

## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## FACULTAD DE QUÍMICA

## TESIS

## CARACTERIZACIÓN Y COMPARACIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS RELEVANTES EN EL DESEMPEÑO DE TENSOACTIVOS NO IÓNICOS DE MAYOR CONSUMO EN LA INDUSTRIA TEXTIL, AGROQUÍMICA Y DE LIMPIEZA Y TRES TENSOACTIVOS BIODEGRADABLES PRODUCIDOS POR DOW CHEMICAL COMPANY

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

## PRESENTA

Raúl Zúñiga Medina



CIUDAD DE MÉXICO,

AÑO 2017



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: Profesor: Luis Miguel Trejo Candelas.
- VOCAL: Profesora: Irma Cruz Gavilán García.
- SECRETARIO: Profesor: Ernesto Carrillo Nava.
- 1er. SUPLENTE: Profesor: Luis Fernando Olguín Contreras.
- 2° SUPLENTE: Profesor: José Luis López Cervantes.

#### SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 303. EDIFICIO F. FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ernesto Carrillo Nava

#### SUSTENTANTE (S):

Raúl Zúñiga Medina.

1. Introducción5			
1.1.	Em	pleo de los tensoactivos a principos del siglo XXI	7
1.2.	Qu	ímica y propiedades de los tensoactivos	9
1.2	2.1.	Estructura de los tensoactivos1	1
1.3.	Uso	o de los tensoactivos en el ámbito industrial14	4
1.3	5.1.	Uso de los tensoactivos en la industria agrícola1	4
1.3	.2.	Uso de los tensoactivos en la industria textil	7
1.3	.3.	Crecimiento en el uso de los tensoactivos no iónicos20	0
1.4.	Efe	ctos de los tensoactivos en el medio ambiente2	3
1.4	.1.	Acumulación de los tensoactivos en los ecosistemas acuáticos2	3
1.4	.2.	El problema de ambiental de los alquilfenoles24	4
1.4	.3.	Estudios y evaluaciones ambientales sobre el uso de nonilfenol2	8
1.4	.4.	Sustitución de los tensoactivos de nonilfenol2	9
2. Pro	piec	lades fisicoquímicas a determinarse	5
2.1.	Ter	nsión superficial3	5
2.2.	Est	abilidad de Espuma4	0
2.3.	Est	abilidad de Emulsión4	1
3. Ob	jetivo	os4	4
3.1.	Obj	jetivos Particulares4	5
4. Se	cciór	experimental4.	5
4.1.	Ma	teriales4	5
4.2.	Mé	todos	7
4.2	.1.	Tensión Superficial4	7

	4.2	.2.	Medición de Estabilidad de Espuma5	7
	4.2	.3.	Medición de estabilidad de Emulsión5	8
5.	Re	sulta	ados y Discusión6	1
Ę	5.1.	De	terminación del Valor de CMC y Tensión Superficial Mínima6	1
Ę	5.2.	De	terminación de la Estabilidad de Espuma6	9
Ę	5.3.	De	terminación de la Estabilidad de Emulsión7	5
6.	Со	nclu	siones	0
7.	Bib	oliogr	rafía8	3
8.	Ap	endi	ce de Gráficas8	8
8	3.1.	Se	cción 1. Gráficas para la determinación de CMC de los tensoactivo	s
e	estuc	liado	os en este trabajo8	8
8	3.2.	Se	cción 2. Gráficas para la determinación de la estabilidad de espum	а
5	siguie	endo	el método Ross-Miles13	3
8	3.3.	Se	cción 3. Determinación de la estabilidad de emulsión a través de l	а
r	nedi	ción	de turbidez	7

#### 1. Introducción.

El tensoactivo más antiguo fabricado por el ser humano es el jabón, de cuyo uso se tiene registro desde hace aproximadamente 4800 años, en la antigua Babilonia. Una fórmula para jabón, que consistía en agua, álcali y aceite de casia se encuentra descrita en una tableta de arcilla babilónica alrededor de 2200 años antes de Cristo.[1] También está registrado que los egipcios tomaban baños regularmente utilizando "oleos" que eran la mezcla de grasa animal o aceite vegetal con sales alcalinas. Además de darle el primer uso "industrial" registrado al utilizarlo en el procesamiento de lana, esto está registrado en el Papiro de Ebers. En Mesopotamia, en el reino de Nabonido (556 - 589 a. C.) se encontró una receta para fabricar jabón a partir de *uhulu* (cenizas), aceite de ciprés y aceite de semillas de sésamo, utilizado para el lavado de prendas domésticas.[2] El jabón tiene una larga historia con la humanidad, desde sus supuestos orígenes en Mesopotamia, pasando por el Antiguo Egipto, las dinastías en China, en la Edad Media en Europa, la Edad de Oro Musulmana, la Edad de Oro Indú, el Renacimiento y las dos Revoluciones Industriales. Sin embargo los tensoactivos, diferentes al jabón, sólo comenzaron a producirse masivamente a partir del siglo XX, en la Tercera Revolución Industrial, hasta después de la Segunda Guerra Mundial. Con el desarrollo de la industria petroquímica moderna, fue que las materias primas alternativas a los productos oleoquímicos se hicieron ampliamente disponibles y facilitaron la producción industrial de tensoactivos, por lo ejemplo, se utilizaron cloroparafinas, alfaolefinas y benceno para producir alquilbenceno (o alquilato). El cambio del uso de jabón, usualmente de fuentes naturales como grasa de animal o aceite vegetal, al uso de detergentes artificiales fue impulsado sobre todo por la dificultad que tienen los jabones para lograr un buen desempeño en presencia de iones Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en el agua. En la llamada agua "dura" la concentración de los iones de 150 ppm o más. Se desarrollaron procesos para producir una gama de alcoholes grasos sintéticos y la química de los óxidos de alquileno dio como resultado que los bloques de construcción de óxido de etileno y óxido de propileno estuvieran cada vez más presentes en el desarrollo industrial de los tensoactivos.

[3] En la figura 1.1 se muestra el uso de alcoholes grasos como materia prima para la producción de tensoactivos, ya sea derivados de fuentes oleoquímicas o petroquímicas.



Figura 1.1 Surfactantes derivados de alcoholes grasos. [3]

Los tensoactivos están en nuestra vida diaria en una forma inumerable. Están en nuestra comida, nuestra bebida, los productos que usamos para limpiarnos, limpiar nuestras cosas, la ropa que usamos, prácticamente todo tiene por lo menos un tensoactivo. La calidad de nuestra vida y salud dependen muchas veces de la disponibilidad y el buen uso de los tensoactivos.

Desde el auge de los tensoactivos en el siglo XX, hemos llegado a tomar a los tensoactivos por sentado. El uso de surfactantes ha madurado y las preferencias en sus aplicaciones han evolucionado. Hemos llegado a comprender su uso óptimo en diferentes áreas de aplicación, ya que su funcionalidad puede variar dependiendo de los objetivos que se persigan. La tabla 1.1 indica la amplia gama de aplicaciones en las que se utilizan hoy los tensoactivos. Hay dos áreas principales de uso: productos de consumo y usos industriales. Las aplicaciones industriales incluyen el uso de tensoactivos como agentes de limpieza y

emulsionantes, pero su uso destaca en el área de producto de desempeño o auxiliar en un proceso. En el sector de los productos de consumo se suelen considerar como productos de limpieza para el hogar y productos para el cuidado personal. Dentro del área industrial se encuentra el sector de productos de limpieza industrial e institucional, que refleja muchas de las aplicaciones de consumo. Las otras áreas de uso industrial comprenden modificadores de producto (concreto, perforación, etc.). [4]

Detergentes	Limpiadores
Desengrasantes	Coadyuvantes en lavado en seco
Dispersante de petróleo	Emulsificante
Agente humectante	Adhesivos
Pesticidas para interiores	Procesamiento de fibras naturales
Cosméticos	Fluidos de maquinado
Pinturas y recubrimientos	Agente de control de polvo
Antioxidante para plástico y hule	Aditivo de aceite lubricante

Tabla 1.1 Usos industriales de los tensoactivos [4]

#### 1.1. Empleo de los tensoactivos a principos del siglo XXI

En el año 2015, se consumieron más de 14.8 millones de toneladas de tensoactivos en el mundo. Europa y China son las partes del mundo de mayor consumo, solamente en Europa el valor del mercado de tensoactivos se estimó en 30 mil millones de Euros, seguidas de América del Norte y América Latina. [5] Estos tensoactivos fueron utilizados principalmente para la generación de detergentes tanto de superficies como de textiles. [6] Los tensoactivos que mayor utilización tienen en el ámbito industrial son aquellos con propiedades no ionicas. Esto quiere decir que el tensoactivo tendrá un carácter anfifílico sin presentar cargas en su estructura. Existen diferentes grupos que encierran a la mayoría de los tensoactivos no ionicos: alcoholes etoxilados, alcanolamidas etoxiladas, alcoholes propoxilados, alcoholes grasos etoxilados, nonilfenol etoxilado, estéres

de polietilen-glicol y aminas grasas etoxiladas. De estos, el de mayor consumo en el mercado es el nonilfenol etoxilado, solamente en Norteamérica se consumieron 120 toneladas de este tensoactivo en el año 2006. [6] Sin embargo, a lo largo de la industria de tensoactivos, existe una nueva demanda significativa de productos de orígenes naturales y renovables, que son más respetuosos con el medio ambiente. Esta nueva influencia impulsada por el mercado ha dado lugar a la prohibición de determinados surfactantes por parte de algunos compradores importantes de productos que contienen surfactantes. Estos compradores incluyen a Wal-Mart América del Norte, Levi Strauss, Johnson Diversey, Ecolab y Reckitt Benckiser. [6] Los tipos de tensoactivos que se desean eliminar incluyen alguílen etoxilados (alkylphenol ethoxylated, APE), nonilfenol etoxilados (nonylphenol ethoxylated, NPE), alquilbencen sulfonatos lineales (linear alkylbenzene sulfonated, LAS), dietanolamidas (diethanolamides, DEA) y tensoactivos derivados de ácidos grasos de sebo. Se considera que estas clases de surfactantes tienen efectos nocivos sobre la salud. [7]

La mayoría de los tensoactivos ahora en uso - alquilbenceno, sulfatos de alquil éter, sulfatos de alguilo, alcano sulfonatos, olefin sulfonatos, alguilpoligicol éteres y nonilfenol poliglicol éteres - no son tóxicos o tienen sólo una ligera toxicidad aguda o crónica. La toxicidad reproductiva se discute para el nonilfenol, los efectos se ven en estudios multigeneracionales en roedores, los cuales se han establecido para proporcionar un marco común de evaluación de riesgos para la industria de productos de limpieza para el hogar. [7] El nonilfenol (4-nonilfenol, ramificado y lineal) se añadió a la lista de candidatos para la regulación europea de registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, REACH) en diciembre de 2012 debido a sus efectos hormonales en los peces. En el pasado, el uso de nonilfenol particularmente en detergentes y agentes de limpieza era una fuente importante de contaminación, y ahora está ampliamente regulado y su uso está restringido. El uso de nonilfenol y octilfenol en la UE aún no ha sido prohibido, pero la industria alemana renunció voluntariamente a la adición de octilfenol en detergentes y productos de limpieza. Este tensoactivo tiene un consumo en

Estados Unidos de Norteamérica y Canadá de aproximadamente 200 millones de kilogramos al año. [6]

#### 1.2. Química y propiedades de los tensoactivos.

En la naturaleza hay compuestos que en su estructura química tienen un extremo soluble en agua (hidrófilico) y un extremo soluble en aceite o grasa (lipofílico). Por esta razón son llamados anfífilos o anfipáticos. [8] Este carácter anfífilo en su estructura es responsable de que los compuestos de este tipo tengan actividad en superficies líquidas, pues tendrán tendencia a concentrarse en interfases. Además, en disolución, cuando se llega a una concentración de saturación de la superficie, las propiedades estructurales de éstos fomentarán la formación de agregados con estructuras supramoleculares: micelas y bicapas.

La propiedad de concentrarse en las interfases o superficies, es la propiedad por la que más comúnmente son conocidos con el nombre de tensoactivos o surfactantes. En este punto es importante aclarar que una interfase indica el límite entre dos sistemas inmiscibles, mientras que superficie es una interfase donde uno de los sistemas es un gas. El tensoactivo es usado debido a que cuando está presente a bajas concentraciones en un sistema, se adsorbe en la superficie o interfase del sistema alterando la energía interfacial o superficial. La energía interfacial o superficial es efecto de la fuerza de cohesión de las moléculas que forman un sistema que además se observa como la cantidad de trabajo que se requiere para generar el área o expandir la interfase. Además, cuando en un sistema inmiscible las fases tienen gran diferencia en su naturaleza química esto se traducirá a energía interfacial alta. Las moléculas que se encuentran en la superficie, tienen una energía mayor que las que se encuentran en el interior de una fase. Esto se debe principalmente a que tienen una interacción mayor con moléculas con naturaleza química diferente, pues se encuentran al exterior. [9] La figura 1.2 muestra la fuerza que sienten las moléculas de la superficie en comparación con las que se encuentran en el bulto de la sustancia.



Figura 1.2 Las moléculas que se encuentran en el seno no tienen una fuerza resultante pues la suma de fuerzas sobre ellas es igual a cero, sin embargo las de la superficie tienen una fuerza resultante que se observa macroscópicamente como tensión superficial.

Cuando definimos a cierto material con fronteras, las propiedades químicas, físicas y eléctricas cambiarán bastante si las medimos en el seno o si las medimos en las fronteras. Usualmente las partículas que se encuentran en las orillas no presentan un gran aporte a las características del material. Sin embargo, existen algunas condiciones donde esos límites de fase son más grandes con relación al volumen del sistema, de forma que la gran parte las partículas de éste, se encuentran en una interfase (por ejemplo en emulsiones, espumas y dispersiones de sólidos) en estos casos el tensoactivo tendrá mayores interacciones con el sistema. Otro caso es cuando un fenómeno ocurriendo en la superficie es diferente o inusual a lo que pasaría en el seno de la fase, interaciones que son definidas como procesos a la interfase (por ejemplo catálisis heterogénea, corrosión, detergencia o flotación). [10]

Los tensoactivos son atractivos para usarse industrialmente debido a las diferentes propiedades que pueden exhibir. En muchos de los casos uno solo de éstos puede efectuar diferentes funciones en un proceso industrial debido a su versatilidad, aunado a que son utilizados en concentraciones, en la mayoría de los casos, de partes por millón. La tabla 1.2 muestra algunas de las propiedades que se esperan de un tensoactivo, evidenciando la versatilidad de estos y por qué es importante enfocarnos al desarrollo tanto de nuevos tensoactivos como de herramientas para su comparación.

Mojabilidad	Detergencia
Formación de espuma	Inhibición de la corrosión
Antiespumación	Solubilización
Emulsificación	Agente de adsorción
Agregación de solidos suspendidos	Micelización

Tabla 1.2 Propiedades de desempeño esperadas en tensoactivos. [11]

#### **1.2.1.Estructura de los tensoactivos.**

Como se mencionó anteriormente, los tensoactivos tienen una característica principal en su estructura molecular que consiste en un grupo que presenta gran atracción por el disolvente, conocida como liofólico y otro grupo que siente repulsión por el disolvente, conocido como liofóbico, dando como resultado una estructura anfipática. La figura 1.2 ilustra el arreglo molecular típico de un tensoactivo. Cuándo una molécula con esta característica es disuelta en algún disolvente, la parte liofóbica distorsionará la estructura del disolvente aumentando la energía del sistema. Cuando eso suceda, el sistema responde de alguna forma para minimizar el contacto con el grupo liofóbico y aumentar el contacto con el grupo liofóbico alterará el orden de las moléculas de agua, rompiendo los enlaces tipo puente de hidrogeno de las moléculas de agua. Como resultado de esta distorsión algunas moléculas del tensoactivo son repelidas hacia la interfase del sistema, con el grupo liofóbico (hidrofóbico en este caso) orientados de forma que se minimiza el contacto con el agua. [12]



Figura 1.3 Representación de un tensoactivo. Tomada de la referencia [12]

La parte liofílica en un disolvente como el agua, serán grupos iónicos o polares. Dependiendo de la naturaleza del grupo hidrofílico los surfactantes se clasifican como:

Aniónicos: La parte con actividad superficial tiene una carga negativa en su estructura. Comúnmente son sulfatos, sulfonatos, fosfatos y sales de ácidos carboxílicos.

Catiónicos: El grupo con actividad en la superficie tiene una carga positiva. Por ejemplo la sal de una amina con una cadena larga de hidrocarburos o la sal de una amina cuaternaria.

Anfotéricos: Existen cargas tanto positivas como negativas en la porción con actividad superficial, por ejemplo los aminoácidos con cadena hidrocarbonada larga y sulfobetaínas.

No iónicos: La molécula no presenta cargas formales, por ejemplo el monoglicerido de un ácido graso, alquilfenol etoxilado y alcohol etoxilado.

La superficie del sistema agua-tensoactivo entonces se convertirá eventualmente en una monocapa de moléculas de sufactante con el grupo hidrofóbico orientado principalmente hacia la interfase entre el aire y la solución acuosa de tensoactivo, debido a que las moléculas en el aire son de naturaleza principalmente no polar, como los grupos en la parte hidrofóbica. Por el otro lado, la molécula de surfactante sería repelida por completo del agua si no tuviera la parte hidrofílica, el carácter anfipático de los surfactantes llevará a una concentración de éstos en la superficie y además de un acomodo en especifico. Este acomodo que permite que las partes similares estén en un ambiente químico similar, resulta en una disminución de la energía y tiene el efecto de bajar la tensión superficial del agua. [13]

El comportamiento en disolución de los tensoactivos dependerá de las propiedades fisicoquímicas del disolvente, del tensoactivo y de la concentración de éste. En un disolvente altamente polar como el agua, el grupo hidrofóbico deberá ser una cadena de hidrocarburos o fluorocarburos o siloxanos, sin embargo en un disolvente menos polar como polipropilen glicol las cadenas de hidrocarburos en un anfifilo no propician las propiedades a la interfase como lo harán cadenas de fluorocarburos o siloxanos. [13]

La tabla 1.3 lista algunos de los nombres comunes así como las abreviaciones de los tensoactivos más usados. Algunas de las abreviaciones serán usadas tanto en la parte experimental como en los antecedentes. Se consideró usar el acrónimo en inglés debido a su uso difundido en las industrias textil, agrícola y de limpieza.

Clase	Nombre Común	Acrónimo	
Aniónicos	Alquilbencen Sulfonatos	LAS: Linear Alkylbenzene Sulfonate	
	Lineares		
	Sulfonatos Secundarios de	SAS : Secondary Alkane Sulfonate	
	Alcanos		
	Alquil Etoxi Sulfatos	AES: Alkyl Ethoxy Sulfate	
	Alcohol Sulfatos	AE : Alcohol Sulfate	
No iónicos	Alquilfenol Etoxilado	APE o APEO: Alkyl Phenol Ethoxylates	
	Nonilfenol Etoxilado	NPE o NPEO: Nonyl Phenol Ethoxylates	
	Octilfenol Etoxilado	OPE o OPEO: Octyl Phenol Ethoxylate	
	Alcohol Etoxilado	AE o AEO: Alcohol Ethoxylate	
Catiónicos	Compuestos de amonio	QAC: Quaternary Ammonia Compounds	
	cuaternario		

Tabla 1.3 Acronomios de los surfactantes más utilizados. [14]

#### 1.3. Uso de los tensoactivos en el ámbito industrial

El número de tipos de tensoactivos consumidos en aplicaciones industriales es mucho mayor que el utilizado en productos de consumo doméstico e incluye un gran número de materiales de especialidad. Aunque los artículos de consumo doméstico emplean un conjunto definido de tensoactivos, se podría decir que las aplicaciones en la industria emplean muchos de los tipos de tensoactivos disponibles y, dentro de estos tipos, existe un alto grado de especificidad hacia los grupos funcionales para una aplicación dada. Por ejemplo, la selección del hidrófobo o grado de etoxilación es un ejemplo de las caracterizaciones que pueden afectar críticamente al rendimiento. El área industrial es altamente dependiente hoy en día de la funcionalidad del tensoactivo para el funcionamiento eficiente. Los tensoactivos pueden desempeñar papeles críticos que a menudo son pasados por alto, generalmente por el consumidor común y corriente. Típicamente, los tensoactivos forman parte de paquetes aditivos que ayudan a que un proceso se lleve a cabo de forma óptima, manteniéndose prácticamente sin cambios, solamente siendo un soporte para el proceso y no como materia prima. Los mercados de tensoactivos en el campo industrial son diversos debido a su gran campo de aplicación, además de que están evolucionando hacia encontrar tensoactivos amigables con el medio ambiente así como tensoactivos que provengan de recursos renovables. [14]

#### 1.3.1. Uso de los tensoactivos en la industria agrícola

La importancia de los tensoactivos en las formulaciones agroquímicas se debe a que los insecticidas, herbicidas y fungicidas son empleados en forma de emulsiones acuosas. También benefician las formulaciones ayudando a llevar los ingredientes activos a adherirse a las superficies. Las superficies de las plantas tienden a tener compuestos cerosos, que les ayudan a almacenar agua en la superficie de sus hojas. Los tensoactivos ayudan a evitar que los productos químicos biológicamente activos se desprendan y se pierdan. Los tensoactivos principales usados en la actualidad incluyen compuestos de alguilfenol etoxilados, alquilbencenosulfonatos, alcoholes etoxilados, ésteres de fosfato, aminas etoxiladas, lignosulfonatos, naftaleno sulfonatos y polímeros de bloques. [15] Una de las formulaciones más típicas dentro de los insecticidas comprende los concentrados emulsionables de disolvente y de sustancias activas. El DDT u otros compuestos similares de naturaleza orgánica se disuelven en un disolvente orgánico que a su vez se dispersan en emulsiones donde la fase continua es acuosa. Las emulsiones (y también las microemulsiones y las espumas) generalmente suelen ser estabilizadas por moléculas de naturaleza anfifíla (parte hidrófoba, parte hidrófila) llamadas también agentes tensoactivos. Estas moléculas, estabilizan la interfase, debido a sus interacciones con la fase dispersa y la fase continua. Varios herbicidas son ácidos débiles y reaccionan con bases para formar sales y con alcoholes para formar ésteres. Las sales son solubles en agua, insolubles en aceite y tienen baja volatilidad, mientras que los ésteres son insolubles en agua, solubles en aceite y tienden a tener alta volatilidad. Los ésteres generalmente tienen una actividad herbicida superior a las sales, pero su alta volatilidad puede provocar daños a plantas que se encuentran fuera del área a tratar. Los ésteres de la mayoría de otros grupos de herbicidas, incluyendo los ésteres de ácido ariloxifenoxialcanoico no son volátiles.

Los herbicidas se fabrican en forma relativamente pura, denominado herbicida de grado técnico. Éste puede ser sólido o líquido, y raramente es adecuado para ser usado en esta forma. Por ejemplo, el herbicida para combatir la avena silvestre, *difenzoquat* se fabrica en la forma de sulfato de metilo y es soluble en agua, pero la solución acuosa de *difenzoquat*, por sí misma no tiene actividad herbicida a menos que se agregue un surfactante no-iónico a la solución. [16] El tensoactivo facilita la retención y penetración del herbicida y se incorpora en el producto comercial, que es un concentrado soluble. El producto formulado de todos los herbicidas aplicados mediante asperjadoras ó fumigadoras tiene que ser soluble o miscible, en un vehículo conveniente, que es generalmente agua y además de

presentar buenos resultados en el campo, tiene que ser estable durante el transporte y almacenaje y ser capaz de soportar situaciones climáticas extremas. Al igual que los concentrados solubles, se formulan compuestos en forma de granulados dispersables en agua, que contienen partículas molidas finamente combinados con agentes de suspensión y dispersantes (tensoactivos). Esto facilita el uso en el campo, pues se pueden agregar directamente en el tanque de la asperjadora y verter limpiamente desde el envase.

En el caso de compuestos con baja solubilidad en agua, el ingrediente activo puede molerse hasta convertirlo en un polvo, mezclarlo con un portador inerte y un surfactante y ser vendido como un polvo humedecible o humectable. Este tipo de formulación comúnmente se mezcla con una pequeña cantidad de agua para formar una pasta, antes de mezclarlo en el tanque de la fumigadora. Los polvos humedecibles han sido desplazados en gran medida por los concentrados suspensibles, en los cuales el ingrediente activo finamente molido se mezcla con tensoactivos y, en algunos productos, con otros disolventes no tóxicos. Este tipo de formulación es más fácil y segura de manipular que el polvo humedecible y se mezcla más fácilmente con el agua en el tanque de la asperjadora. [17] Los ingredientes activos insolubles en agua, especialmente aquellos que son de aplicación foliar, se pueden disolver en un disolvente orgánico, como el xileno, y mezclar con tensoactivos para formar un concentrado emulsionable. Estos se dispersan en agua para formar emulsiones oleosas en agua, las cuales tiene una apariencia lechosa típica. El uso inadecuado de un tensoactivo como agente inerte en una formualción agroquímica puede provocar la pérdida de la actividad fitotóxica y/o daños al cultivo, y por lo tanto, sólo deben usarse con discreción además de analizar cuál será mejor para cada herbicida, maleza y situación de cultivo. Se recomienda enfáticamente la evaluación de los coadyuvantes bajo condiciones locales, pues las propiedades del tensoactivo cambian dependiendo del tipo de agua que se utilice así como la temperatura de aplicación y el agente activo a disolver o emulsionar.

Por motivos de seguridad hacia el operador y para reducir impactos ambientales, se están sustituyendo los disolventes orgánicos sintéticos por concentrados emulsionables basados en aceite vegetal y por formulaciones solubles en agua, como los "sistemas estructurados de tensoactivo o surfactante". [16] Mientras que la mayoría de los herbicidas se formulan para ser aplicados mediante asperjadora con agua como vehículo, un limitado número de ingredientes activos se aplican como mezclas secas, en forma de granulados. Estos son partículas pequeñas, generalmente de menos de 10 mm<sup>3</sup> de tamaño, y, típicamente contienen concentraciones de ingrediente activo entre 2% y 20%. Comúnmente se usa un aplicador de granulados tirado por tractor o de tipo mochila, pero algunos granulados son apropiados para ser dispersados manualmente y son útiles en fincas pequeñas, donde no hay equipos de aplicación disponibles. La formulación de herbicidas volátiles como granulados retarda la pérdida del ingrediente activo como gas. Los herbicidas volátiles aplicados en agua como vehículo requieren de su incorporación al suelo para lograr una actividad aceptable. [16]

#### 1.3.2. Uso de los tensoactivos en la industria textil.

El algodón es la fibra natural más utilizada en todo el mundo y, por lo tanto, un componente importante de la industria textil. En 2016, la producción total mundial de algodón ascendió a 103 millones de pacas aproximadamente. Como se puede observar en la figura 1.3 India, China y Estados Unidos fueron los mayores productores de algodón, responsables de más de la mitad del volumen total de producción mundial. El suministro total mundial de algodón, incluyendo las existencias, se situó en aproximadamente 51 billones de toneladas. [18]



Figura 1.4 Principales países productores de algodón en todo el mundo en 2015/2016. [18]

El principal exportador de algodón fue Estados Unidos, con alrededor de 10.5 millones de fardos de algodón exportados alrededor del mundo en 2016. Así, los Estados Unidos exportaron la mayor parte de sus cosechas para procesamiento en el extranjero. Otros exportadores fueron India, Brasil y Australia. Entre los principales importadores se encontraban Bangladesh, Vietnam y China, todos conocidos por su producción de grandes cantidades de prendas de algodón. [19]

Entre 2010 y 2014 nuestro país se encontraba entre los 10 países con mayor producción de algodón a nivel mundial, produciendo aproximadamente 205 mil toneladas anualmente, sin embargo en el 2015 hubo una disminución en la producción debido a la rotación de cultivos hacía sorgo y maíz, cultivos que tienen como fin la alimentación de ganado y cuyo precio de venta es más atractivo para los agricultores. México es el país de América Latina que mayor importación de algodón tiene, importando 0.2 millones de toneladas de algodón, todas de Estados Unidos de Norte América. En los Estados Unidos, se cosecharon cerca de 9.52 millones de acres de tierra plantada con algodón en 2016. El valor de producción del algodón cultivado en esta área se situó en alrededor de 5 mil millones de dólares en 2016. El gran consumo de algodón para la industria se debe al crecimiento de las industrias textil y de fabricación de ropa en el país, en el 2016 el

crecimiento de estas industrias fue de 5.9% según da Cámara Nacional de la Industria Textil (CANAITEX) y la Cámara Nacional de Industria del Vestido (CANAIVE). [19]

El uso de tensoactivos en la industria textil ha sido altamente difundido debido a que tiene propiedades deseables en el procesamiento de fibras naturales, como algodón y lana, para obtener telas de éstas. Durante el procesado de las fibras, desde su obtención en la naturaleza hasta el hilado y tejido de la tela está involucrado algún tensoactivo. En tres etapas es crucial el buen uso de tensoactivos. Estos quedan definidos principalmente por los tres procesos que se enlistan en la tabla 1.4

Etapa	Descripción
Descrude	En la industria textil el desgrasado de fibras naturales y sintéticas es muy
	importante. El barrido está dirigido a asegurar que el tejido esté bien
	preparado y las impurezas de origen natural que podrían intervenir con
	efectos contraproducentes en el proceso sean eliminadas.
Lubricación:	Después de la operación de descrude se eliminan las grasas del tejido
	inicial. Esto implica que hay que añadir materiales que sirvan como
	lubricantes. Esto se debe a que la lubricación es muy importante en la
	operación de hilado, por la fricción que sufre la fibra al ser hilada.
Teñido y lavado	Este proceso utiliza la mayoría de los tensoactivos en la industria textil.
	Los tensoactivos actúan como agentes humectantes agentes mordientes
	y como coadyuvantes para la penetración del tinte.

Tabla 1.4 Procesos de importancia en el procesamiento de fibras naturales.

Los surfactantes etoxilados son de gran utilidad en la industria textil, donde son necesarios en el proceso de "descrude" y desengrasado que preparan la tela para su teñido. De principio las fibras naturales deben limpiarse antes de entrar en la cadena de producción de telas. Por ejemplo, el limpiado de lana: la lana cruda puede contener entre 20% y 40% de impurezas en forma de grasa de lana

(lanolina), suarda, polvo y pesticidas. [20] Para eliminar estas impurezas se desengrasa la lana en un proceso con grandes cantidades de agua caliente cargada de detergentes no iónicos, concretamente alcoholes etoxilados y alquilfenoles etoxilados con aditivos que emulsionen la grasa de la lana. [21]

Las fibras textiles usualmente son engrasadas para que puedan soportar la fricción del proceso de hilado y tejeduría, los lubricantes que se aplican son usualmente aceites de silicona, poliglicéridos y ésteres de ácidos grasos en forma de emulsión acuosa debido a su baja solubilidad en agua. Es necesario el uso de emulgentes como alcoholes etoxilados (Alcohol Ethoxylated, AEO) y alquilfenol etoxilados (Alkyl Phenol Ethoxylated, APEO) para estabilizar la emulsión y que de esta forma el lubricante moje en mayor proporción el hilo o tejido. Otro de los puntos importantes del proceso textil es el teñido. Para este proceso la superficie tiene que estar libre de impurezas y grasa que llevarán a un teñido deficiente y con manchas. Los AEOs y APEOs son utilizados como detergentes en la limpieza de tela. [21]

#### 1.3.3. Crecimiento en el uso de los tensoactivos no iónicos.

En los últimos 40 años, los surfactantes no iónicos han tenido cada vez más importancia, hasta llegar a ocupar el 35% del mercado mundial de surfactantes hoy en día. Esta clase de tensoactivos no produce iones en solución acuosa y por lo tanto son compatibles con los demás tipos de surfactantes y pueden integrarse en formulaciones complejas. Por otra parte son muchos menos sensibles que los surfactantes iónicos a la presencia de electrolitos, especialmente cationes divalentes. Los surfactantes no iónicos son en general buenos detergentes humectantes y emulsionantes. [22] La tabla 1.5 muestra el volumen de producción de tensoactivos no ionicos anualmente en todo el mundo, en el año 2015, considerando como total 14.8 millones de toneladas. Los tensoactivos no iónicos con mayor porcentaje de producción a nivel mundial son los alcoholes lineales etoxilados y los alquil fenol etoxilados.

Tipo de tensoactivo noiónico	Porcentaje de producción mundial de	
	tensoactivos no ionicos	
Alcoholes lineales etoxilados	40	
Alquil fenol etoxilados	20	
Esteres de ácidos grasos	20	
Derivados de aminas y amidas	10	

Tabla 1.5 Tensoactivos noiónicos más usados mundialmente. [22]

Debido a la importancia de estos en el mercado internacional, es que es necesario realizar mediciones para conocer sus propiedades y tener una comparación directa de estos. El mercado está cambiando hacia tensoactivos amigables con el medio ambiente, pues hasta ahora los tensoactivos con mayor producción tienen efectos colaterales al ser descargados en ecosistemas acuáticos después de su uso. [23]

En el caso de los alcoholes lineales etoxilados y los alquil fenol etoxilados, su síntesis se lleva a cabo a través de la etoxilación directa del alcohol o fenol correspondiente. El óxido de etileno (Ethylene Oxide, EO) puede condensarse sobre una gran variedad de moléculas de fórmula general RXH, suceptibles de ionizarse en forma RX<sup>-</sup>. Según la acidez relativa del grupo RXH y del producto de la condensación RXCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, ocurre primero una condensación de un mol de óxido de etileno sobre todas las moléculas RXH o puede producirse una policondensación para formar una cadena polióxido de etileno (Poly Ethylene Oxide, PEO). Es ésta la razón por la cual los productos comerciales presentan una distribución de número de grupos óxido de etileno (ethylene oxyde number, EON), lo que puede ser una ventaja o una desventaja según las aplicaciones. [23]

Típicamente se requiere por lo menos 5 a 7 grupos óxidos de etileno para obtener una buena solubilidad en agua, dependiendo del grupo lipofílico. Sin embargo para ciertas aplicaciones se usan surfactantes con 40 o más grupos EO, en los cuales la parte hidrofílica, es mucho más voluminosa que la parte lipofílica. Las cadenas de polióxido de etileno (PEO) poseen dos grupos de metileno por cada oxígeno, y por lo tanto presentan una doble afinidad hidrofílica-lipofílica con un dominante carácter hidrofílico. Si se añade un grupo metileno adicional, como en las cadenas polióxido de propileno (Poly Propilene Oxide, PPO), se obtiene una dominante lipofílica. Eso significa que la cadena polióxido de etileno puede considerarse solo como levemente hidrofílica. [23]

Los alcoholes lineales son utilizados para asegurar su biodegradabilidad, sin repercusiones tan severas al ambiente. Tienden a desplazar la segunda categoría (alquil fenoles etoxilados) por esta razón. Los alcoholes primarios pueden obtenerse por hidrogenólisis de ácidos grasos o derivados a temperatura y presión variables (50 - 300 °C, 10 - 200 atm) en presencia de un catalizador, generalmente cromito de cobre.

$$\mathsf{RCOOH} + 2\mathsf{H}_2 \xrightarrow{\mathcal{C}u_2\mathcal{C}r_2\mathcal{O}_5} \mathsf{RCH}_2\mathsf{OH} + \mathsf{H}_2\mathsf{O}$$
(1.1)

También se puede realizar una reducción con sodio metálico de los esteres de ácidos grasos en medio alcohólico anhídro en condiciones de presión y temperatura ambientales, seguido de una hidrólisis del alcoholato.

$$R_{1}COOR_{2} + 4Na + 2R_{3}OH \xrightarrow{Na^{0}} R_{1}CH_{2}ONa + R_{2}ONa + 2R_{3}ONa \quad (1.2)$$
$$RONa + H_{2}O \rightarrow ROH + NaOH \quad (1.3)$$

Desde 1960 se producen alcoholes primarios por vía sintética por oligomerización de Ziegler, hidroformulación de olefinas (proceso oxo), u oxidación de parafinas. [31]

La reacción de etoxilación se realiza en presencia de un catalizador alcalino (KOH, NaOH, NaOCH<sub>3</sub>, o Na<sub>2</sub>O). La velocidad de reacción aumenta con el incremento en la temperatura y la presión. Típicamente se trabaja a 120 - 200 °C y 1.5 - 7 atmósferas. La primera etapa consiste en la condensación de un mol de óxido de etileno sobre el alcohol el cual está en forma de alcoholato. La reacción ocurre por ataque nucleofílico (lento) seguido por intercambio de protón (rápido). Una vez formadas las primeras moléculas de etoxilato, el óxido de etileno se condensa o bien sobre el remanente de alcohol, o bien sobre el etoxilato ya formado. Como el

alcoholato y el etoxilato tienen acidez comparable, ambas reacciones ocurren con velocidad similar, lo que produce una amplia distribución de EO en el producto. [24]

En el caso de los alquilfenol etoxilados (APEO); la etoxilación del alquilfenol se realiza a 150 - 200 °C con una presión de óxido de etileno de 1.5 a 5 atmósferas y en presencia de 0.5 - 1 % de catalizador alcalino (KOH). El proceso es similar al caso de la etoxilación de los alcoholes lineares. En términos de cantidades producidas, etoxilados de nonilfenol (NPEOs) son los APEO más importantes, el 90% de estos utilizados en la industria textil y de cuero. [24]

#### 1.4. Efectos de los tensoactivos en el medio ambiente

### 1.4.1.Acumulación de los tensoactivos en los ecosistemas acuáticos.

Los surfactantes son utilizados como sustancias de desempeño, a diferencia de otras sustancias químicas que son consumidas para generar otra sustancia o producto. Los tensoactivos solo desempeñan una función en un proceso o producto y después de realizada su función son desechados, en plantas de tratamiento de las plantas industriales o directamente en corrientes, donde son dispersados a diferentes compartimentos ambientales. Debido a su uso extendido y alto consumo, los surfactantes y sus productos de degradación pueden ser encontrados en aguas superficiales, sedimentos y lodos.

Una vez que están en disolución los tensoactivos tienen la propiedad de autoasociarse y formar estructuras como micelas que pueden ayudar a solubilizar compuestos hidrofóbicos, por ejemplo triclorobenzeno o DDT. También alteran la movilidad y degradación de compuestos hidrofóbicos en agua, sedimentos y lodos. Cuando el tensoactivo entra en contacto con lodos u agua, comienza a sufrir procesos de sorción y degradación. Estos procesos distribuyen los tensoactivos

por los ecosistemas. La sorción de un surfactante en sedimentos o lodos depende de factores como la naturaleza del sedimento y los parámetros fisicoquímicos del tensoactivo. La información del proceso de sorción puede ser usada para estimar la distribución del tensoactivo en los diferentes compartimentos ambientales (sedimentos, lodos y agua). La forma en que el tensoactivo es sorbido tiene una gran influencia en su degradación. [25]

Cuando el tensoactivo es descargado a través del desagüe a un compartimento ambiental, éste se distribuye entre las fases: agua, aire, sedimento y biota. Formando un equilibrio de repartición, dependiente de las propiedades del tensoactivo así como de las fases. Entonces la transferencia del tensoactivo a la biota es de suma importancia por los efectos que pueda presentar la biota debido a este agente. El proceso que envuelve la transferencia directa de una sustancia química a la biota se describe como bioconcentración. Al equilibrio, este proceso está caracterizado por un factor de bioconcentración, la proporción entre la concentración en la biota y la concentración en el agua. Los compuestos lipofílicos son los más probables a bioacumularse. La fase lipídica en la biota es la fase dominante para la acumulación de estos compuestos. La lipofilicidad o hidrofilicidad se ha medido a través de coeficientes de repartición octanol/agua (K<sub>ow</sub>) y se ha encontrado que la bioconcentración aumenta cuando el valor de K<sub>ow</sub> aumenta. [26]

#### 1.4.2. El problema de ambiental de los alquilfenoles

Por biodegradación se entiende generalmente como la suma de todos los procesos biológicos que reducen la carga o contaminación de sustancias contaminantes en los cursos de agua. [27] Tan pronto como los contaminantes biodegrables entran en un cuerpo de agua, la tasa de respiración aumenta a través de la reproducción de microorganismos presentes en el ecosistema, reduciendo la carga o concentración de contaminantes.

La biodegradación de los APEOs en el ambiente ha sido ampliamente estudiada en los Estados Unidos y Europa. Se ha estimado que el 60% de los APEO terminan en el medio acuático, la mayoría de los cuales entran a través de plantas de tratamiento de aguas residuales (sewage treatment process, STP), donde se degradan a metabolitos estables. [27] Numerosos estudios se han centrado en la presencia y el destino de los metabolitos en aguas superficiales que han sido contaminados con efluentes STP, o la transformación de APEOs en el tratamiento de aguas residuales. Entender las tasas de conversación de APEOs en sistemas naturales y Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) es importante porque el riesgo de residuos de APEO es desconocido. [28] La figura 1.4 muestra la posible vía de biodegradación de los NPEO, que son compuestos muy hidrófobos y persistentes.





En condiciones aerobias, los APEO pueden ser biodegradados en residuos de APEO con cadenas etoxi más cortas. Después de la formación de restos de APEOs de cadena etoxilada corta (AP<sub>1</sub>EO y AP<sub>2</sub>EO), pueden transformarse

adicionalmente por carboxilación de los grupos alcohólicos terminales para producir los alquilfenol etoxi carboxilatos persistentes (APEC, AP<sub>1</sub>EC y AP<sub>2</sub>EC). Además, algunos estudios han demostrado que los oligómeros pueden ser halogenados en el anillo de benceno. [28]

En condiciones de degradación anaeróbicas, los alquilfenoles (AP) son un grupo de metabolitos provenientes de APEO significativos. Los alquilfenoles son los productos de degradación de muchos surfactantes no iónicos, por ejemplo alquilfenol etoxilado, a través de tratamiento de agua. Los AP son resistentes a la biodegradación anaeróbica adicional, que se aplica a los lodos granulares anaeróbicos no aclimatados y predigeridos a 30 °C en condiciones de agitación durante un período de 150 días. Greenpeace encontró metabolitos de esta vía de degradación durante su campaña de desintoxicación en una investigación de dos instalaciones en China. La primera instalación, el complejo textil de Youngor, está situada en el delta del río Yangtze y la segunda, Well Dyeing Factory Ltd., está situada en un afluente del delta del río Pearl. El análisis científico encontró alquilfenoles (incluyendo nonilfenol) en las muestras de aguas residuales de ambas instalaciones. Esto fue a pesar de la presencia de una moderna planta de tratamiento de aguas residuales en la instalación de Youngor. [29]

Los etoxilados de alquilfenol son biodegradados por eliminación de grupos etoxi, obteniendo productos menos biodegradables tales como; mono- y di-etoxilatos de alquilfenol, ácidos alquilfenoxi acético y alquilfenoxipolietoxi acético y alquilfenoles. Estos metabolitos con frecuencia persisten a través del tratamiento de aguas residuales y en los ríos. Las condiciones anaeróbicas generalmente conducen a la acumulación de alquilfenoles.

El APEO no está clasificado como un producto altamente toxico, sin embargo tiene potencial para tener repercusiones estrogénicas por lo que tiene que ser considerado. Su biodegradabilidad es alta y rápida, cuando es descargado en ecosistemas acuaticos sus productos de degradación se reparten en prácticamente todas las partes del ecosistema. [30] Se ha informado que sus metabolitos persistentes (es decir, alquilfenoles y algunos metabolitos de APEO) imitan las hormonas naturales al interactuar con los receptores de estrógenos. El  $17\beta$ -estradiol (E<sub>2</sub>) es una hormona que influye en el desarrollo y mantenimiento de las características del sexo femenino, así como en la maduración y buen funcionamiento de los órganos sexuales, así como de los caracteres sexuales secundarios. Los alquilfenoles pueden imitar la actividad de esta hormona porque tienen estructuras similares. La figura 1.5 presenta las estructuras químicas de E<sub>2</sub> y un isómero de 4-nonilfenol.



Figura 1.6 1,3,5-trimetil hexilfenol (izquierda) isómero de nonil fenol y 17 β-estradiol (derecha). [30]

El nonilfenol y octilfenol son compuestos que tienen efectos estrogénicos y se bioacumulan en organismos acuáticos. Estos dos compuestos han sido ampliamente encontrados en el ambiente debido a la descarga de desagüe en aguas superficiales. Ambos tienen valor de K<sub>ow</sub> de 4.5 y 4.1 y una solubilidad de 5 mg/L y 12 mg/L respectivamente. La constante de repartición indica que tienen tendencia a bioacumularse en organismos acuáticos El nonilfenol tiene efectos estrogénicos y es altamente bioacumulativo (factores de bioconcentración > 1.000). No es fácilmente biodegradable, particularmente en condiciones anaeróbicas, y por lo tanto puede acumularse en sedimentos de agua. [31] El estudio más detallado hasta la fecha de los efectos estrogénicos de metabolitos de la degradación de NPEO ha encontrado que 4-OP, 4-NP, 4-NP<sub>1</sub>EC y 4-NP<sub>2</sub>EO son capaces de estimular la expresión de genes de vitelogenina en hepatocitos presentes en trucha arcoiris, transcripción de genes en células transfectadas. Además, éste estudio muestra que estos efectos se debieron a la unión al receptor de estrógenos, ya que requerían la presencia del receptor y estaban bloqueados

por antagonistas de estrógenos. OP, NP y NP<sub>1</sub>EC fueron todos capaces de competir con el estrógeno para la unión del receptor de estrógenos. El receptor de estrógeno tiene dos funciones de activación para transcripción diferentes; el octilfenol puede activar ambas funciones. [31] Por tanto el uso de tensoactivos de nonilfenol etoxilado tendrá como resultado la liberación de nonilfenol en el ambiente, exponiendo a los ecosistemas acuáticos a tener contacto con éste. El nonilfenol es letal para algunos peces y otros organismos acuáticos desde muy bajas concentraciones. Además de que también tiene efectos adversos en el crecimiento y reproducción. [32] La tabla 1.6 enlista los tensoactivos comúnmente utilizados y su persistencia en ambientes aerobios y anaerobios.

Surfactante	Condiciones Aerobias	Condiciones Anaerobias
LAS	Degradable	Persistente
SAS	Fácilmente degradable	Persistente
FES	Fácilmente degradable	Persistente
AS	Fácilmente degradable	Degradable
AES	Fácilmente degradable	Degradable
DTDMAC	Degradable	Persistente
APE	Degradrable	Parcialmente degradable
AE	Fácilmente degradable	Degradable

Tabla 1.6 Biodegradabilidad de surfactantes en el ambiente. [32]

# 1.4.3.Estudios y evaluaciones ambientales sobre el uso de nonilfenol

Muchas compañías del sector textil como Levi Strauss & Co, están dejando de usar sustancias químicas que tengan un riesgo potencial de dañar el ambiente. [33] Por lo que éstos se han restringido en la Unión Europea con un enfoque en la seguridad humana y ambiental. Una evaluación del riesgo de la UE encontró que los productos NPE eran la vía principal de NPs en el ambiente. El estudio de riesgo mostró que la principal preocupación es la toxicidad acuática y que no se descomponen fácilmente en los ecosistemas, sugiriendo la necesidad de reducir la

producción de NPE. Se estima que las restricciones de la UE harían disminuir las emisiones tóxicas al medio acuático por aproximadamente el 80%.

En julio de 2003, la Unión Europea aprobó la Directiva 2003/53/CE, que limita la comercialización y el uso en Europa de NPE o NP en concentraciones superiores al 0.1% en formulaciones de productos. Esto se aplica a muchas industrias, incluyendo las industrias textil y del cuero, excepto en el caso donde no hay descargas de residuos en agua. Esta directiva de la UE entró en vigor en 2005. [33]

El cambio está siendo gradual y cada vez hay un menos consumo de alquilfenol etoxilados. El cambio más común en México es dejar el nonilfenol etoxilado y utilizar surfactantes etoxilados de alcohol tridecílico e isotridecílico. El cambio se debe al bajo costo de estos últimos y a su biodegradabilidad. Sin embargo no hay una comparativa directa registrada entre surfactantes de alcohol tridecílico o isotridecilico contra alguna otra alternativa biodegradable. Dow Chemical Company ha desarrollado algunos surfactantes etoxilados biodegradables con base en aceites de semillas, surfactantes etoxilados de alcoholes secundarios y de alquilciclohexanol.

#### 1.4.4. Sustitución de los tensoactivos de nonilfenol

En la mayoría de las aplicaciones, los APEO pueden sustituirse por tensoactivos lineales de alcohol etoxilado, que son fácilmente biodegradables. Sin embargo, el reemplazo directo puede ser difícil en algunas situaciones. En contraste con los alquilfenoles, los tensoactivos no iónicos que están basados en etoxilaciones, no están compuestos de una sola sustancia, sino que son mezclas de moléculas con diferentes números de bloques de construcción de óxido de etileno. Existen grandes diferencias durante la reacción química de un alcohol graso con óxido de etileno. Los alquilfenoles poseen la mayor reactividad, lo que los hace tan interesantes para la industria química. Debido a la alta reactividad es posible sintetizar un producto final que contiene un alto porcentaje de la sustancia

deseada, independientemente de que se busque o no un alto o bajo grado de etoxilación. Dado que los alcoholes grasos son los reactivos con la menor reactividad, todos los etoxilados de alcoholes grasos contienen siempre una proporción considerable de alcohol graso sin reaccionar. Los alcoholes grasos no son solubles en agua y reducen la estabilidad alcalina de los productos finales.

Después de años de uso, los problemas toxicológicos de los APEO salieron a la luz. Los APEO por sí mismos no son tóxicos, pero después de la biodegradación de los etoxilados hay un residuo tóxico para los ecosistemas acuáticos. En años anteriores sólo se probó el problema tóxico del producto individual. Hoy en día también se debe probar la toxicidad de los productos de degradación y el residuo final, antes de permitir su uso. Entre los numerosos métodos analíticos se ha desarrollado el método de Wickbold. El cual está descrito en la norma UNE 55-725-87 y consiste en la extracción del tensoactivo contenido en la muestra ya sea de pruebas de degradación de tensoactivos o del medio ambiente, el tensoactivo se recoge en acetato de etilo para ser precipitado con reactivo de Dragendorff (KBil<sub>4</sub> + BaCl<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>COOH), finalmen el precipitado es disuelto y se determina la concentración de bismuto que será equivalente a la concentración del tensoactivo a través de potenciometría en electrolito soporte de pirrolidinil-1 ditiocarboxilato de sodio. De tal forma que en un análisis de aguas residuales se puede detectar concentraciones tan bajas como 0.01 ppm. [34] La principal vía hacia el ambiente es a través de la eliminación por el drenaje de los productos de consumo industrial y doméstico. Más de 1 millón de toneladas métricas de estos materiales se consumen anualmente, es de suma importancia que el manejo de los residuos producidos por éste consumo sea óptimo, sobre todo en el tratamiento de aguas residuales. En los años noventa se logró un hito en la evaluación del riesgo ambiental por medio de una revisión exhaustiva de la seguridad ambiental de los tensoactivos utilizados en el mercado neerlandés. [35]

Los tensoactivos no iónicos típicos con propiedades ecológicas favorables se pueden encontrar en los siguientes ejemplos de aplicación: Cuando teñimos artículos de algodón tejido es esencial prelavar el material antes de teñir. Algunos compuestos tensoactivos a base de alquil-éter-sulfatos combinan un efecto humectante, emulsionante y dispersante. Los procesos de teñido se pueden llevar a cabo sin la necesidad de prelimpieza y cambios en el baño. Cuando se procede a la mercerización de algodón crudo, sigue siendo necesaria la utilización de agentes humectantes. Los tensoactivos no iónicos derivados de óxido de etileno son agentes espumantes biodegradables que se pueden combinar para formar productos para uso como agentes humectantes de baja espuma en el tratamiento cáustico y la mercerización. Durante la producción y procesamiento de fibras sintéticas, en la mayoría de los casos se presentan dificultades debido a cargas electrostáticas. Un problema particular es la disminución de la eficacia antiestática de los acabados antiestáticos con el tiempo, especialmente en el caso de las poliamidas. Mediante el uso de éter sulfatos específicos es posible mantener el efecto antiestático sobre los materiales de fibras de poliamida prácticamente sin cambios incluso después de varios meses de almacenamiento. [36]

En 1992, la industria alemana renunció voluntariamente al uso de APEO en agentes limpiadores. Desde entonces, la contaminación de la brema con APEO y sus productos de degradación en los ríos alemanes declinó. La contaminación de mejillones azules del mar del norte y del mar Báltico fue generalmente baja y disminuyó aún más entre 1986 y 2001. Con el fin de evaluar la contaminación de la biota acuática y evaluar la eficacia de las medidas reglamentarias se realizó un seguimiento retrospectivo analizando la dorada de ríos alemanes y mejillones azules del Mar del Norte y del Mar Báltico para 4-nonilfenol (4NP), 4-nonilfenol monoetoxilato (4NP<sub>1</sub>EO), 4-terc-octilfenol (4tOP) y monoetoxilato de 4-terc-octilfenol (4tOP<sub>1</sub>EO). [37]

Además, entre los compuestos de nonilo, los niveles de monoetoxilato de nonilo eran hasta 5 veces más altos que el nonilfenol. La contaminación más alta se observó en la brema (pez con varias especies tanto de agua salada como dulce) del sitio de muestreo de Güdingen con niveles de 4NP<sub>1</sub>EO de 29.2 - 324 ppm y 4NP de 9.8 - 112 ppm en peso húmedo en el período comprendido entre 1992 y 2001. Los peces brema de los ríos Rin y Elba fueron significativamente menos

contaminados y mostraron niveles de APEO/AP por debajo del respectivo límite de cuantificación (LC). Durante el período de estudio la contaminación disminuyó en todos los sitios de muestreo. La contaminación de los mejillones procedentes del sitio de muestreo Eckwarderhörne del mar del Norte fue superior a la de los mejillones procedentes del Mar de Wadden de Schleswig-Holstein y del Mar Báltico. Las concentraciones de 4NP en los mejillones de Eckwarderhörne oscilaron entre 0 - 2 ppm (LC) y 9.7 ppm peso húmedo. Durante el período de estudio las concentraciones disminuyeron y estaban por debajo de los límites de detección respectivos después de 1997. Los niveles de 4tOP fueron bajos con valores máximos de 0.5 ppm en brena y mejillones en peso húmedo y 4tOP1EO no se detectó en absoluto. Los resultados del seguimiento demuestran la eficacia de las medidas voluntarias para reducir las emisiones de APEO/AP en el medio acuático. La variación de los niveles de los tejidos a concentraciones de agua revela que en 2001 el nonilfenol y el octilfenol cumplían con las normas de calidad ambiental (EQS) definidas por la Directiva Marco del Agua, es decir, 0.3 ppm para 4-nonilfenol y 0.1 y 0.01 ppm para 4-tert Octilfenol en aguas superficiales interiores y otras aguas superficiales, respectivamente. [38]

Los detergentes de alquilfenol etoxilado se introdujeron a mediados del siglo pasado; 50 años después su persistencia, bioacumulación y efectos estrogénicos son conocidos con un alto grado de certeza, estos productos químicos deben ser eliminados lo más rápido posible de los ecosistemas acuáticos. No se degradan adecuadamente en el tratamiento de aguas residuales, persisten en el medio ambiente, se degradan para formar intermediarios tóxicos y pueden tener efectos estrogénicos en las concentraciones ambientales actuales.

La contaminación del agua superficial con alquilfenol etoxilado no es sólo un problema de las áreas de producción, se reporta que estos productos se encuentran en todo el mundo en concentraciones que varían, sin embargo su presencia es innegable. También hay muchas tareas en las que los tensoactivos no iónicos se absorben en el sustrato y, por tanto, no entran en las aguas residuales de la planta, sino más tarde en el lavado doméstico. La adsorción de

tensoactivos depende en gran medida de la clase y la constitución de sus elementos hidrófilos e hidrófobos. [39]

En 2007, la organización internacional llamada, Asociación de Auxiliares Textiles, Auxiliares de Cuero, Curtidores y Lavado de Materias Primas (AATACCLMP) realizó una encuesta a sus miembros sobre el uso de productos APEO, el destino de las sustancias y su relevancia en aguas residuales. El resultado de este estudio fueron aproximadamente 3700 toneladas por año de APEOs en aguas residuales. Además, las cantidades más altas de APEO son causadas por textiles importados (textiles crudos y textiles acabados). Éstos aunados a las cantidades que la tela liberará en su tiempo de vida al ser lavado en el ámbito doméstico y alcanzarán corrientes de agua. En Alemania se estiman 500 toneladas al año de NPEO en corrientes de descarga. Esto muestra las grandes cantidades de tensoactivo que se descarga en aguas residuales, los cuales podrían significar una carga importante de nonilfenol tóxico en los ecosistemas acuáticos [40]

Sólo una prohibición internacional de los productos APEO en las diferentes áreas de aplicación reduce el impacto global en el ambiente. Mientras tanto muchos productos alternativos están en el mercado, que pueden ser utilizados en lugar de APEOs. Todos los productos alternativos deben ser probados a fondo antes de ser distribuidos en todo el mundo. Es inaceptable utilizar productos químicos si su destino ambiental y su toxicidad no se conocen. Un producto químico no debe utilizarse durante 50 años, mientras que el conocimiento de su destino ambiental es mínimo. El concepto REACH europeo es un paso importante en la dirección correcta, pero sólo controla los productos químicos químicos que se producen en Europa o se importan y no aquellos que vienen aplicados en los textiles. [41]

Se considera que, si los productores textiles trabajaran sin APEO, el precio de venta de las prendas no aumentaría. Los productos químicos alternativos aumentarían el costo de fabricación de forma marginal, quizás solo por centavos. Mucho más costosos serán las multas por infringir regulaciones futuras, así como los posibles impuestos que se podrían cobrar en tensoactivos contaminantes. Las marcas tienen que tomar pruebas puntuales para controlar a los proveedores, si

33

todos los aspectos ambientales son controlados durante la producción. Si el proveedor correría el riesgo de perder la orden de fabricación y de estar en la lista negra en caso de que no cumpla con las especificaciones, sería una forma de mejorar (comparado con la industria automotriz). [41]

Desde la década de 1990, muchas empresas de ropa y calzado han estado trabajando en la restricción de sustancias nocivas en los productos que provee así como en los que compra. En apoyo de esto, las organizaciones de la industria han estado trabajando en colaboración durante la última década para armonizar los estándares de los productos y comunicar estos estándares a través de la cadena de suministro. [42] Si bien estos esfuerzos han logrado grandes avances, es evidente que es esencial que las marcas consideren algo más que el control de productos químicos restringidos en los productos. El Programa Cero Descarga de Productos Químicos Peligrosos (Zero Discharge of Hazardous Chemicals, ZDHC), fue organizado por principales productores de prendas para el consumo humano en 2011, con la finalidad de combatir la contaminación del agua, así como reducir y sustituir las sustancias químicas de desempeño en la producción de textiles que tengan tendencia a contaminar o bioacumularse. Tiene como meta reducir las emisiones de agua contaminada con sustancias como nonilfenol etoxilados, nonilfenol, tolueno, clorobencenos, clorofenoles, solventes halogenados, ácidos perfluoroalquilados de cadena larga, parafinas cloradas y compuestos de organoestaño. Intenta abordar el tema de los productos químicos peligrosos en la cadena de abastecimiento de textiles, cuero y calzado. Tiene el objetivo de eliminar el uso de algunos productos químicos con tendencia a contaminar lecho marino y ecosistemas acuáticos. Algunos de los contribuyentes y fundadores de este programa son Adidas, Benetton, Burberry, H & M, Hugo Boss, Gap, Levi Strauss & Co, Nike, Puma, Covestro, entre otros. Desarrollaron primeramente un plan de trabajo intentando resolver varias preguntas fundamentales: [42]

¿Cómo saber qué productos químicos restringidos todavía están en uso en la cadena de suministro?

¿Cómo comunicar a los proveedores el programa ZDHC?

34

¿Cómo entrenar mejor a los proveedores?
¿Cómo saber qué productos químicos priorizar?
¿Cuándo se usan estas sustancias de manera que plantean riesgos?
¿Cómo evaluar mejor las sustancias
¿Qué riesgos podrían causar?
¿Cómo seleccionr los productos químicos sobre los cuales enfocar nuestros esfuerzos?

Las marcas del proyecto ZDHC (y todas las demás) tienen que actuar en dos direcciones: Por un lado para aplicar la presión a los proveedores de productos químicos para entregar sólo los productos que están libres de APEO, y por otro lado para controlar los sitios de producción para sólo utilizar productos libres de APEO. [42]

Algunas organizaciones ambientalistas sin fines de lucro han intensificado sus esfuerzos para presionar públicamente a las marcas para que se comprometan con el programa Cero Descarga de Productos Químicos Peligrosos (ZDHC). El programa ZDHC se está ejecutando desde hace aproximadamente 24 meses, pero el progreso es cuestionado por Greenpeace. El grupo de presión medioambiental divide las marcas en las categorías autoexplicativas de "líderes", "lavadores verdes" y "rezagados" en las que el compromiso con la eliminación de productos químicos peligrosos como APEOs era un criterio importante. Hay suficientes productos APEO y NPEO. Sólo el futuro dirá cómo las marcas entregarán contra sus compromisos. [43]

#### 2. Propiedades fisicoquímicas a determinarse.

#### 2.1. Tensión superficial.

Las fuerzas atractivas entre moléculas en el seno de un líquido son uniformes en todas las direcciones (fuerza neta nula). Sin embargo, aquellas que se encuentran
en la superficie del líquido no pueden formar una interacción uniforme debido al contacto con un gas u otro fluido. La suma de interacciones de las moléculas que se encuentran en el límite del fluido tienen una suma diferente de cero. Como resultado, en la superficie del líquido existe mayor energía potencial libre que la que hay en el bulto del líquido. Este exceso de energía libre por unidad de área que existe en la superficie se define como tensión superficial (γ). La tensión superficial es una propiedad termodinámica y se puede medir a temperatura y presión constantes, y su valor representa la cantidad de trabajo mínimo requerido por unidad de área para crear una mayor superficie. Al medir la tensión superficial, se mide la energía libre por unidad de área de la superficie entre el líquido y el aire (erg cm<sup>-2</sup> o J m<sup>-2</sup>). También se cuantifica como la fuerza que actúa normal a la interfase por unidad de longitud de la superficie en equilibrio (dina cm<sup>-1</sup> o N m<sup>-1</sup>). Debido a esta fuerza, la superficie del líquido tiene una propensión a ocupar una superficie mínima. Por lo tanto, una gota de líquido en una fase gaseosa y burbujas en una fase líquida adoptan una forma esférica. [44]

Aunque la pureza de los materiales utilizados es importante, debe tenerse en cuenta que es la pureza de la superficie que separa los fluidos yuxtapuestos la que debe ser considerada en primer lugar. Esto es bastante diferente de la pureza química de los materiales a granel. Las cantidades excesivamente pequeñas de contaminación física pueden afectar la superficie más seriamente. Lo que tiende a disminuir la tensión superficial tenderá a acumularse en la superficie. Por esta razón, siendo otras cosas iguales, los valores superiores de la tensión superficial son dignos de la mayor confianza. Por la misma razón, la concentración de la superficie de una solución es, en general, diferente de la de la solución en masa. Cuando se forma una superficie fresca, la difusión tiende a provocar esta diferencia de concentración. Por consiguiente, se espera que las propiedades de una superficie que limita una exposición dependan de la edad de la superficie. Es simplemente una cuestión de si el cambio ocurre lo suficientemente lentamente como para que podamos detectarlo con los medios a nuestra disposición. Se encontró que la tensión de una superficie recién formada que separa una solución de jabón del aire difiere muy poco de la de una superficie aire-agua, pero en este

36

caso la tensión superficial disminuye notablemente en pocos segundos. La explicación debe buscarse en la acumulación progresiva de jabón en las capas superficiales. Se ha demostrado también que la superficie de muchas soluciones coloidales alcanza el equilibrio muy lentamente. La tensión de la superficie puede seguir disminuyendo durante horas después de formarse la superficie y el valor final de la tensión puede ser hasta un 50% inferior al valor inicial. Esto se explica por el cambio progresivo en la concentración de la capa superficiel. [45]

En el caso de los fluidos puros, no pueden existir fenómenos de difusión de este tipo, y es muy probable que el reordenamiento de las moléculas que acompañan a la formación de una superficie nueva tenga lugar demasiado rápido para ser detectado por cualquier medio que se haya propuesto. Podríamos asi mismo anticipar que el tiempo requerido para que la interfase de dos fluidos puros se saturen mutuamente con cada uno sería demasiado corto para ser detectado por cualquiera de nuestros procedimientos habituales. Esto también parece estar de acuerdo con la experiencia. Sin embargo, es bueno tomar el cuidado de asegurar dicha saturación antes de realizar mediciones. Cuando una superficie se expone al aire se contamina gradualmente y sus propiedades cambian progresivamente, la tensión superficial se reduce debido a la contaminación de la superficie, el efecto progresivo de la contaminación es del mismo signo que el de la concentración cambiante, es difícil separar los dos efectos. Por otra parte, cuando un líquido está cerca de su punto crítico y está en contacto con un gas inerte a alta presión, parece posible que la disolución del gas en el líquido pueda producir un efecto considerable sobre la tensión superficial. [46]

La propiedad característica de los tensoactivos es la forma en que las moléculas se adsorben en las interfaces antes de permanecer en el cuerpo de la fase continua. Si se añade lentamente un tensoactivo al agua en concentraciones gradualmente crecientes, a concentraciones muy bajas las moléculas se encuentran a lo largo de la interfase entre el agua y la superficie. A medida que aumenta la concentración, las moléculas de tensoactivo se alinean gradualmente a medida que se llena el espacio disponible, hasta que se forma una capa

monomolecular completa. En este punto, la concentración se denomina concentración micelar crítica o CMC. Cuando moléculas del tensoactivo están presentes a concentraciones por encima de la CMC, éstas comienzan a autoasociarse en el seno de la fase acuosa. En las superficies hidrófilas se forma una doble capa de moléculas tensoactivas, pero no en superficies hidrófobas. Un aumento adicional en la concentración hace que las moléculas del tensoactivo se agrupen en el seno de la fase acuosa formando micelas. La adsorción de moléculas de tensoactivo en una superficie hace que se observen cambios en la tensión superficial. Como el tensoactivo se añade en concentraciones crecientes, la tensión superficial cae a un mínimo en la CMC. Aumentos adicionales en la concentración después de la CMC tienen poco efecto. [47] La figura 2.1 muestra el comportamiento de un tensoactivo antes y después de llegar a la concentración micelar crítica, en la parte izquierda se observa como el tensoactivo se adsorbe en la interfase hasta saturarla y formar micelas.



Figura 2.1 Adsorción del tensoactivo en la interfase, saturación de la interfase y formación de micelas.

El número de moléculas tensoactivas en una micela se conoce como el número de agregación. Los números de agregación típicos para tensoactivos aniónicos son del orden de 100, mientras que los no iónicos tienen valores más altos del orden

de 1000. [48] Es interesante que los números de agregación de un tensoactivo no iónico dado aumenten a medida que la temperatura aumenta, mientras que los aniónicos no muestran ese aumento y puede incluso disminuir ligeramente.

La tensión superficial es un parámetro importante para muchas tareas y procesos, por ejemplo:

- Impresión, revestimiento, pegado
- Humectación durante la limpieza
- Baños galvánicos
- Lucha contra incendios
- Plan de proteccion
- Dispersión de polvos y pigmentos, por ejemplo en loción solar, látex, hormigón

Las superficies y partículas hidrófobas están mal humedecidas debido a la alta tensión superficial del agua. Los tensoactivos reducen la tensión superficial y de este modo mejoran la humectación de las superficies sólidas y la dispersabilidad de los polvos.

La medición de la CMC proporciona información importante para el uso de tensoactivos, por ejemplo:

- Eficiencia con respecto al efecto limpiador de los tensoactivos
- Optimización de la dosificación de agentes humectantes

Entre otras cosas, las micelas son responsables del efecto limpiador de un surfactante, ya que pueden incorporar y movilizar sustancias hidrófobas. La medición de la CMC permite determinar la concentración de tensoactivo a la que se comienza a determinar el efecto limpiador. [49]

Por encima de la CMC, la tensión superficial no se reduce aún más cuando se añade más tensoactivo. Por lo tanto, en el caso de los agentes humectantes, no es necesario utilizar una dosis por encima de la CMC por razones de costo y consideraciones ecológicas. La dosificación de un tensoactivo como agente humectante puede optimizarse conociendo la CMC.

# 2.2. Estabilidad de Espuma.

La formación de espuma depende de la estabilidad de las interfaces líquido-gas. Los estudios de espumación se realizan a menudo siguiendo el método Ross-Miles, [64] en el que se vierte una solución de tensoactivo sobre una solución de tensoactivo de composición idéntica, después de lo cual se mide la altura de la espuma producida (a menudo durante algunos minutos). La altura inicial de la espuma es una medida de la espumabilidad y la desintegración de la espuma con el tiempo es una medida de la estabilidad de la misma. Otro método común es el método de Bikermann, en el que se hace burbujear una corriente de aire a través de una solución de tensoactivo a velocidad creciente hasta que la velocidad de descomposición de la espuma es igual a la velocidad de producción de espuma. Tanto la formación como la estabilidad de la espuma son de interés en diferentes aplicaciones. [50]

Los análisis de espuma son relevantes en los siguientes sectores para la optimización de la formación y estabilidad de la espuma y para prevenir la formación de espuma:

- Formación de espuma deliberada: Cuidado del cuerpo, espumas culinarias, flotación, lucha contra incendios
- Prevención de la espuma: impresión y revestimiento, lubricantes refrigerantes, transporte de líquidos, limpieza industrial

Los surfactantes frecuentemente forman espuma y a menudo se usan específicamente para producirla. Áreas de aplicación particulares llevan a diferentes requisitos de espumación, estabilidad de espuma, contenido de humedad y el tamaño de burbujas. Usualmente para analizar la espuma se utilizan técnicas de formación de espuma reproducibles y métodos para medir la altura de la espuma con respecto al tiempo. El contenido de humedad de la espuma y el

cambio de altura durante un período de tiempo a diferentes alturas en una columna de ésta pueden medirse a través de mediciones de la conductividad. También es posible realizar análisis óptico de la estructura determinando la distribución del tamaño de la burbuja y su dependencia del tiempo con el fin de optimizar específicamente la naturaleza de la espuma. [51]

La formación de espuma de tensoactivos frecuentemente tiene efectos indeseables en los procesos y en la calidad del producto. A menudo se usan tensoactivos de baja formación de espuma y se añaden sustancias inhibidoras de la espuma para evitar la formación de espuma.

## 2.3. Estabilidad de Emulsión.

Las microemulsiones son mezclas macroscópicamente homogéneas y termodinámicamente estables de un tensoactivo, aceite y agua. A nivel microscópico, consisten en dominios oleosos separados de los dominios acuosos por una película de tensoactivo. La emulsificación implica la formación de una interfase líquido-líquido. Las microemulsiones contienen dominios polares y no polares, permitiendo muchas aplicaciones. Las microemulsiones son buenos disolventes de compuestos tanto polares como no polares, lo cual es una propiedad útil, por ejemplo, para catalizar la hidrólisis de compuestos grasos. Pueden caracterizarse mediante una serie de métodos tales como mediciones de resonancia magnética nuclear, reología o turbidimetría. [52]

Las macroemulsiones (a menudo llamadas simplemente emulsiones), por otra parte, no son termodinámicamente estables. Aquí, los tensoactivos se utilizan para retardar el proceso de descomposición. Las propiedades de emulsión de un tensoactivo se pueden predecir relativamente bien utilizando el concepto equilibrio hidrófilo - lipofílico (Hydrophilic-Lipophilic Balance HLB). A menudo se usan dos tensoactivos de diferentes valores de HLB (uno bajo y otro alto) en formulaciones de emulsión. Esto da el mejor rendimiento posible, ya que los tensoactivos podrán distribuirse mejor en la interfase de acuerdo a su valor de HLB. En formulaciones

prácticas, la estabilidad y el carácter de la emulsión también dependen de la temperatura. Cuando se utilizan tensoactivos etoxilados, la emulsión posee una temperatura de inversión de fase, (Phase Invertion Temperature, PIT). El PIT depende de la estructura del tensoactivo y del carácter del aceite. Por encima del PIT la emulsión es del tipo agua en aceite y por debajo del PIT del tipo aceite en agua. El valor de HLB es, por tanto, una propiedad de una molécula de tensoactivo en aislamiento, mientras que el PIT describe un cierto sistema de emulsificación. Juntos, son las herramientas más útiles para seleccionar un emulsionante. [52] Las características geométricas de los tensoactivos como lo son la rigidez de la cola hidrofóbica y el balance hidrofóbico-hidrofílico que presenten, determanará el tipo de micela que formará. El parámetro crítico de empaquetamiento (Critical Packaging Parameter, CPP) de la molécula depende del área óptima de cabeza polar  $a_0$ , el volumen ocupado por la parte hidrofóbica v y la longitud máxima efectiva de la parte hidrofóbica, llamada longitud crítica  $I_c$ . La figura 1.6 muestra la estructura típica de un tensoactivo y a que partes de la estructura corresponden los valores antes mencionados.



Figura 1.6 Estructura típica de un tensoactivo, mostrando a qué corresponden los valores de área óptima de cabeza polar, volumen de cola hidrofóbica y longitud crítica.[53]

El CPP, es un concepto geométrico que se define como el volumen de la parte hidrófoba del tensoactivo dividido por el producto del área óptima del grupo de cabeza y la longitud de la cadena hidrocarbonada, es decir,  $\frac{v}{a_0 l_c}$ . [53] Por lo tanto, el CPP es un parámetro geométrico que no toma en cuenta las fuerzas electrostáticas u otras fuerzas de largo alcance. El CPP influye fuertemente en el comportamiento de fase del tensoactivo. Un valor de CPP bajo (<1/3) indica que se pueden formar micelas esféricas (favoreciendo las emulsiones o/w), mientras que un CPP alto (>1) favorece la formación de micelas invertidas (formando así emulsiones w/o). Un CPP intermedio (1/3 - 1) favorecerá la formación de fases hexagonal, lamelar y cúbica. La imagen 1.7 muestra dos diferentes tipos de estructuras que pueden formar los tensoactivos dependiendo de la geometría de estos. [53]



Figura 1.6 a) Estructura micelar esférica para un tensoactivo donde el empaquetamiento es cónico.b) Estrucutra lamelar de bicapa para un tensoactivo con empaquetamiento cilíndrico. [54]

Los tensoactivos hidrófobos tendrán, por tanto, altos valores de CPP y los tensoactivos menos hidrófobos (es decir, hidrófilos) tendrán valores de CPP más bajos. La adición de hidrófobos más pequeños a la solución de tensoactivo puede aumentar el CPP. El CPP y el PIT también están conectados, ya que un aumento en el CPP disminuye el PIT. Las posibilidades de envasado extremadamente desfavorables pueden dar lugar a la incapacidad de algunos compuestos anfifílicos para formar micelas. Tales compuestos no tienen CMC, y a pesar de ser anfifilos, no son tensoactivos en un sentido tradicional, pero podrían por ejemplo, todavía servir como hidrótropos.

La formación de microemulsiones termodinámicamente estables requiere que la tensión superficial sea extremadamente baja (a menudo formada a partir de tensoactivos que tienen un bajo valor de CPP) o bien que pueden formarse

emulsiones. Una microemulsión w/o en equilibrio con el exceso de aceite se denomina sistema Winsor I, una microemulsión o/w en equilibrio con el exceso de agua se denomina sistema Winsor III y una microemulsión en equilibrio con el exceso de agua y aceite se denomina sistema Winsor II. [54]

# 3. Objetivos

Es de suma importancia reemplazar los tensoactivos que tienen un impacto negativo sobre el ambiente por alternativas biodegradables. Como parte de ese proceso, es necesario realizar pruebas para comparar el desempeño de los tensoactivos biodegradables y los tensoactivos más comúnmente usados actualmente. Las compañias que manufacturan los productos químicos utilizados en los procesos industriales, difícilmente publican toda la información sobre los tensoactivos que producen. Es importante caracterizar las propiedades de los tensoactivos no ionicos biodegradables que resultan relevantes para su uso en la producción de textiles, agricultura e industria de detergentes.

Uno de los grandes problemas en el ámbito industrial de la química a nivel mundial es la desinformación de los compradores con respecto a las sustancias que consumen y utilizan, fomentado grandemente por la industria que manufactura estas sustancias de desempeño como lo son los tensoactivos. La comparación directa en condiciones similares llevará a una mejor información y difusión tanto de los problemas de los tensoactivos actualmente utilizados como del aprovechamiento de las alternativas biodegradables presentes en el mercado. El objetivo principal de este trabajo es el comparar a los tensoactivos que son presentados como alternativas biodegradables contra los mayormente utilizados en las industrias textil, agroquímica y de limpieza, con la finalidad de obtener resultados de propiedades importantes es su desempeño.

# 3.1. Objetivos Particulares

Determinar concentración micelar crítica, estabilidad de la espuma y estabilidad de emulsión de los 18 compuestos donados por Dow Chemical Company en disolución acuosa.

## 4. Sección Experimental

#### 4.1. Materiales

Se escogieron tensoactivos frecuentemente utilizados en industrias donde tendrán gran contacto con agua y tienen una mayor tendencia a descargarse en ecosistemas acuáticos. Además, se trabajó con disoluciones acuosas de los tensoactivos cuya concentración es la empleada en distintas aplicaciones industriales, pues es la forma en la que se utilizan comúnmente y de donde más hay ausencia de datos con respecto a las propiedades que podrían afectar su desempeño. Los tensoactivos comunmente utilizados en las industrias textil, agricultura y limpieza son: nonilfenol etoxilado, alcohol laúrico etoxilado y alcohol tridecilico etoxilado. Mientras que las alternativas biodegradables estudiadas en este trabajo son: Ecosurf EH (2-etilhexanol pentapropoxilado y etoxilado), Ecosurf SA (mezcla de 15 % octanol, 15 % decanol obtenidos de aceite de coco y 35 % de alcohol laúrico y 35 % de alcohol mirístico obtenidos de aceite de corazón de palma pentapropoxilados y etoxilados) y Tergitol 15S (2-etilhexanol etoxilado), Estos tensoactivos fueron proporcionados por Dow Chemical Company. La tabla 4.1 muestra la clasificación de los tensoactivos en familias, la clave de los integrantes y la descripción de la molécula de cada miembro.

Familia	Integrantes	Descripción
	Tergitol NP4	Nonilfenol etoxilado con 4 mol de oxido de etileno
Nonilfenol etoxilado	Tergitol NP6	Nonilfenol etoxilado con 6 mol de oxido de etileno
	Tergitol NP9	Nonilfenol etoxilado con 9 mol de oxido de etileno
	AL3	Alcohol laúrico etoxilado con 3 mol de oxido de etileno
Alcohol laúrico etoxilado	AL6	Alcohol laúrico etoxilado con 6 mol de oxido de etileno
	AL9	Alcohol laúrico etoxilado con 9 mol de oxido de etileno
Alaahal tridaaíliaa	AT3	Alcohol tridecílico etoxilado con 3 mol de oxido de etileno
	AT6	Alcohol tridecílico etoxilado con 6 mol de oxido de etileno
eloxilado	AT9	Alcohol tridecílico etoxilado con 9 mol de oxido de etileno
	EH3	2-Etilhexanol pentapropoxilado y etoxilado con 3 mol de
	ЕПЭ	oxido de etileno
	EH6	2-Etilhexanol pentapropoxilado y etoxilado con 6 mol de
		oxido de etileno
	EH9	2-Etilhexanol pentapropoxilado y etoxilado con 9 mol de
		oxido de etileno
		Mezcla de octanol, decanol, alcohol laúrico y alcohol
	SA3	mirístico pentapropoxilado y etoxilado con 3 mol de
		oxido de etileno
		Mezcla de octanol, decanol, alcohol laúrico y alcohol
Ecosurf SA	SA6	mirístico pentapropoxilado y etoxilado con 6 mol de
		oxido de etileno
		Mezcla de octanol, decanol, alcohol laúrico y alcohol
	SA9	mirístico pentapropoxilado y etoxilado con 9 mol de
		oxido de etileno
	15S3	2-Etilhexanol etoxilado con 3 mol de oxido de etileno
Tergitol 15S	15S6	2-Etilhexanol etoxilado con 6 mol de oxido de etileno
	15S9	2-Etilhexanol etoxilado con 9 mol de oxido de etileno

Tabla 4.1 Clasificación de los tensoactivos en familias.

El agua empleada para la preparación de las disoluciones acuosas de tensoactivo fue agua Milli-Q tipo I, con una resistividad de 18.02 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup> a 25 °C.

#### 4.2. Métodos

Los tensoactivos como agentes humectantes, emulsionantes, limpiadores o agentes espumantes asumen un papel importante en la mezcla de líquidos o cuando entran en contacto con sustancias sólidas. Las preguntas que requieren un análisis de la interfase están asociadas con el desarrollo, optimización y dosificación correcta de los tensoactivos. ¿Qué tan bien el surfactante reduce la tensión superficial o la tensión interfacial? ¿Con qué rapidez se absorbe en la superficie? ¿Cuánto mejora la humectación? ¿Hay una tendencia a la espuma, y cuál es la naturaleza de cualquier espuma que se forma?

#### 4.2.1. Tensión Superficial.

La dependencia del abatimiento de la tensión superficial del agua con la concentración de tensoactivo fue determinada utilizando un tensiómetro Krüss modelo K8 (Hamburgo, Alemania) el cual utiliza el método de Anillo de Du Noüy. [55] Con los resultados del experimento se llega a gráficos de tensión superficial en función de la concentración de tensoactivo.

Para este método se prepararon soluciones de tensoactivo en agua tipo I con resistividad >18.02 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup> a 25 °C con concentraciones ascendentes y se graficaron, poniendo la tensión superficial en función de la concentración y se graficaron 20 puntos para obtener gráficos con puntos sobre la concentración micelar crítica y puntos debajo de la concentración micelar crítica. Las mediciones se realizaron a 25 °C en un cuarto con temperatura controlada.

El método consiste en sumergir un anillo de platino en una disolución de tensoactivo con una concentración conocida y con ayuda de la perilla de tensión del tensiómetro jalar el anillo hasta que éste se encuentre en el límite de contacto con el líquido. En este punto se realiza una lectura de tensión y la siguiente

aplicación de tensión en la perilla debería de romper la película de contacto anillolíquido. La figura 4.1 muestra el momento en el que se realiza la medición de tensión superficial. Las mediciones son realizadas después de dejar reposar las soluciones de tensoactivo por 15 minutos para asegurar que la superficie esté saturada con tensoactivo y no se encuentre en el seno de la disolución al realizar la medición. Las mediciones fueron llevadas a cabo de forma que se prepararon soluciones de tensoactivo con concentraciones ascendentes y se midió la tensión superficial de la solución por triplicado de forma independiente, teniendo una desviación estándar de  $\pm 0.02$  mN/m



Imagen 4.1 Película de contacto anillo-líquido. Punto de medición de tensión superficial.

El valor de CMC se calcula por diversos métodos donde se mide el cambio de alguna propiedad como: tensión superficial, conductividad, fuerza electromotriz, dispersión de la luz, presión osmótica, solubilización, estabilidad de espuma o resonancia magnética nuclear con respecto a la variación en concentración del tensoactivo; el valor de CMC lo marcará un cambio en la tendencia en la variable experimental que se esté midiendo. [56]

La concentración micelar crítica no constituye un proceso aislado, ocurre asociada a otros parámetros, por ejemplo: la presión superficial alcanzará un valor máximo ( $\pi \rightarrow \pi_{max}$ ), la concentración superficial de tensoactivo será máxima ( $\Gamma \rightarrow \Gamma_{max}$ ) y la concentración de tensoactivo en el seno de la solución acuosa tenderá al punto crítico donde se inicia la formación de micelas ( $\chi \rightarrow \chi_{cmc}$ ), esto significa que el grado de ocupación de las moléculas de tensoactivo en la interfase de la solución tenderá a 1 ( $\theta \rightarrow 1$ ), donde  $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma max}$ . Los gráficos 4.1 y 4.2 muestran el comportamiento de la tensión superficial, el abatimiento de la tensión superficial es gradual y dependiente de la concentración de tensoactivo en la solución acuosa. [56]



Gráfico 4.1 Curva de tensión superficial en función de la concentración en partes por millón del tensoactivo Alcohol Tridecílico etoxilado con 3 mol de oxído de etileno. Se observa el abatimiento de la tensión superficial hasta mantenerse sin cambio después de la cmc y su dependencia directa con el aumento de la concentración de tensoactivo en disolución



Gráfico 4.2 Curva de tensión superficial en función de la concentración en partes por millón del tensoactivo Alcohol Tridecílico etoxilado con 3 mol de oxído de etileno. Se observa el abatimiento de la tensión superficial hasta mantenerse sin cambio después de la cmc y su dependencia directa con el aumento de la concentración de tensoactivo en disolución

En este trabajo la determinación de la concentración micelar crítica se hizo a través de un análisis empleando la isoterma de adsorción de Gibbs.

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx}\right)_{T}$$
(Ecuación 4.1)

La ecuación de adsorción de Gibbs (4.1) donde:  $\Gamma$  se refiere a la concentración de superficie del tensoactivo (mol m<sup>-2</sup>), x la concentración de la disolución en fracción mol del tensoactivo, R la constante de los gases ( J K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>), T la temperatura absoluta (K) y  $\pi$  la presión superficial de la solución (mN m<sup>-1</sup>). Esto indica que la concentración superficial del tensoactivo depende de la concentración de la disolución y del cambio en la presión superficial o tensión superficial, con respecto a la composición de la disolución, todo esto manteniendo la temperatura constante. [57] El gráfico 4.3 representa el cambio de la presión superficial con dependencia en la concentración de tensoactivo expresada en fracción mol.



Gráfico 4.3 Representación gráfica de la presión superficial dependiente de la concentración de tensoactivo, acorde al modelo de isoterma de adsorción de Gibbs.

Se realizó el tratamiento de datos tomando como guía la isoterma de adsorción de Gibbs, de manera que es necesario representar la concentración en forma de fracción mol y observando su relación con la propiedad medida de tensión superficial como presión superficial. Esto lleva a observar que en la vecindad del punto donde la concentración de tensoactivo está en el punto crítico para iniciar la formación de micelas, el valor de la razón de cambio de la tensión superficial en función al logaritmo natural de la concentración expresada como fracción mol es igual a cero y en la vecindad donde la concentración de tensoactivo es menor al valor de CMC, ésta razón de cambio tiene un valor máximo, pues la pendiente es mayor en ese punto. Éste cambio de tendencia en la presión superficial es una de las alternativas experimentales más comunes para detectar la formación de micelas. La figura 4.2 representa el cambio de pendiente en la gráfica de presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de tensoactivo, ilustrando también la razón de cambio para diferente regiones de concentración y como esto se relaciona con la saturación de la superficie hasta formar micelas.



Figura 4.1 Cambio de la pendiente en diferentes intervalos de concentración de la presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de tensoactivo, que además sugiere una dependencia lineal cercano al punto donde se forman micelas. Tomada de la referencia [57]

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi}{dlnx} \right)_{T}$$
 (Ecuación4.2)

La ecuación 4.2 es una ligera modificación de la ecuación 4.1 cambiando la razón de cambio de la presión superficial en función de la concentración representada como fracción mol a la razón de cambio de la presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración, cuando esta ecuación es evaluada en la frontera de la CMC presenta una pendiente máxima y para su integración es necesario suponer que los puntos cercanos menores a CMC (x  $\leq$  x<sub>CMC</sub>) tienen un comportamiento lineal, por tanto tenderán a la concentración superficial máxima o de saturación ( $\Gamma_{max}$ ).

$$\Gamma_{\max} RT = \left(\frac{d\pi}{d\ln x}\right)_{x \to x_{cmc}}$$
; T = cte (Ecuación 4.3)

La ecuación 4.3 es semejante a la ecuación 4.2 donde se reagrupan los términos y se define que la razón de cambio deberá ser evaluada cuando la concentración del tensoactivo tiende a la concentración micelar crítica. Ésta ecuación se integra en esos límites de concentración.

$$\int_{\pi}^{\pi_{\max}} d\pi = \Gamma_{\max} \operatorname{RT} \int_{x}^{x_{CMC}} d\ln \chi \qquad (\text{Ecuación 4.4})$$

La integral de la ecuación 4.4 queda descrita por la ecuación 4.5, el resultado de la integración es una relación lineal para la presión superficial y el logaritmo natural de la concentración de tensoactivo.

$$\pi = \pi_{max} - \Gamma_{max} RT ln x_{cmc} + \Gamma_{max} RT ln x$$
 (Ecuación 4.5)

De esta relación lineal se puede ver que la pendiente corresponde a  $\Gamma_{max}$ RT y la ordenada al origen es  $\pi_{max} - \Gamma_{max}$ RTlnx<sub>cmc</sub>. Esta ecuación describe el comportamiento lineal de las gráficas en la cercanía de la zona de saturación de superficie para los tensoactivos. Según M. Rosen el comportamiento lineal empieza apartir de que la presión superficial tiene un valor de 20 mN m<sup>-1</sup>. [58] Para todos los tensoactivos se realizó este análisis además del método gráfico, donde el cambio en la pendiente en la gráfica de primera razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración mol da el punto de saturación superficial. La figura 4.3 muestra como se observa el cambio en la tendencia y cuál es el punto que se toma como el de concentración micelar crítica.



Figura 4.2 El punto donde existe una discontinuidad en la tendencia de la primera razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la fracción mol de tensoactivo en función del logaritmo natural de la fracción mol del tensoactivo, corresponde al logaritmo natural de la CMC, expresado como fracción mol. Tomada de la referencia [57]

Para todos los tensoactivos se siguió el siguiente tratamiento de los resultados para obtener la CMC. El gráfico 4.4 muestra el comportamiento de la presión superficial en función del logaritmo de la fracción mol para el tensoactivo Alcohol Tridecilico etoxilado con 3 mol de oxido de etileno. Se observa también la región lineal descrita en el análisis de la isoterma de adsorción de Gibbs donde se presenta una tendencia a la saturación del tensoactivo en la superficie.



Gráfico 4.4 Presión superficial del agua y soluciones acuosas de tensoactivo AT3EO en función del logaritmo natural de la concentración de AT3EO como fracción mol. Se observa que antes del último cambio de pendiente donde la presión superficial se mantiene constante hay una región con comportamiento casi lineal antes de que la presión superficial se mantenga constante. Esta región se observa una correlación lineal de 0.9938, se observa una pendiente de 24.329 que corresponde a  $\Gamma_{max}$ RT y el valor de la ordenada al origen, *b* = 395, es igual a  $\pi_{max} - \Gamma_{max}$ RTlnx<sub>cmc</sub>.

El comportamiento de la presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de tensoactivo tiene varios cambios de pendiente, sin embargo la región antes de que la presión superficial se mantenga constante fue donde se seleccionaron los puntos para el análisis lineal de la tendencia, acorde a la observación de M. Rosen. [58]

Ya que la función  $d\pi/d\ln x$  es estrictamente creciente hasta alcanzar el valor de ln  $x_{CMC}$  y que en consecuencia la concentración superficial  $\Gamma$  alcanzará un valor máximo o de saturación ( $\Gamma_{max}$ ), entonces es posible recurrir al cálculo de la primera derivada como una buena manera para determinar el valor de CMC. La integración de la ecuación de adsorción de Gibbs en las vecindades de la CMC permite fundamentar termodinámicamente el procedimiento gráfico más común para la detección de la CMC. [58] Para el tensoactivo ET3EO, el gráfico 4.5 muestra el comportamiento de la primer derivada de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de tensoactivo en fracción mol. Se puede observar que efectivamente la gráfica muestra un cambio en la

tendencia donde el valor para la derivada es máximo, el máximo en la primera derivada corresponde al ln  $x_{AT3EO}$  donde se calcula la concentración micelar crítica. Debido a la forma en la que se realiza el análisis de datos, la CMC se presenta como un intervalo de valores, la función debería de mostrar una discontinuidad entre el máximo y el valor de cero constante en la derivada pues después del punto de saturación ya no hay cambio en la pendiente. Sin embargo por la forma en la que se realizó el análisis el gráfico muestra un intervalo entre el máximo y el mínimo que representa la CMC.



Gráfico 4.5 Curva de la primer razón de cambio de presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración en fracción mol del tensoactivo Alcohol Tridecílico etoxilado con 3 mol de oxído de etileno. Se observa un intervalo entre el máximo y el mínimo, donde según la derivada de la isoterma de adsorción de Gibbs será el punto de saturación de la superficie.

Para todos los tensoactivos estudiados se realizó el mismo tratamiento de datos para obtener la concentración micelar crítica de cada uno de ellos, Todos los gráficos resultado del estudio de la estabilidad de emulsión se encuentran en el apéndice 1 sección 1. Esto es una parte importante del trabajo debido a que para los tensoactivos de Dow Chemical Company, la información sobre el valor de la CMC a pesar de estar caracterizada en la hoja de datos técnicos de los tensoactivos no está disponible al público.

## 4.2.2. Medición de Estabilidad de Espuma.

La estabilidad de espuma en solución acuosa para un tensoactivo tiene una dependencia directa con el tiempo. Se determinó la estabilidad de la espuma formada por los diferentes tensoactivos a través del método de Ross-Miles. [58] La figura 4.3 ejemplifica el comportamiento típico de la espuma para el tensoactivo utilizando el método de Ross-Miles, la espuma tiene una altura inicial que baja o se mantiene a través del tiempo, 5 minutos es suficiente para observar este cambio. Siguiendo el método descrito en la literatura, [59] se prepararon disoluciones de tensoactivo al 0.5% masa/volumen en agua tipo I con resistividad >18.02 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup> y en una probeta de 50 mL limpia y seca. La solución fue trasvasada a un embudo de separación también limpio y seco, una vez en el embudo se dejaron caer 30 mL de tensoactivo al 0.5% masa/volumen y se midió la altura de la espuma al tiempo 0 y después de 5 minutos.



Imagen 4.2 Ejemplo de medición de la estabilidad de espuma, comportamiento típico de la espuma formada por un tensoactivo a través del tiempo. a) Espuma formada al tiempo 0. b) Espuma después de 5 minutos de reposo. Se mide la altura de la espuma en mm.

Los resultados para todos los tensoactivos son gráficos de altura de espuma en función del tiempo. Se realizaron las mediciones por triplicado de forma independiente en la preparación de la solución del tensoactivo. El gráfico 4.6

ejemplifica los resultados para una familia de tensoactivos donde la cadena hidrofóbica es alcohol tridecílico y el grado de etoxilación cambia. Las gráficas para estabilidad de espuma de todos los tensoactivos que se estudiaron en este trabajo se encuentran en el apéndice 1 sección 2



Gráfico 4.6 Resultados de la estabilidad de espuma, para la familia de Alcohol Tridecilico Etoxilado. La gráfica muestra el comportamiento de la espuma formada siguiendo el método de Ross-Miles y su cambio después de 5 minutos. El código de colores muestra el diferente comportamiento para la espuma de los tres miembros de la familia donde el número indica los mol de oxido de etileno en la molécula.

## 4.2.3. Medición de estabilidad de Emulsión.

Las medidas de estabilidad de emulsión fueron hechas a través de la técnica de turbidimetría. Se preparó una solución al 2% de tensoactivo, con ésta se preparó una mezcla con 20% aceite vegetal y 80% solución de tensoactivo. Esta metodología está descrita en el artículo titulado "*Development of stable o/w emulsions of three different oils*" de la revista International Journal of Pharmaceutical Studies and Research. [60] Se estudiaron emulsiones aceite/agua con dos tipos de aceite vegetal: aceite de soya y aceite de canola.

Una vez preparada la mezcla se agita para formar una emulsión, se mide la turbidez con la ayuda de un turbidimetro de la marca HACH modelo 2100N (Loveland, Colorado, Estados Unidos de Norte América). La emulsión se dejó reposar para realizar una medición de turbidez pasados 5 minutos a partir de la primera medición, posteriormente una medición después de 10 minutos, sucesivamente otras mediciones después de 1 hora, después de 4 horas, después de 8 horas, después de 12 horas, después de 24 horas y finalmente una medición una semana después de la primera, manteniendo la emulsión en reposo. El gráfico 4.7 muestra el comportamiento de la turbidez en unidades nefelometricas de turbidez (UTN) en función del tiempo para el tensoactivo AT3EO emulsionando aceite de soya. La turbidez tiene una relación directa con la estabilidad de emulsión, al perder estabilidad la emulsión, la solución se vuelve menos opaca hasta separarse en dos fases o ser transparente otra vez.



Gráfico 4.7 Turbidez de la emulsión de aceite de soya en agua en función del tiempo para AT3EO a 25 °C.

Evaluar cuantitativamente la estabilidad de dispersiones coloidales presenta muchos problemas. El método experimental más simple es interpretar matemáticamente el cambio en la turbidez a través del tiempo. Esté método utilizado por Lawrence y Parfitt simplifica la determinación de la estabilidad de

emulsión, a través de un análisis lineal. [60] El cambio de la turbidez con el tiempo queda descrito por:

$$-\frac{d\tau}{dt} = k\tau^2$$
 (Ecuación 4.6)

Donde  $\tau$  representa la turbidez en el tiempo t y k es la constante de estabilidad de emulsión. La integración de la ecuación 4.6, considerando las condiciones iniciales de  $\tau_0 = \tau$  cuanto t = 0, da como resultado:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + kt$$
 (Ecuación 4.7)

La euación 4.8 representa una línea recta donde la dependencia de  $\frac{1}{\tau}$  con *t* tiene una pendiente con valor de *k* y ordenada al origen de  $\frac{1}{\tau_0}$ . Sin embargo, la ecuación 4.7 al multiplicarse por  $\tau_0$ , queda reordenada como:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \tau_0 kt \tag{Ecuación 4.8}$$

La relación de la turbidez al tiempo t con respecto a la turbidez al inicio, t = 0, tendrá un comportamiento lineal, donde k es la constante de estabilidad de emulsión, este comportamiento presenta una pendiente diferente para cada tensoactivo que representa la estabilidad de la emulsión formada por éstos. Para el análisis se descartó el último punto de medición de turbidez debido a su separación en tiempo con respecto a los primeros puntos pues esa medición se realiza una semana después de la primera. La gráfica 4.8 muestra el comportamiento de la relación de turbidez con respecto al t = 0 en función del tiempo para el tensoactivo AT3EO, la pendiente de la gráfica representa el factor de estabilidad. Todos los gráficos resultado del estudio de la estabilidad de emulsión se encuentran en el apéndice 1 sección 3.



Gráfico 4.8 Comportamiento lineal de la relación de turbidez con respecto al t = 0 en función del tiempo para el tensoactivo AT3EO, donde la pendiente corresponde al factor de estabilidad para éste tensoactivo en emulsión de agua tipo I y aceite vegetal de soya a 25°C.

## 5. Resultados y Discusión.

# 5.1. Determinación del Valor de CMC y Tensión Superficial Mínima.

La tabla 5.1 muestra valores de CMC obtenidos para las seis familias de tensoactivos que se estudiaron en este trabajo. La determinación se llevo a cabo a través de un análisis empleando la isoterma de adsorción de Gibbs, tanto el método gráfico por la primer razón de cambio, así como un análisis de la parte lineal de los gráficos de presión superficial en función logaritmo natural de la concentraicón de tensoactivo. Se presenta el intervalo de concentración de tensoactivo en unidades de milimolaridad.

Tensoactivo	Concentración Micela	ar Crítica (mM)	Tensión	Superficial
			(mN/m)	
	Isoterma Adsorción	Análisis Lineal		
	Gibbs			
AT3EO	0.0312 - 0.0346	0.0354		43.35
AT6EO	0.0952 - 0.1039	0.0960		46.90
AT9EO	0.1697 - 0.1839	0.1675		47.90
AL3EO	0.0406 - 0.0451	0.0435		36.15
AL6EO	0.1059 - 0.1155	0.9994		46.90
AL9EO	0.1949 - 0.2111	0.1968		47.90
NP3EO	0.0431 - 0.04791	0.0441		43.35
NP6EO	0.1089 - 0.1180	0.1096		45.90
NP9EO	0.1816 - 0.1967	0.1801		43.00
Ecosurf EH3	0.2014 - 0.2197	0.2215		38.45
Ecosurf EH6	0.2318 - 0.2550	0.2580		43.95
Ecosurf EH9	0.2334 - 0.2563	0.2285		43.00
Ecosurf SA3	0.0183 - 0.0201	0.0169		32.25
Ecosurf SA6	0.0277 - 0.0304	0.0303		44.15
Ecosurf SA9	0.0345 - 0.0376	0.0359		35.85
Tergitol 15S3	0.0842 - 0.0926	0.0899		59.95
Tergitol 15S6	0.0692 - 0.7550	0.0674		54.70
Tergitol 15S9	0.0653 - 0.0719	0.0650		56.30

Tabla 5.1 Resultados para la determinación de concentración micelar crítica para todos los tensoactivos estudiados. El código describe la familia y el grado de etoxilación. Los resultados fueron obtenidos a través de la utilización del modelo de isoterma de adsorción de Gibbs tanto en la forma gráfica de la primera razón de cambio, como en el análisis lineal. La primera razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la fracción mol de tensoactivo en función del logaritmo natural de la fracción mol de tensoactivo mostrará una discontinuidad que corresponde a la concentración micelar crítica. El análisis de la tendencia lineal en el gráfico de presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de tensoactivo presentada como fracción mol, permite determinar un valor discreto y no un intervalo.

La tabla 5.2 muestra los resultados de la determinación del intervalo de concentraciones donde está la CMC para la familia de tensoactivos de alcohol tridécilico etoxilado, así como el valor de concentración para la CMC obtenido por

el análisis lineal. Al aumentar el grado de etoxilación en esta familia se observa también un incremento en el valor de concentración en el intervalo de concentraciones en donde se encuentra el valor de CMC. Además se observa una tendencia ascendente en cuanto a la tensión superficial de la solución al llegar a la saturación de la superficie por el tensoactivo. Esta familia de tensoactivos tiene una parte hidrofóbica lineal de trece carbonos, se observa que cuando aumenta la cantidad de oxido de etileno en la familia la concentración de tensoactivo necesaria para llegar a la concentración micelar crítica es mayor. Se puede observar que el tensoactivo de esta familia que más abate la tensión superficial del agua es el AT3EO. Este tensoactivo es el que tiene el menor grado de etoxilación de la familia AT.

Tensoactivo	Concentración Micelar Crítica (mM)		Tensión	Superficial
			(mN/m)	
	Isoterma Adsorción Gibbs	Análisis Lineal		
AT3EO	0.0312 - 0.0346	0.0354	43.35	5
AT6EO	0.0952 - 0.1039	0.0960	46.90	)
AT9EO	0.1697 - 0.1839	0.1675	47.90	)

Tabla 5.2 Resultados para la determinación de la CMC, se muestra el valor obtenido por análisis lineal así como del intervalo de valores de concentración para llegar a la saturación de la superficie por el tensoactivo y la tensión superficial en este punto. Para la familia de tensoactivo AT.

La tabla 5.3 muestra los resultados para la determinación del intervalo de concentraciones donde está la CMC de la familia de tensoactivos de alcohol laúrico etoxilado y la tensión superficial mínima en la solución tensoactivo-agua, también se muestra el valor de concentración de la CMC obtenido a través del análisis lineal. Se puede observar una tendencia en el abatimiento de la tensión superficial en los miembros de esta familia, conforme aumenta el grado de etoxilación a lo largo de la familia se observa una disminución del abatimiento de la tensión superfial del agua. El tensoactivo de esta familia que tiene el mayor abatimiento de la tensión superficial del agua es el AL3EO, correspondiendo a la tendencia, este es el tensoactivo de la familia con menor grado de etoxilación. También se observa que conforme aumenta el grado de etoxilación, aumenta la

concentración en el intervalo de concentraciones donde se encuentra el valor de la CMC.

Tensoactivo	Concentración Micela	ar Crítica (mM)	Tensión (mN/m)	Superficial
	Isoterma Adsorción	Análisis Lineal		
	Gibbs			
AL3EO	0.0406 - 0.0451	0.0435	36.1	.5
AL6EO	0.1059 - 0.1155	0.9994	46.9	00
AL9EO	0.1949 - 0.2111	0.1968	47.9	00

Tabla 5.3 Resultados para la determinación de la CMC, se muestra el valor obtenido por análisis lineal así como del intervalo de valores de concentración para llegar a la saturación de la superficie por el tensoactivo y la tensión superficial en este punto. Para la familia de tensoactivo AL.

En la tabla 5.4 se muestran los resultados para la determinación del valor de CMC para la familia de tensoactivos de nonilfenol etoxilado y la tensión superficial del agua en el punto de saturación del tensoactivo en la interfase agua-aire. Se muestran tanto el intervalo de concentraciones determinadas por el método gráfico y el valor discreto obtenido por el análisis lineal. En esta familia de tensoactivos también se observa una tendencia al aumento de la concentración necesaria para llegar al valor de CMC, a mayor grado de etoxilación, mayor es la concentración necesaria para llegar a la saturación del tensoactivo en la interfase agua-aire. Sin embargo no se observa una tendencia en el abatimiento de la tensión superficial del agua, en este caso el que tiene el mayor grado de etoxilación (NP9EO) tiene el mayor abatimiento de la tensión superficial, seguido del de menor grado de etoxilación (NP3EO) y finalmente el de grado intermedio (NP6EO).

Tensoactivo	Concentración Micela	ar Crítica (mM)	Tensión	Superficial
			(mN/m)	
	Isoterma Adsorción	Análisis Lineal		
	Gibbs			
NP3EO	0.0431 - 0.0479	0.0441	43.35	5
NP6EO	0.1089 - 0.1180	0.1096	45.90	)
NP9EO	0.1816 - 0.1967	0.1801	43.00	)

Tabla 5.4 Resultados para la determinación de la CMC, se muestra el valor obtenido por análisis lineal así como del intervalo de valores de concentración para llegar a la saturación de la superficie por el tensoactivo y la tensión superficial en este punto. Para la familia de tensoactivo NP.

La primera familia de tensoactivos biodegradables de los que se muestran los resultados es Ecosurf EH. La tabla 5.5 muestra los resultados para la tensión superficial, el intervalo de valores de concentraciones en el valor de CMC y el valor de concentración de la CMC obtenido a través del análisis lineal. Al igual que con los tensoactivos anteriores se observa una tendencia en el intervalo de concentraciones donde está la CMC, al aumentar el grado de etoxilación aumenta también el valor de concentraciones en el intervalo. El aumento en la concentración en los intervalos de concentraciones del valor de la CMC, a diferencia de los tensoactivos anteriores, es menor entre los tensoactivos de la familia. Además, al igual que en la familia de tensoactivo NP no se observa una tendencia en el abatimiento de la tensión superficial. En esta familia el que abate más la tensión superficial es el miembro con menor grado de etoxilación (Ecosurf EH3), seguido del de mayor grado de etoxilación (Ecosurf EH9) y finalmente el tensoactivo de esta familia que menos abate la tensión superficial del agua es el de grado intermedio de etoxilación (Ecosurf EH6).

Tensoactivo	Concentración Micelar C	Crítica (mM)	Tensión	Superficial
			(mN/m)	
	Isoterma Adsorción	Análisis		
	Gibbs	Lineal		
Ecosurf EH3	0.2014 - 0.2197	0.2215	38.4	5
Ecosurf EH6	0.2318 - 0.2550	0.2580	43.9	5
Ecosurf EH9	0.2334 - 0.2563	0.2285	43.0	0

Tabla 5.5 Resultados para la determinación de la CMC, se muestra el valor obtenido por análisis lineal así como del intervalo de valores de concentración para llegar a la saturación de la superficie por el tensoactivo y la tensión superficial en este punto. Para la familia de tensoactivo Ecosurf EH.

La segunda familia de tensoactivos biodegradables de la que se discuten los resultados es Ecosurf SA. La tabla 5.6 muestra los resultados para esta familia de tensoactivos, el valor mínimo de tensión superficial del agua, el intervalo de concentraciones donde está la concentración micelar crítica y el valor obtenido a través del análisis lineal que corresponde a la CMC. En esta familia se observa que cuando aumenta el grado de etoxilación, también aumentan los valores de concentración en los intervalos correspondientes al valor de CMC, la misma tendencia que en las familias de tensoactivos anteriores. Sin embargo en el abatimiento de la tensión superficial del agua, no se observa ninguna tendencia. Pero se presenta el mismo fenómeno que con la familia de Ecosurf EH, donde el tensoactivo con menor grado de etoxilación es el que más abate la tensión superficial del agua, seguido del de mayor grado de etoxilación y finalmente el de un grado intermedio de etoxilación.

Tensoactivo	Concentración Micela	ar Crítica (mM)	Tensión	Superficial
			(mN/m)	
	Isoterma Adsorción	Análisis Lineal		
	Gibbs			
Ecosurf SA3	0.0183 - 0.0201	0.0169	32.2	5
Ecosurf SA6	0.0277 - 0.0304	0.0303	44.1	5
Ecosurf SA9	0.0345 - 0.0376	0.0359	35.8	5

Tabla 5.6 Resultados para la determinación de la CMC, se muestra el valor obtenido por análisis lineal así como del intervalo de valores de concentración para llegar a la saturación de la superficie por el tensoactivo y la tensión superficial en este punto. Para la familia de tensoactivo Ecosurf SA.

La familia de tensoactivos Tergitol 15S es la ultima familia de tensoactivos biodegradables con los que se trabajó. La tabla 5.7 muestra la concentración determinada para la CMC por el análisis lineal, el intervalo de concentración donde está el valor de CMC obtenido a través del método gráfico por la primera derivada de la isoterma de adsorción de Gibbs y el valor de tensión superficial del agua mínimo. Se puede observar que al aumentar el grado de etoxilación, la concentración de tensoactivo necesaria para llegar al valor de concentración micelar crítica disminuye, siendo en este caso el miembro de la familia con mayor grado de etoxilación es el que menor concentración requiere para llegar a la saturación de tensoactivo en la interfase agua-aire. Además en esta familia el tensoactivo que logra una tensión superficial mínima menor es el que tiene el grado de etoxilación intermedio (Tergitol 15S6), le sigue el de mayor grado de etoxilación (Tergitol 15S9) y finalmente el miembro de menor grado de etoxilación (Tergitol 15S3) es el que menos abate la tensión superficial del agua.

Tensoactivo	Concentración Micela	ar Crítica (mM)	Tensión	Superficial
			(mN/m)	
	Isoterma Adsorción	Análisis Lineal		
	Gibbs			
Tergitol 15S3	0.0842 - 0.0926	0.0899	59.95	5
Tergitol 15S6	0.0692 - 0.7550	0.0674	54.70	)
Tergitol 15S9	0.0653 - 0.0719	0.0650	56.30	)

Tabla 5.7 Resultados para la determinación de la CMC, se muestra el valor obtenido por análisis lineal así como del intervalo de valores de concentración para llegar a la saturación de la superficie por el tensoactivo y la tensión superficial en este punto. Para la familia de tensoactivo Ecosurf SA.

Los tensoactivos con valores de concentración micelar crítica menor fueron los de la familia Ecosurf EH y Ecosurf SA, dos de las tres alternativas biodegradables que se estudiaron en este trabajo. La tabla 5.8 muestra los valores de CMC más bajos, tanto para los más comúnmente usados en las industrias textil, agroquímica y de limpieza como para las alternativas biodegradables.

Tensoactivo	Concentración Micelar	Concentración Micelar Crítica (mM)		Superficial
	Isoterma Adsorción Gibbs	Analisis Lineal		
AT3EO	0.0312 - 0.0346	0.0354	43.35	
AL3EO	0.0406 - 0.0451	0.0435	36.15	
NP3EO	0.0431 - 0.0479	0.0441	43.35	
Ecosurf EH3	0.2014 - 0.2197	0.2215	38.45	
Ecosurf SA3	0.0183 - 0.0201	0.0169	32.25	
Tergitol 15S9	0.0653 - 0.0719	0.0650	56.30	

Tabla 5.8 Valores más bajos de concentración micelar crítica para cada familia de tensoactivo y su valor de tensión superficial mínimo.

Los valores más bajos de tensión superficial de todos los tensoactivos estudidados son los de Ecosurf SA9 y Ecosurf SA3 ambos son miembros de la misma familia de tensoactivos, donde lo único que cambia es el grado de etoxilación. La cadena lipofílica de Ecosurf SA corresponde a una mezcla de octanol, decanol, alcohol laúrico y alcohol mirístico pentapropoxilado y etoxilado. Para el caso del otro tensoactivo biodegradable, la familia de Tergitol 15S el volumen de su cadena

lipofílica es la principal causa de que las concentraciones para los intervalos de concentración del valor de CMC sean bajos, la cadena lípofilica está ramificada y no permite una gran concentración de moléculas de tensoactivo en la interfase, sin embargo la tensión superficial no tiene gran abatimiento solamente baja la tensión superficial del agua a 56.30 mN m<sup>-1</sup>.

Además en la tabla 5.1 se puede observar que las familias de tensoactivos que en promedio tienen el mayor abatimiento de la tensión superficial del agua son Ecosurf EH y Ecosurf SA. Ambas son tensoactivos no-ionicos de alcohol propoxilado y etoxilado. La propoxilación ayuda con el balance lipofílico-hidrofilico (HLB) permitiendo que el tensoactivo tenga un mayor carácter anfífilo. Por otro lado, los tensoactivos de alcohol laúrico, alcohol tridecílico y nonilfenol, tienen un comportamiendo similar entre ellos, los tres muestran una tendencia en el valor de concentración micelar crítica, al aumentar el grado de etoxilación, la concentración de tensoactivos de alcohol laúrico y alcohol laúrico presentan una tendencia en cuanto a la tensión superficial mínima que logran y conforme aumenta el grado de etoxilación el abatimiento de la tensión superficial es menor, los miembros de estas familias que tienen el menor grado de etoxilación son los que más abaten la tensión superficial del agua, la familia de tensoactivos de nonilfenol etoxilado, no presentan esta tendencia.

## 5.2. Determinación de la Estabilidad de Espuma.

La tabla 5.9 muestra los resultados para la medición de estabilidad de espuma. Al igual que en la tabla 5.1 el código describe la familia de tensoactivo y el grado de etoxilación. El método muestra la dependencia de la altura de la espuma con respecto al tiempo, se realizaron mediciones al tiempo 0 y después de 5 minutos. Una medida de la estabilidad de la espuma es la diferencia en altura de la espuma para cada tensoactivo, siendo que a mayor diferencia de altura de espuma es menos estable y a menor diferencia de altura de espuma es más estable. También está el caso donde el tensoactivo puede actuar como un antiespumante, donde la

Tensoactivo	Altura t=0 min	Altura t=5 min	Diferencia en la altura de
	(mm)	(mm)	espuma (mm)
AT3EO	10	10	0
AT6EO	56	42	14
AT9EO	115	97	18
AL3EO	30	27	3
AL6EO	40	23	17
AL9EO	100	89	11
NP3EO	2	2	0
NP6EO	4	3	1
NP9EO	101	87	14
Ecosurf EH 3	1	1	0
Ecosurf EH 6	26	5	21
Ecosurf EH 9	53	8	45
Ecosurf SA 3	49	23	26
Ecosurf SA 6	84	51	33
Ecosurf SA 9	127	62	65
Tergitol 15S 3	3	3	0
Tergitol 15S 6	94	77	17
Tergitol 15S 9	103	94	9

diferencia es mínima y además la altura de la espuma desde el tiempo cero también es baja.

Tabla 5.9 Resultados para la determinación de la estabilidad de espuma siguiendo el método de Ross-Miles. El código describe la familia y el grado de etoxilación. Los resultados fueron obtenidos a través de la medición de la altura de la espuma al tiempo 0 y transcurridos 5 minutos. Las mediciones muestran la dependencia de la altura de la espuma con el tiempo. Además la tabla muestra la diferencia de altura de espuma esto corresponde a la estabilidad de la espuma, las diferencias menores corresponden a estabilidad de espuma alta mientras que las diferencias mayores son muestra de una espuma colapsable con el tiempo.

La tabla 5.10 muestras los resultados para la determinación de estabilidad de espuma de la familia de tensoactivo de alcohol tridecílico etoxilado (AT). Los resultados en la altura formada muestran, para esta familia como al aumentar el grado de etoxilación aumenta la altura de espuma, el miembro con mayor grado

de etoxilación forma espuma estable y abundante. Además se puede observar que el miembro con menor grado de etoxilación es un buen antiespumante, formando solamente 10 mm de espuma.

Tensoactivo	Altura t=0 min	Altura t=5 min	Diferencia en la altura de
	(mm)	(mm)	espuma (mm)
AT3EO	10	10	0
AT6EO	56	42	14
AT9EO	115	97	18

Tabla 5.10 Resultados para la determinación de la estabilidad de espuma siguiendo el método de Ross-Miles, para la familia de tensoactivo AT.

La tabla 5.11 muestra los resultados para la determinación de la estabilidad de espuma para los tensoactivos de alcohol laúrico etoxilado (AT). Los tensoactivos de esta familia son similares a los de alcohol tridecílico etoxilado, se puede observar la misma tendencia al aumentar el grado de etoxilación aumenta la altura de la espuma formada, el miembro con menor grado de etoxilación es el que menos espuma forma y el que tiene el mayor grado es el miembro de esta familia que más espuma forma. En esta familia se observa que el AL6EO es el que tiene un grado intermedio de etoxilación forma espuma inestable, pues después de 5 minutos se redujo a la mitad de su altura, mientras que los miembros AL3EO y AL9EO forman espuma estable.

Tensoactivo	Altura t=0 min	Altura t=5 min	Diferencia en la altura de
	(mm)	(mm)	espuma (mm)
AL3EO	30	27	3
AL6EO	40	23	17
AL9EO	100	89	11

Tabla 5.11 Resultados para la determinación de la estabilidad de espuma siguiendo el método de Ross-Miles, para la familia de tensoactivo AL.

En la tabla 5.12 se presentan los resultados para la familia de tensoactivos de nonilfenol etoxilado. Esta familia al igual que las dos anteriores son alcoholes lineales etoxilados, presenta la misma tendencia en la formación de espuma a mayor grado de etoxilación mayor formación de espuma, sin embargo en esta
familia tanto el de menor grado de etoxilación (NP3EO) como el de grado intermedio de etoxilación (NP6EO) se comportan como antiespumantes, formando poca espuma. El miembro con mayor grado de etoxilación tiene un comportamiento más parecido a los de las familias anteriores.

Tensoactivo	Altura t=0 min	Altura t=5 min	Diferencia en la altura de
	(mm)	(mm)	espuma (mm)
NP3EO	2	2	0
NP6EO	4	3	1
NP9EO	101	87	14

Tabla 5.15 Resultados para la determinación de la estabilidad de espuma siguiendo el método de Ross-Miles, para la familia de tensoactivo NP.

En la tabla 5.13 se presentan los resultados para la determinación de la estabilidad de espuma del tensoactivo biodegradable Ecosurf EH, muestra la altura formada al tiempo inicial y la altura de la espuma transcurridos 5 minutos. A pesar de tener una estructura química diferente a las familias anteriores presenta la misma tendencia en cuanto a formación de espuma al inicio, al aumentar el grado de etoxilación, también aumenta la cantidad de espuma formada, además de que el miembro con menor grado de etoxilación forma muy poca espuma. Sin embargo esta familia de tensoactivos forma espuma inestable por ejemplo, el Ecosurf EH6 y el Ecosurf EH9 la altura de la espuma después de 5 minutos se ve reducida a menos de 10 mm.

Tensoactivo	Altura t=0 min	Altura t=5 min	Diferencia en la altura de
	(mm)	(mm)	espuma (mm)
Ecosurf EH 3	1	1	0
Ecosurf EH 6	26	5	21
Ecosurf EH 9	53	8	45

Tabla 5.13 Resultados para la determinación de la estabilidad de espuma siguiendo el método de Ross-Miles, para la familia de tensoactivo Ecosurf EH.

La tabla 5.14 se presentan los resultados para la determinación de la estabilidad de espuma del tensoactivo Ecosurf SA, es el segundo tensoactivo biodegradable del que se analizan los resultados para esta propiedad fisicoquímica. Se puede

observar que es la primer familia de todos los tensoactivos con los que se trabajó en donde el miembro con menor grado de etoxilación no es un antiespumante, de hecho forma una cantidad comparable con la de tensoactivos de mayor grado de etoxilación, como el Ecosurf EH9, AL6EO y AT6EO. Se observa la misma tendencia que en las familias anteriores, a mayor grado de etoxilación mayor será la altura de la espuma formada al tiempo t=0. Esta familia genera buena altura de espuma inicial, sin embargo después de 5 minutos la espuma se reduce a aproximadamente la mitad de la altura inicial.

Tensoactivo	Altura t=0 min	Altura t=5 min	Diferencia en la altura de
	(mm)	(mm)	espuma (mm)
Ecosurf SA 3	49	23	26
Ecosurf SA 7	84	51	33
Ecosurf SA 9	127	62	65

Tabla 5.14 Resultados para la determinación de la estabilidad de espuma siguiendo el método de Ross-Miles, para la familia de tensoactivo Ecosurf SA.

La tabla 5.15 muestra los resultados para la familia de tensoactivos Tergitol 15S, en esta familia, al igual que con las anteriores a excepción de Ecosurf SA, el miembro con menor grado de etoxilación tiene un comportamiento antiespumante y conforme aumenta el grado de etoxilación, también aumenta la formación de espuma. En esta familia los tres miembros muestran comportamientos diferentes, el miembro de menor grado de etoxilación Tergitol 15S3 forma baja espuma, el miembro de grado intermedio de etoxilación Tergitol 15S6 forma una cantidad considerable de espuma, que se colapsa con el tiempo, mientras que el miembro con mayor grado de etoxilación Tergitol 15S9 forma espuma estable con el tiempo.

Tensoactivo	Altura t=0 min	Altura t=5 min	Diferencia en la altura de
	(mm)	(mm)	espuma (mm)
Tergitol 15S 3	3	3	0
Tergitol 15S	94	77	17
6			
Tergitol 15S 9	103	94	9

Tabla 5.15 Resultados para la determinación de la estabilidad de espuma siguiendo el método de Ross-Miles, para la familia de tensoactivo Ecosurf SA

Los tensoactivos que tuvieron un comportamiento antiespumante fueron AT3EO, NP3EO, NP6EO, Ecosurf EH3 y Tergitol 15S3. La mayoría de estos tienen el grado más bajo de etoxilación de su familia, teniendo un balance lipofílicohidrófilico bajo tendiendo a ser lipofílicos por la baja polaridad de su cabeza hidrofílica, esta característica hará que el tensoactivo tienda a estar presente en la interfase y no en el seno de la disolución acuosa, teniendo un mal desempeño formando un coloide con la disolución y el aire, esto hace que tengan un comportamiento antiespumante formando poca o ninguna espuma desde el principio. En la tabla 5.16 se muestran todos los tensoactivos con comportamiento antiespumante.

Tensoactivo	Altura t=0 min	Altura t=5 min	Diferencia en la altura de
	(mm)	(mm)	espuma (mm)
AT3EO	10	10	0
NP3EO	2	2	0
NP6EO	4	3	1
Ecosurf EH 3	1	1	0
Tergitol 15S 3	3	3	0

Tabla 5.16 Tensoactivos con comportamiento antiespumante de las 6 familias de tensoactivos estudiadas.

En la tabla 5.17 se muestran los tensoactivos que tuvieron una alta formación de espuma y además buena estabilidad de la misma. Los mejores tensoactivos en cuanto formación de espuma y estabilidad son AL9EO y Tergitol 15S9, ambos tienen una generación alta de espuma y una buena estabilidad, la diferencia de

altura en la espuma fue de 11 mm y 9 mm correspondientemente. Estos tensoactivos al tener una parte polar más grande que los demás miembros de su familia, podrán formar un coloide entre la disolución acuosa de tensoactivo y el aire en la interfase con mayor facilidad y en muchos casos de forma estable.

Tensoactivo	Altura t=0 min	Altura t=5 min	Diferencia en la altura de
	(mm)	(mm)	espuma (mm)
AT9EO	115	97	18
AL9EO	100	89	11
NP9EO	101	87	14
Ecosurf SA 9	127	62	65
Tergitol 15S 9	103	94	9

Tabla 5.17 Tensoactivos con mejor formación de espuma y estabilidad de espuma de las 6 familias de tensoactivos estudiadas.

Los tensoactivos que son alternativas biodegradables tienen una formación de espuma media, con una estabilidad de espuma baja, significando que forman espumas colapsables a excepción de Tergitol 15S9 que forma espuma estable y de Ecosurf SA9 y Tergitol 15S6 que tienen una alta formación de espuma que es inestable. Los demás tendrán una media o baja formación de espuma que será inestable. Los tensoactivos biodegradables Ecosurf EH y Tergitol 15S son alcoholes secundarios etoxilados, la condición de tener ramificaciones en la parte hidrofóbica es la que no les permite formar espuma estable con el tiempo, además el Ecosurf SA que es una mezcla de alcoholes primarios etoxilados y propoxilados puede formar espuma estable y además con una buena altura.

## 5.3. Determinación de la Estabilidad de Emulsión.

La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal, donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión. La tabla 5.18 muestra las constantes de estabilidad de emulsión para todos los tensoactivos divididos en familias.

Tensoactivo	Constante de	Constante de estabilidad
	estabilidad de emulsión	de emulsión de aceite de
	de aceite de soya (h <sup>-1</sup> )	canola (h <sup>-1</sup> )
AT3EO	43.284	57.968
AT6EO	9.8344	11.182
AT9EO	54.777	37.308
AL3EO	0.2544	0.1528
AL6EO	0.7744	0.8872
AL9EO	17.033	21.863
NP4EO	0.2579	0.0857
NP6EO	0.0706	0.0836
NP9EO	35.467	0.2516
Ecosurf EH 3	17.47	16.674
Ecosurf EH 6	18.524	19.090
Ecosurf EH 9	14.942	8.576
Ecosurf SA 3	16.580	13.109
Ecosurf SA 6	35.153	25.611
Ecosurf SA 9	3.1318	2.2991
Tergitol 15S 3	1.3529	1.7278
Tergitol 15S 6	32.956	38.797
Tergitol 15S 9	39.503	55.911

Tabla 5.18 Resultados para la determinación de la estabilidad de emulsión. Las constantes de estabilidad de emulsión, determinadas a través de la medición de la turbidez al tiempo 0, después de una hora, 5 horas, 8 horas, 24 horas y una semana. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial con respecto al tiempo tiene un comportamiento lineal, donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión. A un valor mayor de constante corresponde una menor estabilidad de emulsión, por tanto a un valor menor de constante, mayor será la estabilidad de emulsión.

La tabla 5.19 muestra los resultados para la estabilidad de emulsión de la familia de tensoactivos de alcohol tridecílico etoxilado, se presentan los resultados de constante de estabilidad de emulsión cuando se emulsiona una solución acuosa de tensoactivo con aceite de soya y también la constante cuando se hace la emulsión con aceite de canola. El tensoactivo de esta familia que mejor estabiliza

la emulsión tanto con aceite de soya como con aceite de canola es AT6EO, el miembro con grado de etoxilación intermedia. Los otros dos miembros presentan una mala estabilidad de la emulsión con el tiempo.

Tensoactivo	Constante de estabilidad	Constante de estabilidad
	de emulsión de aceite de	de emulsión de aceite de
	soya (h⁻¹)	canola (h <sup>-1</sup> )
AT3EO	43.284	57.968
AT6EO	9.8344	11.182
AT9EO	54.777	37.308

Tabla 5.19 resultados para la determinación de la estabilidad de emulsión en aceite de canola así como en aceite de soya para la familia de tensoactivos AT.

En la tabla 5.20 se presentan los resultados para la estabilidad de emulsión de la familia de tensoactivos de alcohol laúrico. En esta familia se observa que con el aumento en el grado de etoxilación la estabilidad de la emulsión disminuye, tanto para la emulsión con aceite de soya como para la emulsión con aceite de canola. El miembro con menor grado de etoxilación de esta familia estabiliza la emulsión con ambos aceites vegetales, seguido por el miembro con grado de etoxilación intermedio y finalmente el de mayor grado de etoxilación tiene el peor desempeño estabilizando la emulsión.

Tensoactivo	Constante de estabilidad	Constante de estabilidad
	de emulsión de aceite de	de emulsión de aceite de
	soya (h⁻¹)	canola (h <sup>-1</sup> )
AL3EO	0.2544	0.1528
AL6EO	0.7744	0.8872
AL9EO	17.033	21.863

Tabla 5.20 resultados para la determinación de la estabilidad de emulsión en aceite de canola así como en aceite de soya para la familia de tensoactivos AL.

Los resultados para la estabilidad de emulsión de la familia de tensoactivo de nonilfenol etoxilado se muestran en la tabla 5.21. El miembro de esta familia que mejor estabiliza la emulsión es el miembro con el grado de etoxilación intermedio

(NP6EO), seguido del de menor grado de etoxilación y finalmente el de mayor grado de etoxilación.

Tensoactivo	Constante de estabilidad	Constante de
	de emulsión de aceite de	estabilidad de emulsión
	soya (h⁻¹)	de aceite de canola (h <sup>-</sup>
		<sup>1</sup> )
NP4EO	0.2579	0.0857
NP6EO	0.0706	0.0836
NP9EO	35.467	0.2516

Tabla 5.21 resultados para la determinación de la estabilidad de emulsión en aceite de canola así como en aceite de soya para la familia de tensoactivos NP.

En la tabla 5.22 se muestran los resultados de la determinación de la estabilidad de emulsión para la familia de tensoactivo Ecosurf EH, Ninguno de los miembros de esta familia se comporta como un emulsificante, el que tiene un mejor desempeño es el de mayor grado de etoxilación. El Ecosurf EH es un alcohol secundario etoxilado y propoxilado, la propoxilación, así como el volumen de la cadena alifática lleva a pensar que hacen aumentar el valor de CPP para esta familia de tensoactivos y no permita que la estabilización de la emulsión sea eficiente.

Tensoactivo	Constante de	Constante de estabilidad de
	estabilidad de	emulsión de aceite de
	emulsión de aceite de	canola(h <sup>-1</sup> )
	soya (h⁻¹)	
Ecosurf EH 3	17.47	16.674
Ecosurf EH 6	18.524	19.090
Ecosurf EH 9	14.942	8.576

Tabla 5.22 resultados para la determinación de la estabilidad de emulsión en aceite de canola así como en aceite de soya para la familia de tensoactivos Ecosurf EH.

La tabla 5.23 muestra los resultados de la determinación de estabilidad de emulsión para la familia de tensoactivos Ecosurf SA. El mejor emulsificante de esta familia es el miembro con mayor grado de etoxilación, seguido del de menor

grado de etoxilación y finalmente el de grado medio de etoxilación es un mal emulsificante. La familia de tensoactivo Ecosurf SA es una mezcla de alcoholes lineales propoxilados y etoxilados, se esperaría que tuviera un comportamiento como el Ecosurf EH, sin embargo al tener cadenas hidrofóbicas diferentes la capacidad de estabilizar una emulsión también es diferente. Para esta familia el Ecosurf SA9 tiene una estabilización de la emulsión aceptable con ambos aceites vegetales.

Tensoactivo	Constante de	Constante de estabilidad
	estabilidad de emulsión	de emulsión de aceite de
	de aceite de soya (h <sup>-1</sup> )	canola (h <sup>-1</sup> )
Ecosurf SA 3	16.580	13.109
Ecosurf SA 6	35.153	25.611
Ecosurf SA 9	3.1318	2.2991

Tabla 5.23 resultados para la determinación de la estabilidad de emulsión en aceite de canola así como en aceite de soya para la familia de tensoactivos Ecosurf SA.

En la tabla 5.24 se presentan los resultados para la determinación de la estabilidad de la emulsión de la familia de tensoactivos Tergitol 15S. Los resultados presentan una tendencia a mayor grado de etoxilación menor será el carácter emulsificante de los tensoactivos en esta familia. El miembro con menor grado de etoxilación es el que mejor estabiliza la emulsión tanto con aceite de soya como con aceite de canola.

Tensoactivo	Constante de	Constante de estabilidad
	estabilidad de emulsión	de emulsión de aceite de
	de aceite de soya (h <sup>-1</sup> )	canola (h⁻¹)
Tergitol 15S 3	1.3529	1.7278
Tergitol 15S 6	32.956	38.797
Tergitol 15S 9	39.503	55.911

Tabla 5.24 resultados para la determinación de la estabilidad de emulsión en aceite de canola así como en aceite de soya para la familia de tensoactivos Tergitol 15S.

Los mejores emulsificantes fueron la familia de AL y NP para ambos aceites vegetales estudiados. El NP6EO tiene la menor constante de estabilidad seguido

de AL3EO y de NP4EO. En promedio estas dos familias tienen la constante de estabilidad de emulsión más baja, tanto para las emulsiones con aceite de soya, así como las de aceite de canola.

El alcohol tridecilico etoxilado no es un buen emulsificante, en ninguno de los casos estudiados presentó buena estabilización de la emulsión. Las alternativas biodegradables tampoco mostraron una buena estabilidad de la emulsión, con ningún aceite vegetal a excepción de Tergitol 15S3 que estabiliza aceptablemente las emulsiones tanto de aceite de soya como de aceite de canola. La estructura de Ecosurf EH y Tergitol 15S al ser alcoholes secundarios etoxilados y en el caso de EH etoxilado y propoxilado impiden la estabilización de la emulsión. Mientras que para Ecosurf EH y Ecosurf SA al ser etoxilados y propoxilados su balance lipofílico-hidrofílico tiende a ser más de humectantes y menos de emulsificantes.

Los tensoactivos derivados de AT, AL y NP tienen un balance lipofílico-hidrófilico que les permite ser buenos emulsificantes. Además que sus cadenas lipófilicas sean lineales y no ramificadas como las de algunos de los tensoactivos que son alternativas biodegradables, esto ayuda debido a que su cpp será bajo ayudando a formar emulsiones aceite/agua y no agua/aceite.

## 6. Conclusiones.

Los tensoactivos biodegradables Ecosurf EH y Ecosurf SA tienen un excelente comportamiento en el abatimiento de la tensión superficial, principalmente debido a su balance lipofílico-hidrofílico por la propoxilación y la etoxilación, además de que el Ecosurf EH tiene una cadena hidrofóbica ramificada y en el caso del Ecosurf SA, una mezcla de cadenas lipofílicas. El balance lipofílico-hidrofílico de estos tensoactivos permite que tengan una mayor actividad en la interfase que los otros tensoactivos estudiados en este trabajo. El abatimiento de la tensión superficial del agua, es una propiedad fisicoquímica de suma importancia para la industria textil pues permite un mejor mojado de las fibras para el procesado de las fibras naturales en su transformación a tela. Además de que la disminución de la tensión superficial del agua también es una propiedad deseable cuando se tiene

pensado el uso de estos tensoactivos para la limpieza de superficies. Teniendo en cuenta también que el Ecosurf SA3 tiene el valor de CMC más bajo de todos los tensoactivos que se estudiaron, la dosis de este tensoactivo que se tiene que usar para alcanzar el máximo abatimiento de la tensión superficial del agua es menor que la que se necesitara si se usa cualquier otro de este estudio.

Las familias de tensoactivos que son alternativas biodegradables que fueron utilizadas en esta comparación, son ideales para las aplicaciones donde la formación de espuma es un problema, solamente el Tergitol 15S9 presenta una formación de espuma estable con el tiempo, los demás tensoactivos biodegradables estudiados presentan propiedades antiespumantes o de formación media de espuma que se colapsa rápidamente. Sin embargo los mejores antiespumantes fueron los miembros con menor grado de etoxilación de las familias NP y AT. En las aplicaciones donde la formación de espuma estable sea importante los mejores tensoactivos serán las familias AT, AL y NP.

Los tensoactivos con parte hidrofóbica lineal presentaron la mejor estabilización de la emulsión, para formulación de agroquímicos donde la estabilidad de emulsión es una propiedad fisicoquímica importante estos tensoactivos son los que mejor llevarán acabo tanto la disolución de las sustancias activas de los pesticidas así como su emulsión en agua para la aplicación en los cultivos. El único tensoactivo que presenta una estabilización de la emulsión buena es el Tergitol 15S9, este será una buena alternativa a los tensoactivos de nonilfenol en caso de que sea necesario el cambio por regulaciones ambientales.

En referencia a los objetivos establecidos, se logró hacer una comparación directa entre los tensoactivos más usados en las industrias textil, agroquímica y de limpieza contra las alternativas biodegradables de Dow Chemical Co. Los tensoactivos alternativos biodegradables presentan en su mayoría propiedades parecidas o mejores a los tensoactivos actualmente utilizados, significando pues que su desempeño en las industrias será igual o en algunos casos mejor que los tensoactivos derivados de nonilfenol. Las familias de Ecosurf EH, Tergitol 15S y Ecosurf SA son tensoactivos con un valor bajo CMC, buen abatimiento de la

81

tensión superficial, con formación de espuma baja o media, a excepción de un par con alta formación de espuma. Todas las pruebas fueron realizadas en igualdad de condiciones con el fin de demostrar que los tensoactivos biodegradables presentados como alternativas tienen propiedades semejantes a los usados actualmente. Los tensoactivos biodegradables tienen sin embargo la gran desventaja de que los consumidores no conocen su desempeño en comparación con los tensoactivos que ya usan así como competir contra el precio de los tensoactivos utilizados comúnmente, por ejemplo el valor en el mercado de tensoactivos de alcohol laúrico, alcohol tridecílico y nonilfenol etoxilados no superan los 85 centavos de dólar por kilogramo, mientras que las alternativas que se utilizaron en este trabajo tienen un valor mínimo de 1.2 dólares por kilogramo.

## 7. Bibliografía

[1] M. Wilcox. (2000) En H. Butler. (Ed) *Puocher's Perfumes, Cosmetics and Soaps,* pp. 453, Dordrecht Kluwer Academic Publishers. Dordrecht.

[2] H. M. Leicester (1958) *Isis.* **51**,587

[3] R. J. Farn. (2008) *Chemistry and Technology of Surfactants*, pp. 5. Blackwell Publishing, Oxford.

[4] R. J. Farn. (2008) *Chemistry and Technology of Surfactants*, pp. 8. Blackwell Publishing, Oxford.

[5] *Market Report*. (2016). Global Surfactant Market, pp. 41-48 Innospec Inc, Colorado.

[6] *Surfactants - Specialty Chemicals Update Program (SCUP)* [sitio web] publicado en 2015, H. Janshekar, E. Greiner, T. Kumamoto, E. Zang, IHS Markit, Estados Unidos de Norte América. Consultado 28 de agosto de 2016. Disponible en https://www.ihs.com/products/chemical-surfactants-cupo.html

[7] Human & Environmental Risk Assessment (HERA) on ingredients of European household cleaning products. (2009) *Alcohol Ethoxylates*, **2**, Bruselas.

[8] D. Möbius, R. Miller, V. B. Fainerman. (2001) *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications,* pp. 20 – 55. Elsevier, Amsterdam.

[9] M. J. Rosen, J. T. Kunjappu. (2012) *Surfactants and Interfacial Phenomena*, pp. 1-14. John Wiley & Sons Inc, Nueva Jersey.

[10] D. Möbius, R. Miller, V.B. Fainerman. (2001) *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications,* pp. 4 – 8. Elsevier, Amsterdam.

[11] R. J. Farn. (2008) *Chemistry and Technology of Surfactants*, pp 8. Blackwell Publishing, Oxford.

[12] S. W. Helmut. (1996) *Anionic Surfactants: Organic Chemistry*, pp. 39 – 42. Crc Press, Florida.

[13] T. P. Joshi. (2017) Int Res J Pure Appl Chem. 13, 283.

[14] M. J. Rosen, J. T. Kunjappu. (2012) *Surfactants and Interfacial Phenomena*, pp. 34 - 36. John Wiley & Sons Inc, Nueva Jersey. (2012).

[15] R. Azarmi, A. Ashjaran. (2015) *J. chem. pharm. res.***7**, 632.

[16] R. Labrada, J.C. Caseley, C. Parker. (2004) Manejo de Malezas para Países en Desarrollo. (Estudió FAO Producción y Protección Vegetal – 120) Food & Agriculture Org. FAO ISSN 1014-1227. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Stylus Publishing. Virginia.

[17] D. Frisch, E. Gerhard, K. Albrecht. (1992) *Emulsiones Herbicidas*, pp 80. Hoechst Aktiengesellschaft Postfach, Frankfurt am Main.

[18] *Leading cotton producing countries worldwide in 2015/2016.* (2016) US Department of Agriculture. usda.gov. ID 263055.

[19] *Panorama Agroalimentario: Algodón 2016.* (2016) Dirección de Investigación y Evaluación Económica y Sectorial. SAGARPA, Sistema de Información Agroalimentario de Consulta (SIACON). Gobierno de la República Federal Mexicana.

[20] N. Dodd, M. Cordella, O. Wolf. J. Waidløw, M. Stibolt. E. Hansen. (2013) *Revision of the European Ecolabel and Green Public Procurement (GPP) Criteria for Textile Products,* pp. 28 – 50. Joint Research Centre of the European, Commission European Commission JRC Technical Reports. Sevilla.

[21] B. G. Laffer, A. M. Posner. (1969) J. Colloid Interface Sci.30, 335.

[22] N. M. van Os, C. L. Edwards, K. Kosswig. (2014) *Nonionic Surfactants: Organic Chemistry*, pp 59 – 87. MARCEL DECKER INC, Nueva York.

[23] N. M. van Os, C. L. Edwards, K. Kosswig. (2014) *Nonionic Surfactants: Organic Chemistry*, pp 123 – 127. MARCEL DECKER INC, Nueva York.

[24] N. M. van Os, C. L. Edwards, K. Kosswig. (2014) *Nonionic Surfactants: Organic Chemistry*, pp 131 – 147. MARCEL DECKER INC, Nueva York.

[25] M. J. Scott, M. N. Jones. (2000) *Biochim Biophys Acta*. BBA Biomembranes.**1508**, 235.

[26] J. Jensen. (1999) Sci. Total Eniron.26, 129.

[27] G. C. Naylor, J. P. Mierure, J. A. Weeks, F. J. Castaldi, R. R. Romano. (1992) J. Am. Oil Chemists Soc. 69, 695.

[28] Z. Mao, X. F. Zheng, Y. Q. Zhang, X. X. Tao, Y. Li, W. Wang. (2012) *Int J Mol Sci.* **13**, 491.

[29] Y. Fujita, M. Reinhard. (1997) Environ Sci Technol. 31, 1518.

[30] M. Besieux, K. Brigden, M. Cobbing, T. Crawford, A. Dawe, S. Erwood, J.Freidinger, L. Yifang. [sitio web] publicado en 2011. Greenpeace: Dirty LaundryExecutive Summary. Amsterdam, Holanda. Consultado el 1 de Septiembre de2016.Disponibleen:

http://www.greenpeace.org/international/DirtyLaundryReloaded

[31] R. C. Hale, C.L. Smith, P.O. de Fur, E. Harvey, E.O. Bush, M.J. La Guardia, G.G. Vadas. (2000) *Environ. Toxicol. Chem.* **19**. 946.

[32] C. J. Borgert, J. S. LaKind, J. R. Witorsch. (2003) *Environ. Health Perspect*. **111**. 1020.

[33] Levi Strauss & Co.'s Phase Out of Alkylphenol Ethoxylates (APEOs). [sitio web] publicado en 2013. Consultado el 23 de Octubre de 2016. Disponible en: <a href="http://www.levistrauss.com/sustainability/planet/#chemicals">http://www.levistrauss.com/sustainability/planet/#chemicals</a>

[34] UNE 55-725-87 Agentes de Superficie: determinación de pequeñas concentraciones de tensoactivos no iónicos en medios acuosos usando el reactivo de Dragendorff. (1987) Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid.

[35] H. Sabik, F. Gagné, C. Blaise, J. D. Marcogliese, R. Jeanot. (2003) *Chemosphere*. **51.** 349.

[36] R. White, S. Jobling, S. A. Hoare, J. P. Sumpter, M. G. Parker. (1994) *J. Endocrinol.* **135**. 175.

[37] K. Liber, J. A. Gangl, T. D. Corry, L. J. Heinis, F. S. Stay. (1999) *Environ. Toxicol. Chem.* **18**. 394.

[38] R. Céspede, S. Lacorte, A. Ginebreda, D. Barceló. (2008) *Environ Pollut*, **152**, 384.

[39] Z. Lukaszewski. (1999) Stud. Surf. Sci. Catal. 120. 137.

[40] D. R. Karsa, M. R. Porter. (1995) *Biodegradability of Surfactants*, pp 107 – 109. Springer Science Business Media, Glasgow.

[41] *Environmental risk assessment of detergent chemicals.* (1996) AISE (Association Internationale de la Savonnerie et de la Détergence), CESIO (Comité Européen des Agents de Surface et leurs Intermédiaires Organiques). Publicado en: Proceedings of the AISE/CESIO Lamellate III Workshop, Noviembre 28–29, 1995. Bruselas, Belgica.

[42] N. Dodd, M. Cordella, O. Wolf. J. Waidløw, M. Stibolt. E. Hansen. (2013) *Revision of the European Ecolabel and Green Public Procurement (GPP) Criteria for Textile Products,* pp. 60 – 72. Joint Research Centre of the European, Commission European Commission JRC Technical Reports. Sevilla.

[43] E. Mihaich, G. Ankley, R. Stahl, D. Tillit, T. Colborn, S. McMaster. (2003) *Environ. Toxicol. Chem.* **17.** 68.

[44] R. J. Farn. (2008) *Chemistry and Technology of Surfactants*, pp 54-63. Blackwell Publishing, Oxford.

[45] N. E. Dorsey. (1928) J. Washington Acad. Sci. 18, 505.

[46] V. A. Dorugade. (2009) Colourage. 56, 39.

[47] M. J. Schick. (1997) Textile Chemist and Colorist. 9, 12.

[48] A. Chatterjee, S. P. Moulik, S. K. Sanyal. B. K. Mishra, P. M. Puri. (2001) *J. Phys. Chem. B.* **105**, 12823.

[49] F. A. Vicente, I. S. Cardoso, T. E. Sintra, J. Lemus, E. F. Marques, S. P. Ventura, J. A. P Coutinho. (2001) *J. Phys. Chem. B.***121.** 8742.

[50] A. W. Adamson, A. P. Gast. (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*, pp. 465 – 499. John Wiley & Sons Inc. Nueva Jersey.

[51] J.J. Bikerman. (1973) *Foams*, pp. 33 – 64. Springer-Verlag, Berlin.

[52] B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg. (2001) *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, pp. 88. John Wiley & Sons, Nueva Jersey.

[53] J. N. Israelachvili. (1985) *Intermolecular and Surface Forces*, pp. 249 -253. Academic Press, New York.

[54] K. H. Raney, H. L. Benson. (1999) J. Am. Oil Chem. Soc. 67. 722.

[55] ASTM D971-12 Standard Test Method for Interfacial Tension

[56] G. W. Castellan. (1987) *Fisicoquímica*, pp. 446 – 449. Addison-Wesley Iberoamaricana, Estado de México.

[57] A. M. Novelo-Torres, J Gracia-Fadrique. (2003) Educ. quím. 14. 220.

[58] M. J. Rosen, J. T. Kunjappu. (2012) *Surfactants and Interfacial Phenomena*, pp. 129- 169. John Wiley & Sons Inc, Nueva Jersey.

[59] ASTM D 1173-63 (Reapproved 2001). *Standard Test Method for Foaming Properties of Surface-Active Agents*.

[60] M. Shadin, S. Hady, M. Hammad, N. Mortada. (2011) *Int. J. Pharm. Stud. Res.* **2**, 44.

## 8. Apendice de Gráficas

8.1. Sección 1. Gráficas para la determinación de CMC de los tensoactivos estudiados en este trabajo.

Las gráficas están acomodadas por tensoactivo y por familias.

- A. Alcohol Tridecilico Etoxilado.
  - a. Alcohol Tridecílico Etoxilado con 3 mol de Oxido de Etileno



Gráfica a.1 Tensión superficial en función de la concentración de AT3EO en partes por millón.



Gráfica a.2 Tensión superficial en función de la concentración de AT3EO como fracción mol.



Gráfica a.3 Presión superficial en función de la concentración de AT3EO como fracción mol.



Gráfica a.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de AT3EO en fracción mol.



Gráfica a.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de AT3EO en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de AT3EO en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

b. Alcohol Tridecílico Etoxilado con 6 mol de Oxido de Etileno



Gráfica b.1 Tensión superficial en función de la concentración de AT6EO en partes por millón.



Gráfica b.2 Tensión superficial en función de la concentración de AT6EO en fracción mol.



Gráfica b.3 Presión superficial en función de la concentración de AT6EO en fracción mol



Gráfica b.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de AT6EO en fracción mol.



Gráfica a.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de AT6EO en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de AT36O en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.





Gráfica c.1 Tensión superficial en función de la concentración de AT9EO en partes por millón.



Gráfica c.2 Tensión superficial en función de la concentración de AT9EO en fracción mol.



Gráfica c.3 Presión superficial en función de la concentración de AT9EO en fracción mol.



Gráfica c.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de AT9EO en fracción mol.



Gráfica c.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de AT9EO en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de AT9O en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

- B. Alcohol Laúrico Etoxilado.
  - a. Alcohol Laúrico Etoxilado con 3 mol de Oxido de Etileno



Gráfica a.1 Tensión superficial en función de la concentración de AL3EO en partes por millón.



Gráfica a.2 Tensión superficial en función de la concentración de AL3EO en fracción mol.



Gráfica a.3 Presión superficial en función de la concentración de AL3EO en fracción mol.



Gráfica a.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de AL3EO en fracción mol.



Gráfica a.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de AL3EO en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de AL3EO en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.







Gráfica b.1 Tensión superficial en función de la concentración de AL6EO en partes por millón.

Gráfica b.2 Tensión superficial en función de la concentración de AL6EO en fracción mol.



Gráfica b.3 Presión superficial en función de la concentración de AL6EO en fracción mol.



Gráfica b.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de AL6EO en fracción mol.



Gráfica b.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de AL6EO en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de AL6EO en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

c. Alcohol Laúrico Etoxilado con 9 mol de Oxido de Etileno.



Gráfica c.1 Tensión superficial en función de la concentración de AL9EO en partes por millón.



Gráfica c.2 Tensión superficial en función de la concentración de AL9EO en fracción mol.



Gráfica c.3 Presión superficial en función de la concentración de AL9EO en fracción mol.



Gráfica c.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de AL9EO en fracción mol.



Gráfica c.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de AL9EO en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de AL9EO en fracción mol. El Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

C. Nonil Fenol Etoxilado (Tergitol NP)



a. Nonil Fenol Etoxilado con 3 mol de EO (Tergitol NP3)

Gráfica a.1 Tensión superficial en función de la concentración de NP3 en partes por millón.



Gráfica a.2 Tensión superficial en función de la concentración de NP3 en fracción mol.



Gráfica a.3 Presión superficial en función de la concentración de NP3 en fracción mol.



Gráfica a.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de NP3 en fracción mol.



Gráfica a.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de NP3 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de NP3 en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

b. Nonil Fenol Etoxilado con 6 mol de Oxido de Etileno (Tergitol NP6)



Gráfica b.1 Tensión superficial en función de la concentración de NP6 en partes por millón.



Gáfica b.2 Tensión superficial en función de la concentración de NP6 en fracción mol.



Gráfica b.3 Presión superficial en función de la concentración de NP6 en fracción mol.



Gráfica b.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de NP6 en fracción mol.


Gráfica b.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de NP6 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de NP6 en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

## c. Nonil Fenol Etoxilado con 9 mol de Oxido de Etileno (Tergitol NP9)





Gráfica c.1 Tensión superficial en función de la concentración de NP9 en partes por millón.

Gráfica c.2 Tensión superficial en función de la concentración de NP9 en fracción mol.



Gráfica c.3 Presión superficial en función de la concentración de NP9 en fracción mol.



Gráfica c.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de NP9 en fracción mol.



Gráfica c.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de NP9 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de NP9 en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

- D. Tergitol 15S
  - a. Tergitol 15S3.



Gráfica a.1 Tensión superficial en función de la concentración de Tergitol 15S3 en partes por millón.



Gráfica a.2 Tensión superficial en función de la concentración de Tergitol 15S3 en fracción mol.



Gráfica a.3 Presión superficial en función de la concentración de Tergitol 15S3 en fracción mol.



Gráfica a.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de Tergitol 15S3 en fracción mol.



Gráfica a.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de Tergitol 15S3 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de Tergitol 15S3 en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.





Gráfica b.1 Tensión superficial en función de la concentración de Tergitol 15S6 en partes por millón.



Gráfica b.2 Tensión superficial en función de la concentración de Tergitol 15S6 en fracción mol.



Gráfica b.3 Presión superficial en función de la concentración de Tergitol 15S6 en fracción mol.



Gráfica b.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de Tergitol 15S6 en fracción mol.



Gráfica b.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de Tergitol 15S6 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de Tergitol 15S6 en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

c. Tergitol 15S9



Gráfica c.1 Tensión superficial en función de la concentración de Tergitol 15S9 en partes por millón.



Gráfica c.2 Tensión superficial en función de la concentración de Tergitol 15S9 en fracción mol.



Gráfica c.3 Presión superficial en función de la concentración de Tergitol 15S9en fracción mol.



Gráfica c.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de Tergitol 15S9 en fracción mol.



Gráfica c.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de Tergitol 15S9 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de Tergitol 15S9 en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

E. Ecosurf SA



Gráfica a.1 Tensión superficial en función de la concentración de Ecosurf SA3 en partes por millón.



Gráfica a.2 Tensión superficial en función de la concentración de Ecosurf SA3 en fracción mol.



Gráfica a.3 Presión superficial en función de la concentración de Ecosurf SA3 en fracción mol.



Gráfica a.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf SA3 en fracción mol.



Gráfica a.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de 15S9 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf SA3 en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

b. Ecosurf SA6



Gráfica b.1 Tensión superficial en función de la concentración de Ecosurf SA6 en partes por millón.



Gráfica b.2 Tensión superficial en función de la concentración de Ecosurf SA6 en fracción mol.



Gráfica b.3 Presión superficial en función de la concentración de Ecosurf SA6 en fracción mol.



Gráfica b.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf SA6 en fracción mol.



Gráfica b.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de Ecosurf SA6 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf SA6 en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

c. Ecosurf SA9.



Gráfica c.1 Tensión superficial en función de la concentración de Ecosurf SA9 en partes por millón.



Gráfica c.2 Tensión superficial en función de la concentración de Ecosurf SA9 en fracción mol.



Gráfica c.3 Presión superficial en función de la concentración de Ecosurf SA9 en fracción mol.



Gráfica c.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf SA9 en fracción mol.



Gráfica c.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de Ecosurf SA9 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf SA9 en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

- F. Ecosurf EH
  - a. Ecosurf EH3



Gráfica a.1 Tensión superficial en función de la concentración de Ecosurf EH3 en partes por millón.



Gráfica a.2 Tensión superficial en función de la concentración de Ecosurf EH3 en fracción mol.



Gráfica a.3 Presión superficial en función de la concentración de Ecosurf EH3 en fracción mol.



Gráfica a.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf EH3 en fracción mol.



Gráfica a.6 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de Ecosurf EH3 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf EH3 en fracción mol. . Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.



b. Ecosurf EH6





Gráfica b.2 Tensión superficial en función de la concentración de Ecosurf EH6 en fracción mol.



Gráfica b.3 Presión superficial en función de la concentración de Ecosurf EH6 en fracción mol.



Gráfica b.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf EH6 en fracción mol.



Gráfica b.6 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de Ecosurf EH6 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf EH6 en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

c. Ecosurf EH9



Gráfica c.1 Tensión superficial en función de la concentración de Ecosurf EH9 en partes por millón.



Gráfica c.2 Tensión superficial en función de la concentración de Ecosurf EH9 en fracción mol.



Gráfica c.3 Presión superficial en función de la concentración de Ecosurf EH9 en fracción mol.



Gráfica c.4 Presión superficial en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf EH9 en fracción mol.



Gráfica c.5 Primer razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de Ecosurf EH9 en fracción mol en función del logaritmo natural de la concentración de Ecosurf EH9 en fracción mol. Las flechas señalan el intervalo donde se encuentra la CMC, debido al método de análisis que se utilizó el valor de CMC debería mostrarse como una discontinuidad en el gráfico.

## 8.2. Sección 2. Gráficas para la determinación de la estabilidad de espuma siguiendo el método Ross-Miles.

Las gráficas muestran la altura de la espuma al tiempo 0 y después de 5 minutos. Para cada familia hay una gráfica que muestra el comportamiento de los tres tensoactivos que conforman a la familia. Además se muestra un gráfico con la diferencia entre la altura inicial y transcurridos 5 minutos para todos los tensoactivos.



Gráfica 2.1 Estabilidad de espuma para la familia de tensoactivos de Alcohol Tridecílico Etoxilado, la gráfica muestra la altura de espuma al tiempo 0 y la altura de la espuma transcurridos 5 minutos para los tres miembros de la familia.



Gráfica 2.2 Estabilidad de espuma para la familia de tensoactivos de Alcohol Laúrico Etoxilado, la gráfica muestra la altura de espuma al tiempo 0 y la altura de la espuma transcurridos 5 minutos para los tres miembros de la familia.



Gráfica 2.3 Estabilidad de espuma para la familia de tensoactivos de Nonilfenol Etoxilado (Tergitol NP), la gráfica muestra la altura de espuma al tiempo 0 y la altura de la espuma transcurridos 5 minutos para los tres miembros de la familia.



Gráfica 2.4 Estabilidad de espuma para la familia de tensoactivos de Tergitol 15S3, la gráfica muestra la altura de espuma al tiempo 0 y la altura de la espuma transcurridos 5 minutos para los tres miembros de la familia.



Gráfica 2.5 Estabilidad de espuma para la familia de tensoactivos de Ecosruf SA, la gráfica muestra la altura de espuma al tiempo 0 y la altura de la espuma transcurridos 5 minutos para los tres miembros de la familia.



## Estabilidad de Espuma EH

Gráfica 2.5 Estabilidad de espuma para la familia de tensoactivos de Ecosruf EH, la gráfica muestra la altura de espuma al tiempo 0 y la altura de la espuma transcurridos 5 minutos para los tres miembros de la familia.



Gráfica 2.6 El gráfico muestra la diferencia de altura de espuma al tiempo 0 y trasncurridos 5 minutos, la diferencia en la altura de la espuma muestra el comportamiento de está, mientras menor sea la diferencia mayor será la estabilidad de la espuma que se forma, por otro lado las diferencias más grandes muestran una espuma colapsable que con el tiempo disminuirá su altura.

## 8.3. Sección 3. Determinación de la estabilidad de emulsión a través de la medición de turbidez.

Las gráficas muestran el comportamiento de la turbidez en función del tiempo para todos los tensoactivos, además se muestran las gráficas para la obtención de la constante de estabilidad de emulsión, la relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal, donde la pendiente representa la constante de estabilidad de emulsión. Se muestran las gráficas para las seis familias de tensoactivos.

- A. Alcohol Tridecílico Etoxilado.
- a. Alcohol Tridecílico Etoxilado con 3 mol de Oxido de Etileno.



Gráfica a.1 Estabilidad de emulsión para AT3EO a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica a.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AT3EO. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica a.3 Estabilidad de emulsión para AT3EO a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica a.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AT3EO en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

b. Alcohol Tridecílico Etoxilado con 6 mol de Oxido de Etileno



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para AT6EO a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AT6EO. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para AT6EO a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AT6EO en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión

c. Alcohol Tridecílico Etoxilado con 9 mol de Oxido de Etileno.



Gráfica c.1 Estabilidad de emulsión para AT9EO a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica c.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AT9EO. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica c.3 Estabilidad de emulsión para AT9EO a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica c.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AT9EO en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión

- B. Alcohol Laúrico Etoxilado
- a. Alcohol Laúrico Etoxilado con 3 mol de Oxido de Etileno.


Gráfica a.1 Estabilidad de emulsión para AL3EO a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica a.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AL3EO. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica a.3 Estabilidad de emulsión para AL3EO a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica a.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AL3EO en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión

b. Alcohol Laúrico Etoxilado con 6 mol de Oxido de Etileno



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para AL6EO a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AL6EO. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para AL6EO a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AL6EO en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión

c. Alcohol Laúrico Etoxilado con 9 mol de Oxido de Etileno.



Gráfica c.1 Estabilidad de emulsión para AT9EO a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica c.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AT9EO. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica c.3 Estabilidad de emulsión para AT9EO a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica c.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para AT9EO en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

- C. Nonilfenol Etoxilado (Tergitol NP)
- a. Nonilfenol Etoxilado con 3 mol de Oxido de Etileno (Tergitol NP3)



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para NP3EO a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para NP3EO. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para NP3EO a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para NP3EO en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

b. Nonilfenol Etoxilado con 6 mol de Oxido de Etileno (Tergitol NP6)



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para NP6EO a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para NP6EO. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para NP6EO a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para NP6EO en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

c. Nonilfenol Etoxilado con 9 mol de Oxido de Etileno (Tergitol NP9)



Gráfica c.1 Estabilidad de emulsión para NP9EO a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica c.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para NP9EO. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica c.3 Estabilidad de emulsión para NP9EO a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica c.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para NP9EO en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

- D. Tergitol 15S
- a. Tergitol 15S3



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para Tergitol 15S3 a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Tergitol 15S3. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para Tergitol 15S3 a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Tergitol 15S3 en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

b. Tergitol 15S6



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para Tergitol 15S6 a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Tergitol 15S6. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para Tergitol 15S6 a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Tergitol 15S6 en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

c. Tergitol 15S9



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para Tergitol 15S9 a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Tergitol 15S9. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para Tergitol 15S9 a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Tergitol 15S9 en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

- E. Ecosurf SA
- a. Ecosurf SA3



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para Ecosurf SA3 a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf SA3. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para Ecosurf SA3 a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf SA3 en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

b. Ecosurf SA6



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para Ecosurf SA6 a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf SA6. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para Ecosurf SA6 a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf SA6 en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

c. Ecosurf SA9



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para Ecosurf SA9 a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf SA9. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para Ecosurf SA9 a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf SA9 en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

- F. Ecosurf EH
- a. Ecosurf EH3



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para Ecosurf EH3 a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf EH3. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para Ecosurf EH3 a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf EH3 en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

b. Ecosurf EH6



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para Ecosurf EH6 a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf EH6. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para Ecosurf EH6 a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf EH6 en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.

c. Ecosurf EH9



Gráfica b.1 Estabilidad de emulsión para Ecosurf EH9 a 25 °C emulsionando aceite de soya. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.2 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf EH9. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión.



Gráfica b.3 Estabilidad de emulsión para Ecosurf EH9 a 25 °C emulsionando aceite de canola. La gráfica muestra el comportamiento de la turbidez en función del tiempo transcurrido.



Gráfica b.4 Linealización del comportamiento de la turbidez en función del tiempo para Ecosurf EH9 en aceite de canola a 25 °C. La relación de la turbidez con respecto a la turbidez inicial en función del tiempo tiene un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante de estabilidad de emulsión