

12
2 ej.



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores
"CUAUTITLAN"



**"INFLUENCIA DE LAS SALES INORGANICAS
EN LA TENSION SUPERFICIAL DE BASES
DETERGENTES QUE SE UTILIZAN EN
FORMULACIONES DE SHAMPOOS"**

T E S I S

Que para obtener el título de:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

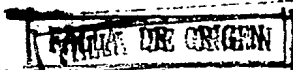
P r e s e n t a :

Lorenzo Galindo Hernández

Director de Tesis: Q.F.B. Víctor Sánchez Jacinto



V N A M



Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, 1989.



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.

I N D I C E

LISTA DE ABREVIATURAS	i
I. INTRODUCCION.	1
II. OBJETIVOS.	3
III. GENERALIDADES.	4
III.1. Shampoos.	4
III.1.1. Definición.	4
III.1.2. Clasificación.	4
III.1.3. Funciones.	5
III.1.4. Constituyentes.	6
III.2. Agentes Tensoactivos.	6
III.2.1. Definición.	6
III.2.2. Clasificación.	9
III.2.3. Propiedades Físicas de las Bases Detergentes.	10
III.2.3.1. Teoría Micelar.	10
III.2.3.2. Estructura Micelar.	11
III.2.3.3. Formación Micelar.	14
III.2.4. Tensión Superficial.	19
III.2.4.1. Generalidades.	19
III.2.4.2. Tensión Superficial como Parámetro para Determinar Concentra-	22

ción Micelar Crítica
de Surfactantes.

III.2.5. Efectos de la adición de electrolitos sobre la concentración Micelar Crítica de Surfactantes.	24
IV. PARTE EXPERIMENTAL	28
IV.1. Material y Equipo.	28
IV.2. Diagrama de Flujo	29
IV.2.1. Materias Primas y Reactivos	29
IV.2.2. Caracterización de las Materias Primas	29
IV.2.3. Preparación de Soluciones.	31
IV.2.4. Caracterización de las Soluciones por medio de la Tensión Superficial.	32
V. RESULTADOS	38
V.1. Tablas.	38
V.2. Tratamiento Estadístico.	48
V.3. Gráficas.	51
VI. DISCUSION	61
CONCLUSIONES	65
BIBLIOGRAFIA	66

LISTA DE ABREVIATURAS

B.D.	Base Detergente
c	Concentración estequiométrica de la disolución
C	Concentración de la sustancia en el líquido total
CMC	Concentración micelar crítica
$\frac{d\gamma}{dc}$	Variación de la tensión superficial con respecto a la concentración
F	Factor de corrección
G	Valor de la gravedad expresada en cm/seg^2
g	Gramos
K	Constante de equilibrio de la formación de micelas
l	Circunferencia media del anillo
LSNa	Lauril sulfato de sodio
LSNH ₄	Lauril sulfato de amonio
m	Número de monómeros por micela
M	Masa expresada en gramos
P	Perímetro
R	Constante de los gases expresada en $\text{cal}/\text{gmol} \cdot \text{k}$
R'	Radio del anillo
T	Temperatura
V	Volumen
x	Fracción de unidades monómero agregadas
ρ	Densidad (g/ml)
Γ	Concentración en la superficie

γ Tensión Superficial (dinas/cm)
 γ_{ap} Tensión Superficial aparente

I. INTRODUCCION

En la actualidad, se ha despertado gran interés en estudiar los fenómenos interfaciales dentro del área de cosmetología, en particular en shampoos por ser productos cosméticos que juegan un papel importante dentro de la higiene personal.

Entre otras sustancias responsables de estos fenómenos, son los agentes surfactantes, cuyas moléculas se concentran en la interfase y tienden a agregarse por sí mismas en el seno de la solución.

Las características de las soluciones de surfactantes, radican en los agregados monoméricos de dichas soluciones a formar micelas a una concentración específica para cada agente tensoactivo, adoptando una nueva forma en solución y repercutiendo en varias de sus propiedades fisicoquímicas tales como la tensión superficial. El rango de concentración, donde ocurre estos cambios es llamada Concentración Micelar Crítica (CMC).

La CMC se ve afectada cuando se le adiciona cierta concentración de cualquier agente viscosante de tipo iónico, que en este caso puede ser una sal inorgánica como cloruro de sodio o de amonio; al adicionar la sal inorgánica existe un cambio tanto en el valor del parámetro a evaluar (tensión superficial), como en la concentración micelar crítica, debido a que se redu

cen las fuerzas repulsivas de la micela. La incorporación del agente viscosante es de gran utilidad, ya que nos permite decir que concentración es la óptima para mejorar las propiedades fisicoquímicas de una formulación cosmética, además de producir mejores resultados en el fenómeno de detergencia, es decir de poder eliminar la grasa o suciedad presente en el pelo.

Existen otros factores que pueden influir en los cambios de concentración micelar crítica, tales como la temperatura, la presión y el aumento de la parte hidrofóbica de las moléculas de surfactante.

En el presente estudio, se determinará la concentración micelar crítica mediante la evaluación de tensión superficial, la cual es un parámetro de gran significancia en muchos procesos y fenómenos de química de superficie.

II. OBJETIVOS

Evaluar el efecto de la variación del tipo y concentración de sal sobre diversas concentraciones de base detergente, por medio de la Tensión Superficial.

Determinar la influencia que ejercen las propiedades físicoquímicas de las bases detergentes y sales inorgánicas, sobre la concentración micelar crítica.

III. GENERALIDADES

III.1. SHAMPOOS

III.1.1. Definición

Existen diversas definiciones acerca del término shampoo, destacando dentro de ellas la planteada por Ralph G. Harry (1), el cual nos indica que un shampoo es un surfactante en diferentes formas líquidas y sólidas, que cuando es usado bajo condiciones específicas puede remover de la superficie la grasa, mugre y polvo del cabello y cuero cabelludo sin llegar a afectar a éstos, ni a la salud del usuario. Con su aplicación la persona busca que su cabello quede limpio, lustroso, sedoso, no excesivamente desengrasado ni electrizado. Estas características hacen que el shampoo sea uno de los productos de mayor importancia en la industria cosmética, además de que se ha considerado como un producto de consumo necesario (2).

III.1.2. Clasificación

- A) De acuerdo a su función
 - i) Shampoo especial para cabello seco
 - ii) Shampoo especial para cabello normal
 - iii) Shampoo para cabello grasoso
 - iv) Shampoo para cabello desteñido
 - v) Shampoo para cabello teñido

B) De acuerdo a su presentación física

- i) Shampoo en polvo
- ii) Shampoo líquidos claros
- iii) Shampoo líquido crema
- iv) Shampoo sólido crema
- v) Shampoo aceitosos
- vi) Shampoo en aerosol
- vii) Shampoo seco (tipo polvo)

III.1.3. Funciones

- a) Limpiar el cabello y cuero cabelludo profundamente, sin dañar o irritar y dejar una capa de aceite natural.
- b) No producir residuos insolubles ni precipitados con las sales de Ca y Mg.
- c) Por razones psicológicas debe producir espuma espesa, abundante y cremosa.
- d) Dar cuerpo al cabello sin afectar a éste, ni a la salud del usuario.
- e) Impartir fragancia atractiva al cabello.

III.1.4. Constituyentes

- a) La base detergente
- b) Formadores de espuma
- c) Agentes acondicionadores
- d) Agentes opacantes
- e) Agentes clarificantes
- f) Agentes espesantes
- g) Agentes secuestrantes
- h) Amortiguadores
- i) Conservadores
- j) Colorantes
- k) Perfume

III.2. Agentes Tensoactivos

III.2.1. Definición

Todas las bases detergentes o agentes tensoactivos empleados en una formulación de shampoo, son sustancias con actividad superficial, que son fuertemente absorbidas principalmente en la superficie del líquido, formando una capa monomolecular o monocapa orientada.

La actividad superficial se ha considerado como un fenómeno no dinámico, puesto que el estado final de una superficie o interfase representa un equilibrio entre estas tendencias a la

absorción y la tendencia hacia la disolución completa debido a la agitación térmica de las moléculas. Para que se lleve a cabo la absorción depende esencialmente de la velocidad de difusión del surfactante a través del medio. Existen expresiones como la ecuación de absorción de Gibbs (3), que nos indican la forma de calcular la absorción de una sustancia en la superficie de un líquido, con ayuda de datos de tensión superficial.

Ec. (1)

$$\Gamma = - \frac{1}{R T} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right) T.P.$$

- Donde: Γ Es la concentración en la superficie
 C Es la concentración de la sustancia en el líquido total
 R Es la constante de los gases
 T Es la temperatura absoluta
 $\frac{d\gamma}{d \ln C}$ Es la variación de la tensión superficial (γ) de la disolución con el cambio de la concentración total de la sustancia en el líquido
 P Presión

Γ Puede calcularse a partir de una curva experimental de γ en función del $\ln C$ (concentración molar), como se indica en la figura 1.

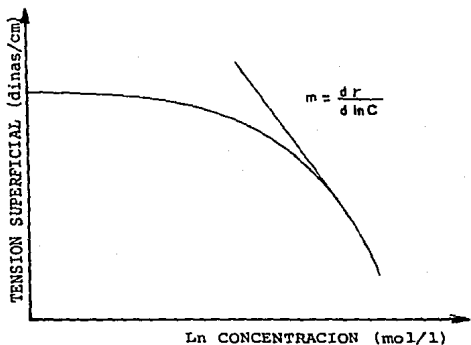


Fig. 1. Curva experimental de Tensión Superficial vs. Ln concentración.

Para muchas sustancias fuertemente absorbidas, ésta gráfica tiene una pendiente constante dentro de cierto margen de concentraciones, lo cual sugiere la formación de una capa bastante compacta de soluto en la interfase. Esta ecuación, no es válida para soluciones concentradas, debido a la débil absorción que presentan.

En la ecuación anterior Γ es positivo, si la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración del soluto y es negativa, si la tensión superficial incrementa al aumentar la concentración.

III.2.2. Clasificación

Para clasificar a los agentes surfactantes se considera su comportamiento en el agua, es decir, por la naturaleza de su disociación en un medio acuoso, por lo que casi todos se separan produciendo iones, otros no se ionizan. Tomando este criterio los surfactantes se clasifican de la siguiente manera:

- a) Bases surfactantes aniónicas; son aquellas cuyo grupo hidrofílico lleva una carga negativa en solución.

Ejemplo:

Lauril sulfato de sodio $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{S}\bar{\text{O}}_3 \text{Na}^+$

- b) Bases surfactantes catiónicas; son aquellas donde el grupo hidrofílico lleva una carga positiva en solución.

Ejemplo:

Cloruro de cetil-Trimetil Amonio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15} \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$

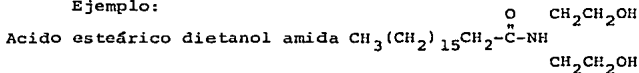
- c) Bases surfactantes anfotéricas; son aquellos compuestos que contienen cargas positivas y negativas, las cuales se neutralizan y forman un compuesto neutro.

Ejemplo:



- d) Bases surfactantes no iónicas; son compuestos que no se disocian y no presentan carga eléctrica.

Ejemplo:



III.2.3. Propiedades Físicas de las Bases Detergentes

III.2.3.1. Teoría micelar

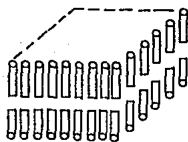
La Teoría micelar está aun abierta a discusión, debido a la diversidad de modelos propuestos acerca de la estructura de las micelas. Sin embargo, cada hipótesis micelar, contiene evidencias sólidas que confirman la validez de sus suposiciones teóricas, aunque existen modelos que no son capaces de explicar totalmente el mecanismo acerca del tamaño y forma de las micelas, por lo que tiene que apoyarse en las bases de los otros modelos. Es decir todas las evidencias en relación a la

teoría micelar, aportan bases que sustentan la existencia de agregados de moléculas de surfactantes llamadas micelas a ciertas concentraciones. Aunque, se admite la presencia de conglomerados de bajo peso molecular, tal como los dímeros en soluciones acuosas de los agentes activos de superficie. Dichos agregados de bajo peso molecular, pueden presentarse como precursores de micelas verdaderas y tener un importante papel en la formación de las micelas.

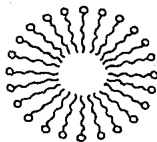
III.2.3.2. Estructura micelar

En la actualidad, existen diversos modelos acerca de la estructura de las micelas (4). Estas, se pueden encontrar en la disolución acuosa en forma esférica cilíndrica (Tipo salchicha) o Tipo laminar (fig. 2).

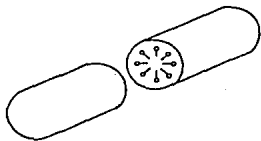
Hartley (5) propuso para las micelas una forma esférica y sugiere que son fundamentalmente gotitas de dimensiones coloidales con los grupos cargados en la superficie, es decir, considera a la micela como un agregado difuso de moléculas desordenadas en una forma esférica. Este modelo es apoyado por diversos datos experimentales los cuales mencionan que las concentraciones micelares críticas dependen casi por completo de la naturaleza de la parte Hidrofóbica del surfactante. Mc Bain (6) considera una forma laminar de las micelas. La existencia de este modelo es aceptado generalmente en los sistemas



a)



b)



c)

Fig. 2. Representación esquemática de estructuras micelares:
a) Micela laminar, según McBain (11).
b) Micela esférica, según Hartley (10).
c) Micela en forma de salchicha o cilíndrica según Harkins (13).

biológicos y sintéticos; la forma de las micelas laminares permite la estructura micelar postulada para las membranas biológicas y liposomas.

Debye y Anacker (7), postulan un modelo de micelas en forma de varilla de tamaño extremadamente largo en soluciones jabonosas conteniendo una gran cantidad de sal. Además, realizan estudios basándose en datos proporcionados por dispersión de la luz obtenidos con compuestos de amonio cuaternario (C_{14} C_{16}) en la presencia de sal, para proporcionar este tipo de estructura.

En este modelo, los iones son dispuestos radialmente acerca de ejes cilíndricos con puntos extremos hacia dentro y las cabezas hacia fuera. Los planos sucesivos de éstos iones son dispuestos paralelamente entre uno y otro y perpendicular a la longitud de la varilla. Así el completo de la micela en forma de varilla, parece una estaca a remover los fragmentos, en el cual cada Fracción consiste en poner los iones en forma radial con las cabezas sobre la periferia. Este modelo tiene a propósito cálculos teóricos sobre la energía de formación y no excluye la existencia de la doble capa micelar de algunos iones bajo diferentes condiciones ambientales.

Harkins (8) propone una forma cilíndrica o forma de salchicha para poder explicar la estructura micelar, este modelo

es apoyado posteriormente por Debye (9). Existen otros modelos acerca de la estructura micelar, tales como el de Menger (10) y Dillflory (11).

Es muy probablemente que todos estos diferentes tipos de modelos de micelas, existan bajo condiciones favorables y que ocurra transiciones entre uno y otro tipo de micelas (12, 13).

III.2.3.3. Formación de micelas

Las disoluciones de sustancias con actividad superficial alta (bases surfactantes), presentan propiedades físicas especiales. En disoluciones diluidas actúan como electrólitos normales, pero en concentraciones definidas existe una transición gradual a electrólitos coloidales, donde tienen lugar cambios bruscos en varias de sus propiedades fisicoquímicas (14), tales como Tensión Superficial, Conductividad Equivalente, Índice de Refracción y Presión Osmótica (fig. 3). En este cambio radical empieza la formación de micelas, las cuales son mantenidas principalmente por fuerzas de cohesión o de van der Walls (13). La concentración por encima de la cual se aprecia la existencia de estas micelas se llama CMC (15).

La formación de micelas depende primordialmente de la concentración de base detergente (16), es decir empezando con soluciones diluidas se encuentran presentes las formas disocia-

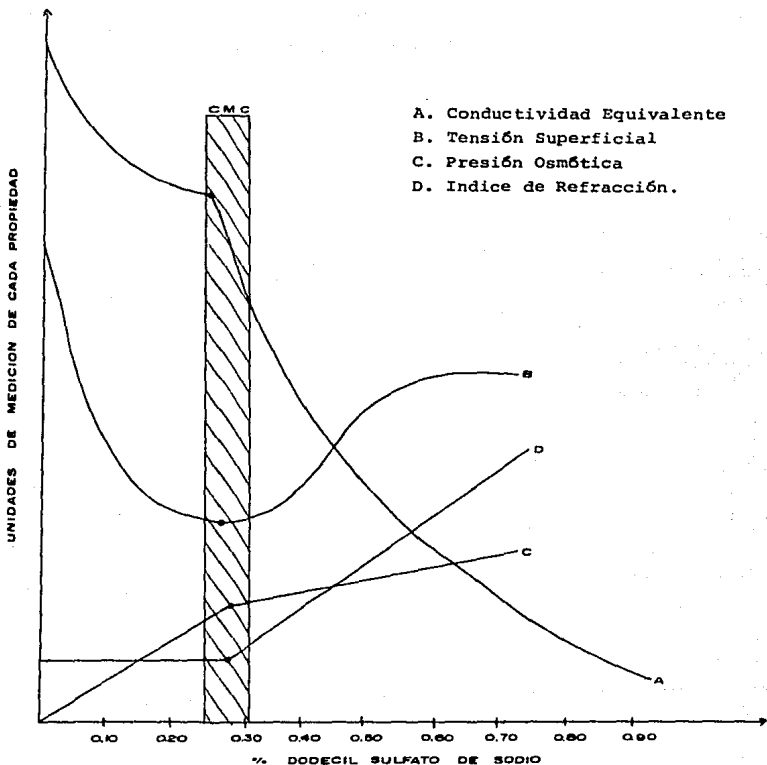


Fig. 3. Propiedades de soluciones de electrólitos coloidales Dodecil Sulfato de Sodio.

das y no disociadas del agente tensoactivo, como moléculas o iones cristaloides, o sea sin agregarse, al aumentar la concentración se van formando agregados moleculares o iónicos en proporción superior a la de los iones sencillos existentes en la solución, que presentan la característica de tener un valor de conductividad eléctrica alta y que son los representantes típicos de los electrólitos coloidales; superiores incrementos de la concentración, producen una transición continua hacia coloides más débilmente cargados o coloides neutros.

Las diferentes formas de agregación iónica y molecular han recibido una definición específica a fin de diferenciar una de otras; se denomina micela iónica a la resultante del agregado de varias moléculas de agentes tensoactivos disociados, estando caracterizado por tener una conductividad eléctrica muy elevada y ser el prototipo del denominado electrólito coloidal; conforme los iones van siendo substituidos en la micela por moléculas de agente tensoactivo no disociadas, se va disminuyendo el carácter eléctrico de la misma y se forma la denominada micela iónica molecular; por último el agregado de moléculas no disociadas de agente tensoactivo da origen a la formación coloide o micela neutra, la cual se presenta solamente a concentraciones elevadas, que usualmente no son empleadas en proceso de detergencia. Cada uno de los diferentes estados, se puede representar esquemáticamente en la fig. 4.

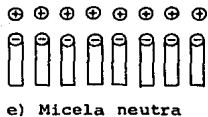
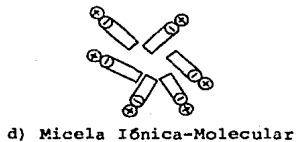
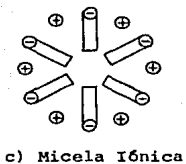
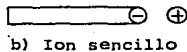
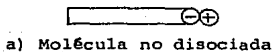


Fig. 4. Diferentes etapas durante la formación de micelas.

De estas formas presentes en solución desde el punto de vista de detergencia, la micela iónica es la que presenta mejores propiedades en procesos de limpieza.

La concentración molar necesaria para la formación de la micela iónica, está comprendida entre 0.1 a 0.3%. La acción del coloide neutro parece que está centrado a actuar como un poderoso coloide protector. La presencia del coloide neutro tiene lugar a partir de concentraciones molares superiores al 5%. Lo que se refiere al rango de concentración donde se presenta la formación de micela iónica-molecular, está comprendido entre .3 y .4%.

Sin embargo, en la actualidad existen dos teorías importantes en relación a la formación de micelas por encima de una cierta concentración (17). En una de las hipótesis se aplica la ley de acción de masas al equilibrio entre moléculas o iones no asociados y micelas.

Ec. (2)

$$\frac{mx}{c(1-x)} = \frac{x_{(m)}}{cx/m}$$

Donde c es la concentración estequiométrica de la disolución, x la fracción de unidades monómero agregadas y m el número de estas unidades por micela. Por tanto, aplicando la ley de acción de masas.

Ec. (3)

$$K = \frac{cx/m}{C(1-x)^m}$$

Donde K es la constante de equilibrio de la formación de micelas; para valores moderadamente grandes de m, esta ecuación requiere que x permanezca pequeño hasta un cierto valor de c y después aumentará rápidamente. La brusquedad de la discontinuidad perfecta.

La otra hipótesis, aplica la micelización como una sencilla separación de fase de surfactante en una forma asociada. Esta teoría se basa en la suposición de que la actividad de la molécula de surfactante y la tensión superficial del surfactante en solución, se mantienen constantes acerca de la CMC.

La expresión simplificada de la Ec. (2), puede no ser considerada como una expresión general para surfactantes iónicas, por lo que los geniones no son incluidos en la expresión. Sin embargo la ecuación dos es lo suficiente para explicar el fenómeno de micelización.

III.2.4. Tensión Superficial

III.2.4.1. Generalidades

Uno de los resultados más interesantes de la cohesión en los líquidos, es el fenómeno de la tensión superficial. Todas

las moléculas del líquido se atraen mutuamente por medio de fuerzas atractivas de van der Waals de corto alcance.

Esta atracción existente entre las moléculas del interior de un líquido, tal como el agua, se distribuye igualmente en todas direcciones, pero en la superficie ésta atracción resulta desequilibrada por una fuerza que tiende a empujar las moléculas situadas en ella hacia el interior del líquido, resultando una tendencia natural de los líquidos a contraerse para que su área sea lo menor posible.

Para aumentar el área de la superficie, es necesario efectuar un trabajo con el fin de llevar las moléculas desde la masa del líquido hacia la superficie, venciendo la fuerza atractiva del interior; el trabajo necesario para aumentar en un cm^2 la superficie se denomina Energía Libre Superficial. Como resultado de la tendencia a la concentración, una superficie se comporta como si estuviera en un estado de tensión, siendo posiblemente el determinar el valor definido de dicha tensión que por manifestarse en la superficie ha recibido el nombre de Tensión Superficial.

La tensión superficial se expresa generalmente en dy/cm y se define como "la fuerza en dinas que actúa perpendicular a cualquier línea de 1 cm de longitud en la superficie del líquido" (4).

Partiendo del agua como disolvente primordial de los compuestos empleados en los procesos detergentes, la adición de sustancias solubles, trae consigo un aumento o disminución de su tensión superficial, dependiendo de ello, si la concentración del soluto disuelto es menor o más elevada en la superficie que en el interior de la solución. Las moléculas disueltas cuya concentración en la superficie es superior a la del interior de la solución, causan un descenso de la tensión superficial y se dice que son positivamente absorbidas, por el contrario, aquellas cuya concentración en la superficie es inferior a la del interior de la solución dan origen a un incremento de la tensión superficial y se dice que son negativamente absorbidas. Los agentes detergentes y en general todos los compuestos de carácter tensoactivo, son absorbidos positivamente causando con ello una disminución de la tensión superficial del agua. El efecto de las varias condiciones que controlan este decremento de la Tensión Superficial, viene referida a la concentración del agente tensoactivo, a su composición, a la temperatura y a la presencia de vigorizantes en la solución.

La Tensión Superficial es de gran significancia en los procesos de detergencia (29, 30) donde, los agentes tensoactivos disminuyen la tensión superficial del agua y forman con la grasa y el aceite, gotas diminutas facilitando así su eliminación junto con el polvo que les acompaña.

III.2.4.2. Tensión Superficial como parámetro para determinar concentración micelar crítica de surfactantes.

Cuando se mide tensión superficial en función de la concentración, existe un cambio brusco en la curva, que indica el punto donde se tiene la concentración micelar crítica (14). Por lo que los valores de tensión superficial dependen esencialmente de la concentración de la base detergente, es decir, cuando se parte de la más pequeña y estas se van incrementando, la tensión superficial disminuye hasta un punto a partir del cual, ulteriores incrementos de concentración no implican una disminución de la tensión superficial (fig. 5).

G. C. Nutting (18) determina la concentración micelar crítica, a partir de un barrido de concentraciones de lauril sulfato de sodio por medio de la tensión superficial en función del tiempo, indicando el cambio brusco que sufren las curvas a medida que aumenta la concentración de detergente. En sus resultados experimentales obtenidos, indica que el valor donde se aprecia el cambio brusco es acerca de 7×10^{-3} M. Este cambio, es debido a la formación de micelas iónicas que son agregados esféricos, característicos de los agentes activos de superficie.

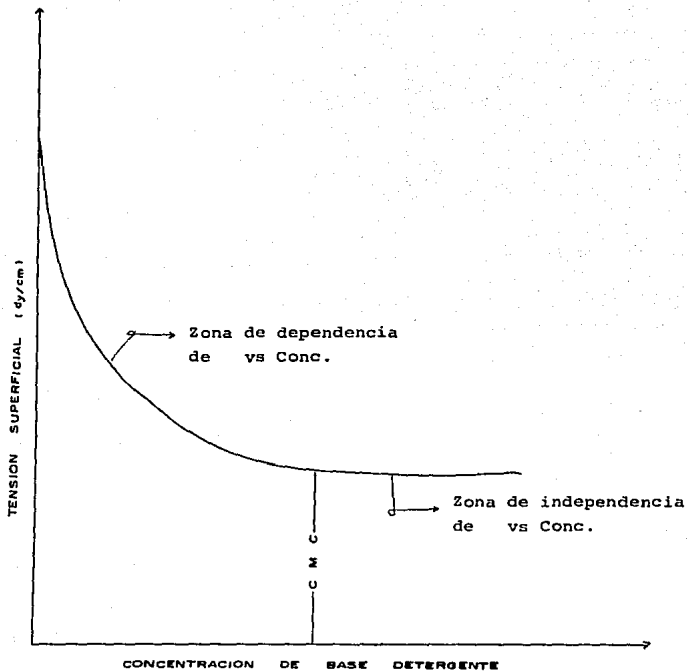


Fig. 5. Efecto de la concentración sobre la Tensión Superficial de base detergente.

El fenómeno observado en las gráficas de Tensión Superficial en función de la concentración es señalado también por M. J. Schick (19), donde hace estudios sobre detergentes no iónicos, presentando igualmente un cambio brusco en las curvas como indicativo de la concentración micelar crítica. Schick proporciona un valor teórico de CMC de lauril sulfato de sodio acerca de 7.9×10^{-3} M. Lo que nos indica que es cercano al obtenido por Nutting de 7×10^{-3} M.

Existen otros parámetros con los que se puede determinar la concentración micelar crítica tales como:

- a) Índice de Refracción (20, 21)
- b) Conductividad equivalente (22, 23)
- c) Presión Osmótica (15, 24)
- d) Otros (25, 26).

III.2.5. Efectos de la adición de electrólitos sobre la concentración micelar crítica de surfactantes

La CMC de cualquier surfactante, es grandemente influenciada por factores importantes tales como la adición de sales, provocando una reducción de las fuerzas repulsivas de la micela.

La adición de iones positivos a una solución de surfactante de tipo aniónico, incrementa considerablemente la concentración

ción de contra iones en los alrededores de la molécula de surfactante provocando, que el grado de ionización sea menor y al terando la estabilidad de la micela. Por lo que el valor de la CMC será ligeramente afectado.

Nutting (18) reporta los efectos de la adición de electró litos a una solución de lauril sulfato de sodio 0.004N, causan do una disminución en los valores de tensión superficial.

Wright, Abbott, Sivertz y Tartar (27) reportan un decremen to en la CMC, al adicionar Cloruro de Sodio a una solución de Dodecil Sulfonato de sodio, donde la disminución en porcentaje de la CMC es considerable, debido a los efectos de ión-Sodio y al aumento de la Temperatura.

Los efectos de diferentes sales sobre la CMC, se pueden apreciar en el estudio que hacen Klevens H. B. (20) en una solución de Laurato de Potasio a 25°C y de Reynold, Merrill y Raymond Celts (28) en una solución de Laurato de Sodio a 25°C. Este decremento de la CMC es mostrado en las figuras 6 y 7.

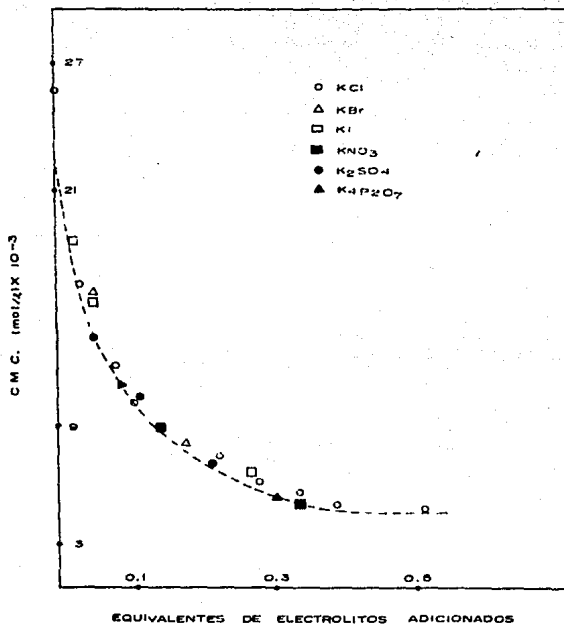


Fig. 6. Cambio de la Concentración micelar crítica del Laurato de potasio con la adición de electrólitos a 25°C (20).

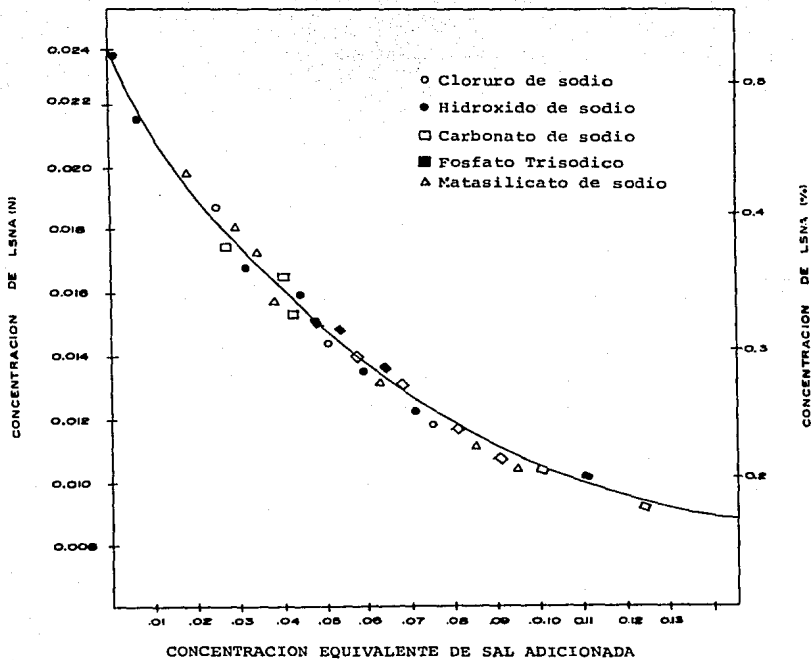


Fig. 7. Efecto de electrólitos sobre la concentración micelar crítica para formación de micelas en soluciones de Laurato de Sodio a 25°C.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. Material y Equipo

Material de vidrio:

Matraces aforados de 100, 500 y 1000 ml

Pipeta graduada de 1ml

Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 50 ml

Vasos de precipitado de 50, 100, 250, 600 y 1000 ml

Picnómetros

Vidrios de Reloj

Termómetro Taylor Cat 6337-6, Rango -10 +400°C

Espátula

Agitador de Vidrio

Equipo:

Balanza Analítica Sauter tipo 414/B

Mufla

Parrilla Corning PC-351

Tensiómetro de Dunouy Cenco tipo 70535

Piseta

Mechero de Bunzen

Anillo de Platino-Iridium (Fisher Scientific Company tipo 14-812-5).

IV.2. Diagrama de Flujo

La figura 8 muestra las distintas etapas seguidas para ob tener los objetivos propuestos inicialmente. Cada punto se ex plicará más ampliamente en los siguientes apartados.

IV.2.1. Materias Primas y Reactivos

Lauril sulfato de sodio 94%. Química Henkel

Lauril sulfato de amonio 33.5%. Química Henkel

Cloruro de sodio U.S.P. Droguerfa Cosmopólita

Cloruro de amonio Q.P. Droguerfa Cosmopólita

Acetona 99.5%. J. T. Baker S. A.

Agua Tridestilada Q.P. Electropura

Metil-etil-cetona 99%. Merck-México S. A.

Acido Nítrico 0.8 N 69.71%. Productos Químicos Monterrey

Cromato de sodio 99.2%. J. T. Baker S. A.

Nitrato de Plata 0.1 N 99.72%. J. T. Baker S. A.

IV.2.2. Caracterización de las Materias Primas

Lauril sulfato de sodio

Contenido de cloruro de sodio combinado con sulfato de so dio no más de 8% según la USP XX (31). Pesar 5 gramos de la muestra, transferirla a un matraz de 250 ml. Adicionar 50 ml de agua. Neutralizar la solución con ácido nítrico 0.8 N.

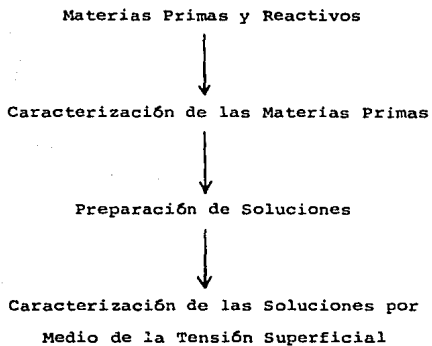


Fig. 8. Diagrama de flujo de la parte experimental.

Adicionar 2 ml de solución reactivo de cromato de sodio y titular con nitrato de plata 0.1 N. Cada ml de nitrato de plata 0.1 N es equivalente a 5.844 mg de NaCl. La determinación dio un 7.8% de sales presentes en la base detergente.

Lauril sulfato de amonio

Contenido de cloruro de sodio combinado con sulfato de sodio no más del 6.5% (32). Para determinar el porcentaje de estas sales, se realiza el procedimiento especificado anteriormente. La determinación dio un 6.0% de sales presentes en la materia prima.

IV.2.3. Preparación de soluciones

Se preparan soluciones al 5% (p/v) en agua de cada uno de los agentes tensoactivos (lauril sulfato de sodio y lauril sulfato de amonio).

A partir del cual, se hacen soluciones de las siguientes concentraciones de cada uno: 0.010, 0.050, 0.10, 0.18, 0.19, 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25, 0.3 0.4, 0.5, 1.0, 3.0 y 5% (p/v).

Se pesan las siguientes cantidades para cada una de las sales (cloruro de sodio y cloruro de amonio) 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 y 1.5 gramos de sal.

IV.2.4. Caracterización de las soluciones por medio de la Tensión Superficial

La medición de tensión superficial aparente de las bases detergentes con las cantidades de sal empleadas se realizó de la siguiente manera:

A todas las diluciones, de la solución al 5% (p/v) de lauril sulfato de sodio (LSNa^+) se le determina la densidad y tensión superficial; posteriormente a cada una de las soluciones se les adiciona la cantidad especificada anteriormente de cloruro de sodio (NaCl), midiendo los parámetros en interés en cada adición de sal.

Se prepara nuevamente una solución al 5% (p/v) de lauril de sulfato de sodio y se realizan las mismas diluciones especificadas anteriormente; a estas diluciones se les adiciona 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 y 1.5 gramos de cloruro de amonio (NH_4Cl) y se les evalúa los parámetros de interés de igual forma, que cuando se le adiciona cloruro de sodio.

Este procedimiento se lleva a cabo de la misma manera para las diluciones de una solución al 5% (p/v) de lauril sulfato de amonio. Cabe señalar que las diluciones son las mismas para ambos tensoactivos o bases detergentes.

Para llevar a cabo las mediciones de tensión superficial y densidad se toman en cuenta las siguientes condiciones:

Para tensión superficial es importante:

- a) Control de la temperatura a 25°C (33)
- b) Después de la medición de cada concentración, el anillo de platino-iridium se somete a un lavado con metil-etil cetona y flameando el anillo, con la finalidad de eliminar las impurezas que se le puedan adherir durante la medición (34).
- c) La medición de cada concentración se hace por triplicado para tener datos más confiables.

Con lo que respecta a la medición de densidad:

- a) Se mantiene igualmente la temperatura a 25°C
- b) Antes de toda medición de densidad, el picnómetro se lava con acetona hasta tener un valor constante del picnómetro.
- c) En la medición, se tiene cuidado de evitar la formación de espuma al agregarle la base detergente al picnómetro.
- d) Las mediciones se hacen igualmente por triplicado.

En los cálculos matemáticos para obtener los valores de tensión superficial y densidad se emplean las siguientes ecuaciones.

Ec. (4)

Tensión superficial:

$$Y = \gamma_{ap} \times f$$

Donde: γ = Tensión superficial real (dinas/cm)

γ_{ap} = Tensión superficial aparente (lectura del aparato)

f = Factor de corrección

Para nuestro interés el factor de corrección lo determinamos utilizando el procedimiento propuesto por Harkins y Jordan (35, 36) de la siguiente manera.

Ec. (5)

Utilizando la relación:

$$M = \gamma_{ap} \times \frac{2\ell}{G}$$

Donde: M = Masa expresada en gramos

γ_{ap} = Tensión superficial aparente

ℓ = Circunferencia media del anillo 6.020 cm

G = Gravedad 978 cm/seg²

Después de conocer M se emplea la ecuación 6:

Ec. (6)

$$V = \frac{M}{P}$$

Donde: P = Densidad

V = Volumen

Considerando:

Ec. (7)

$$P = 2\pi R'$$

Despejando R tenemos:

Ec. (8)

$$R' = \frac{P}{2\pi}$$

Donde P = Perímetro 6.020 cm

R' = Radio del anillo .958112757 cm

$R'^3 = 0.879528402$ cm

Con estos datos podemos emplear los valores tabulados por Harkins-Jordon de R^3/v en relación con R/r especificando en cada anillo; en nuestro caso $R/r = 53.928082 = 54.00$ y así obtenemos el factor de corrección, el cual se sustituye en la ecuación (4) para conocer el valor real de la tensión superficial.

Para el cálculo de densidad:

Ec. (9)

$$P \text{ rel.} = \frac{\text{Picnómetro con base detergente} - \text{Picnómetro vacío}}{\text{Picnómetro con agua} - \text{picnómetro vacío}}$$

Para determinar la densidad absoluta:

Ec. (10)

$$P \text{ ab} = P \text{ rel} \times P_{25^\circ}^{\text{H}_2\text{O}}$$

La densidad del H_2O se determina experimentalmente:

Ec. (11)

$$P_{25^\circ}^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{V}$$

Para ejemplificar estas ecuaciones con un cálculo matemático, consideramos los siguientes datos:

0.05% de LSNH_4 tensión superficial aparente (lectura del aparato) = 32.4, 32.3 32.3 $\times 10^{-3}$ = 32.333

picnómetro con base detergente = 95.3183

picnómetro con H_2O = 96.0755

picnómetro vacío = 44.0538

$$P_{25^\circ}^{\text{H}_2\text{O}} = 0.99018 \text{ g/mol}$$

Calculando la densidad de la ecuación (9) y (10)

$$P \text{ relativa} = \frac{95.3183 - 44.0538}{96.0755 - 44.0538} = 0.98544$$

$$P \text{ ab} = 0.98544 \times 0.99018 = 0.97576$$

Para el cálculo de tensión superficial, utilizando la ecuación (5)

$$M = 32.3333 \times \frac{2(6.020)}{978} = 0.39805$$

Sustituyendo M en la ecuación (6)

$$v = \frac{0.39805}{0.97576} = 0.40793$$

Si $R^3 = 0.879528402$, $R/r = 54$; $R^3/v = 2.15607$ por medio de las tablas de Harkins-Jordan $F = 0.886$

Sustituyendo F en la ecuación (4)

$$\gamma \text{ real} = 32.3333 \times 0.886 = 28.64730$$

Esta forma de calcular la tensión superficial real se efectuó de la misma manera para todas las soluciones de base detergente y cuando se adicionaba la sal.

V. RESULTADOS

V.I. Tablas

Las Tablas 1 y 2 reportan las lecturas de las densidades del barrido de concentraciones de Lauril Sulfato de Sodio y Lauril Sulfato de Amonio, con adición de Cloruro de Sodio a 25⁰C.

Las Tablas 3 y 4 reportan las lecturas de Tensión Superficial contra concentración ($\times 10^3$ mol/l) de Lauril Sulfato de Sodio y de Amonio con adición de Cloruro de Sodio a 25°C. La desviación estandar de los valores de Tensión Superficial obtenidas fue determinado, encontrándose que este no es mayor de 1.

Las Tablas 5 y 6 reportan la concentración micelar crítica (CMC) de las bases detergentes (B.D.) con adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

Tabla 1. Lectura promedio de 3 determinaciones de densidades (g/ml) de Lauril Sulfato de Sodio con adición de Cloruro de Sodio a 25°C

[LSNa ⁺] X10 ³ mol/	NaCl (g)						
	sin/sal	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5
0.34	0.9974	0.9989	1.0039	1.0018	1.0033	1.0047	1.0083
1.73	0.9975	0.9989	1.0094	1.0019	1.0033	1.0048	1.0084
3.46	0.9976	0.9991	1.0005	1.0020	1.0035	1.0049	1.0049
5.20	0.9978	0.9992	1.0007	1.0022	1.0036	1.0051	1.0051
6.24	0.9973	0.9993	1.0007	1.0022	1.0037	1.0051	1.0051
6.58	0.9978	0.9993	1.0008	1.0037	1.0037	1.0052	1.0052
6.93	0.9979	0.9993	1.0008	1.0023	1.0037	1.0052	1.0052
7.28	0.9979	0.9994	1.0008	1.0023	1.0037	1.0052	1.0052
7.69	0.9979	0.9994	1.0008	1.0023	1.0038	1.0052	1.0052
7.97	0.9979	0.9994	1.0009	1.0023	1.0038	1.0053	1.0053
8.32	0.9980	0.9994	1.0009	1.0024	1.0038	1.0053	1.0089
8.66	0.9980	0.9995	1.0009	1.0024	1.0039	1.0053	1.0089
10.40	0.9980	1.0000	1.0010	1.0025	1.0040	1.0054	1.0090
13.86	0.9986	1.0001	1.0015	1.0030	1.0045	1.0059	1.0095
17.33	0.9991	1.0006	1.0020	1.0035	1.0050	1.0064	1.0100
34.67	0.9997	1.0012	1.0026	1.0041	1.0041	1.0056	1.0106

Tabla 2. Lectura promedio de 3 determinaciones de densidades (g/ml) de Lauril Sulfato de Amonio con adición de Cloruro de Sodio a 25°C

[LSNH ₄] x10 ³ mol/	NaCl (g)						
	sin/sal	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5
0.35	0.9975	0.9990	1.0004	1.0019	1.0033	1.0048	1.0076
1.76	0.9976	0.9990	1.0005	1.0019	1.0034	1.0048	1.0077
3.53	0.9977	0.9992	1.0066	1.0021	1.0035	1.0050	1.0078
5.30	0.9978	0.9993	1.0007	1.0022	1.0036	1.0051	1.0080
6.36	0.9979	0.9993	1.0008	1.0022	1.0037	1.0051	1.0080
6.71	0.9979	0.9993	1.0008	1.0022	1.0037	1.0051	1.0080
7.06	0.9979	0.9994	1.0008	1.0023	1.0037	1.0052	1.0080
7.42	0.9979	0.9994	1.0008	1.0023	1.0037	1.0052	1.0080
7.70	0.9974	0.9979	1.0008	1.0023	1.0037	1.0052	1.0081
8.12	0.9979	0.9979	1.0009	1.0023	1.0038	1.0032	1.0081
8.48	0.9980	0.9980	1.0009	1.0023	1.0038	1.0052	1.0081
8.83	0.9980	0.9980	1.0009	1.0023	1.0038	1.0052	1.0081
10.60	0.9981	0.9981	1.0010	1.0025	1.0039	1.0054	1.0082
14.10	0.9983	0.9983	1.0016	1.0026	1.0040	1.0055	1.0084
17.60	0.9984	0.9984	1.0013	1.0027	1.0042	1.0056	1.0085
35.33	0.9991	0.9991	1.0020	1.0035	1.0049	1.0064	1.0092

Tabla 3. Lectura promedio de 9 determinaciones de Tensión Superficial (dinas/cm) contra concentra-
ción ($\times 10^3$ ml/l) de Lauril Sulfato de Sodio con adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

[LSNa] $\times 10^3$ mol/l	NaCl (g)						
	sin/sal	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5
0.34	42.72 \pm 0.08 ^a	34.19 \pm 1.01 ^a	34.12 \pm 0.10 ^a	33.45 \pm 0.05 ^a	32.41 \pm 0.01 ^a	31.72 \pm 0.03 ^a	31.02 \pm 0.03 ^a
1.73	35.80 \pm 0.03	33.22 \pm 0.03	32.91 \pm 0.01	32.55 \pm 0.05	32.02 \pm 0.03	31.03 \pm 0.05	30.28 \pm 0.01
3.46	32.23 \pm 0.16	31.89 \pm 0.25	31.51 \pm 0.47	31.20 \pm 0.62	30.84 \pm 0.61	30.47 \pm 0.46	29.90 \pm 0.51
5.20	31.57 \pm 0.17	31.50 \pm 0.08	30.90 \pm 0.28	30.74 \pm 0.28	30.43 \pm 0.27	30.28 \pm 0.34	29.57 \pm 0.24
6.24	31.65 \pm 0.00	31.40 \pm 0.14	30.97 \pm 0.25	30.57 \pm 0.16	30.29 \pm 0.16	30.06 \pm 0.21	29.38 \pm 0.03
6.58	31.57 \pm 0.11	31.37 \pm 0.11	30.79 \pm 0.09	30.45 \pm 0.03	30.15 \pm 0.02	29.92 \pm 0.09	29.33 \pm 0.01
6.93	31.59 \pm 0.00	31.29 \pm 0.10	30.75 \pm 0.07	30.43 \pm 0.09	30.13 \pm 0.01	29.80 \pm 0.04	29.28 \pm 0.05
7.28	31.59 \pm 0.00	31.28 \pm 0.06	30.76 \pm 0.03	30.36 \pm 0.06	30.04 \pm 0.07	29.77 \pm 0.01	29.23 \pm 0.01
7.69	31.55 \pm 0.03	31.32 \pm 0.07	30.78 \pm 0.21	30.34 \pm 0.04	30.05 \pm 0.14	29.73 \pm 0.06	29.25 \pm 0.00
7.97	31.63 \pm 0.35	32.32 \pm 0.14	30.83 \pm 0.20	30.37 \pm 0.16	30.04 \pm 0.21	29.74 \pm 0.35	29.28 \pm 0.13
8.32	32.22 \pm 0.16	31.60 \pm 0.13	30.85 \pm 0.19	30.37 \pm 0.28	30.02 \pm 0.12	29.95 \pm 0.06	29.49 \pm 0.00
8.66	32.37 \pm 0.04	31.88 \pm 0.04	31.03 \pm 0.05	30.57 \pm 0.01	30.22 \pm 0.16	30.01 \pm 0.14	29.57 \pm 0.21
10.40	32.67 \pm 0.01	32.03 \pm 0.01	31.14 \pm 0.05	30.56 \pm 0.05	30.16 \pm 0.12	29.99 \pm 0.05	29.43 \pm 0.16
13.87	33.12 \pm 0.11	31.98 \pm 0.12	31.15 \pm 0.29	30.61 \pm 0.28	30.25 \pm 0.13	29.91 \pm 0.13	29.51 \pm 0.09
17.33	33.42 \pm 0.27	31.87 \pm 0.21	31.20 \pm 0.29	30.56 \pm 0.33	30.32 \pm 0.17	30.04 \pm 0.16	29.64 \pm 0.13
34.67	33.33 \pm 0.36	31.89 \pm 0.25	31.21 \pm 0.17	30.62 \pm 0.10	30.25 \pm 0.13	30.04 \pm 0.11	29.47 \pm 0.13

a = desviación standar.

Nota: La asignación de "a" corresponde a todos los casos en que se especifica el símbolo de \pm , pero debido a cuestión de estética solamente se coloca en los primeros valores de cada columna.

Tabla 4. Lectura promedio de 9 determinaciones de Tensión Superficial (dinas/cm) contra concentración ($\times 10^3$ mol/l) de Lauril Sulfato de Amonio con adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

[LSNH ₄] x 10 ³ mol/l	NaCl (g)						
	sin/sal	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5
0.35	38.81 ± 0.00 ^a	32.07 ± 0.90 ^a	30.61 ± 2.40 ^a	29.48 ± 2.01 ^a	28.99 ± 2.40 ^a	28.29 ± 2.19 ^a	27.19 ± 2.39 ^a
1.76	29.94 ± 2.30	25.0 ± 0.94	25.73 ± 1.26	26.06 ± 0.92	26.18 ± 0.75	26.17 ± 0.60	26.13 ± 0.45
3.53	25.25 ± 0.00	26.21 ± 0.33	26.46 ± 0.07	26.49 ± 0.06	26.63 ± 0.13	26.66 ± 0.05	26.45 ± 0.00
5.30	26.31 ± 0.00	26.72 ± 0.00	27.11 ± 0.13	27.09 ± 0.06	27.08 ± 0.07	26.87 ± 0.12	26.70 ± 0.06
6.36	26.84 ± 0.00	27.18 ± 0.06	27.35 ± 0.03	27.28 ± 0.00	27.21 ± 0.01	27.11 ± 0.03	26.93 ± 0.16
6.71	26.84 ± 0.00	27.14 ± 0.22	27.10 ± 0.20	26.98 ± 0.01	27.26 ± 0.18	27.26 ± 0.39	26.91 ± 0.03
7.06	27.16 ± 0.00	27.62 ± 0.07	27.59 ± 0.09	27.42 ± 0.04	27.44 ± 0.01	27.48 ± 0.08	26.97 ± 0.17
7.42	27.45 ± 0.00	27.55 ± 0.01	27.54 ± 0.05	27.48 ± 0.04	27.32 ± 0.08	27.33 ± 0.00	27.11 ± 0.24
7.70	27.63 ± 0.00	27.67 ± 0.11	27.55 ± 0.01	27.52 ± 0.03	27.51 ± 0.03	27.30 ± 0.05	26.93 ± 0.08
8.12	27.99 ± 0.00	27.64 ± 0.06	27.51 ± 0.04	27.45 ± 0.00	27.48 ± 0.00	27.34 ± 0.03	26.93 ± 0.01
8.48	28.16 ± 0.00	27.60 ± 0.05	27.55 ± 0.01	27.49 ± 0.07	27.34 ± 0.03	27.43 ± 0.11	26.88 ± 0.18
8.83	27.54 ± 0.00	27.69 ± 0.15	27.56 ± 0.08	27.56 ± 0.01	27.51 ± 0.11	27.38 ± 0.05	27.26 ± 0.20
10.60	28.04 ± 0.00	28.04 ± 0.43	27.68 ± 0.44	27.54 ± 0.25	27.34 ± 0.15	27.64 ± 0.04	27.19 ± 0.15
14.10	28.74 ± 0.00	28.09 ± 0.12	27.95 ± 0.06	27.80 ± 0.05	27.63 ± 0.08	27.80 ± 0.08	27.34 ± 0.03
17.60	28.84 ± 0.00	28.46 ± 0.25	28.37 ± 0.25	28.07 ± 0.31	27.90 ± 0.27	27.84 ± 0.15	27.58 ± 0.08
35.33	38.81 ± 0.00	28.31 ± 0.10	28.19 ± 0.11	27.98 ± 0.15	27.75 ± 0.21	27.59 ± 0.11	27.32 ± 0.14

a = desviación standar.

Nota: La asignación de "a" corresponde a todos los casos en que se especifica el símbolo de ±, pero debido a cuestión de estética solamente se coloca en los primeros valores de cada columna.

Tabla 5. Concentración micelar crítica de Lauril Sulfato de Sodio con la adición de Cloruro de Sodio a 25°C

Base Detergente Lauril Sulfato de Sodio CMC ($\times 10^3$ mol/l)	Sal Inorgánica NaCl (g)	γ <u>dinas</u> cm
7.13	0.0	31.57
7.10	0.2	31.28
6.93	0.4	30.75
7.66	0.6	30.34
7.80	0.8	30.04
7.48	1.0	29.72
7.28	1.5	29.24

Tabla 6. Concentración micelar crítica de Lauril Sulfato de Amonio con la adición de Cloruro de Sodio a 25°C

Base Detergente Lauril Sulfato de Amonio CMC ($\times 10^3$ mol/l)	Sal Inorgánica NaCl (g)	γ <u>dinas</u> cm
3.53	0.0	25.25
1.76	0.2	25.61
1.76	0.4	25.73
1.76	0.6	26.06
1.76	0.8	26.18
1.76	1.0	26.17
1.76	1.5	26.13

En el estudio planteado inicialmente, se propuso determinar la CMC de lauril sulfato de sodio y de amonio con la adición de cloruro de sodio y cloruro de amonio. Pero debido a que este fenómeno no se aprecia cuando a las bases detergentes se les adiciona las cantidades especificadas de cloruro de amonio, se replanteo un nuevo estudio para determinar, en que punto se obtiene la CMC. Este nuevo planteamiento consistió en modificar la cantidad de sal empleada para cada base detergente, y así, poder decir qué cantidad de electrólito es la adecuada para apreciar la CMC y obtener el mínimo valor de tensión superficial. La modificación del experimento fué la siguiente:

Al barrido de concentraciones de Lauril sulfato de Sodio se le agrega 0.05 y 0.1 g de cloruro de amonio, determinándose que la cantidad de 0.05 g es la necesaria para apreciar la CMC y el valor mínimo de tensión superficial.

Con lo que respecta al barrido de concentraciones de Lauril sulfato de Amonio con la adición de Cloruro de Amonio, se efectúa el mismo tratamiento, obteniéndose que 0.05 g de NH_4Cl se obtiene los efectos deseados. Los valores de Tensión superficial están representados en las tablas 7 y 8.

El valor de CMC de ambas bases detergentes con la adición de 0.05 g de NH_4Cl se encuentra reportado en la tabla 9.

Tabla 7. Lectura promedio de 9 determinaciones de Tensión superficial (dinas/cm) contra concentración ($\times 10^3$ mol/l) de Lauril Sulfato de Sodio con la adición de 0.05g de Cloruro de Amonio a 25°C

[LSNa] $\times 10^3$ mol/l	Tensión Superficial (dinas/cm)	Desviación standar
0.34	35.59	0.34
1.73	26.69	0.14
3.46	28.87	0.39
5.20	30.25	0.13
6.24	30.49	0.28
6.58	31.21	0.07
6.93	31.19	0.17
7.28	31.08	0.19
7.69	31.25	0.16
7.97	31.33	0.21
8.32	31.35	0.02
8.66	31.40	0.04
10.40	31.62	0.59
13.87	31.81	0.15
17.33	31.95	0.19
34.67	32.00	0.17

Tabla 8. Lectura promedio de 9 determinaciones de Tensión Superficial (dinas/cm) contra concentración ($\times 10^3$ mol/l) de Lauril Sulfato de Amonio con la adición de 0.05g de cloruro de Amonio a 25°C

[LSNH ₄] ($\times 10^3$ mol/l)	Tensión Superficial (dinas/cm)	Desviación standar
0.35	27.76	0.13
1.76	25.11	0.08
3.53	24.57	0.08
5.30	26.04	0.16
6.36	26.60	0.08
6.71	27.08	0.33
7.06	27.13	0.00
7.42	27.18	0.01
7.70	27.18	0.01
8.12	27.31	0.07
8.48	27.31	0.03
8.83	27.26	0.15
10.60	27.67	0.04
14.10	27.79	0.98
17.60	27.75	0.01
35.33	28.05	0.15

Tabla 9. Concentración micelar crítica de Lauril Sulfato de Sodio y de Amonio con la adición de 0.05 g de Cloruro de Amonio a 25°C

Base Detergente	CMC ($\times 10^3$ mol/l)	γ (dinas/cm)
Lauril Sulfato de Sodio	7.13	31.57
LSNa + 0.05 g NH_4Cl	1.73	26.69
Lauril Sulfato de Amonio	3.53	25.25
LS NH_4 + 0.05 g NH_4Cl	3.53	24.57

V.2. Tratamiento estadístico

Nova para contrastar los valores de Tensión Superficial dentro del rango de CMC para las soluciones de LSNA con NACL en el punto óptimo donde se observa el efecto de la sal.

Rango de Concentraciones.

LSNA sin sal: $6.58 - 7.69 \times = 7.13 \times 10^{-3}$ mol/l

LSNA + 0.2 g NACL: $6.93 - 7.28 \times = 7.10$

LSNA + 0.4 g NACL: $6.58 - 7.28 \bar{x} = 6.93$

LSNA + 0.6 g NACL: $7.00 - 8.32 \bar{x} = 7.66$

LSNA + 0.8 g NACL: $7.28 - 8.32 \bar{x} = 7.80$

LSNA + 1.0 g NACL: $7.28 - 7.69 \bar{x} = 7.48$

LSNA sin sal:

Puntos Involucrados:

6.58×10^{-3} : $\bar{x} = 31.5744$ dinas/cm

7.28 $\bar{x} = 31.5950$ dinas/cm $\bar{x} = 9$ determinaciones

7.69 $\bar{x} = 31.5554$ dinas/cm

1er. paso: los grupos tienen las medias.

$\bar{x}_1 = 31.5743$ $\bar{x}_2 = 31.5950$ $\bar{x}_3 = 31.5554$ dinas/cm

	Valores de la muestra dinas/cm		
Primer grupo (6.58x10 ⁻³ mol/l)	31.6000	31.5466	31.5765
Segundo grupo (7.28x10 ⁻³ mol/l)	31.5950	31.5950	31.5950
Tercer grupo (7.69x10 ⁻³ mol/l)	31.5950	31.5356	31.5356

La media de toda la muestra es:

$$\frac{31.5743 + 31.5950 + 31.5554}{3} = 31.5749 \text{ dinas/cm}$$

2do. Paso. La suma de los cuadrados entre los grupos

$$q_1 = 3 (\bar{x}_1 - \bar{x})^2 + (\bar{x}_2 - \bar{x})^2 + (\bar{x}_3 - \bar{x})^2$$

$$= 3 (31.5743 - 31.5749)^2 + (31.5950 - 31.5749)^2 + (31.5554 - 31.5749)^2$$

$$= 3 (3.6 \times 10^{-7} + 4. \times 10^{-4} + 3.80 \times 10^{-4}) = 7.846 \times 10^{-4}$$

Suma de los cuadrados dentro de los grupos es:

$$q_2 = (31.6 - 31.5743)^2 + (31.5466 - 31.5743)^2 + (31.5765 - 31.5743)^2 + (31.5950 - 31.595)^2 + (31.5950 - 31.5554)^2 + (31.5950 - 31.5950)^2 + (31.5950 - 31.5554)^2 + (31.5356 - 31.5554)^2 + (31.5356 - 31.5554)^2$$

$$q_2 = (6.6049 \times 10^{-4} + 7.672 \times 10^{-4} + 4.84 \times 10^{-6} + 0 + 0 + 0 + 3.5552 \times 10^{-3} + 3.9204 \times 10^{-4} + 3.9204 \times 10^{-4})$$

$$q_2 = 5.787 \times 10^{-3}$$

De este obtenemos:

$$v_0 = \frac{q_1 / (r-1)}{q_2 / (n-r)} \quad v_0 = \frac{q_1 / 3-1}{q_2 / 9-3} \quad v_0 = \frac{q_1/2}{q_2/6}$$
$$v_0 = \frac{7.846 \times 10^{-4}}{5.768 \times 10^{-6}} \quad v_0 = \frac{3.923 \times 10^{-4}}{9.6145 \times 10^{-4}} \quad v_0 = .40802$$

3er. Paso. Escoger el nivel de Significancia $\alpha = 0.05 = 5\%$.

4to. Paso. $r = 3$ y $n = 9$

$$P(V \leq C) = 1. - \alpha$$

$$P(V \leq C) = 0.95$$

Tiene la solución $C = 5.14$ Puesta que $v_0 < C$ no rechazamos la hipótesis: $\bar{x}_1 = \bar{x}_2 = \bar{x}_3$

Este mismo tratamiento estadístico se aplica para las demás soluciones con su cantidad de sal respectiva. Modificando únicamente los puntos involucrados para cada rango de concentraciones.

Los resultados finales son los siguientes:

$$v_0 \text{ para } \text{LSNa}^+ + 0.2\text{g NaCl} = 0.030 \text{ y } C = 7.71$$
$$v_0 \text{ para } \text{LSNa}^+ + 0.4\text{g NaCl} = 0.019 \text{ y } C = 5.14$$
$$v_0 \text{ para } \text{LSNa}^+ + 0.6\text{g NaCl} = 0.044 \text{ y } C = 5.14$$

z_0 para LSNa + 0.8g NaCl = 1.04 y C = 5.14

z_0 para LSNa + 1.0g NaCl = 0.638 y C = 5.14

Puesto que en todos los casos $z_0 < C$ no rechazamos la hipótesis, por lo que los puntos involucrados en cada rango de concentraciones son iguales, es decir, no existen diferencias significativas.

V.3. Gráficas

Las figuras 9, 11 y 13 nos representan los valores correspondientes a las Tablas 3 y 4, en donde se observa el punto de inflexión que corresponde a la CMC de las bases detergentes con la adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

Las figuras 10 y 12 representan los valores correspondientes a las Tablas 7 y 8, indicando el punto de CMC de las bases detergentes con la adición de 0.05 g de Cloruro de Amonio a 25°C.

Las figuras 14 y 15 indican los valores correspondientes a las Tablas 5 y 6, donde se observa el cambio de CMC de las bases detergentes con la adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

Las figuras 16 y 17 representan los valores correspondientes a las Tablas 5 y 6, donde se observa el cambio de la tensión superficial de las bases detergentes con la adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

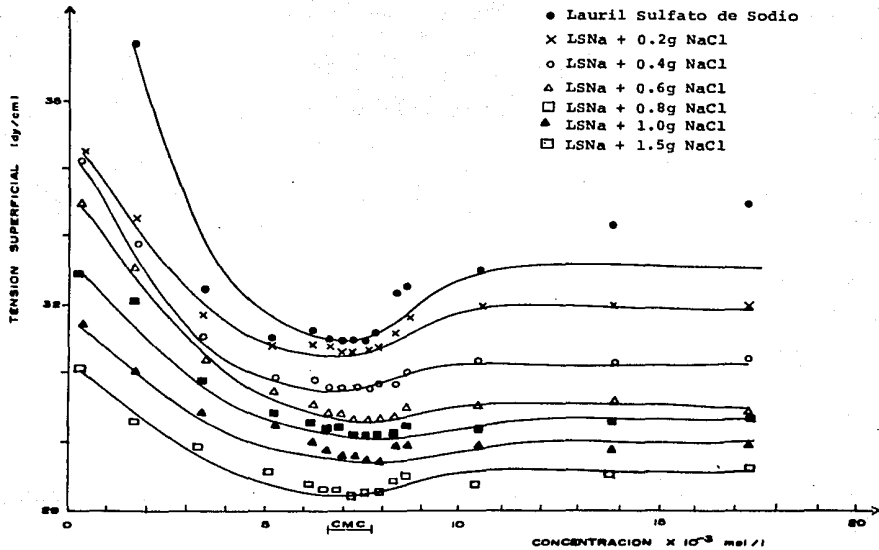


Fig. 9. Determinación de la CMC de Lauril Sulfato de Sodio con adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

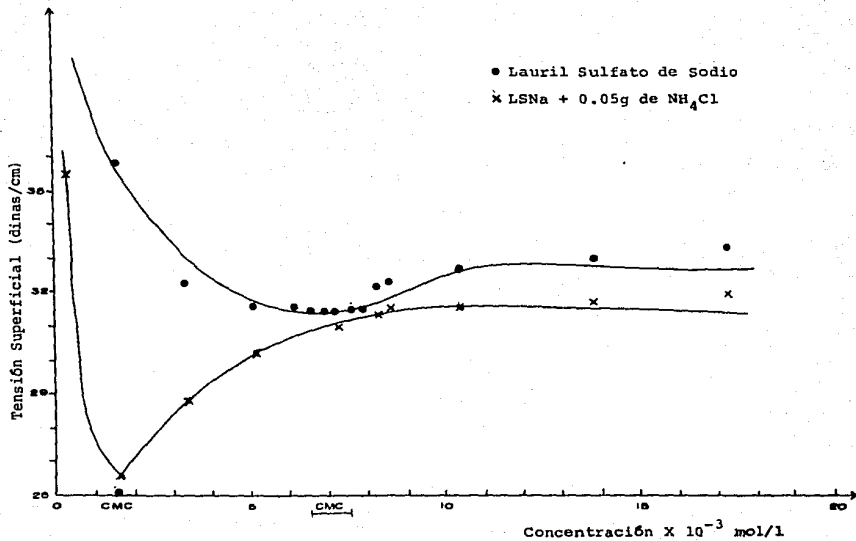


Fig. 10. Determinación de la CMC de Lauril Sulfato de Sodio con la adición de 0.05g de Cloruro de Amonio a 25°C.

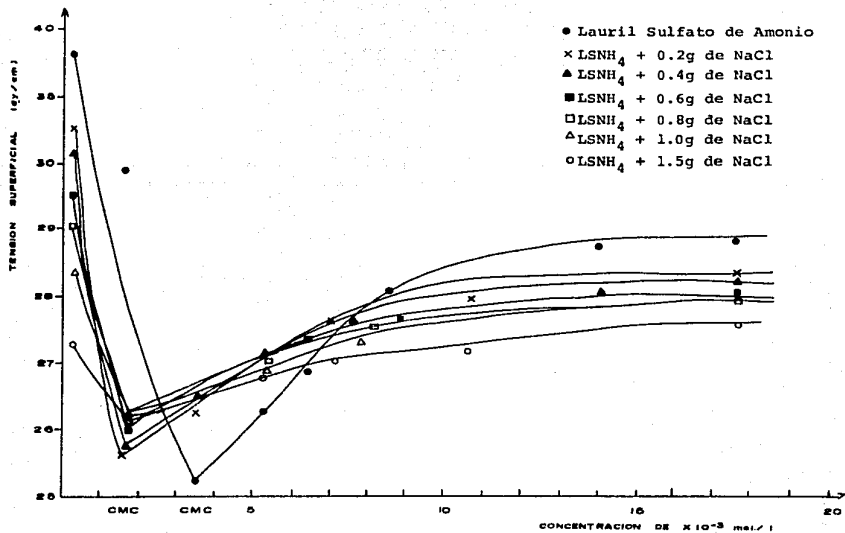


Fig. 11. Determinación de la CMC de Lauril Sulfato de Amonio con adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

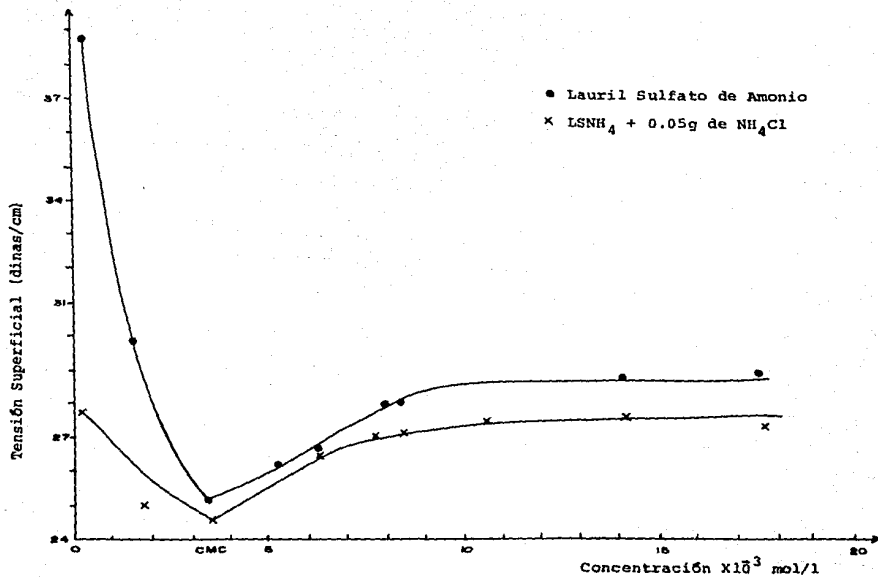


Fig. 12. Determinación de la CMC de Lauril Sulfato de Amonio con adición de 0.05g de Cloruro de Amonio a 25°C.

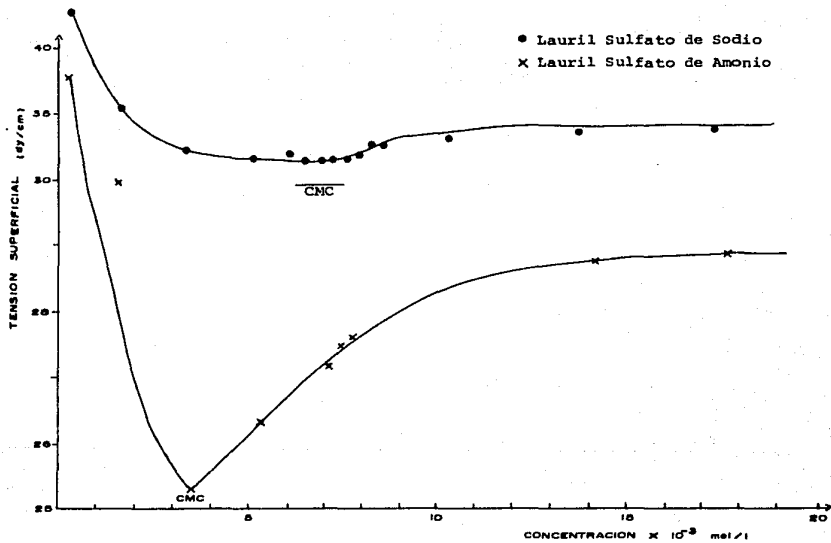


Fig. 13. Determinación de la CMC de Lauril Sulfato de Sodio y de Amonio a 25°C.

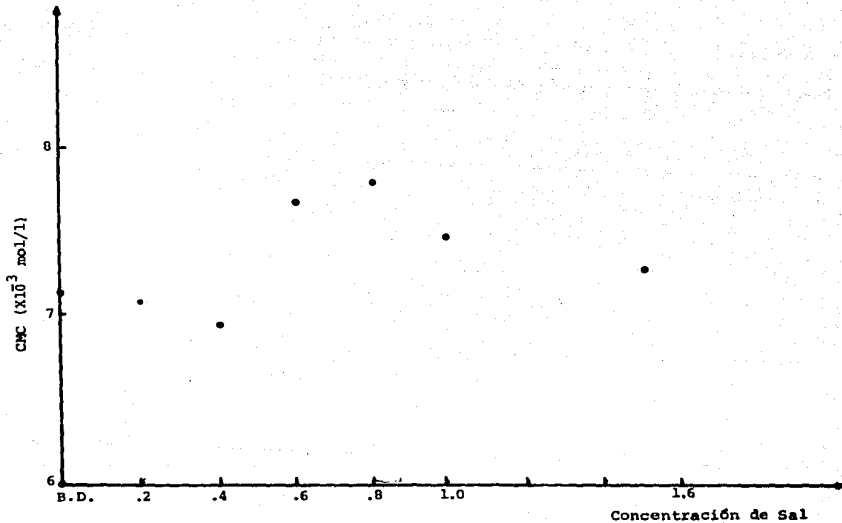


Fig. 14. Cambio de CMC de Lauril Sulfato de Sodio con la adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

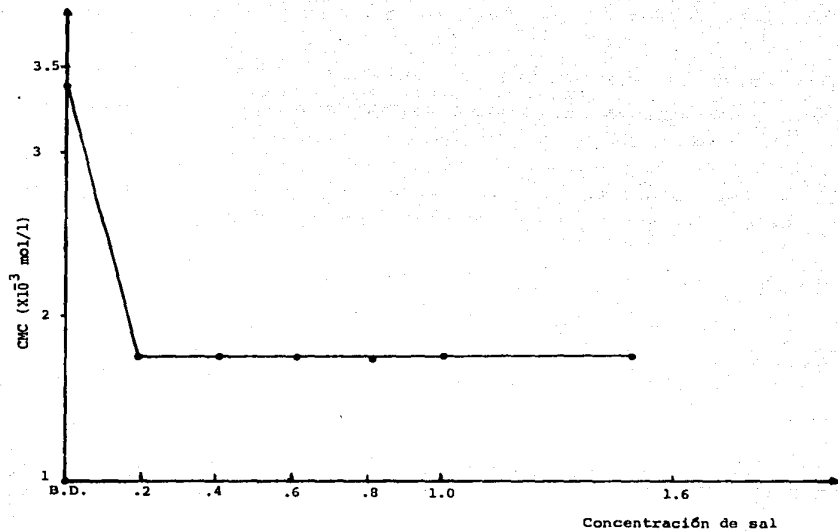


Fig. 15. Cambio de la CMC de Lauril Sulfato de Amonio con la adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

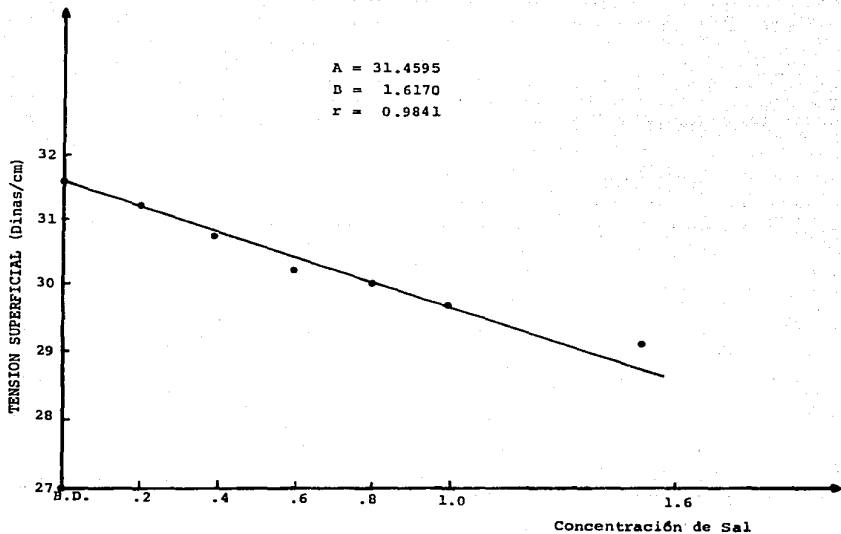


Fig. 16. Cambio de la Tensión Superficial de Lauril Sulfato de Sodio con la adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

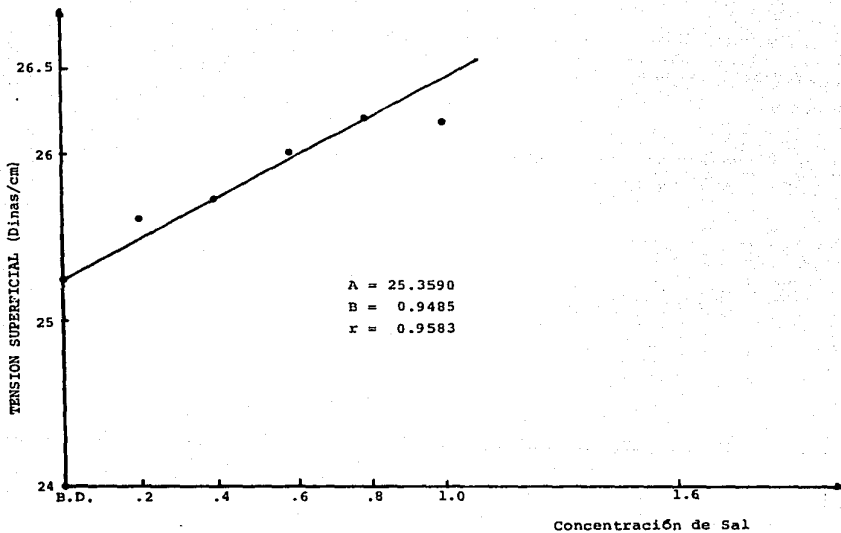


Fig. 17. Cambio de la Tensión Superficial de Lauril Sulfato de Amonio con la adición de Cloruro de Sodio a 25°C.

VI. DISCUSION

El efecto de la sal sobre la CMC se puede abordar desde diferentes puntos de vista de acuerdo a los resultados obtenidos y a los objetivos propuestos inicialmente. Para discutir este fenómeno es necesario explicar el comportamiento observado en cada una de las gráficas.

En la gráfica de Lauril Sulfato de Sodio con la adición de Cloruro de Sodio (Fig. 9), se observa que en la zona donde se considera el punto de inflexión correspondiente a la CMC ($6.58-7.69 \times 10^{-3}$ mol/l) conforme se agrega el electrólito a la solución de agente tensoactivo, el valor de la CMC se mantiene constante. Con lo que respecta al valor de la tensión superficial en la zona de la CMC (31.5624 dinas/cm), se ve disminuido conforme se adiciona el electrólito (29.2371 dinas/cm).

Con los valores obtenidos de Lauril Sulfato de Sodio con la adición de Cloruro de Amonio (0.2-1.5 g) no se aprecia el punto de inflexión que nos indique la presencia de la CMC, por lo que la cantidad de sal adecuada para obtener este fenómeno debe de ser inferior a 0.2 g, es decir, con un nuevo barrido de electrólito utilizado, en este caso como concentración máxima 0.2 g de Cloruro de Amonio, se obtiene que a un valor de 0.05 se observa la CMC (1.73×10^{-3} mol/l) y el mínimo valor de tensión superficial (26.69 dinas/cm), como es mostrado en la Fig. 10.

En la gráfica de Lauril Sulfato de Amonio con la adición de 0.2 hasta 1.5g de Cloruro de Sodio (Fig. 11), se aprecia una disminución del valor original de la CMC (3.53×10^{-3} mol/l) particularmente cuando se utiliza 0.2g de sal (1.76×10^{-3} mol/l) puesto que con un incremento posterior de electrólito la CMC ya no cambia, pero el valor de tensión superficial correspondiente a la CMC (25.2582 dinas/cm) se ve incrementado con la subsecuente adición de sal.

Con los valores obtenidos de Lauril Sulfato de Amonio con la adición de Cloruro de Amonio (0.2-1.5g), no se obtiene adecuadamente el punto de inflexión correspondiente a la CMC, por lo que la cantidad de sal adecuada para obtener este fenómeno debe de ser inferior a 0.2g, es decir, con un nuevo barrido de electrólito utilizado, en este caso como concentración máxima 0.2g de Cloruro de Amonio, se obtiene que a un valor de 0.05g se aprecia la CMC (3.53×10^{-3} mol/l) y el valor mínimo de tensión superficial (24.5777 dinas/cm), como es mostrado en la Fig. 12.

En el gráfico CMC vs concentración de NaCl de Lauril Sulfato de Sodio (Fig. 14) no se aprecia adecuadamente el comportamiento a seguir, pero que probablemente tenga la tendencia a una línea recta con pendiente positiva.

En la gráfica de CMC vs concentración de NaCl de Lauril Sulfato de Amonio (Fig. 15) se observa una disminución de la CMC, particularmente cuando es adicionado 0.2g de NaCl, puesto que con una subsecuente adición de sal, el valor de la CMC se mantiene constante.

Lo que respecta a los gráficos de tensión superficial vs concentración de NaCl (Figs. 16 y 17) de Lauril Sulfato de Sodio y de Amonio se observa un efecto opuesto entre las bases detergentes, es decir, con LSNa y NaCl (Fig. 16) se aprecia un efecto inversamente proporcional, mientras que con LSNH y NaCl (Fig. 17) se tiene un comportamiento directamente proporcional particularmente hasta 1.0g de sal.

Analizando los datos señalados anteriormente podemos indicar que con Lauril Sulfato de Amonio, es más apreciable la disminución de CMC (3.53×10^{-3} mol/l) y del valor de tensión superficial (25.11 dinas/cm), conforme aumenta la concentración de base detergente, que con Lauril Sulfato de Sodio (CMC = $6.58 - 7.69 \times 10^{-3}$ mol/l y = 31.57 dinas/cm), tal como se indica en la figura 13. Es conveniente señalar que la apreciación de la CMC se puede considerar como un rango de concentraciones, o bien en un solo punto, tal y como ocurre en nuestro estudio.

El comportamiento gráfico nos permite observar que la subsecuente adición de agente tensoactivo, se alcanza un punto de

inflexión de todo el sistema para la formación de una nueva fase (CMC) a un número de moléculas de agregados denominadas micelas (14). Después de la zona correspondiente a la CMC, existe un aumento en los valores de tensión superficial en relación con la concentración, ya que un incremento de agente tensoactivo provoca un nuevo acomodamiento de las moléculas dentro de la unidad micelar, modificando la estructura de esta entidad (36). Con incrementos posteriores de agente tensoactivo, se aprecia una zona constante de los valores de tensión superficial en relación con la concentración.

Con lo que respecta a la adición de electrólitos a los agentes activos de superficie, se puede apreciar la disminución de la CMC y de los valores de tensión superficial, debido, que al adicionar el electrólito (NaCl y NH_4Cl) se neutraliza la carga de la superficie de la micela, permitiendo la incorporación de más moléculas de base detergente, ocasionando un nuevo acomodamiento de las moléculas correspondientes a la unidad micelar formada. Es decir se reducen las fuerzas electrostáticas repulsivas entre las cabezas cargadas en la superficie de la micela (37).

CONCLUSIONES

- Los valores mínimos de los parámetros en estudio como son Concentración Micelar Crítica y Tensión Superficial, son alcanzados más rápidamente con Lauril Sulfato de Amonio.
- El tipo y concentración de sal inorgánica son factores importantes para la determinación de la CMC, en nuestro caso, la disminución de la CMC en ambas bases detergentes es más apreciable su efecto cuando es adicionado Cloruro de Amonio.
- Conjugando la influencia de la sal inorgánica y la base detergente de todos los sistemas de estudio, se observa que el constituido por Cloruro de Amonio y Lauril Sulfato de Sodio se obtiene el menor valor de CMC.
- Se tiene un mayor efecto en la disminución del valor de Tensión Superficial, cuando se utiliza Lauril Sulfato de Amonio con la adición de Cloruro de Amonio.
- Con la mínima adición del electrólito a una formulación cosmética (shampoo), se busca que se disminuya la Tensión Superficial del medio, con la finalidad de remover las impurezas del cabello y cuero cabelludo, ya que se observa que la disminución de la Tensión Superficial tiende a relacionarse directamente con la eliminación de las impurezas.

BIBLIOGRAFIA

1. Harry, Ralph Gordon., "Harry's Cosmeticology", Sexta Edición, Editorial Leonard Hill books and intertext publisher, London., 378 - 380, (1973).
2. Montalvo M., "Evaluación comparativa de shampoos, acondicionadores y enjuagues para el cabello" Tesis, Facultad de Química U.N.A.M. 5 - 33, (1983).
3. Saunders L., "Fisicoquímica para estudiantes de Biología, Farmacia y Medicina", Segunda Edición, Editorial el Manual Moderno S.A., México 11 D.F., 166 - 169, (1978).
4. Martín, Swarbrick, Cammarata., "Physical Pharmacy", Tercera edición, Editorial LEA febiger Filadelfia, Filadelfia. U.S.A., 469 - 496, (1983).
5. Hartley G. S., "Transfer Faraday Society", 30, 444, (1934).
6. McBain J. W. and Hoffman O. A., "Journal of Physical Chemistry", 53, 39, (1949).
7. Debye P. and Anacker E. W., "J. Phys. Coll. Chem"., 55, 644, (1951).
8. Harkins W. D., "The Physical Chemistry of Surfaces Films", Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 44 - 45, (1952).

9. Debye P., "J. Phys. Chem.", 53, 1 (1949)
10. Menger F. M. and Dell W. D., "J. Am. Chem. Soc.", 106, 1109 - 1113, (1984).
11. Rieger M. H., "Cosmetic Toiletries", 101, 23 - 36, (1986).
12. Winsor P. A., "J. Phys. Chem"., 56, 391 - 399, (1952)
13. Mukerjee Pasupati, "Journal of Pharmaceutical Sciences", 63, 972 - 978, (1974).
14. Adamson W. A., "Physical Chemistry of Surfaces", Cuarta Edición, Editorial Wiley - Interscience, U.S.A., 432 - 460, (1982).
15. Duncan J. Shaw, "Introducción a la Química de Superficies y Coloides", Primera Edición, Editorial Alhambra S.A., Madrid España, 80 - 81, (1970).
16. Mercado R. P., "Monografía de Detergentes" Tesis, Facultad de Química U.N.A.M., 26 - 36, (1978).
17. Moroi Y., Suguii R. And Matuura R., "J. of Colloid and Interface Science", 98, 184 - 191, (1984).
18. Nutting G. C., Long P. A. and Harkins W. D., "J. Am. Chem. Soc.", 62, 1496 - 1504, (1940).
19. Schick M. J., Atlas S. M. and Eirich F. R., "J. Phys. Chem.", 66, 1326 - 1333, (1962).

20. Klevens H. B., "Journal Physical Colloid Chemistry", 52, 130 - 148, (1948).
21. Miranda Romero M. G., "Determinación de la Concentración Micelar Crítica de Agentes Tensioactivos de Superficie por Refractometría" Tesis, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán U.N.A.M., 2 - 13, (1988).
22. Scott B. A. and Tartar H. V., "J. Am. Chem. Soc.", 65, 692 - 698, (1943).
23. Mysels K. E. and Mysels J. K., "Journal of Colloid Science", 20, 315 - 321, (1965)
24. Fineman N. M. and McBain. W. J., "Journal of Chemical Physics", 20, 881 - 896, (1947).
25. Yang Tsi Jen and Foster Joseph, "J. Phys. Chem.", 57, 628 - 633, (1953).
26. Scheraga A. H. and Backus K. J., "J. Amer. Chem. Soc". 73, 5108 - 5112, (1951).
27. Wright A. K. Abbott. D. A., Sivertz A. and Tartar V. H., "J. Am. Chem. Soc.", 61, 549, (1939)
28. Merrill C. R. and Getty R., "J. Phys. Coll. Chem.", 52, 775 - 787, (1948).

29. Jirgensons B. and Straumanis M. T., "Compendio de Química Coloidal", Primera Edición, Editorial C.E.C.S.A., México, 103 - 108, (1965).
30. Cox F. M., "J. A. O. C. S.", 63, 559 - 65, (1986).
31. "The United States Pharmacopeia", 20 Ed., Mark Publishing Co., Easton Filadelfia U.S.A., 1257, (1980).
32. "Productos Dehydag", Química Henkel S. A. de C. V., México, 12 - 15, (1988).
33. Dole M. and Swartout J. A., "J. Am. Chem. Soc.", 64, 3039 - 3045, (1948).
34. De Gray J. R., "Industrial and Engineering Chemistry", 5, 70 - 73, (1933).
35. Harkins D. W. and Jordan F. H., "J. Am. Chem. Soc.", 52, 1751 - 1772, (1930).
36. Stanley M. Walas., "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Primera Edición, Editorial Butter Worth Publishers, U.S.A., 449 - 451, (1985).
37. Halsey. G. D., "J. Phys. Coll. Chem.", 57, 87 - 89, (1953).