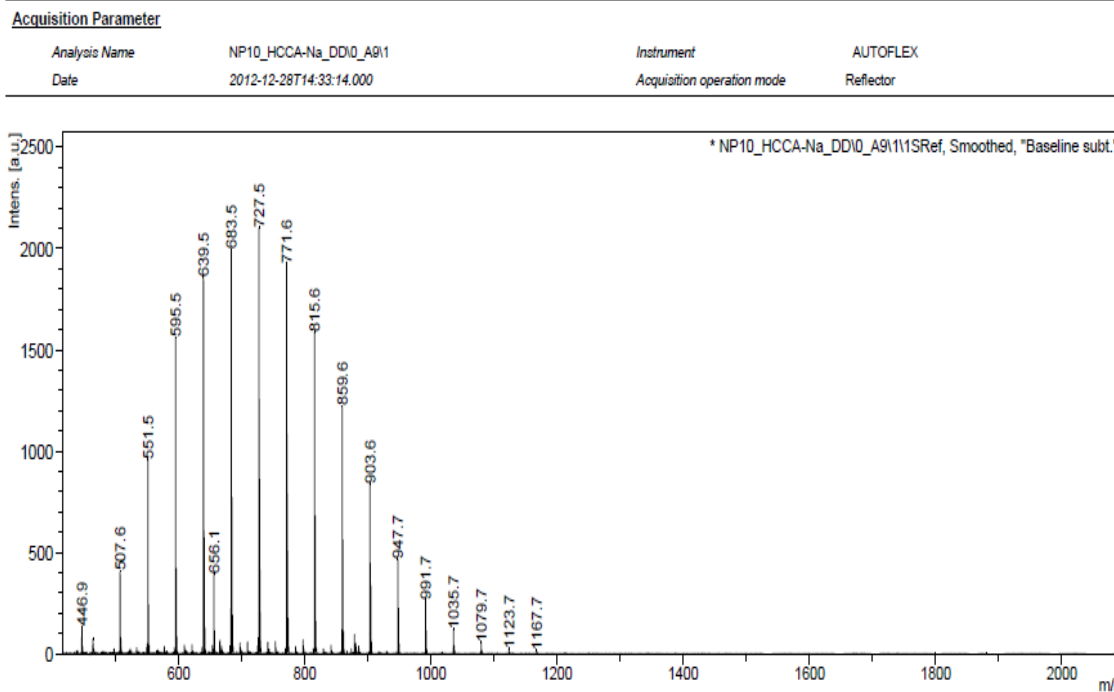


Gráfico 4: Espectro ESI-TOF para NF-10

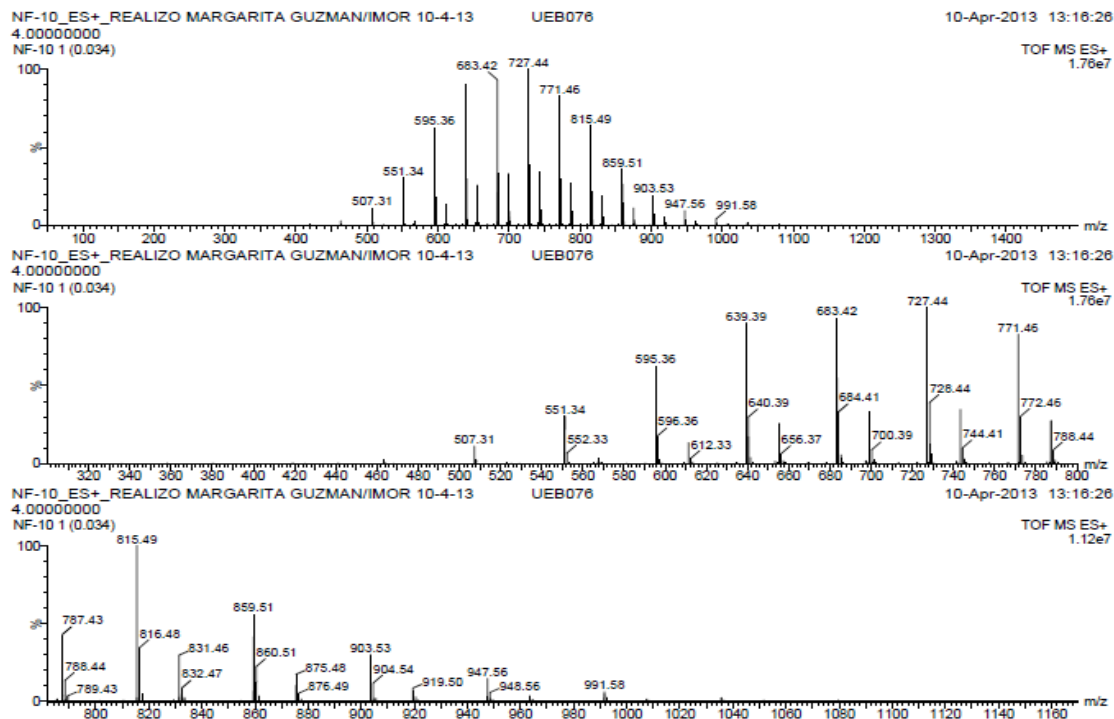


Gráfico 5: Espectro ESI-TOF para NF-17.5

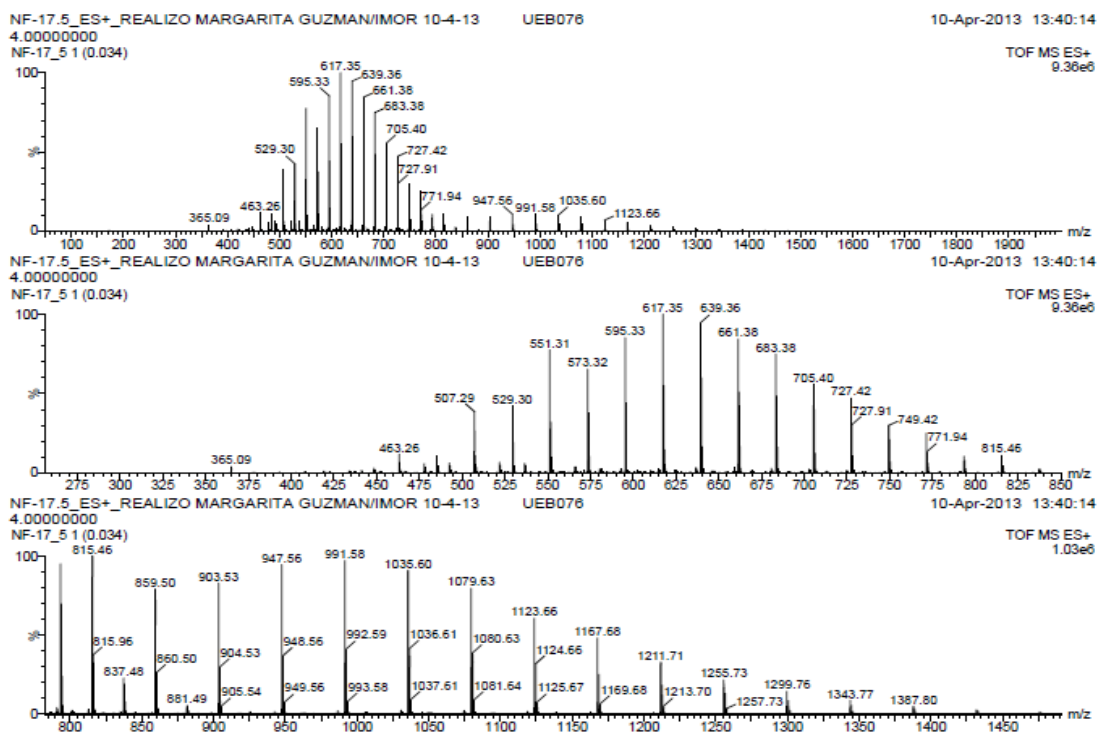


Gráfico 6: Espectro ESI-TOF para NF-23

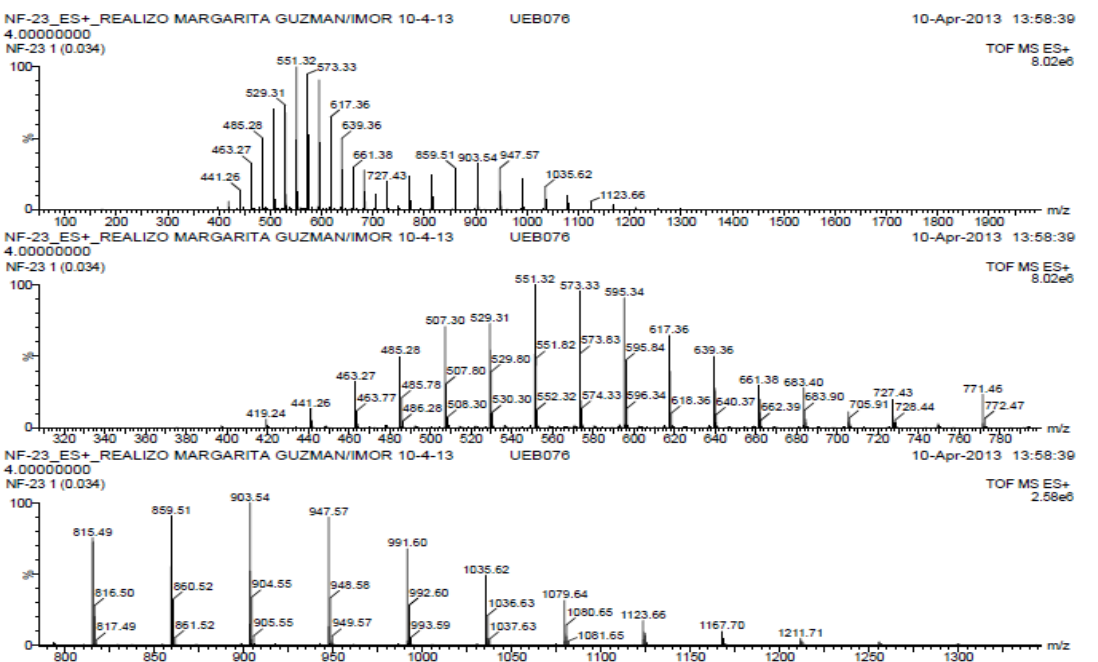


Gráfico 7: Espectro de masa MALDI para NF-30

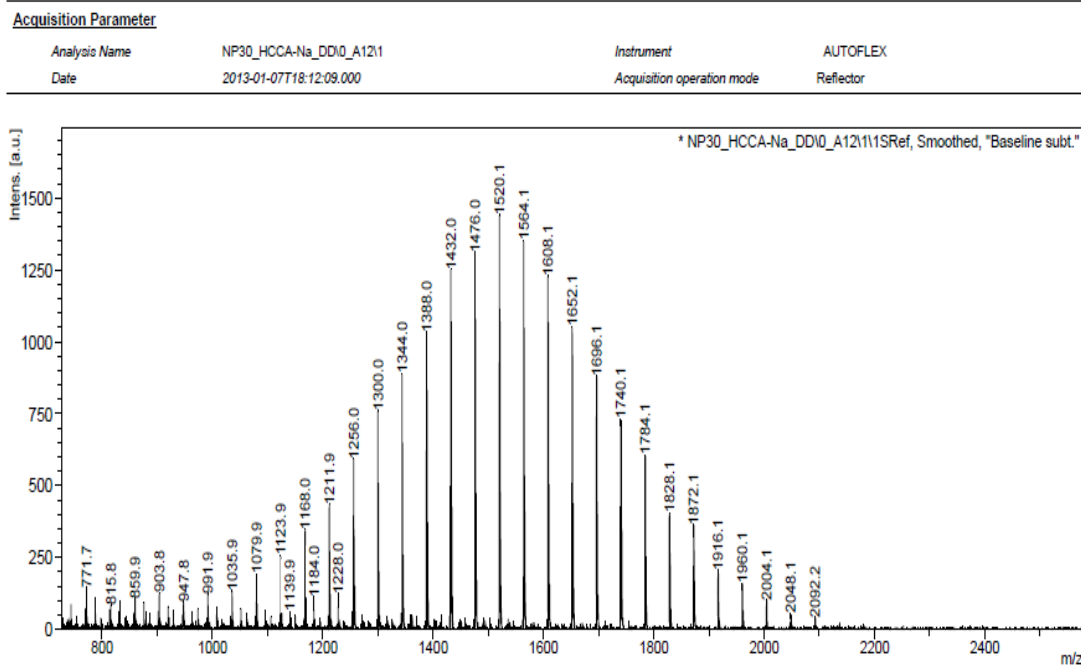
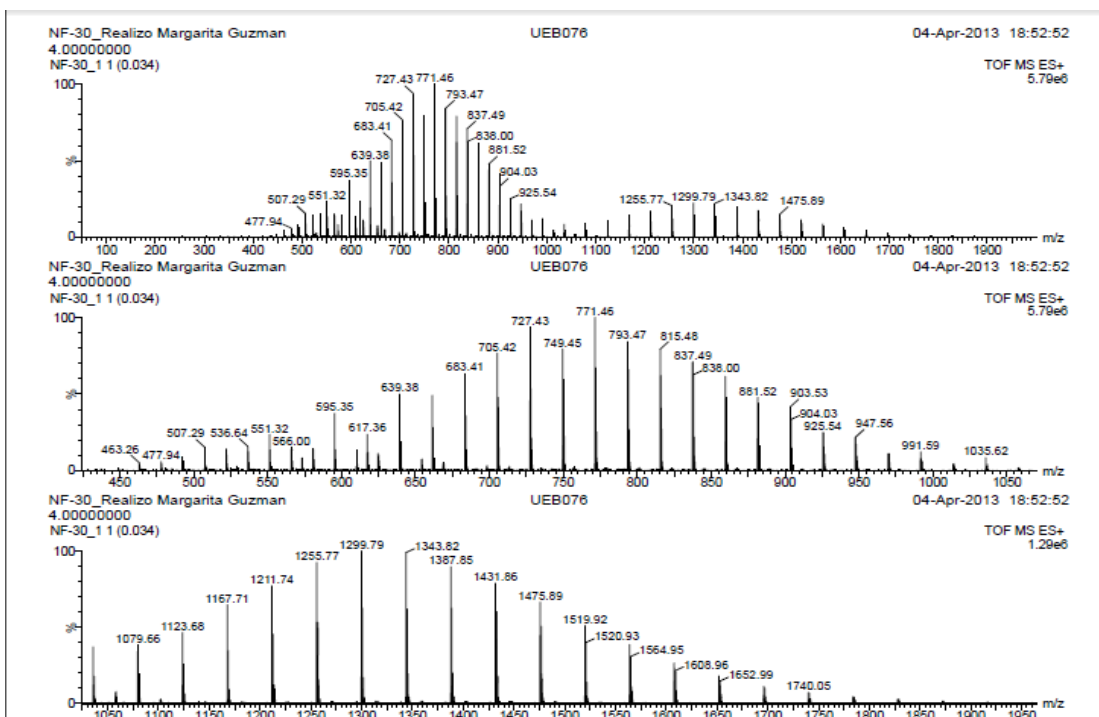


Gráfico 8: Espectro ESI-TOF para NF-30



Como se puede observar en el gráfico (1) el mayor pico obtenido es de 639 m/z, restando la masa del sodio se obtiene una masa de 616.4 la cual se esperaría representara a NF-8, el cual tendría un pico en 572 m/z (este puede ser observado en el pico 595.3 realizando la resta correspondiente del sodio).

El pico que representa la masa molecular de NF-10 es el que se encuentra a 683.42 m/z (restando los 23 del sodio), se mostraría la masa molecular de 660 m/z (gráfico 3).

En el gráfico (7) el pico que representa a NF-30 es el de la señal que se encuentra a 1564.1 m/z al igual que en los demás se resta los 23 que equivalen al sodio. Lo cual nos daría un total de 1541 m/z.

En cada gráfico se observa que existe una diferencia entre picos, 44 m/z que corresponden a la diferencia molecular del óxido de etileno.