



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS**  
**QUÍMICAS**

**Estudio del proceso de mojado de disoluciones acuosas de tensoactivos  
no iónicos sobre una superficie vegetal**

**TESIS**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRA EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**Q. ANA LAURA PACHECO MARTÍNEZ**

**Tutor Dr. JESÚS GRACIA FADRIQUE**  
**FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

**Ciudad de México, Junio 2019**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio del proceso de mojado de disoluciones acuosas de tensoactivos no iónicos  
sobre una superficie vegetal

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ANA LAURA PACHECO MARTÍNEZ



Ciudad de México, Junio 2019

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: DR. MIGUEL ANTONIO COSTAS BASÍN  
VOCAL: DRA. MARGARITA RIVERA HERNÁNDEZ  
SECRETARIO: DRA. MARTHA LYDIA MACÍAS RUBALCAVA  
1º SUPLENTE: DRA. ANNA KOZINA  
2º SUPLENTE: DR. ROEB GARCÍA ARRAZOLA

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de superficies, Edificio F Laboratorio 331, Facultad de Química, UNAM

## ASESOR DEL TEMA:

---

DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

## SUSTENTANTE:

---

Q. ANA LAURA PACHECO MARTÍNEZ

# Agradecimientos Oficiales

A mis padres **José Luis** y **Yolanda** con profundo amor. Este trabajo es para ustedes.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a quienes con su trabajo la sostienen.

Al doctor Jesús Gracia Fadrique, por aceptarme como parte de su equipo de trabajo en el laboratorio de superficies y la asesoría brindada en el presente trabajo.

A mis sinodales: Dr. Miguel Costas, Dra. Margarita Rivera, Dra. Martha Macías, Dra. Anna Kozina y Dr. Roeb García, por su revisión y valiosas aportaciones al presente trabajo.

A los doctores *José Luis López Cervantes*, *Arturo García Figueroa*, *Federico Sandoval Ibarra*, *Mario Martínez Vitela* y *Andrés Velasco Medina*, por las aportaciones al presente trabajo.

A Dominic y Santiago.

A toda mi familia, a los que estamos y a quienes viven en los que estamos, con mucho cariño.

A Alicia García por el cariño.

A Andrea Trejo por compartir el tiempo.

A mi queridas amigas Gabriela Gómez, Sheila Francisco y Yázmin Arenas, por el girl power.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posgrado nacional otorgada para efectuar los estudios de posgrado, con número (CVU/Becario): 818400/620318.

A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA) a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) con título .estabilidad de emulsionesz clave IN113918, por la beca otorgada.

A mis amiges y compañeros del laboratorio de superficies.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>11</b>
<b>2. Superficie vegetal</b>	<b>13</b>
2.1. Química de la cutícula vegetal . . . . .	13
2.2. Estructura de la cutícula vegetal . . . . .	14
2.3. <i>Epipremnum aureum</i> . . . . .	16
2.4. Plaguicidas . . . . .	17
<b>3. Termodinámica de equilibrio de fases</b>	<b>20</b>
3.1. Potenciales termodinámicos . . . . .	21
3.2. Ecuación de Gibbs-Duhem . . . . .	25
<b>4. Termodinámica de interfases</b>	<b>28</b>
4.1. Definición de interfase . . . . .	28
4.2. Tensión superficial . . . . .	29
4.3. Anfifilos . . . . .	31
4.3.1. Tensoactivos no iónicos . . . . .	33
4.4. Potenciales termodinámicos de interfases . . . . .	36
4.5. Ecuación de Gibbs-Duhem de una superficie . . . . .	38
4.6. Ecuación de adsorción de Gibbs . . . . .	38
4.7. Ecuación de estado superficial de Gibbs en saturación . . . . .	41
4.8. Ecuación de Langmuir . . . . .	43
<b>5. Mojado</b>	<b>46</b>
5.1. Ángulo de contacto . . . . .	46
5.1.1. Rugosidad de la superficie sólida . . . . .	49
5.2. Trabajo de cohesión y adhesión . . . . .	51
5.2.1. Ángulo de contacto y tensión superficial . . . . .	53
<b>6. Experimental</b>	<b>55</b>
6.1. Tensión superficial . . . . .	55
6.2. Puntos de enturbiamiento . . . . .	56
6.3. Medición de ángulo de contacto (CA) . . . . .	57
6.4. Microscopía . . . . .	59

6.4.1. Microscopio estereoscópico . . . . .	59
6.4.2. Microscopio electrónico de barrido . . . . .	60
6.4.3. Microscopio de fuerza atómica . . . . .	60
<b>7. Resultados y análisis de los resultados</b>	<b>63</b>
7.1. Propiedades de las disoluciones acuosas de tensoactivos . . . . .	63
7.2. Mojado de la lámina foliar adaxial . . . . .	70
7.3. Caracterización de la superficie vegetal . . . . .	77
<b>8. Conclusiones</b>	<b>81</b>
<b>9. ANEXO A</b>	<b>82</b>

# Índice de figuras

2.1. Esquema de los rasgos estructurales de cutícula vegetal . . . . .	15
2.2. Especie <i>Epipremnum aureum</i> . . . . .	16
4.1. Representación de la región límite entre las fases $\alpha$ y $\beta$ . . . . .	29
4.2. Esquematación de los anfifilos . . . . .	32
4.3. Agregados moleculares . . . . .	32
4.4. Micelización . . . . .	33
4.5. Esquema general de la reacción de polimerización de tensoactivos etoxilados . . . . .	34
4.6. Estructura de los alcoholes trideclicos etoxilados ( $C_{13}E_m$ ) . . . . .	34
4.7. Estructura de los nonil fenol etoxilados ( $NF-m$ ) . . . . .	35
4.8. Estructura general de los 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol etoxilados (Dynol) . . . . .	36
4.9. Representación $\pi$ vs $\ln x$ . Condiciones de comportamiento lineal. . . . .	42
5.1. Perfil de una gota de líquido situada sobre un sólido. . . . .	47
5.2. Fuerzas presentes en el fenómeno de mojabilidad entre una gota de líquido y una superficie sólida. . . . .	48
5.3. Clasificación de los sólidos en contacto con agua en función del valor de ángulo de contacto. . . . .	49
5.4. Modelo de Cassie de rugosidad del sólido. . . . .	50
5.5. Modelo de Wenzel de rugosidad del sólido. . . . .	50
5.6. Trabajo de cohesión ( $W^c$ ). . . . .	51
5.7. Trabajo de adhesión ( $W^a$ ). . . . .	52
6.1. Tensiómetro TANTEC® ST-PLUS Semi-automatic . . . . .	56
6.2. Arreglo experimental para las determinaciones de punto de enturbiamiento . . . . .	57
6.3. Arreglo experimental para las determinaciones de ángulo de contacto . . . . .	58
6.5. Microscopio estereoscópico VELAB™ VE-S5C . . . . .	60
6.6. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900 . . . . .	61
6.7. Microscopio de fuerza atómica <i>Park systems</i> NX10 . . . . .	61
6.8. Diseño experimental . . . . .	62
7.1. Tensión superficial en función de la concentración acuosa de $C_{13}E_{12}$ . . . . .	64
7.2. Tensión superficial en función de la concentración acuosa de $C_{13}E_8$ . . . . .	65
7.3. Tensión superficial en función de la concentración acuosa de $C_{13}E_6$ . . . . .	66

7.4.	Comportamiento de A. Presión de superficie en función del logaritmo de concentración de $C_{13}E_{12}$ , análisis con la ecuación integrada de Gibbs. B. Presión de superficie en función de la concentración de $C_{13}E_{12}$ , análisis con la ecuación de Langmuir. . . . .	66
7.5.	Comportamiento de A. Presión de superficie en función del logaritmo de concentración de $C_{13}E_8$ , análisis con la ecuación integrada de Gibbs. B. Presión de superficie en función de la concentración de $C_{13}E_8$ , análisis con la ecuación de Langmuir. . . . .	67
7.6.	Comportamiento de A. Presión de superficie en función del logaritmo de concentración de $C_{13}E_6$ , análisis con la ecuación de adsorción de Gibbs integrada (4.38). B. Presión de superficie en función de la concentración de $C_{13}E_6$ , análisis con la ecuación de Langmuir (4.51). . . . .	67
7.7.	Estructuras de los tensoactivos: NF13, NF10, NF8, Dynol 607 y Dynol 604 . . . . .	68
7.8.	Ángulo de contacto de líquidos puros y plaguicida comercial, en función de la zona de la superficie vegetal . . . . .	71
7.9.	Ángulo de contacto en función del tiempo de hojas de <i>epipremnum aureum</i> frente a formamida, etilenglicol y agua destilada . . . . .	72
7.10.	Método OWRK para la evaluación de la tensión superficial del sólido . . . . .	73
7.11.	Ángulo de contacto de tensoactivos no iónicos etoxilados sobre una superficie vegetal . . . . .	74
7.12.	Trabajo de adhesión en función de la energía estándar de adsorción y ángulo de contacto de tensoactivos no iónicos etoxilados en función de la razón de la tendencia a migrar a la superficie . . . . .	76
7.13.	Ángulo de contacto de tensoactivos no iónicos etoxilados en función del parámetro hidrofóbico $\beta$ . . . . .	78
7.14.	Imágenes obtenidas con microscopio estereoscópico de la lámina foliar adaxial de la especie <i>Epipremnum aureum</i> . . . . .	79
7.15.	Micrografías SEM de la lámina foliar adaxial de la especie <i>Epipremnum aureum</i> . . . . .	79
7.16.	Micrografías SEM de la lámina foliar adaxial de la especie <i>Epipremnum aureum</i> . . . . .	80
7.17.	Micrografías SEM de lámina foliar adaxial de la especie <i>Epipremnum aureum</i> , donde $\mathfrak{R}$ factor de rugosidad (5.12) . . . . .	80
9.1.	Análisis mediante ecuación de Gibbs en su forma integrada y ecuación de Langmuir, de los datos de tensión superficial contra composición de NP 13 acuoso . . . . .	85
9.2.	Análisis mediante ecuación de Gibbs en su forma integrada y ecuación de Langmuir, de los datos de tensión superficial contra composición de NP 10 acuoso . . . . .	85
9.3.	Análisis mediante ecuación de Gibbs en su forma integrada y ecuación de Langmuir, de los datos de tensión superficial contra composición de NP 8 acuoso . . . . .	86
9.4.	Análisis mediante ecuación de Gibbs en su forma integrada y ecuación de Langmuir, de los datos de tensión superficial contra composición de Dynol 604 acuoso . . . . .	86
9.5.	Análisis mediante ecuación de Gibbs en su forma integrada y ecuación de Langmuir, de los datos de tensión superficial contra composición de Dynol 607 acuoso . . . . .	86

## Índice de tablas

2.1. Constituyentes más comunes de las ceras epicuticulares . . . . .	14
2.2. Clasificación de los plaguicidas . . . . .	18
7.1. Parámetros resultado del ajuste con la ecuación de adsorción de Gibbs en su forma integrada . . . . .	68
7.2. Parámetros de ajuste de la ecuación de Langmuir . . . . .	68
7.3. Puntos de enturbiamiento . . . . .	69
7.4. Componentes dispersivas y polares de la tensión superficial de líquidos de referencia	73
7.5. Componente dispersiva y polar de la tensión del sólido vegetal . . . . .	74
9.1. Datos experimentales de tensión superficial en función de la composición de $C_{13}E_{12}$ en agua . . . . .	82
9.2. Datos experimentales de la tensión superficial en función de la composición de $C_{13}E_8$ en agua . . . . .	83
9.3. Datos experimentales de la tensión superficial en función de la composición de $C_{13}E_6$ en agua . . . . .	84

---

## Objetivo

Identificar y analizar las principales variables en el proceso de mojado de una superficie vegetal por disoluciones acuosas de tensoactivos no iónicos etoxilados, empleadas en las formulaciones de plaguicidas, con el fin proveer protección a los cultivos más eficiente, segura y económica.

## Hipótesis

Mediante modificaciones a la tensión superficial y punto de enturbiamiento de disoluciones acuosas de tensoactivos no iónicos con diferente número de óxidos de etileno en la molécula, es posible cambiar las propiedades de mojado de dichas disoluciones sobre una superficie vegetal en función del número de óxidos de etileno en la molécula. En consecuencia, haciendo uso de tensoactivos no iónicos de baja toxicidad es posible obtener información para la formulación de plaguicidas amigables con el ambiente, asequibles económicamente y eficientes.

# Capítulo 1

## Introducción

El ángulo de contacto entre un sólido y un líquido en equilibrio con su propio vapor, está gobernado por la tensión superficial del líquido y el vapor, la tensión superficial del sólido frente al vapor y la tensión interfacial sólido-líquido, de las cuales sólo conocemos la tensión superficial líquido-vapor y una variable experimental adicional: el ángulo de contacto. El concepto de tensión sólido-fluido está fuera del alcance del dominio experimental y su definición aún no es clara [1]. No obstante el ángulo de contacto indica el grado de interacción y participación de las fuerzas intermoleculares entre un sólido y un líquido; i.e. efectos atractivos elevados conducen a un mojado total mientras que efectos repulsivos conducen a no mojado, el caso de mercurio frente a una superficie de vidrio es un ejemplo de este último. Si en lugar de un sólido instauramos otro líquido, entonces tendremos acceso a las tres tensiones, dos de tipo líquido-vapor, y una interfacial de tipo líquido-líquido a las cuales sí hay acceso experimental y que muchas veces se emplean como referencia al caso de ángulo de contacto frente a sólidos [2].

El caso de una superficie vegetal, como lo son hojas de una especie, representa una superficie rugosa constituida por crestas y valles microscópicos recubiertos con ceras y gomas de muy diversa composición y frente a las cuales las gotas de una emulsión portadora de un agroquímico requiere actuar [4]. Estas superficies desde la visión del proceso de mojado han sido escasamente estudiadas;

este tema, constituye el objetivo central de este trabajo.

Históricamente, el uso de agroquímicos en solución o emulsión para combatir las plagas han incrementado la producción agrícola tanto en cantidad como en variedad, disminuyendo o inhibiendo los costos de las pérdidas [5]. Por estas razones, en la agricultura moderna, el control químico sigue siendo inseparable a la actividad agrícola [6]. En la mayoría de los casos, las plantas que constituyen los cultivos deben cubrirse con una capa de pesticida para garantizar la eliminación de las plagas de insectos, malezas y/o agentes patógenos [7]. Sin embargo, el aprovechamiento de los plaguicidas es bajo dada la poca humectabilidad de las superficies de las plantas [8]. Por lo anterior, se utilizan cantidades excesivas de plaguicidas que aumentan el riesgo de contaminación ambiental, toxicidad y la carga económica [9]. Los factores fisicoquímicos que gobiernan la mojabilidad de toda superficie sólida son: la naturaleza del grupo químico expuesto [10] y la rugosidad del sólido [11]. La humectación de las superficies vegetales se rige también fundamentalmente por estos factores [12] [8]. Es por ello que en la formulación de plaguicidas se incluyen agroquímicos que promuevan la humectación de la superficie vegetal [9].

## Capítulo 2

# Superficie vegetal

Las propiedades de las superficies vegetales están gobernadas principalmente por la *cutícula* o membrana cuticular [13] que constituye un recubrimiento hidrofóbico, el cual cubre los órganos primarios superiores de las flores, tallos, hojas, frutos y semillas de todas las plantas terrestres [14]. La cutícula es una de las interfaces más extensas entre la biosfera y la atmósfera extendiéndose por más de  $1.2 \times 10^9$  Km [15]. Sus principales funciones son la de barrera de transpiración (reduciendo la pérdida de agua) y protección ante agentes patógenos [16]. Además provee a la superficie vegetal de configuraciones en diferentes escalas (micro y nano), las cuales dan lugar a la diversidad de estructuras de las diferentes superficies vegetales [17]. La cantidad y composición de las ceras cuticulares de las plantas están sujetas a la influencia de factores endógenos y exógenos. La luz, la temperatura y la humedad pueden influir en la cobertura y composición de las ceras cuticulares, y posiblemente en la estructura de los agregados epicuticulares [15].

### 2.1. Química de la cutícula vegetal

La cutícula es una membrana delgada y continua de entre 0.1 y 10  $\mu m$  de espesor [18], formada por material lipídico sintetizado por las células epidérmicas y depositado en sus paredes externas [8].

Esta película translúcida de ceras se ubica en la interfase entre una planta y su entorno aéreo. Químicamente, la cutícula consiste en una variedad de compuestos, de los cuales los lípidos son los componentes dominantes [13], los cuales forman una densa red de biopoliéster que funciona como un soporte estructural (matriz polimérica). Los dos componentes mayores de la cutícula son: la cutina, un polímero insoluble, y diversos lípidos, que en conjunto se denominan *ceras cuticulares*. Los constituyentes monoméricos aislados a partir de cutícula de hojas consisten predominantemente en ácidos alifáticos saturados hidroxilados [19]. La composición de las ceras cuticulares varía según las especies y algunas familias típicas, y sus longitudes de cadena se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Constituyentes más comunes de las ceras epicuticulares [13].

Grupo funcional	Fórmula	Intervalo de la cadena homóloga
n-Alcanos	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$	Inusual $\text{C}_{17} - \text{C}_{35}$ Con frecuencia $\text{C}_{29}$ o $\text{C}_{31}$
n-Alquil ésteres	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$	Con frecuencia $\text{C}_{32} - \text{C}_{72}$
n-Aldehídos	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CHO}$	Inusual $\text{C}_{16} - \text{C}_{34}$ Con frecuencia $\text{C}_{26}$ o $\text{C}_{28}$
n-Alcoholes	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	Inusual $\text{C}_{18} - \text{C}_{36}$ Con frecuencia $\text{C}_{26}$ o $\text{C}_{28}$
n-Ácidos carboxílicos	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$	Inusual $\text{C}_{14} - \text{C}_{36}$ Con frecuencia $\text{C}_{26}$ o $\text{C}_{28}$

## 2.2. Estructura de la cutícula vegetal

El principal modelo estructural es una membrana cuticular formada por una bicapa en la que las dos capas se distinguen por su ontogenia, estructura y composición química [20]. La región externa está compuesta principalmente por lípidos alifáticos. El componente principal de la cutícula es el polímero insoluble (en agua), *cutina*, dentro del cual se encuentran las laminillas y las fibrillas [13], las fibrillas están compuestas por polisacáridos que pueden exhibir un patrón reticular distintivo. La capa interna (que se forma por impregnación de la pared celular) contiene grandes cantidades de

---

diversos polisacáridos de la pared celular (Figura 2.1). Se ha observado una considerable variación en la estructura de la cutícula, que va desde esencialmente amorfa a predominantemente laminar o reticular [8].

La composición química de las cera cuticulares afecta la distribución y retención de gotas rociadas sobre la superficies vegetal, otro factor de suma importancia es la microrugosidad de la superficie [21]. La microrugosidad de la superficie vegetal es causada por las ceras cuticulares, los contornos de las células superficiales, la venación de la hoja y tricomas. Los tricomas pueden ser de diversos tipos, como lo son en forma de espina o de micro-cabello [22]. Una serie de trabajos [23], [24], [14] muestran que la hidrofobicidad de las superficies vegetales es causada tanto por la ceras epicuticulares como por la rugosidad de superficie en diferentes escalas de longitud, rugosidad jerárquica le llaman algunos autores [14], la cual está constituida por una combinación de micro y nanoestructuras.

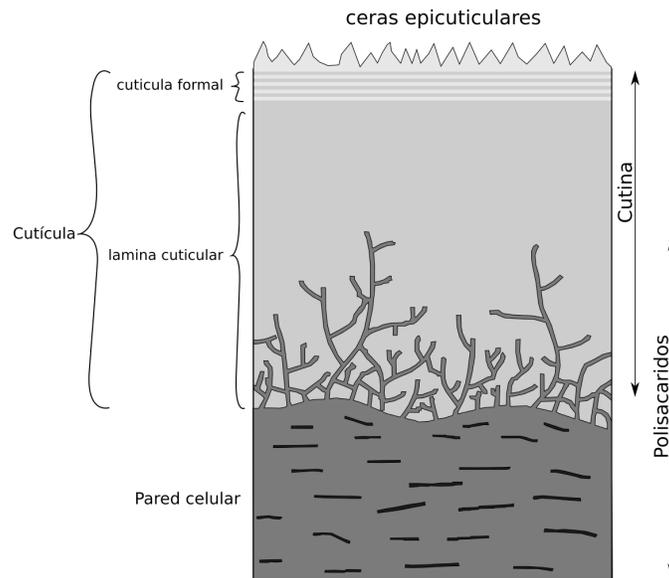


Figura 2.1: Esquema de los rasgos estructurales de cutícula vegetal [24].

### 2.3. *Epipremnum aureum*

En el presente trabajo la superficie vegetal estudiada fue de la especie *Epipremnum aureum*, la cual, debido a sus dimensiones, (Figura 2.2) fue posible mantenerla en una zona específica dentro del lugar en que se realizó el trabajo, logrando mantener constante el ambiente con el cual tuvo contacto la superficie vegetal durante el periodo de duración del trabajo experimental. Esto además permitió obtener materia prima de forma inmediata conforme las necesidades del trabajo experimental. Taxonómicamente, la lámina foliar de la hoja presenta una base de forma *cordada*, mientras que la forma del ápice se denomina *acuminado*, el margen es entero pues no presenta ondulaciones de ningún tipo, la venación que presenta se denomina cerrada, ya que las venas se ramifican y forman uniones unas con otras formando una red. La especie vegetal es nativa del sudeste asiático (Malasia, Indonesia) y Nueva Guinea. Su clasificación describe a continuación. Clase: Monocotyledonae, orden: Alismatales, familia: Araceae, género: *Epipremnum*. Especie: *Epipremnum aureum*, nombres comunes: "potus", "pothos", "potos" o "teléfono".

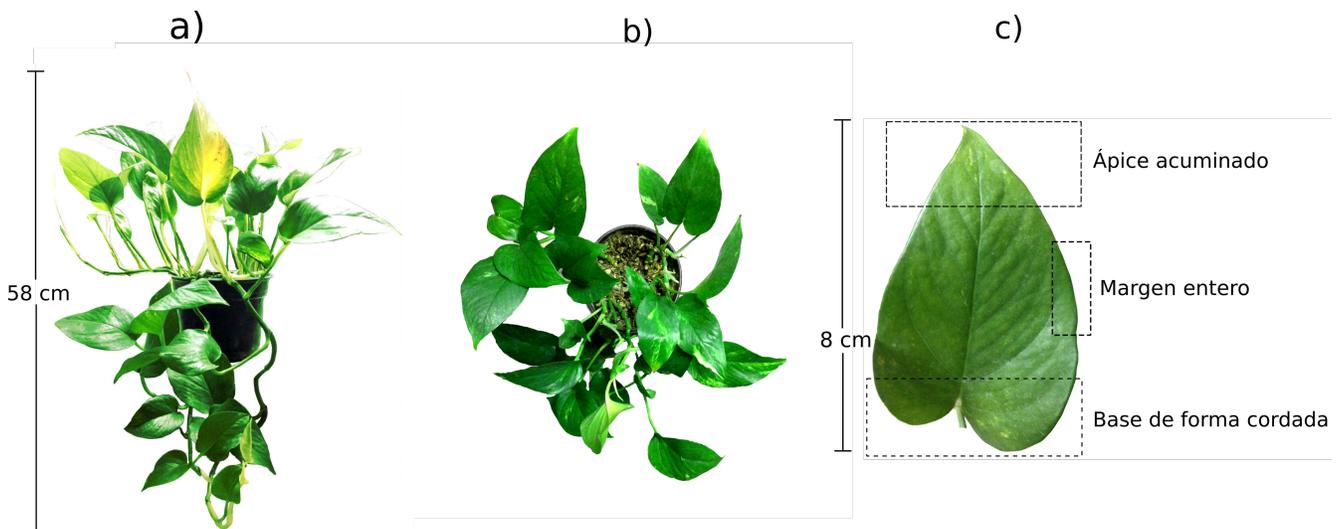


Figura 2.2: Imágenes de la especie *Epipremnum aureum* a) Fotografía de la vista superior b) Fotografía de la vista frontal y c) Acercamiento a una hoja, especificaciones de la lámina foliar; ápice, margen y base.

---

## 2.4. Plaguicidas

El artículo segundo del Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas de la FAO [25] define los plaguicidas como *cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte.* La definición de plaguicida de la FAO es la más robusta y de mayor envergadura, organismos nacionales la retoman e incluyen en La ley General de Salud y La Ley Federal de Sanidad Vegetal. En general, concuerdan, un plaguicida es cualquier sustancia elaborada para controlar, repeler o erradicar una plaga. En el diccionario de la Real Academia de la lengua Española [26] se define herbicida como *dicho de un producto químico: Que destruye plantas herbáceas*, mientras que plaguicida como sinónimo de la palabra pesticida. A su vez pesticida se define como *Dicho de una sustancia: Que se emplea para combatir plagas*. Esta misma fuente define **plaga** como *la aparición masiva y repentina de seres vivos que causan graves daños a poblaciones animales o vegetales*. Las plagas puede ser cualquier organismo vivo que provoque daño o pérdidas económicas o que transmita o produzca alguna enfermedad, como lo pueden ser: animales (insectos, ratones e incluso aves), plantas no deseadas (malas hierbas o malezas) o microorganismos (como enfermedades y virus de las plantas) [26].

Los plaguicidas comprenden una amplia gama de compuestos químicos de diferentes formulacio-

nes, que incluyen un ingrediente activo y un ingrediente inerte. El ingrediente activo es la sustancia química, que evita, elimina o alivia una plaga, o es un regulador de plantas, defoliante y desecante o estabilizador de nitrógeno. Los ingredientes inertes son generalmente los componentes que son importantes para el rendimiento y la facilidad de uso del producto [27]. Los plaguicidas pueden clasificarse de acuerdo a sus componentes químicos y de acuerdo al organismo que controlan. Según sus componentes químicos se clasifican en: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides y plaguicidas inorgánicos. Ambientalmente, los más preocupantes son los organoclorados, ya que poseen alta toxicidad debido a su capacidad de bioacumularse, por lo cual sus efectos pueden ser crónicos, lo que ha llevado a su sustitución por compuestos organofosforados [28]. De acuerdo del organismo que controlan, los tres tipos de plaguicidas más comunes son herbicidas, insecticidas y fungicidas, del total de plaguicidas aplicados al rededor del mundo entre el 50 % y el 60 % son herbicidas, del 20 % al 30 % son insecticidas y entre un 10 % y 20 % son fungicidas [7]. Existen otras clasificaciones de los plaguicidas de acuerdo a los usos a los que están destinados o al modo en el cual actúan (Tabla 2.2) [29].

Tabla 2.2: Clasificación de los plaguicidas [29].

Organismo que controlan	Usos al que se destinan	Modo de acción	Composición química
Insecticida	Agrícolas	Por contacto	Orgánicos:
Acaricida	Forestales	Por ingestión	Organofosforados
Fungicida	Urbanos	Sistémico	Carbamatos
Bactericida	Jardinería	Fumigante	Organoclorados
Antibiótico	Pecuarios	Repelente	Piretroides
Herbicida	Domésticos	Defoliante	Inorgánicos

Los herbicidas son el tipo de plaguicida más usado [27] [29]. En este estudio se utilizó el herbicida comercial *paraquat200*, formulado de acuerdo con las especificaciones del proveedor (Ionica®).

Los herbicidas se dividen de acuerdo a su aplicación en dos grandes grupos [30]:

- **Preeemergencia**, que como su nombre lo indica, el objetivo de este tipo de aplicación es inhibir la aparición de malas hierbas y maleza, por lo tanto se utiliza previo al surgimiento

---

de las mismas.

- **Postemergencia**, que corresponde a la aplicación del herbicida a las malezas que ya han surgido. Se deben tomar en cuenta distintos parámetros que dificultan aplicar estos productos de una manera altamente efectiva y ambientalmente responsable, como lo son: equipo y métodos de aplicación, condiciones atmosféricas, etapa de desarrollo de cultivo y maleza, y especies de plantas.

En resumen, el empleo de plaguicidas es una practica muy antigua y vigente hasta nuestros días, es la actividad más frecuente para controlar organismos no deseados en los campos agrícolas, disminuyendo los costos de las pérdidas que ocasionan, además de ayudar al incremento de la producción agrícola tanto en cantidad como en variedad. Sin embargo, generalmente menos del 0.1 % del plaguicida aplicado a los cultivos alcanza las plagas objetivo [31], las cantidades excesivas agregadas aumentan la probabilidad de lixiviación y, por lo tanto, la contaminación de las aguas superficiales o subterráneas [32]. Por otro lado, debido a sus propiedades tóxicas, la utilización de plaguicidas es en muchos casos una práctica riesgosa e inadecuada, particularmente para los agricultores [29]. Los métodos y tecnologías de aplicación de plaguicidas deben mejorarse para ser eficientes y más seguras, generando una agricultura ambiental y éticamente sana [7]. Parte importante en la formulación de diversos plaguicidas comerciales suelen ser los tensoactivos no iónicos, en consecuencia la necesidad y vigencia del estudio del proceso de mojado de tensoactivos no iónicos sobre especies vegetales es evidente. En este trabajo se estudia el proceso de mojado de diversas familias homologas de tensoactivos no iónicos en disolución acuosa a diferentes composiciones, sobre hojas de la especie *E. aureum*, mediante determinaciones de ángulo de contacto. Se realizaron determinaciones experimentales de tensión superficial y temperatura de enturbiamiento como parte de la caracterización de los líquidos empleados. La caracterización de la superficie vegetal se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.

## Capítulo 3

# Termodinámica de equilibrio de fases

En el capítulo 1, se mencionó la necesidad de modificar la formulación de plaguicidas a fin de promover la humectabilidad de las superficies eficientando su uso. Se propone que a través del uso de compuestos que modifican las interacciones intermoleculares, cuya manifestación macroscópica es el abatimiento de la tensión superficial de líquidos, como el agua, se promuevan tensiones interfaciales bajas o ultrabajas, que a su vez patrocinará una mayor mojabilidad de la superficie vegetal. En este estudio, el área de conocimiento empleada para dar cuenta de la transformación de la energía de los sistemas macroscópicos es la *termodinámica*. La termodinámica que conocemos hoy en día se origina durante mediados del S.XIX [33], está basada en la experimentación y la observación, resumida y generalizada en las leyes que la rigen. Es una ciencia fenomenológica, en otras palabras, se basa en hechos experimentales, y hasta el momento, no ha habido un experimento que la contradiga, es decir, es general [34]. El término fase se utiliza para referirse a una forma de materia que es uniforme en su composición química y en su estado físico. Existen principalmente tres fases de la materia, denominadas, sólido, líquido y gas, tradicionalmente se clasifica la fase del material de acuerdo con su estado de agregación a 25°C.

---

### 3.1. Potenciales termodinámicos

Para poder describir el estado de equilibrio entre dos fases homogéneas en contacto, en función de la temperatura, presión y composición de cada una de las fases, se comienza con la descripción de un sistema homogéneo en el cual las propiedades tienen un valor uniforme en todo el sistema. Cuando el sistema es cerrado, es decir, no intercambia materia con los alrededores, entonces el cambio en la energía del sistema está dado por el trabajo que los alrededores realizan sobre el sistema y por la energía que se intercambia debido a la diferencia de temperaturas. La suma de estas dos contribuciones se representa en la ecuación (3.1) [35]:

$$\Delta U = q + w \quad ; \quad dU = \bar{d}q + \bar{d}w \quad (3.1)$$

Donde  $w$  es el trabajo efectuado por el sistema o sobre él,  $q$  representa el calor transferido al sistema o cedido por el mismo,  $dU$  los cambios diferenciales sucesivos en la energía interna del sistema (es este caso, una diferencial exacta de tipo  $\int_1^2 dU$  la cual es independiente de la trayectoria).  $\Delta U$  representa la diferencia entre la energía interna entre el estado final y el inicial del sistema. La notación  $\Delta$  representa una diferencia entre los estados inicial y final, y en consecuencia no se aplica al calor ni al trabajo pues no son funciones de estado [36]. Los signos  $\bar{d}$  hacen referencia a diferenciales inexactas que, dependen de la trayectoria.

En mecánica clásica, trabajo se define como *trabajo = (fuerza) (distancia)*, en termodinámica abarca una amplia gama de procesos (trabajo superficial, eléctrico, volumétrico, etc.) [37]. Considerando solamente el trabajo volumétrico:

$$w = -P\Delta V \quad (3.2)$$

Donde el signo  $(-)$  está relacionado con la dirección del trabajo, el cual se realiza de los alrededores

hacia el sistema [36]. La ecuación (3.1) se reescribe

$$\Delta U = q - P\Delta V \quad ; \quad dU = q - PdV \quad (3.3)$$

La ecuación (3.3) representa la relación matemática que describe la **primera ley de la termodinámica**, la cual enuncia que *"Los cambios en la energía interna del sistema dependen de las interacciones entre él y sus alrededores"*, donde  $P$  es presión y  $\Delta V$  el cambio de volumen entre estado final y el inicial del sistema.

Por otra parte, la segunda ley de la termodinámica define una función, denominada entropía del sistema ( $S$ ) como [36]:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (3.4)$$

Rearreglando

$$TdS \geq \delta q \quad (3.5)$$

Donde la igualdad ( $=$ ) se cumple para procesos reversibles, mientras que la desigualdad ( $>$ ) para procesos irreversibles. Sustituyendo la ecuación (3.5) en la ecuación (3.1) obtenemos:

$$TdS \geq dU + PdV \quad (3.6)$$

La ecuación (3.6) es la ecuación unificada de la primera y segunda ley de la termodinámica o *ecuación fundamental de la termodinámica*. Al expresar la segunda ley de la termodinámica para procesos reversibles

$$dS = \frac{\delta q}{T} \quad ; \quad TdS = \delta q \quad (3.7)$$

Sustituyendo la ecuación (3.7) en la ecuación (3.1)

$$dU = TdS - PdV \quad (3.8)$$

---

La termodinámica de equilibrio de fases define la energía de Helmholtz ( $F$ ), la energía de Gibbs ( $G$ ) y la función entropía ( $H$ ). Los cambios en las funciones termodinámicas en términos de las variables termodinámicas presión, temperatura, volumen y entalpía se obtienen por medio de la ecuación (3.8), considerando procesos reversibles para un sistema cerrado, los cambios en dichas funciones están dados por [38]:

$$dF = -SdT - PdV \quad (3.9)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (3.10)$$

$$dH = VdP + TdS \quad (3.11)$$

### Sistema multicomponente abierto

Las ecuaciones que describen un sistema cerrado pueden extenderse para describir un sistema abierto. Se denomina sistema abierto a aquel que intercambia materia con los alrededores, la descripción de la energía interna de dicho sistema se realiza en función del volumen, la entropía y la cantidad de sustancia de los componentes, es decir, los cambios de composición  $U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m)$ , donde el subíndice  $m$  en  $n_m$  es el número de componentes. Por lo tanto, la diferencial total de la energía interna para un sistema abierto está dado por [33]:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i} dn_i \quad (3.12)$$

donde  $n_j$  se refiere a todos los componentes del sistema exceptuando el componente  $i$ . Se define la función  $\mu_i$  para cualquier componente como [33]:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i} \quad (3.13)$$

Al sustituir la ecuación (3.13) en la ecuación (3.12) la diferencial total de la energía interna se

expresa como:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.14)$$

La función  $\mu_i$  se denomina *potencial químico*, la cual rige la transferencia de masa de una fase a otra y determina la composición al equilibrio entre las fases. De la comparación de la ecuación anterior (3.14) con la ecuación (3.8), la ecuación (3.14) se reescribe como [35]:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.15)$$

De forma análoga a la energía interna, los potenciales termodinámicos de un sistema abierto se definen en función de sus variables naturales y el número de moles de los componentes del sistema. Empleando la ecuación (3.15), las ecuaciones termodinámicas fundamentales para un sistema abierto se definen como [35] [33]:

$$dH = TdS - VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.16)$$

$$dF = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.17)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.18)$$

De la forma en que se obtuvo la ecuación (3.13), es posible obtener otras expresiones para  $\mu_i$  a partir de las ecuaciones (3.16), (3.17) y (3.18) de forma que  $\mu_i$  se define también como:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i} \quad (3.19)$$

---

## 3.2. Ecuación de Gibbs-Duhem

En un sistema multicomponente, la energía de Gibbs de la disolución es función de la temperatura ( $T$ ), la presión ( $P$ ) y del número de moles de los componentes. Por simplificación abordaremos un sistema de dos componentes, sin embargo, los conceptos y resultados desarrollados se aplican a sistemas multicomponentes. Se considera una disolución que consta de  $n_1$  (número de moles del componente uno) y  $n_2$  (número de moles del componente dos):

$$G = G(T, P, n_1, n_2) \quad (3.20)$$

La derivada total de la ecuación anterior está dada por:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (3.21)$$

Al mantener constante la composición de la disolución;  $dn_1 = dn_2 = 0$ , la ecuación (3.21) es idéntica a la ecuación (3.10) de forma que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} = -S(T, P, n_1, n_2) \quad y \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} = V(T, P, n_1, n_2) \quad (3.22)$$

De la definición de potencial químico en función de la energía de Gibbs (3.19) y sustituyendo (3.22) en la ecuación (3.21):

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (3.23)$$

A presión y temperatura constante:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (3.24)$$

En este punto se define  $\lambda$  como el parámetro de proporción de cambio de cada componente, es decir, el tamaño del sistema incrementa de forma proporcional al cambio de  $\lambda$  tal que:  $dn_1 = n_1 d\lambda$  y  $dn_2 = n_2 d\lambda$ , donde  $\lambda$  puede adquirir valores entre 0 y 1, y el número de moles del componente 1 y 2 varía en el intervalo  $[0, n_1]$  y  $[0, n_2]$  respectivamente. Puesto que la energía de Gibbs a T y P constante depende del número de moles de los componentes, tenemos que  $dG = G d\lambda$ , introduciendo lo anterior a la ecuación (3.24):

$$G d\lambda = \mu_1 n_1 d\lambda + \mu_2 n_2 d\lambda \quad ; \quad G \int_0^1 d\lambda = \mu_1 n_1 \int_0^1 d\lambda + \mu_2 n_2 \int_0^1 d\lambda \quad (3.25)$$

Integrando

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (3.26)$$

Al diferenciar la ecuación anterior obtenemos:

$$dG = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \quad (3.27)$$

Restando la ecuación (3.24) a P y T constantes:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad ; \quad \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0 \quad (3.28)$$

Si dividimos la ecuación anterior entre número total de moles ( $n_1 + n_2$ ):

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} d\mu_2 = 0 \quad (3.29)$$

Ya que la fracción mol  $x$  de un componente se define como el número de moles de sendos componentes entre el número de moles totales ( $x_i = \frac{n_i}{n}$ ), donde  $x_i$  es la fracción mol del componente  $i$  y  $n$  es el número de moles totales. Rearreglando y sustituyendo  $x_i$  en (3.28):

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (3.30)$$

---

Esta ecuación recibe el nombre de *ecuación de Gibbs-Duhem*, la cual establece la relación que existe entre el cambio de las propiedades de un componente en una disolución en términos del cambio en las propiedades del otro componente [39].

La ecuación de Gibbs-Duhem para un sistema multicomponente esta dada por:

$$\sum_{i=1}^m x_i d\mu_i = 0 \quad (3.31)$$

Donde  $m$  representa el número de componentes del sistema.

## Capítulo 4

# Termodinámica de interfases

### 4.1. Definición de interfase

En un sistema compuesto por dos fases homogéneas  $\alpha$  y  $\beta$  (Figura 4.1), se encuentra la (*interfase*) en ella se presentan los cambios de propiedades desde las que caracterizan a  $\alpha$  hasta aquellas correspondientes a  $\beta$ , esta diferencia en propiedades, es consecuente con que en cada fase se encuentran moléculas distintas y por consiguiente las fuerzas intermoleculares también son diferentes, esta región tiene un espesor de unos cuantos diámetros moleculares [40]. Se afirma que la interfase es consecuencia de las diferencias físicas y químicas que dos fases volumétricas adyacentes y constituye la región límite entre fases [41]. Algunos autores utilizan la palabra superficie para nombrar a una interfase en la cual una de las fases adyacentes es gas o vacío.

Esta región tiene propiedades particulares y su estudio es de gran importancia para sistemas donde el área superficial o interfacial es mucho mayor al volumen total pues la interfase caracteriza a este tipo de sistemas denominados *sistemas dispersos* -como emulsiones, espumas y suspensiones- que se encuentran en prácticamente todos los aspectos de la vida.

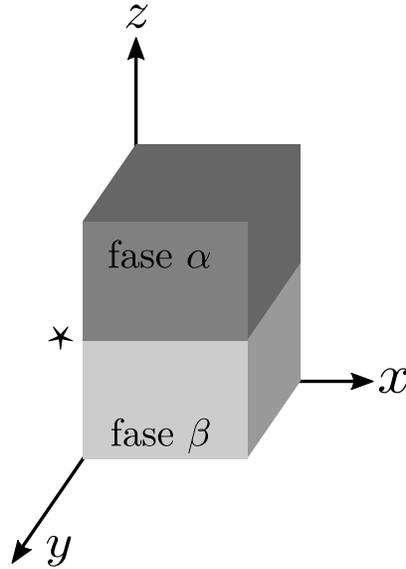


Figura 4.1: Representación de la interfase (\*) entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

## 4.2. Tensión superficial

Consideremos un sistema cerrado, y dos fases, el cual se encuentra en equilibrio térmico, químico y mecánico, con un área interfacial plana normal a la dirección del eje ( $z$ ), donde la región (\*) corresponde a la frontera entre ambas fases (Figura 4.1). El sistema está compuesto de dos fases arbitrarias  $\alpha$  y  $\beta$  (que pueden ser líquido/vapor o líquido/líquido), la presión ejercida sobre las paredes del sistema es consecuencia única de las propiedades de cada región. La condición para que un fluido no este en movimiento, es decir, sea estático, es:

$$\frac{\partial P_{xx}(x, y, z)}{\partial x} = \frac{\partial P_{yy}(x, y, z)}{\partial y} = \frac{\partial P_{zz}(x, y, z)}{\partial z} = 0 \quad (4.1)$$

Donde  $P_{xx}$ ,  $P_{yy}$  y  $P_{zz}$  representan la presión ejercida normal a los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$  respectivamente. Dada la condición de isotropía en el plano  $xy$  la presión ejercida normal al eje  $x$  es la misma que la ejercida en el eje ( $y$ ), es decir;  $P_{xx} = P_{yy}$ , y por lo tanto

$$\frac{\partial P_{zz}(z)}{\partial z} = 0 \quad ; \quad P_{zz} = P_N = cte \quad (4.2)$$

Si el sistema es isotrópico en el plano  $xy$ , las propiedades en cada punto de dicho plano permanecerán constantes. Sin embargo, cambiarán en función de la posición respecto del eje  $z$ , condición de anisotropía con respecto del eje  $z$ .

$$P_T(z) = P_{xx} = P_{yy} \quad (4.3)$$

$P_N$  es la presión ejercida transversal al plano  $xy$  ( $P_{zz}$ ) y  $P_T$  es la presión que se ejerce sobre los planos  $zx$  ( $P_{yy}$ ) y  $zy$  ( $P_{xx}$ ). Lejos de la superficie  $P_N = P_T$ , mientras que en la interfase  $P_N \neq P_T$ . Para conocer la diferencia entre  $P_N$  y  $P_T$ , delimitemos una superficie en cualquier plano perpendicular al de la interfase. Esta superficie tendrá como dimensiones  $lw$  donde  $w$  será la longitud en el plano  $x$  o  $y$ , mientras que  $l$  será la longitud en dirección  $z$  cuyo centro está en la mitad de la interfase. En la interfase la fuerza (recordemos que la presión corresponde a la relación entre la fuerza y el área, y esta última en el sistema permanece constante) ejercida por la presión  $P_T$  es:

$$F_i = - \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P_T(z) w dz \quad (4.4)$$

En el seno de la fase, la fuerza se expresa:

$$F_b = - \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P w dz \quad (4.5)$$

La diferencia de fuerzas y por tal de presiones, es:

$$F_i - F_b = - \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P_T(z) w dz + \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} P w dz \quad (4.6)$$

Al dividir esta diferencia de fuerzas entre la longitud de la interfase y definir una presión unidimensional, queda definida la fuerza por unidad de longitud que corresponde a la tensión superficial:

$$\sigma = \frac{F_i - F_b}{w} = \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} [P - P_T(z)] dz \quad (4.7)$$

---

Extendiendo los límites de integración

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} [P - P_T(z)] dz \quad (4.8)$$

Entonces la tensión superficial o tensión interfacial  $\sigma$ , es resultado de la presión tangencial en la región interfacial. La diferencia de presiones tiene como consecuencia que en la interfase exista un exceso de fuerza con respecto a las fases volumétricas. Esta diferencia de presiones y por tal de fuerzas, aumentará en tanto mayor sea la diferencia en las fuerzas intermoleculares en las fases analizadas. Una forma de entender a la tensión superficial es como la energía por unidad de área, que da cuenta de la tendencia de un líquido a reducir espontáneamente su área superficial. Se puede definir también como la energía (perpendicular a la superficie) asociada a la formación de una superficie por unidad de área a una temperatura dada. Por lo tanto el trabajo superficial ( $W_s$ ) es el trabajo necesario para aumentar un área de superficie ( $a$ ) [42]

$$dW_s = \sigma da \quad (4.9)$$

Los líquido poseen un valor característico y propio de tensión superficial. Algunas de las unidades más comunes en que se expresa son:  $\frac{N}{m}$ ,  $\frac{erg}{cm^2}$ ,  $\frac{dina}{cm}$ .

La tensión superficial de los líquidos puros se ve modificada con la adición de un segundo componente, pues se modifican las interacciones intermoleculares.

### 4.3. Anfifilos

Para modificar la tensión superficial se ocupan agentes llamados *anfifilos* los cuales presentan en su estructura dos zonas con características distintas, una parte de una molécula de tensoactivo es afín a compuestos polares, por ejemplo el agua, porción hidrofílica, mientras que la otra es afín a materiales no polares, como compuestos orgánicos, porción hidrofóbica (Figura 4.2) [41].



Figura 4.2: Esquematación de los anfifilos

Se distinguen dos tipos de anfifilos: *líquidos simples* y tensoactivos. Ambos, tensoactivos y *líquidos simples*, abaten la tensión superficial conforme se adiciona material a un disolvente, los tensoactivos lo hacen a bajas concentraciones, además los *líquidos simples* tienen pesos moleculares bajos comparados con los tensoactivos. No obstante, la propiedad fundamental que distingue a los tensoactivos de los líquidos simples, es la formación de agregados moleculares en la disolución. Al ir aumentando la concentración de tensoactivo en la disolución se incrementa la concentración de superficie, teniendo como consecuencia que cada molécula de tensoactivo se oriente, ocupando un área cada vez menor la cual tiende a un valor límite, que físicamente corresponde a la saturación de la superficie [43]. En la saturación, el disolvente ya no puede recibir material adicional, sin embargo, el disolvente aún es capaz de integrar tensoactivo a la disolución. Este proceso conlleva a la formación de agregados moleculares, los agregados moleculares presentan tamaños y estructuras diversas, de acuerdo a la geometría del tensoactivo [44], que dará lugar a formas de empaquetamiento con tamaños distintos (Figura 4.3).

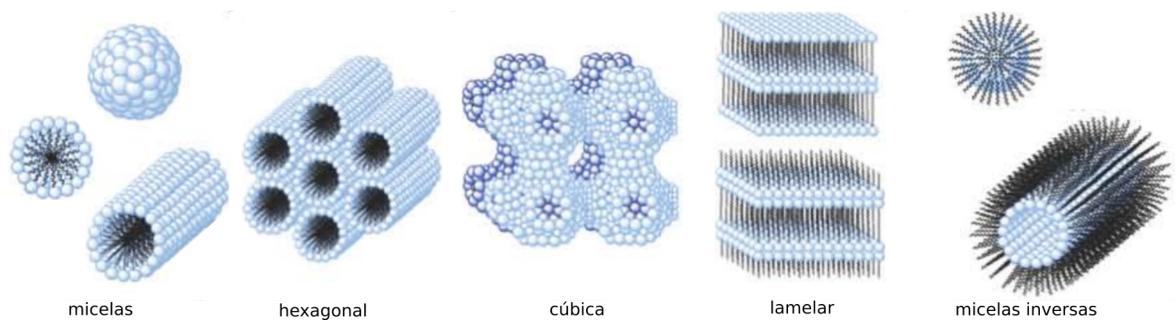


Figura 4.3: Ejemplos de agregados moleculares de distintos tamaños y geometrías. [45]

La concentración micelar crítica  $x_{cmc}$ , es la concentración a la que se aparecen las micelas. McBain [46] fue el primero en proponer la formación de micelas como resultado de la atracción entre las cadenas hidrocarbonadas. Novelo-Gracia [47] postulan que al haber dos porciones con

---

afinidades distintas en las moléculas de tensoactivos, presentan comportamientos disímiles; las interacciones entre el agua y la parte hidrofílica favorecen la solubilidad del tensoactivo, mientras que las interacciones de la porción hidrofóbica desfavorecen la solubilidad. De acuerdo con Sandoval [48] el mecanismo por el cual se compensa el efecto hidrofóbico es la migración del tensoactivo a la superficie, así como la orientación de la porción hidrofóbica de forma que disminuyan las interacciones no favorables con el agua (Figura 4.4).

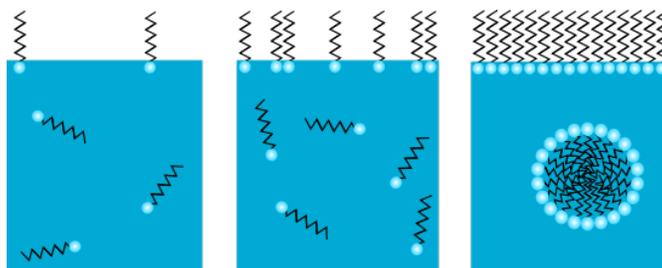


Figura 4.4: Esquematización del proceso de micelización de un tensoactivo en agua.

#### 4.3.1. Tensoactivos no iónicos

A su vez los tensoactivos se clasifican en: *aniónicos*, *catiónicos* y *anfotéricos* de acuerdo a la carga en disolución que adquiere la parte hidrofílica de la molécula, así como *no iónicos* para aquellos que no forman iones en disolución [43]. Los tensoactivos no iónicos etoxilados son aquellos cuya porción hidrofílica está constituida por óxidos de etileno. La porción hidrocarbonada de estos materiales proviene generalmente de la industria petroquímica aunque también se pueden obtener de grasas o aceites vegetales. La adición de óxidos de etileno se realiza mediante el proceso en que materiales orgánicos  $R-H$  reacciona con el anillo de óxido de etileno (Figura 4.5), donde  $R$  es un grupo polar con un átomo de hidrógeno susceptible de ataques nucleofílicos, como en los alcoholes y ácidos carboxílicos [49].

De esta forma se obtienen distintos materiales formados por la adición consecutiva de monómero de óxido de etileno. La distribución de pesos moleculares depende de la cinética de la polimerización. El tamaño de la porción hidrofílica y de la porción hidrofóbica tiene efectos sobre algunas



Figura 4.5: Esquema general de la reacción de polimerización de tensoactivos etoxilados

propiedades del tensoactivo etoxilado en disolución, una de ellas es el número de agregación, magnitud definida como el número de moléculas de tensoactivo que conforman un microagregado [50]. Al aumentar la cantidad de óxidos de etileno, el número de agregación disminuye [43], por el contrario al aumentar la porción hidrofóbica en el tensoactivo etoxilado el número de agregación aumenta. Otra propiedad de los tensoactivos etoxilados en disolución acuosa que se ve modificada con el tamaño de las porciones hidrofílica e hidrofóbica, es la solubilidad. A una misma temperatura y composición, el aumento en la porción hidrofílica incrementa la solubilidad del tensoactivo en agua, es decir, para compensar la salida de moléculas de agua, se integran moléculas de tensoactivo en la micela [44]. En el presente trabajo se utilizaron tensoactivos de diferentes familias homologas de tipo no iónico, que a continuación se describen.

### Alcohol tridecilico etoxilados

Los alcoholes trideclicos ( $C_{13}E_m$ ) son una familia homóloga de tensoactivos de tipo no iónicos cuya estructura consta de una cadena alquílica de trece carbonos en promedio y  $m$  número de moles de óxido de etileno, Figura 4.6. Frente a los nonilfenol etoxilados presentan la ventaja de tener costos accesibles y un toxicidad baja, por lo que son compatibles con el ambiente.



Figura 4.6: Estructura de los alcoholes trideclicos etoxilados ( $C_{13}E_m$ ). Verde: zona no polar, rojo: zona polar

---

## Nonilfenol etoxilados

Los nonil fenol etoxilados ( $NF-m$ ) son una familia homologa de tensoactivos tipo no iónico, es decir, no forman cargas en disolución. Su estructura está formada por una cadena alquilica de nueve carbonos, un anillo aromático de seis miembros y  $m$  números de óxidos de etileno, Figura 4.7. Los nonil fenol etoxilados han sido utilizados en formulaciones de diversos productos debido a sus características, versatilidad y bajo costo [51]. Sin embargo, en años recientes ha sido prohibido su uso en distintas reglamentaciones no nacionales. Las restricciones en su uso radican en la formación de materiales de alta toxicidad, como anillos de benceno al degradarse la molécula de los ( $NF-m$ ). En este trabajo se les incluye como referencia de comportamiento con miras a remplazar estos materiales por otros con características fisicoquímicas similares, pero disminuyendo los riesgos al medio ambiente.



Figura 4.7: Estructura de los nonil fenol etoxilados ( $NF-m$ ) (Verde: zona no polar, rojo: zona polar)

## 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol etoxilados

La familia homologa de los 2, 5, 8, 11-tetrametil-6-dodecin-5, 8-diol etoxilados son tensoactivos no iónicos, bajo el nombre comercial *Dynol* [52]. Tiene una cadena principal de doce átomos de carbono, un triple enlace en el carbono 6 y en las posiciones 2, 5, 8 y 11 grupos metilo. En las posiciones 5 y 8 se ubican ramificaciones formadas por oxido de etileno, las suma de  $m$  y  $n$  es número de etoxilación de la molécula, Figura 4.8. Una de sus aplicaciones de particular interés es la de humectante y dispersante de ugmentos en la formulación de tintas para impresoras de inyección de tintas usadas en superficies hidrofóbicas [53].

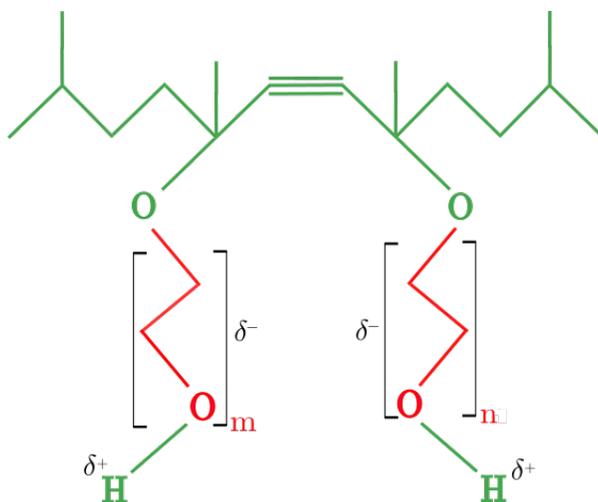


Figura 4.8: Estructura de los 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol etoxilados (Dynol). Verde: zona no polar, rojo: zona polar

#### 4.4. Potenciales termodinámicos de interfases

La descripción termodinámica de la interfase explica las propiedades y fenómenos que ocurren en esta región del sistema, la termodinámica trata a la superficie como una fase adicional, con características fisicoquímicas que la distinguen. Si se quiere definir los potenciales termodinámicos que describen esta fase adicional debemos considerar las variables de este nuevo sistema, las cuales son las variables naturales de cada potencial y adicionar un término que represente el área superficial. En el caso de la energía interna  $U^* = U^*(S^*, V^*, n_i^*, a)$ , donde el símbolo (\*) indica fase superficial, está dada por

$$dU^* = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS^* + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV^* + \sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i + \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{V, S, n_i} da \quad (4.10)$$

Donde el término  $\left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{V^*, S^*, n_i^*}$  corresponde a la tensión superficial ( $\sigma$ )

$$\sigma = \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{V^*, S^*, n_i^*} \quad (4.11)$$

---

Si se sustituye la ecuación (4.11) en la ecuación (4.10) obtenemos:

$$dU^* = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS^* + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV^* + \sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i^* + \sigma da \quad (4.12)$$

La ecuación (4.12) describe el diferencial de energía interna superficial, la cual de su comparación con la definición del potencial termodinámico de la energía interna (3.8), se reescribe como:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* \quad (4.13)$$

Se sustituye (4.13) en el resto de las ecuaciones de los potenciales termodinámicos, obteniendo las ecuaciones fundamentales en función de la entalpía, la energía libre de Helmholtz y la energía libre de Gibbs para la superficie:

$$dH^* = TdS^* - V^*dP + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* \quad (4.14)$$

$$dF^* = -PdV^* - S^*dT + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* \quad (4.15)$$

$$dG^* = V^*dP - S^*dT + \sigma da + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* \quad (4.16)$$

En el capítulo anterior se define la tensión superficial ( $\sigma$ ) a partir del análisis mecánico, en esta sección lo definimos termodinámicamente como:

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial a} \right)_{T, P, n_i^*} \quad (4.17)$$

Se define en función de la energía de Gibbs porque las variables naturales de este potencial son la presión y la temperatura.

## 4.5. Ecuación de Gibbs-Duhem de una superficie

En esta sección se muestra el desarrollo para obtener la ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie. Al integrar la ecuación (4.13), se obtiene:

$$U^* = TS^* - PV^* + \sum_{i=1}^m \mu_i n_i^* + \sigma a \quad (4.18)$$

La diferencial total de la ecuación anterior esta dada por:

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* + \sum_{i=1}^m n_i^* d\mu_i + \sigma da + ad\sigma \quad (4.19)$$

Al igualar las ecuaciones (4.13) y (4.19), se obtiene:

$$S^*dT - V^*dP + \sum_{i=1}^m n_i^* d\mu_i + ad\sigma = 0 \quad (4.20)$$

La ecuación anterior es la denominada *ecuación de Gibbs-Duhem de superficie* y muestra que el cambio de la tensión superficial depende del cambio de la temperatura, presión y del potencial químico del componente  $i$ .

## 4.6. Ecuación de adsorción de Gibbs

Partiendo de la ecuación de Gibbs-Duhem de superficie (4.20), la cual a temperatura y presión constantes, se reduce a

$$0 = \sum_{i=1}^m n_i^* d\mu_i + ad\sigma \quad (4.21)$$

De la ecuación (4.21) se tiene que:

$$-ad\sigma = \sum_{i=1}^m n_i^* d\mu_i \quad (4.22)$$

---

De la definición de cantidad de material en la superficie por unidad de área  $\Gamma_i$ , a la cual se le llama concentración de superficie:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (4.23)$$

sustituyendo (4.23) en (4.22):

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^m \Gamma_i d\mu_i \quad ; \quad d\sigma = -\sum_{i=1}^m \Gamma_i d\mu_i \quad (4.24)$$

El signo menos en la ecuación (4.24) indica un decremento en la tensión superficial debido a la adsorción de material en la superficie, es decir, al aumento en la concentración superficial del componente  $i$ . En un sistema de 2 o más componentes, como la de tensoactivos en agua, moléculas de soluto, al tener una porción hidrofóbica tienden a migrar a la superficie o bien a permanecer en el seno de la fase volumétrica. Si las moléculas de soluto se localizan en la superficie, es decir se *adsorben*; el término  $\Gamma_i$  cuantifica este fenómeno. Al fenómeno inverso, migración de moléculas de soluto de la superficie hacia el seno de la disolución se denomina *desorción*. De la ecuación (4.24) podemos notar que si  $i$  representa sólo al disolvente;  $i = 1$ , la adsorción o desorción de moléculas de disolvente no modifica la tensión superficial.

Ross y Morrison [54] definen presión superficial ( $\pi$ ) como la diferencia de tensión superficial del disolvente puro  $\sigma^0$  y de la solución  $\sigma$ ; tal que:  $\pi = \sigma^0 - \sigma$  o bien;  $d\pi = -d\sigma$ , Sustituyendo la definición de presión de superficie  $\pi$  en (4.24), se obtiene la ecuación de absorción de Gibbs en términos de presión superficial:

$$d\pi = \sum_{i=1}^m \Gamma_i d\mu_i \quad (4.25)$$

La ecuación (4.25) es la ecuación de adsorción de Gibbs en términos de la presión de superficie. La cual puede reescribirse echando mano de la definición del inverso la concentración superficial ( $\Gamma$ ), como el área específica ( $A$ ), expresada en [ $\frac{cm^2}{mol}$ ] [55].

$$A = \frac{1}{\Gamma_i} \quad (4.26)$$

Sustituyendo (4.26) en (4.25):

$$d\mu = Ad\pi \quad (4.27)$$

Para el caso de una solución acuosa binaria, donde 1 indica agua y 2 indica soluto, a ecuación (4.25) se reescribe como:

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (4.28)$$

Donde  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$  son concentraciones absolutas. Para reducir esta expresión se emplea la ecuación de Gibbs-Duheim, de forma que al sustituir la ecuación (3.30) en (4.28):

$$d\pi = \left( \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{x_2}{x_1} \right) d\mu_2 \quad (4.29)$$

Donde el término dentro del paréntesis es la concentración relativa, también conocida como la concentración en exceso

$$d\pi = \Gamma_2^{(1)} d\mu_2 \quad (4.30)$$

A dilución infinita ( $x_2 \rightarrow 0$ ), la concentración en exceso del soluto es prácticamente igual a la concentración del soluto  $\Gamma_2^{(1)} \simeq \Gamma_2$ , de forma que:

$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (4.31)$$

Empleando la definición del cambio en el potencial químico en la fase volumétrica  $d\mu_i^b = RT \ln a_i$ , dado que los potenciales químicos en el equilibrio son iguales en cada fase, se sustituye en la ecuación (4.31) [55]:

$$d\pi = \Gamma_2 RT d \ln a_2 \quad (4.32)$$

Donde  $a_2$  corresponde a la actividad del soluto y  $R$  es la constante universal de los gases. Debido a que la actividad no es un parámetro experimental fácilmente controlable, se desglosa en la fracción mol veces el coeficiente de actividad, ec (4.33), lo que demanda conocer el coeficiente de actividad o bien modelos para calcularlo. En este caso, dado que el sistema es diluido se puede aplicar la

---

convención simétrica en el soluto, en la que  $\gamma_2 = 1$ , tal que:

$$d\pi = \Gamma RT d \ln \gamma_2 x \quad (4.33)$$

$$d\pi = \Gamma RT d \ln x \quad (4.34)$$

Despejando para  $\Gamma$ :

$$\Gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (4.35)$$

La ecuación (4.35) es una de las formas en que se expresa la Isoterma de Adsorción de Gibbs (IAG), que relaciona las propiedades de la superficie con las propiedades del seno de la disolución.

## 4.7. Ecuación de estado superficial de Gibbs en saturación

Los modelos denominados como ecuaciones de estado superficial (EES), son aquellos que describen el comportamiento de la superficie para interpretar las interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente. Los resultados experimentales de tensión superficial se condensan en una teoría a partir de la cual se analizan e interpretan. Para obtener la ecuación de estado superficial de Gibbs en saturación, la EES utilizada en el presente trabajo, se comienza por recordar la isoterma de adsorción de Gibbs (4.35), la cual relaciona una propiedad de la disolución con la superficie, describe el proceso mediante el cual un tensoactivo en disolución se transporta a la superficie con respecto al incremento de la concentración del seno de la disolución. En la representación de  $\pi$  vs  $\ln x$  (Figura 4.9) al ir aumentando la concentración de la disolución de tensoactivo, la presión superficial se eleva, debido a una mayor concentración superficial. Esta tendencia continua por un intervalo de concentraciones (condición lineal), hasta que cambia de régimen (región de presión superficial constante) cuando la superficie se ha saturado, que en disolución corresponde a la formación de micelas, en dicha región la presión superficial es máxima  $\pi_m$  y a una concentración superficial de saturación  $\Gamma_m$ . La isoterma de adsorción de Gibbs (4.35), tiene una pendiente máxima en la zona

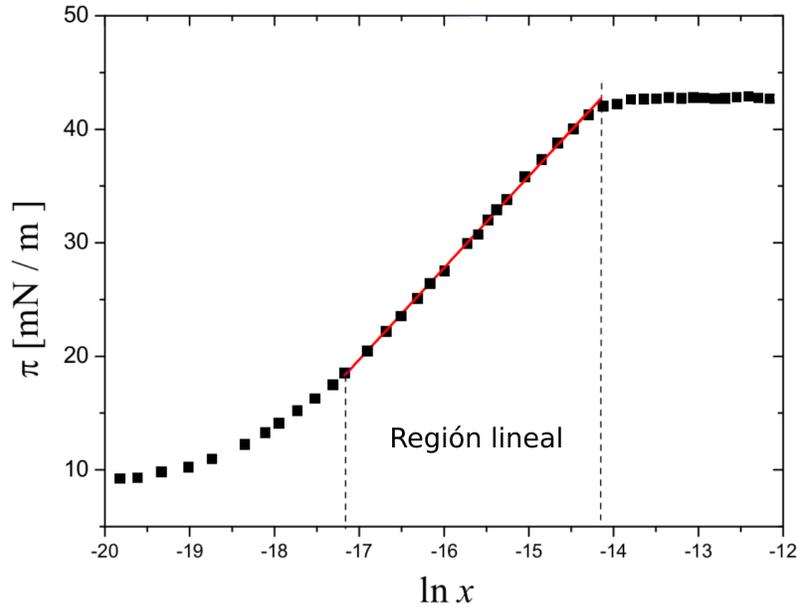


Figura 4.9: Condiciones de concentración y de presión superficial en donde se observa un comportamiento lineal [47].

lineal, así como una pendiente constante en la zona correspondiente a saturación. En la región lineal, la isoterma de adsorción de Gibbs(4.35) se puede escribir como:

$$\Gamma_m = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{T, x_{cmc}} \quad (4.36)$$

Integrando la isoterma de adsorción de Gibbs en la zona de saturación, donde los límites de valides, son:  $\pi_m$  y  $x_{cmc}$ :

$$\int_{\pi}^{\pi_m} d\pi = \Gamma_m RT \int_x^{x_{cmc}} d \ln x \quad (4.37)$$

Se obtiene la ecuación:

$$\pi = (\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{cmc}) + \Gamma_m RT \ln x \quad (4.38)$$

La ecuación (4.38) representa una línea recta donde la pendiente corresponde a  $\Gamma_m RT$  y la ordenada al origen a  $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{cmc}$ , en consecuencia, de la ordenada al origen se calcula el valor de  $\ln x_{cmc}$  y de este el de  $x_{cmc}$ . La ecuación de estado superficial de Gibbs en saturación fue propuesta por Novelo-Gracia en 2005 [47].

---

## 4.8. Ecuación de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir es una ecuación fenomenológica basada en los siguientes postulados [48]:

1. Los lugares propios para la adsorción son igualmente probables, es decir, superficie homogénea.
2. Cada sitio disponible para la adsorción puede albergar sólo una molécula, es decir, el material se adsorbe en una sola capa.
3. Una vez adsorbidas, las moléculas del soluto no interaccionan con moléculas vecinas.

Con base a estos postulados se propone, que la rapidez de adsorción es directamente proporcional tanto a la cantidad de espacios libres en la superficie  $(1 - \Omega)$  como a la cantidad de material presente en el seno de la disolución  $x$ , mientras que la rapidez de desorción sólo es proporcional a la cantidad de espacios ocupados en la superficie,  $\Omega$  [48].

$$v_{ads} = k_{ads}(1 - \Omega)(x) \quad (4.39)$$

$$v_{des} = k_{des}\Omega \quad (4.40)$$

Donde  $k_{ads}$  y  $k_{des}$  son constantes de adsorción y desorción respectivamente. En el equilibrio las dos velocidades son iguales  $v_{ads} = v_{des}$  el equilibrio:

$$k_{ads}(1 - \Omega)(x) = k_{des}\Omega \quad (4.41)$$

Se define  $\beta$  como:

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} = \beta \quad (4.42)$$

Al ser  $\beta$  la razón entre la constante de adsorción y la constante de desorción, representa un coeficiente de reparto entre el bulto y la superficie, también se puede interpretar como la tendencia del tensoactivo por permanecer en el bulto o migrar a la superficie, o en otras palabras, como un parámetro que da cuenta por la hidrofobicidad del tensoactivo. Sustuyendo (4.41) en (4.42)

$$\beta = \frac{\Omega}{(1 - \Omega)x} \quad (4.43)$$

Despejando  $\Omega$ :

$$\Omega = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (4.44)$$

La ecuación (4.44) es la isoterma de adsorción de Langmuir. Dado que se utilizó la diferencia  $(1 - \Omega)$  para referirse a la porción de espacios disponibles,  $\Omega$  será entonces la fracción de espacios ocupados, y está definida como:

$$\Omega = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \quad (4.45)$$

Entonces:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m \beta x}{1 + \beta x} \quad (4.46)$$

Sustituyendo la ecuación (4.46) en la isoterma de adsorción de Gibbs (4.35), que contiene la relación entre la concentración de soluto en la superficie y la variación de la presión superficial respecto a la composición de la fase volumétrica [55]:

$$\frac{\Gamma_m \beta x}{1 + \beta x} = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi}{d \ln x} \right) \quad (4.47)$$

Rearreglando:

$$\frac{\beta x}{1 + \beta x} = \frac{x}{\Gamma_m RT} \left( \frac{d\pi}{dx} \right) \quad (4.48)$$

$$d\pi = \Gamma_m RT \frac{\beta}{1 + \beta x} dx \quad (4.49)$$

---

Integrando la ecuación:

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_m RT \int_0^x \frac{\beta}{1 + \beta x} dx \quad (4.50)$$

Se obtiene la ecuación de Langmuir:

$$\pi = \Gamma_m RT \ln(1 + \beta x) \quad (4.51)$$

Que relaciona el cambio en la presión superficial con la concentración de anfifilo en disolución, y permite caracterizar materiales en disolución mediante los parámetros fundamentales; concentración máxima en la interfase ( $\Gamma_m$ ) y coeficiente de reparto ( $\beta$ ) [48].

## Capítulo 5

# Mojado

*Mojabilidad* se define como "la tendencia de un fluido a extenderse o adherirse a una superficie sólida o a otro fluido inmiscible" [3]. El fenómeno de mojado y esparcido puede abarcar interfases líquido-líquido aunque es más común para las interfases sólido-líquido, en el que se enfoca el presente trabajo. Cada vez que un proceso implica la humectación de un sólido por un líquido se sustituye un área de la interfase sólido-vapor por un área igual de la interfase sólido-líquido y por lo general también se acompaña de una extensión de la interfase líquido-vapor [56]. Como cada interfase tiene su energía específica de superficie, el cambio de extensión de cada interfase, da como resultado un cambio neto (disminución o aumento) de la energía total de la superficie. El mojado es uno de los fenómenos de superficie que caracterizan la interacción sólido-líquido, el cual depende de la naturaleza de los materiales en contacto. A diferencia de los líquidos, en los sólidos las partículas superficiales no presentan movilidad, en consecuencia no se contraen espontáneamente [57].

### 5.1. Ángulo de contacto

Un líquido situado sobre un sólido lo mojará en cierta medida la cual se cuantificará en función del *ángulo de contacto* ( $\theta$ ) definido entre las fases líquida y sólida [42]. Un ángulo de contacto de

*equilibrio* se puede medir a través del "perfil" de una gota de líquido depositada sobre un sólido [3]. El ángulo de contacto ( $\theta$ ) en un sistema ideal se esquematiza en la Figura 5.1. Para el fenómeno descrito, Adamson [42] propone que la energía libre de superficie de un sólido  $\Delta G^s$ , es acompañada de un pequeño desplazamiento del líquido, en función del cambio en el área cubierta del sólido  $\Delta a$ , como:

$$\Delta G^s = \Delta a (\sigma_{sl} - \sigma_{sv}) + \Delta a \sigma_{lv} \cos (\theta - \Delta\theta) \quad (5.1)$$

En el equilibrio [42]

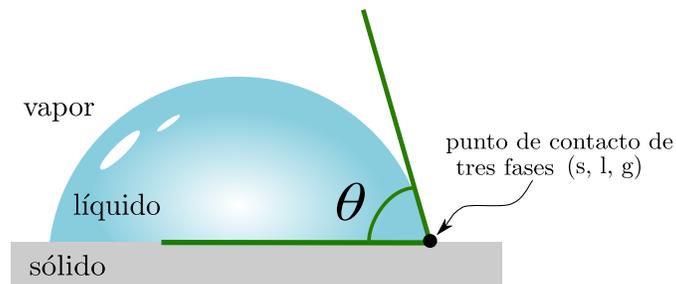


Figura 5.1: Perfil de una gota de líquido situada sobre un sólido.

$$\lim_{\Delta a \rightarrow 0} \frac{\Delta G^s}{\Delta a} = 0 \quad (5.2)$$

Por lo que:

$$\sigma_{sl} - \sigma_{sv} + \sigma_{lv} \cos \theta = 0 \quad (5.3)$$

O bien:

$$\sigma_{lv} \cos \theta = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} \quad (5.4)$$

La ecuación (5.4) denominada *ecuación de Young*, fue postulada por Thomas Young en su "Ensayo sobre la Cohesión de los Fluidos" de 1805. Geométricamente es posible representar las fuerzas presentes en el fenómeno de mojado como un balance en el eje paralelo a la superficie del sólido (Figura 5.2). El equilibrio de fuerzas en el eje paralelo a la superficie del sólido está dado por la tensión superficial de la interfase sólido/líquido y la proyección en  $x$  de la tensión superficial de la interfase líquido/vapor lo que equivale a la tensión superficial de la interfase sólido/vapor [41]:

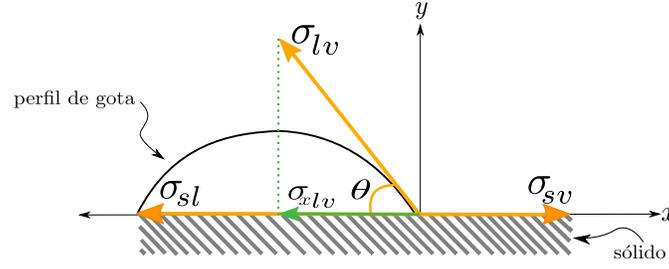


Figura 5.2: Fuerzas presentes en el fenómeno de mojabilidad entre una gota de líquido y una superficie sólida;  $\sigma_{lv}$  tensión superficial líquido-vapor,  $\sigma_{sv}$  tensión superficial sólido-vapor,  $\sigma_{ls}$  la tensión interfacial líquido-sólido,  $\sigma_{xlv}$  proyección en el eje  $x$  de la tensión líquido-vapor.

$$\sigma_{sl} + \sigma_{xlv} = \sigma_{sv} \quad (5.5)$$

A través de la función trigonométrica coseno del ángulo  $\theta$  ( $\cos \theta$ ):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{xlv}}{\sigma_{lv}} \quad (5.6)$$

$$\sigma_{lv} \cos \theta = \sigma_{xlv} \quad (5.7)$$

$$\sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos \theta = \sigma_{sv} \quad (5.8)$$

$$\sigma_{lv} \cos \theta = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} \quad (5.9)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (5.10)$$

El intervalo del ángulo de contacto es desde los  $\theta = 180^\circ$  para el caso de *no mojado* del sólido por el líquido, y hasta  $\theta = 0^\circ$  donde el sólido presentará un *mojado completo*. Todos los ángulos de contacto en el intervalo entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$  indican *mojado parcial* [58]. Dentro del estado del arte del ángulo de contacto existen otros términos como lo son la *fobicidad*, *filicidad*, *superfobicidad* y *superflicidad*, estos términos son utilizados para clasificar al sólido en función del valor de ángulo de contacto [59], como se muestra en la Figura 5.3:

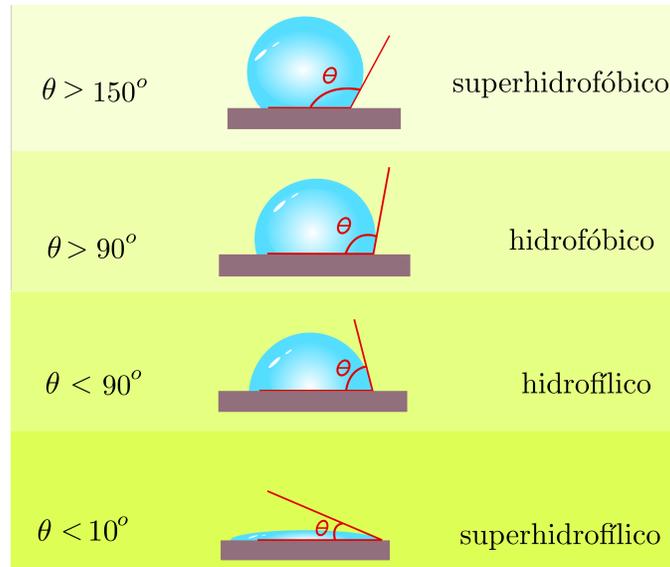


Figura 5.3: Clasificación de los sólidos en contacto con agua en función del valor de ángulo de contacto.

### 5.1.1. Rugosidad de la superficie sólida

Por definición, una superficie sólida ideal se supone **atómicamente plana y químicamente homogénea**, en contraposición de las superficies sólidas reales que incluso cuando en nivel macroscópico se aprecian lisas, microscópicamente presentan grietas, rupturas, huecos, etc. La rugosidad de los sólidos y como incide en el ángulo de contacto, ha sido estudiado por muchos autores, y la idea principal es que la a rugosidad definirá el área de contacto sólido-vapor y sólido-líquido. Cassie [60] describió el ángulo de contacto de superficies rugosas, quién interpretó la ecuación de Young (5.10) como una relación geométrica entre la energía ganada al formar una unidad de área de interfase sólido-líquido y la energía requerida para formar una unidad de área de interfase líquido-vapor. Postula, que la naturaleza superhidrofóbica de una superficie rugosa está causada por bolsas microscópicas de aire que quedan atrapadas debajo de la gota de líquido, lo que lleva a una interfase heterogénea [59] esquematizada en la Figura 5.4.

$$\theta_C = -1 + \phi_s(1 + \cos \theta) \quad (5.11)$$

Donde  $\theta_C$  es el ángulo de contacto de Cassie y  $\phi_s$  es la fracción del sólido en contacto con el líquido. Por su parte el modelo de Wenzel [11] propone una gota sobre una superficie rugosa (rugosidades

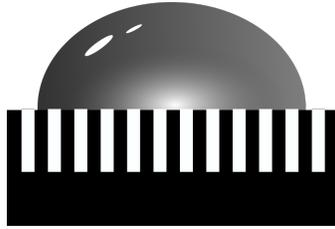


Figura 5.4: Modelo de Cassie de rugosidad del sólido.

de dimensiones menores a la de la gota) donde el líquido se introduce en las rugosidades, es decir, ingresa en los poros o asperezas, esquematizado en la Figura 5.5, para lo cual define el factor de rugosidad  $\mathfrak{R}$  como:

$$\mathfrak{R} = \frac{\text{área superficial real}}{\text{área superficial proyectada}} \quad (5.12)$$

Propone además una relación entre el ángulo de contacto de equilibrio y el ángulo de contacto aparente ( $\theta_W$ ) o ángulo de contacto de Wenzel [1]:

$$\cos \theta_W = \mathfrak{R} \cos \theta \quad (5.13)$$

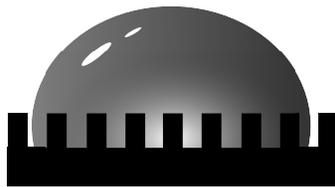


Figura 5.5: Modelo de Wenzel de rugosidad del sólido.

---

## 5.2. Trabajo de cohesión y adhesión

En la Figura 5.14 se observa una fase homogénea ( $\alpha$ ), el trabajo reversible requerido para separar dicho material y formar dos nuevas interfases con área superficial unitaria se define como *trabajo de cohesión* ( $W^c$ ), y da cuenta por las interacciones entre moléculas idénticas. En tanto que el proceso implica la formación de superficie y dado que el trabajo requerido para ese proceso es igual a la tensión superficial, la expresión matemática del trabajo de cohesión  $W^c$  es la diferencia entre el estado energético final y el inicial [41], [58]:

$$W^c = 2\sigma_\alpha \quad (5.14)$$

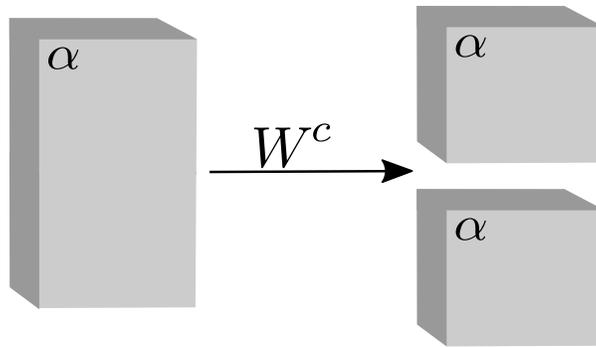


Figura 5.6: Representación del trabajo de cohesión ( $W^c$ ), donde se ilustra una porción de materia de un sólo material ( $\alpha$ ).

Por otro lado, para un sistema formado por dos fases condensadas ( $\alpha$  y  $\beta$ ) que forman una interfase de área de contacto unitaria ( $1\text{cm}^2$ ), el *trabajo de adhesión*  $W^a$  es el trabajo empleado para separar ambas fases y será proporcional a la fuerza con la que ambas fases se atraen entre sí. Se calcula el trabajo de adhesión mediante la diferencia entre el estado energético final y el inicial, es decir [41]:

$$W^a = \sigma_\alpha + \sigma_\beta - \sigma_{\alpha\beta} \quad (5.15)$$

La ecuación (5.15) es la ecuación general del trabajo de adhesión. Y si observamos con detenimiento

podremos darnos cuenta de que el trabajo de cohesión es un caso particular del trabajo de adhesión, donde  $\alpha = \beta$  y por tal no existe la tensión interfacial  $\sigma_{\alpha\beta}$ . Si  $\alpha = L$  y  $\beta = S$  *adhesión sólido-líquido*, el trabajo de adhesión sólido-líquido ( $W_{SL}^a$ ) está dado por la suma de tensiones interfaciales líquido-vapor y sólido-vapor menos la tensión interfacial sólido-líquido.

$$W_{ls}^a = \sigma_{lv} + \sigma_{sv} - \sigma_{sl} \quad (5.16)$$

La ecuación (5.16) es la *ecuación de Dupré*. Al sustituir la ecuación de Young en su forma (5.9) en la ecuación (5.16) se obtiene [10] [40]:

$$W_{sl}^a = \sigma_{lv} + (\sigma_{lv} \cos \theta) \quad (5.17)$$

$$W_{sl}^a = \sigma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (5.18)$$

La ecuación (5.18) combina las ecuaciones de Dupré y Young, por lo que es llamada *ecuación de Young-Dupré*, y expresa el trabajo de adhesión en función de términos medibles como los son el ángulo de contacto y la tensión superficial líquido/vapor.

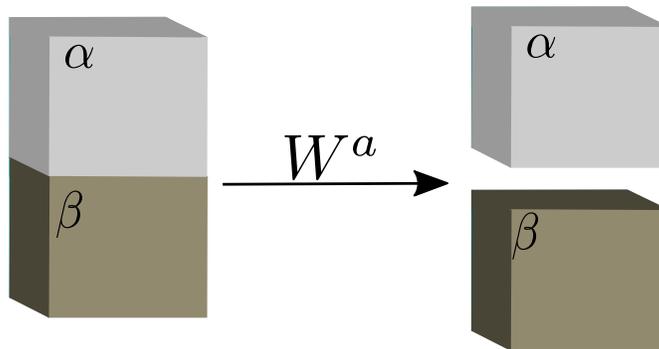


Figura 5.7: Representación del trabajo de adhesión.

---

### 5.2.1. Ángulo de contacto y tensión superficial

Para el contacto de las interfases sólido y líquido, como se mencionó en la introducción, el ángulo de contacto es la medida experimental con que se cuenta además de la tensión superficial líquido-vapor ( $\sigma_{lv}$ ), y como se ha visto en esta sección, la ecuación que relacione estas dos cantidades es la ecuación de Young (5.4). Sin embargo, aún contando con estos términos de la ecuación, aún siguen sin ser asequibles experimentalmente las tensión superficial sólido-vapor ( $\sigma_{sv}$ ) y la tensión interfacial sólido-líquido ( $\sigma_{sl}$ ). Para explicar estas dos cantidades y su relación se han desarrollado diferentes modelos, en los que las tensiones interfaciales se dividen en función de las interacciones intermoleculares en cada fase, pues la tensión superficial ( $\sigma$ ) es una medida directa de las fuerzas intermoleculares. Como una forma de dar cuenta de las interacciones intermoleculares que actúan entre dos líquidos Fowkes [61] propuso separar las contribuciones debidas a las diferentes fuerzas, en polares o debidas a puentes de hidrógeno y de dispersión, debidas a los dipolos instantáneos de las moléculas, o mejor conocidos como, fuerzas de dispersión de London, de forma que:

$$\sigma = \sigma^p + \sigma^d \quad (5.19)$$

El trabajo de Fowkes fue originalmente planteado para contacto líquido-líquido, donde la tensión interfacial se calcula en función de las tensiones superficiales de ambos líquidos,  $\sigma_1$  para uno de los líquidos, y  $\sigma_2$  para el otro, así como de las interacciones entre ellos, interpretadas como la media geométrica de la parte dispersiva ( $\sigma^d$ ) y de la parte polar ( $\sigma^p$ ) de la tensión superficial de cada uno de los líquidos:

$$\sigma_{l_1 l_2} = \sigma_{l_1} + \sigma_{l_2} - 2\sqrt{\sigma_{l_1}^d \sigma_{l_2}^d} \quad (5.20)$$

Con su método Fowkes llega a los valores de la componente dispersiva y polar de la tensión superficial del agua como:  $\sigma_{H_2O}^d = 21.8[mN/m]$  y  $\sigma_{H_2O}^p = 51.0[mN/m]$ .

Reinterpretando la relación de Fowkes(5.20) para la interfase sólido-líquido:

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} \quad (5.21)$$

Owens y Wend [62] extienden el trabajo de Fowkes para los casos en que operan tanto fuerzas de dispersión como fuerzas polares.

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sv} + \sigma_{lv} - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} - 2\sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \quad (5.22)$$

Los trabajos de Owens y Wend [62], Rabel [63] y Kaelble [64] combinan la ecuación de Young (5.4) con la ecuación (5.22), obteniendo la ecuación:

$$\sigma_{sl} - \sigma_{sv} = \sigma_{lv} - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} - 2\sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \quad (5.23)$$

$$\sigma_{lv} \cos \theta + \sigma_{lv} = 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + 2\sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \quad (5.24)$$

$$\frac{\sigma_{lv}(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \frac{2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d}}{2\sqrt{\sigma_l^d}} + \frac{2\sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p}}{2\sqrt{\sigma_l^d}} \quad (5.25)$$

$$\frac{\sigma_{lv}(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} + \sqrt{\sigma_s^d} \quad (5.26)$$

Con la cual, usando al menos dos líquidos cuyos valores de las componentes de tensión superficial  $\sigma_l^d$  y  $\sigma_l^p$  sean conocidos, y el ángulo de contacto  $\theta$  entre estos líquidos y un sólido, es posible utilizar la ecuación anterior para obtener los valores de las componente dispersiva  $\sqrt{\sigma_s^d}$  (ordenada al origen) y la componente polar  $\sqrt{\sigma_s^p}$  (pendiente) de la tensión sólido-vapor. Este método para calcular la tensión superficial de un sólido se conoce como el método OWRK (Owens, Wend, Rabel y Kaelble).

## Capítulo 6

# Experimental

### 6.1. Tensión superficial

Las determinaciones de tensión superficial se efectuaron mediante el método del anillo de Dünny [1], en el tensiómetro TANTEC® ST-PLUS Semi-automatic Surface, con el anillo con un diámetro de  $2\text{cm}$ . La técnica consiste en vertir dentro de una celda de vidrio de doble pared o chaqueta de control de temperatura, encender el control de temperatura, colocar la celda en la platina del equipo. Por otro lado, se flamea el anillo (hecho de una aleación de platino e iridio), y una vez limpio se coloca en el soporte del equipo, justo por arriba de la celda de vidrio. El anillo permanece fijo en todo el proceso, es la celda de vidrio quien se acerca o aleja del anillo mediante la perilla de control del elevador de la celda (Figura 6.1). Posteriormente, se asciende la platina hasta introducir el anillo en la muestra y se realiza la tara, a partir de este momento se dejan pasar  $30\text{ min}$  para que el sistema llegue a equilibrio térmico y mecánico, pasados  $30\text{ min}$ , se hace descender la celda con la perilla de control del elevador, el tensiómetro registra un aumento en la masa debido al líquido que el anillo levanta al alejarse del líquido. Conforme se continúa el descenso de la celda el tensiómetro registra una masa máxima, la cual se registra como la masa asociada a la tensión superficial de la muestra. La ecuación que relaciona la masa registrada con la tensión superficial

es la ecuación (6.1).

$$\sigma = \frac{mg}{4\pi R} f \quad (6.1)$$

Donde  $\sigma$  es la tensión superficial,  $m$  es la masa reportada por el tensiómetro,  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $R$  es el radio del anillo empleado en la medición y  $f$  es un factor de corrección debido a la curvatura que se acrea al levantar el anillo. El descenso de la celda se debe efectuar de forma cuasi-estática, cada determinación a cabo con una rapidez de  $0.0500 \text{ g}$  cada  $15 \text{ s}$ , una vez registrado el máximo valor, la platina se eleva a su nivel inicial, para evitar continuar el descenso de la platina, dado que después del valor máximo, la masa comienza a disminuir hasta que se rompe la película de líquido adherida al anillo. Se realizaron al menos tres determinaciones para cada disolución, el promedio de las determinaciones hechas para cada concentración corresponde a un punto en las gráficas 7.1, 7.2 y 7.3.

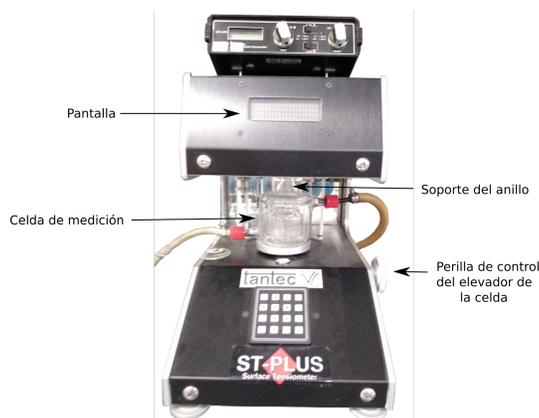


Figura 6.1: tensiómetro TANTEC® ST-PLUS Semi-automatic

## 6.2. Puntos de enturbiamiento

Para las determinaciones de punto de enturbiamiento se utilizaron los siguientes materiales: Termómetro digital Traceable® Thermometer de  $-50$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , septo de goma Suba-Seal® tubo de ensayo, vaso de precipitados de  $150 \text{ ml}$ , agitadores magnéticos, parrilla de calentamiento con

---

agitación magnética StableTemp®, soporte universal y pinzas de tres dedos, esquema general en Figura 6.2.

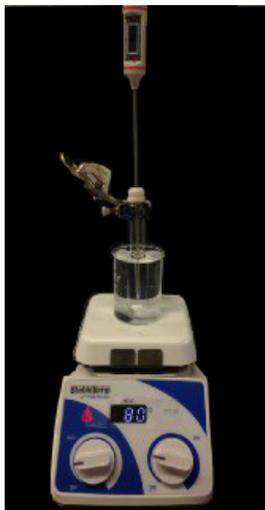


Figura 6.2: Arreglo experimental para las determinaciones de punto de enturbiamiento

Se aumento la temperatura de cada disolución, la temperatura a la cual apreció turbidez en el medio (formación de dos fases) se registró, así como la temperatura del momento después de la desaparición de opalescencia observable visualmente. El fenómeno se analizó al aumentar temperatura y al disminuir la temperatura, en cada caso la determinación se realizó por triplicado.

### 6.3. Medición de ángulo de contacto (CA)

Las mediciones de los ángulos de contacto para líquidos puros y disoluciones acuosas de tensoactivos no iónicos etoxilados se llevó a cabo en superficies adaxiales de láminas foliares de hojas completamente desarrolladas de la especie *E. aureum*, mediante el método de gota sésil. La lámina foliar fue segmentada en 6 diferentes zonas, de cada zona se tomó una muestra de  $2\text{ cm}^2$  de área, las muestras fueron fijadas en láminas de vidrio (porta objetos) con cinta adhesiva doble cara para asegurar una superficie macroscópicamente uniforme (Figura 6.3). Ángulos de contacto de equilibrio, se obtuvieron de imágenes del perfil de la gota capturadas posterior a un lapso de  $3\text{ min}$

de contacto sólido-líquido. Ángulos de contacto en función del tiempo se obtuvieron se imágenes capturadas cada 10 s de los primeros 100 s de contacto sólido-líquido, las imágenes fueron capturadas con un Microscopio Digital Dino-Lite® (Premier AM3113T). Posteriormente, las imágenes capturadas se analizaron mediante el método denominado *Análisis de la forma de la gota en un eje simétrico*, ADSA por sus siglas en inglés (*Axisymmetric Drop Shape Analysis*) utilizando el programa *ImageJ*. Todas las determinaciones se realizaron a temperatura controlada de 25°C. Los valores y la desviación estándar de cada medición fueron registrados, se realizaron 18 repeticiones para cada par superficie vegetal-disolución acuosa estudiado.

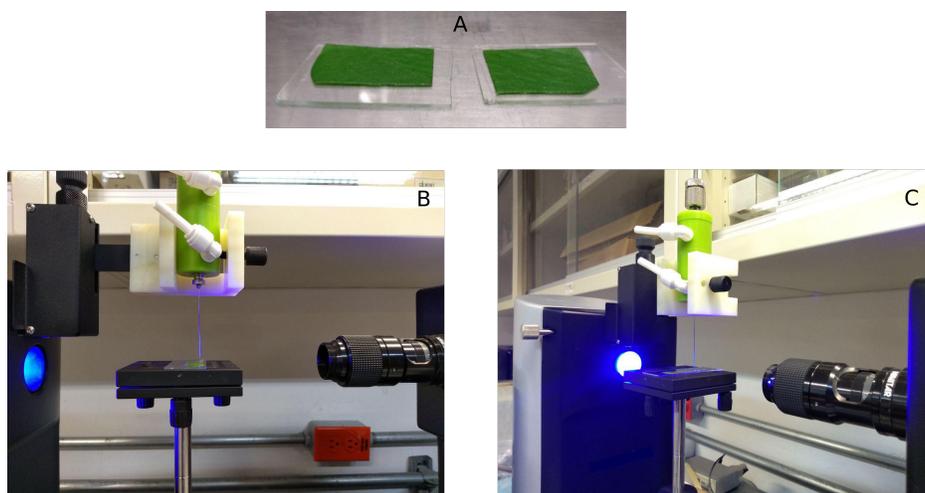


Figura 6.3: A. Cortes de la lámina foliar montados sobre placas de vidrio. B y C, arreglo experimental para las determinaciones de ángulo de contacto

### Análisis de la forma de la gota en un eje simétrico (ADSA)

El análisis de las imágenes consistió en abrir la imagen dentro del programa *ImageJ*, se selecciona la opción *Plugins*, a continuación se despliegan un menú de opciones, de las cuales se selecciona *Ángulo de contacto*, esto exagera el contraste de la imagen, lo que facilita su análisis, posteriormente se selecciona de nuevo la opción *Plugins*, y de la lista de opciones que se despliega se selecciona *Drop analysis*, esto genera dos nuevas opciones, de las cuales se selecciona *ADSA*, a continuación se establece un perímetro color verde sobre la imagen al tiempo que se genera una

---

ventana dentro del programa la cual contiene una serie de comandos que controlan el perímetro verde de la imagen, los cuales se ajustan manualmente hasta que el perímetro verde empalma perfectamente con el perfil o forma de la gota en la imagen, el programa devuelve el ángulo de contacto de la gota en cuestión, y se registra. Este proceso se repite para cada imagen.



Figura 6.4: Vista general de gotas sobre superficie vegetal.

## 6.4. Microscopía

Para caracterizar la morfología de la superficie vegetal, muestras de lámina foliar adaxial de hojas desarrolladas de la especie *E. aureum*, se sometieron a análisis vía microscopio estereoscópico, microscopio electrónico de barrido y microscopio de fuerza atómica.

### 6.4.1. Microscopio estereoscópico

Se utilizó el microscopio estereoscópico digital VELAB<sup>TM</sup> modelo VE-S5C ubicado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII), Figura 6.5. La microscopía óptica emplea iluminación LED transmitida e incidente para irradiar muestras obteniendo una imagen ampliada del espécimen a partir del fenómeno de difracción de ondas [65].



Figura 6.5: Microscopio estereoscópico VELAB™ VE-S5C

### 6.4.2. Microscopio electrónico de barrido

Se realizaron determinaciones con el microscopio electrónico de barrido con el equipo JEOL JSM-5900® ubicado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI). La microscopía electrónica de barrido (SEM, por su siglas en inglés) es una técnica que proporciona imágenes de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones, por medio de un haz delgado de electrones que recorre dicha superficie y detectores que transducen las señales que se ella emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en formar una imagen [66]. Las determinaciones se realizaron a bajo vacío para evitar deshidratar las células de la muestra, pues está demostrado que la pérdida de agua lleva a las células a colapsar lo que afecta la morfología de la superficie [14].

### 6.4.3. Microscopio de fuerza atómica

En el presente trabajo se realizaron determinaciones de microscopía de fuerza atómica, AFM por sus siglas en inglés, mediante el modo de operación llamado "verdadero no contacto", en el cual un filamento delgado (cantilever) dispuesto sobre la muestra escanea un área específica de la misma sin tocarla, dando cuenta del relieve de la superficie. Las determinaciones se realizaron con

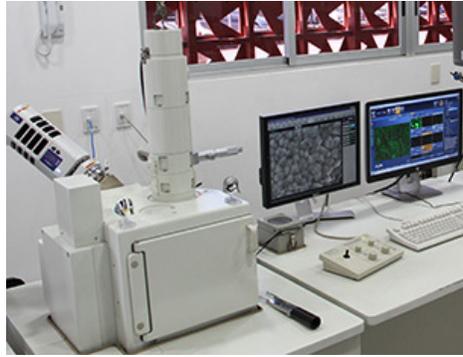


Figura 6.6: Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900

el Microscopio de fuerza atómica *Park systems* modelo NX10 ubicado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII), Figura 6.7.

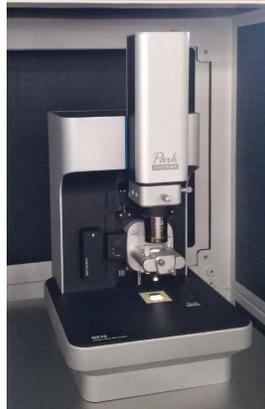


Figura 6.7: Microscopio de fuerza atómica *Park systems* NX10

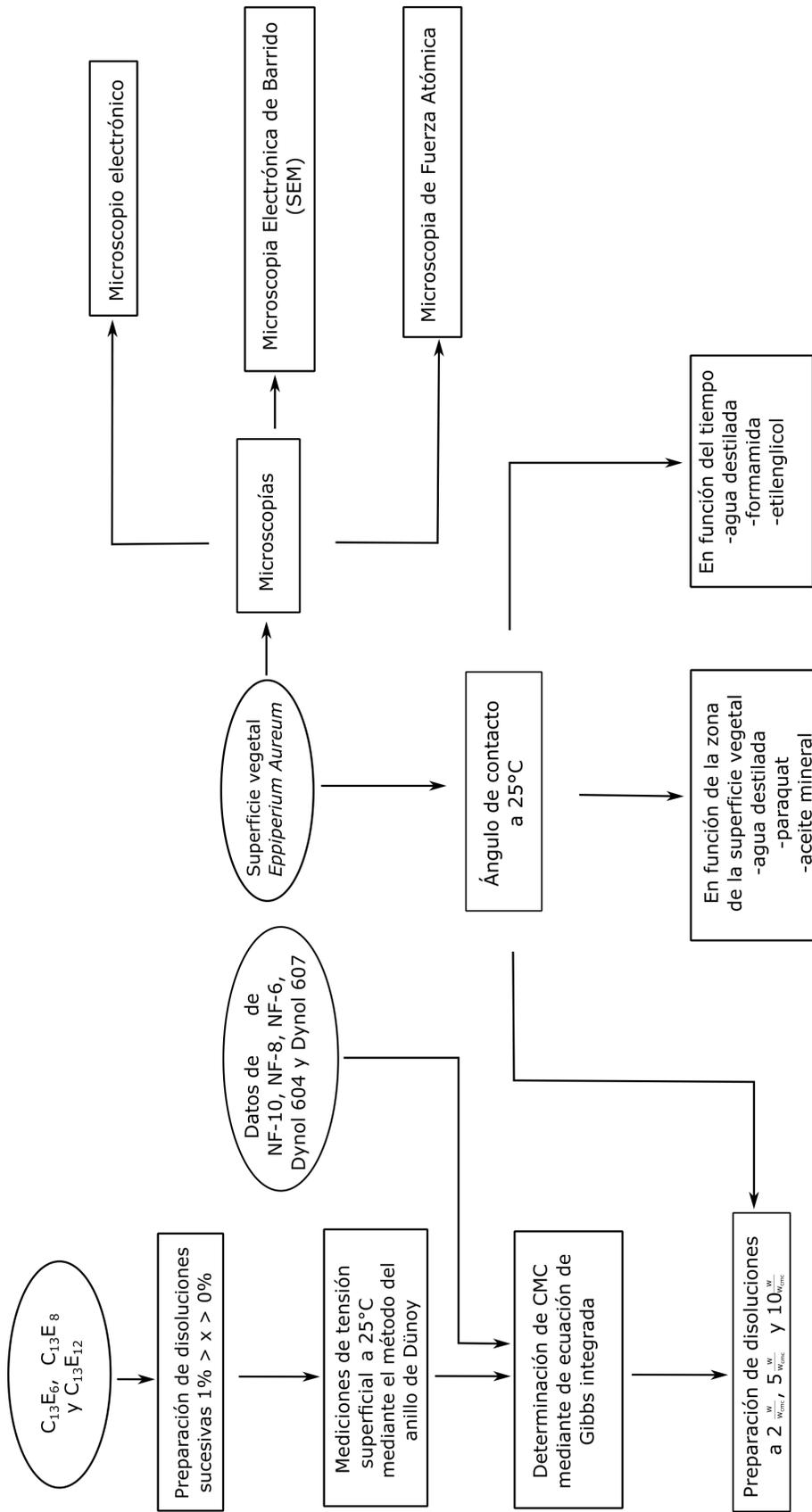


Figura 6.8: Esquema general del diseño experimental

## Capítulo 7

# Resultados y análisis de los resultados

### 7.1. Propiedades de las disoluciones acuosas de tensoactivos

Una de las propiedades primordiales de las disoluciones acuosas de tensoactivos es la tensión superficial, la cual se determinó mediante el método descrito en el capítulo 6.1. Se midió la variación de la tensión superficial en función de la composición calculada en fracción mol ( $x$ ), de tres integrantes de la familia homologa de los alcoholes trideclicos etoxilados;  $C_{13}E_{12}$ ,  $C_{13}E_8$  y  $C_{13}E_6$ , la estructura general de la familia homologa se presenta en la Figura 4.6. Los alcoholes trideclicos etoxilados son materiales líquidos traslucidos viscosos, las disoluciones de estos materiales fueron preparadas mediante diluciones sucesivas a partir de las disoluciones concentradas, de alrededor de 2% para  $C_{13}E_{12}$  y  $C_{13}E_8$  y de alrededor de 1% para  $C_{13}E_6$ . Los datos experimentales se reportan en las Tablas 9.1, 9.2 y 9.3 del anexo A. La variación de la tensión superficial respecto de la concentración en agua de los tensoactivos  $C_{13}E_{12}$ ,  $C_{13}E_8$  y  $C_{13}E_6$  se muestra en las Figuras 7.1, 7.2 y 7.3 respectivamente.

En las Figuras 7.1, 7.2 y 7.3 se observa el comportamiento típico de un tensoactivo, es decir,

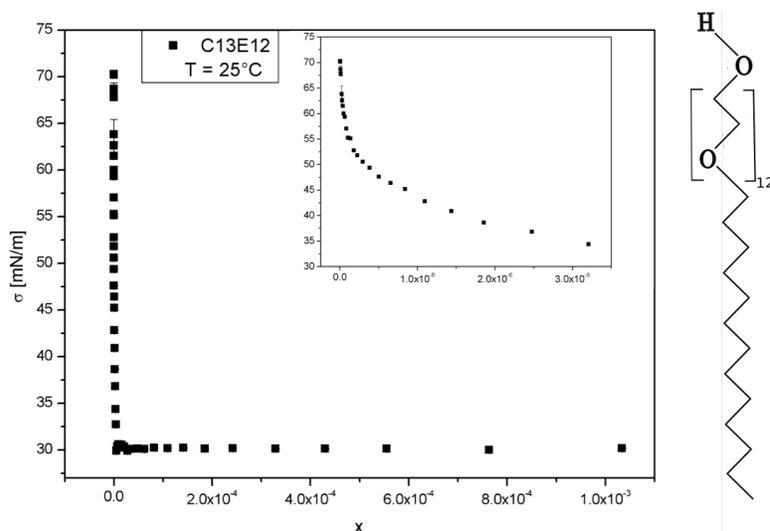


Figura 7.1: Tensión superficial en función de la concentración acuosa de  $C_{13}E_{12}$ .

decrementos severos en tensión superficial en la región diluida. Como se abordó en el capítulo 4.2, la tensión superficial es la manifestación macroscópica de las interacciones intermoleculares entre las moléculas de superficie, para el caso de agua pura, la energía de superficie entre moléculas de agua a  $25^{\circ}\text{C}$  es de  $71.81 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ , mientras que al agregar tensoactivo, este se adsorbe en la región interfacial, cambiando el tipo de moléculas presentes en esa región y por tal las interacciones entre moléculas, manifestándose macroscópicamente en disminuciones de tensión superficial a bajas concentraciones, dando cuenta de la adsorción del tensoactivo preferentemente en la superficie que en la fase volumétrica. Para el caso de  $C_{13}E_{12}$  y  $C_{13}E_8$  se observan decrementos mayores al  $40 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$  y para el  $C_{13}E_6$  una disminución de la tensión superficial abrupta de alrededor de  $35 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ .

Para la determinación de la composición a la cual se da la formación de micelas ( $X_{cmc}$ ), la presión superficial y la concentración de la superficie máximas, es decir, a saturación,  $\pi_m$  y  $\Gamma_m$  respectivamente, el área específica ( $A$ ) y el parámetro hidrofóbico ( $\beta$ ) se utilizaron el modelo de micelización de Gibbs a través de la representación de los datos como la variación de la presión superficial ( $\pi$ ) en función del logaritmo natural de la fracción mol ( $\ln x$ ), y el modelo de Langmuir mediante la representación de los datos como la variación de la presión superficial ( $\pi$ ) en función del cambio de composición en fracción mol ( $x$ ) de los tres tensoactivos mencionados ( $C_{13}E_{12}$ ,  $C_{13}E_8$

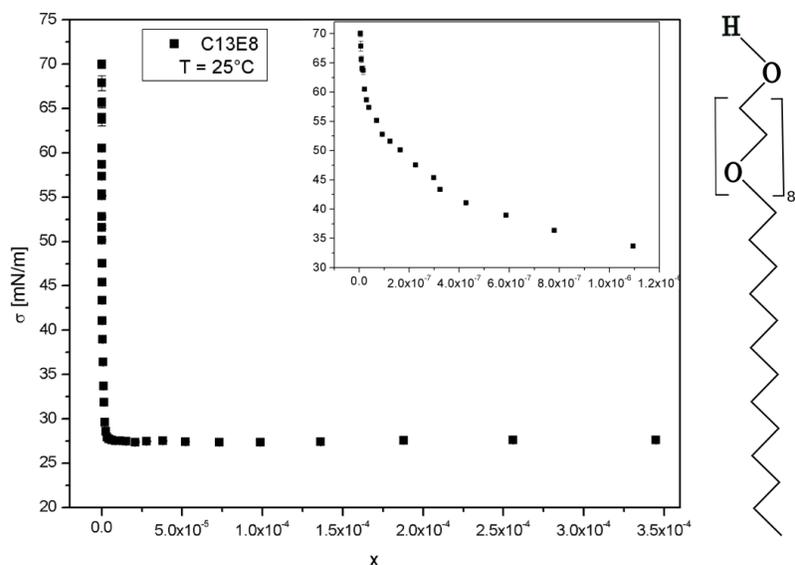


Figura 7.2: Tensión superficial en función de la concentración acuosa de  $C_{13}E_8$ .

y  $C_{13}E_6$ ) Figuras 7.4, 7.5 y 7.6 respectivamente, de las cuales se puede apreciar un aumento en la presión superficial hasta un valor máximo de promedio, que indica la saturación de la superficie. Los parámetros obtenidos con ambos modelos se reportan en las Tablas 7.1 y 7.2. En dichas Tablas se reportan también los parámetros obtenidos del análisis de los datos de tensión superficial en función de la composición de tres tensoactivos de la familia homóloga de los nonil fenol etoxilados, con 13, 10 y 8 moles de óxido de etileno en la molécula,  $NP13$ ,  $NP10$  y  $NP8$  respectivamente, medidos por Andrés Velásco (por publicar), así como los correspondientes a dos tensoactivos de la familia de los 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-diol etoxilados,  $Dynol604$  y  $Dynol607$ , obtenidos de [52], los análisis de los datos mediante ecuación de Langmuir y la ecuación de Gibbs en su forma integrada para los  $NF - m$  y los  $Dynol$  se encuentran en la sección el anexo A.

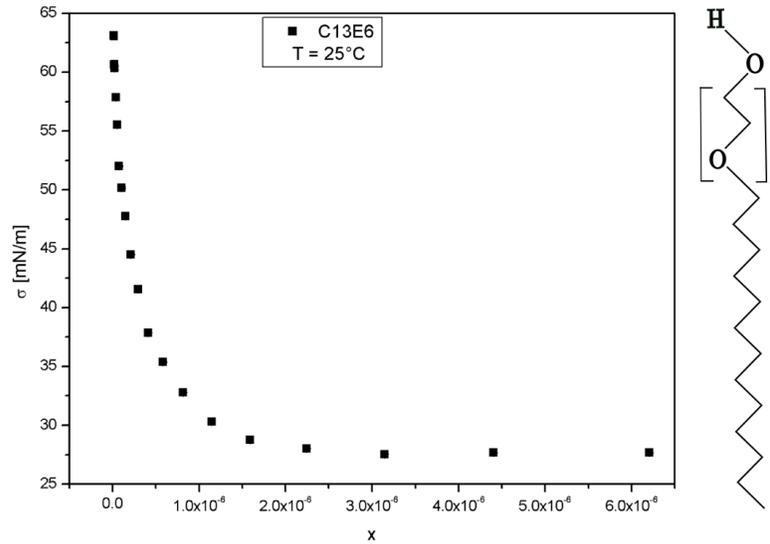


Figura 7.3: Tensión superficial en función de la concentración acuosa de  $C_{13}E_6$ .

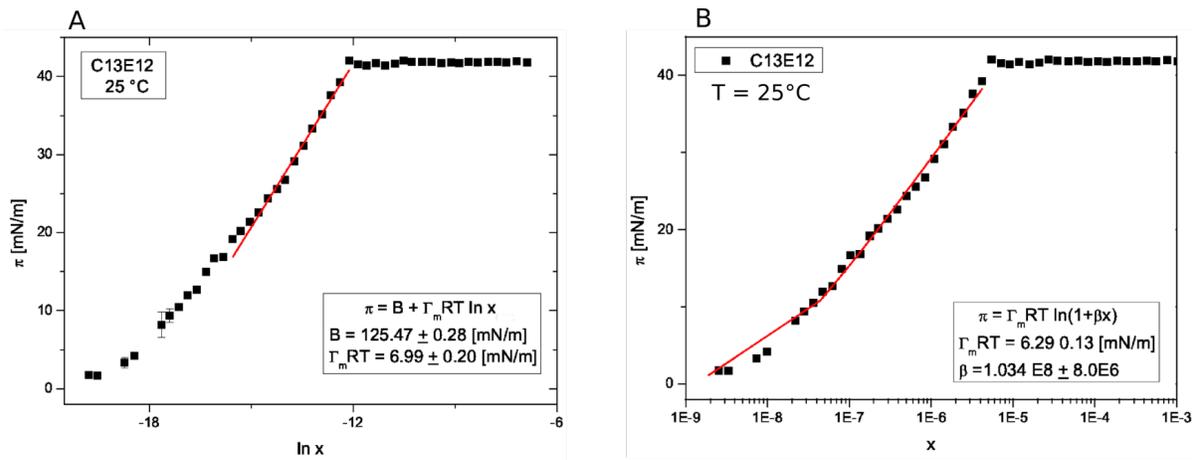


Figura 7.4: Comportamiento de A. Presión de superficie en función del logaritmo de la concentración de  $C_{13}E_{12}$ , análisis con la ecuación de adsorción de Gibbs integrada (4.38) B. Presión de superficie en función de la concentración de  $C_{13}E_{12}$ , análisis con la ecuación de Langmuir (4.51).

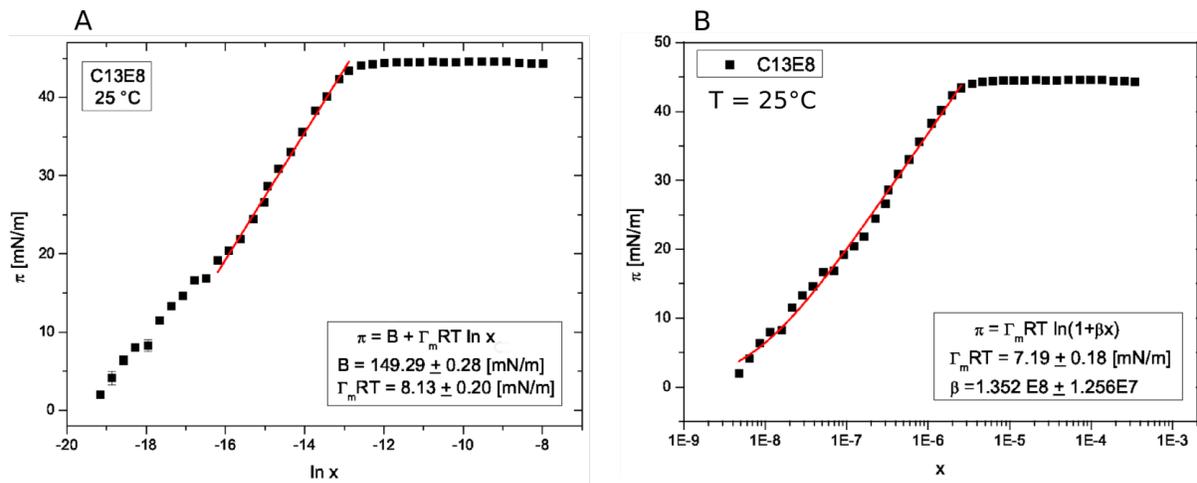


Figura 7.5: Comportamiento de A. Presión de superficie en función del logaritmo de concentración de  $C_{13}E_8$ , análisis con la ecuación de adsorción de Gibbs integrada (4.38) B. Presión de superficie en función de la concentración de  $C_{13}E_8$ , análisis con la ecuación de Langmuir (4.51).

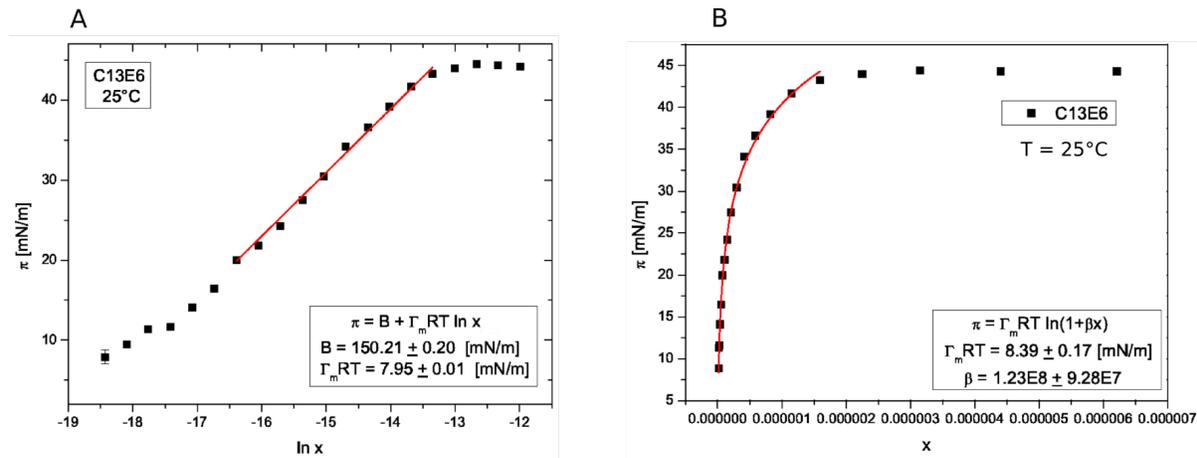


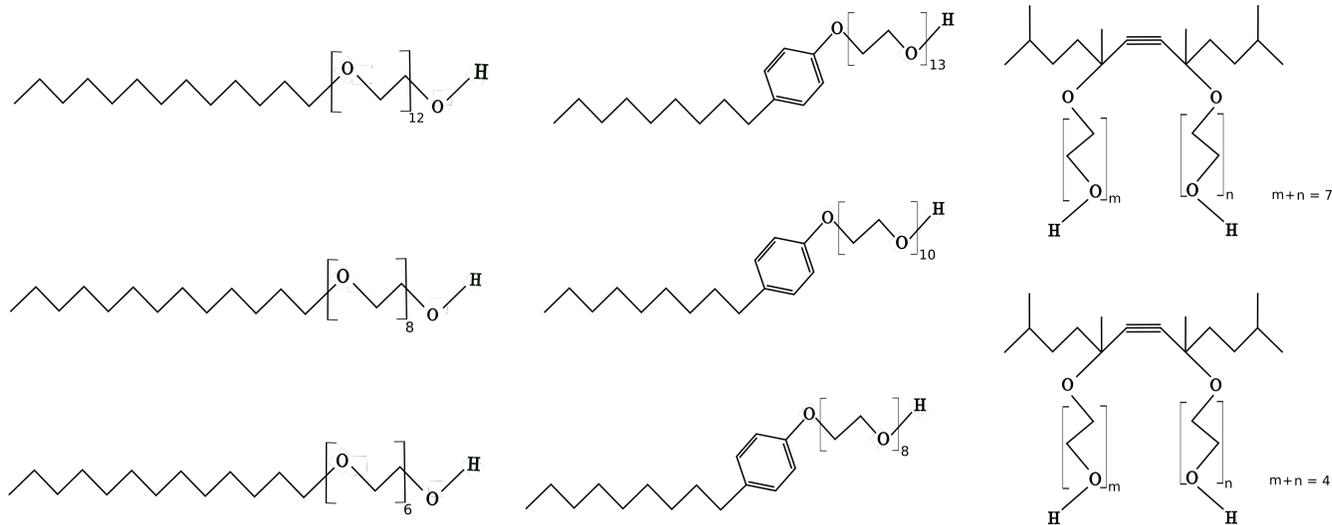
Figura 7.6: Comportamiento de A. Presión de superficie en función del logaritmo de concentración de  $C_{13}E_6$ , análisis con la ecuación de adsorción de Gibbs integrada (4.38). B. Presión de superficie en función de la concentración de  $C_{13}E_6$ , análisis con la ecuación de Langmuir (4.51).

Tabla 7.1: Parámetros resultado del ajuste con la ecuación de adsorción de Gibbs en su forma integrada (4.38)

Tensoactivo	$\Gamma_m RT$ [mN/m]	$\pi - \Gamma_m RT \ln x_{cmc}$ [mN/m]	$\pi_m$	$x_{cmc}$	$\Gamma_m$ [m <sup>2</sup> /mol]
$C_{13}E_{12}$	6.99 ± 0.20	125.47 ± 0.28	41.78 ± 0.17	6.316E-06	2.820E-03
$C_{13}E_8$	8.12 ± 0.20	149.29 ± 0.28	44.46 ± 0.15	2.473E-06	3.276E-03
$C_{13}E_6$	8.00 ± 0.01	150.21 ± 0.20	43.99 ± 0.09	1.712E-06	3.227E-03
NF13	6.84 ± 0.12	130.41 ± 1.77	38.38 ± 0.26	1.435E-06	2.759E-03
NF10	7.55 ± 0.08	143.29 ± 1.28	40.71 ± 0.24	1.257E-06	3.046E-03
NF8	8.24 ± 0.12	155.92 ± 1.85	41.82 ± 0.20	9.694E-07	3.324E-03
Dynol 607	5.11 ± 0.04	98.7 ± 0.52	43.66 ± 0.08	2.100E-05	2.061E-03
Dynol 604	5.27 ± 0.03	5.11 ± 0.04	45.03 ± 0.08	1.907E-05	2.126E-03

Tabla 7.2: Parámetros de ajuste de la ecuación de Langmuir (4.51)

Tensoactivo	$\Gamma_m RT$ [mN/m]	$\beta$
$C_{13}E_{12}$	6.29 ± 0.13	1.034E+08
$C_{13}E_8$	7.19 ± 0.18	1.352E+08
$C_{13}E_6$	8.39 ± 0.17	1.230E+08
NF13	6.92 ± 0.21	1.773E+08
NF10	7.73 ± 0.29	1.568E+08
NF8	8.93 ± 0.27	1.166E+08
Dynol 607	5.16 ± 0.05	2.220E+08
Dynol 604	5.28 ± 0.03	2.519E+08


 Figura 7.7: Estructuras de los tensoactivos, izquierda:  $C_{13}E_{12}$ ,  $C_{13}E_8$  y  $C_{13}E_6$ , centro:  $NF_{13}$ ,  $NF_{10}$ ,  $NF_8$ , derecha: Dynol 607 y Dynol 604

La solubilidad es otra propiedad en disolución importante para la formulación de sistemas dispersos, como el de tensoactivos en agua, la cual se de modificada con la adición de electrolitos. Al agregar electrolitos a las disoluciones acuosas de tensoactivos, dependiendo de la carga y el tamaño de los iones formados promoverán un ordenamiento u arreglo estructural de las moléculas de agua alrededor del ión (como el fluoruro  $F^-$ ) disminuyendo la hidratación del tensoactivo, o bien promoverán el rompimiento del arreglo estructural de las moléculas de agua (como el ión ioduro  $I^-$ ) favoreciendo la hidratación del tensoactivo [44]. Un electrolito cuya principal aplicación es la de fungicida, es el sulfato de cobre, estas propiedades en principio podrían generar sinergia en las capacidades de una formulación mejorada de plaguicidas. Para evaluar como incide el sulfato de cobre en la solubilidad de los alcoholes trideclicos, se prepararon disoluciones acuosas de  $C_{13}E_{12}$ ,  $C_{13}E_8$  y  $C_{13}E_6$  con una composición del 1 % ( $\frac{w}{w}$ ), a las cuales se determinó el intervalo de temperatura de enturbiamiento mediante el método descrito en la sección 6.2, obteniéndose los resultados reportados en Tabla 7.3:

Tabla 7.3: Puntos de enturbiamiento de tensoactivo (alcoholes trideclicos etoxilados (con 12, 8 y 6 moles de óxido de etileno) y tensoactivo + sal (sulfato de cobre II)

Material	p de Enturbiamiento
$C_{13}E_{12}$	85.1 – 86.4°C
$C_{13}E_{12} + CuSO_4$	76.1 – 77°C
$C_{13}E_8$	40.9 – 42.6°C
$C_{13}E_8 + CuSO_4$	33.4 – 34.9°C
$C_{13}E_6$	En el intervalo experimental de temperatura
$C_{13}E_6 + CuSO_4$	(–0.5 – 92°C) la disolución se mantuvo en dos fases

Se puede observar en la Tabla 7.3 al disminuir el número de óxidos de etileno en la molécula de alcohol trideclico, disminuye también la temperatura en la cual comienza a observarse turbidez, de forma que  $C_{13}E_{12}$  segrega a temperaturas mayores que  $C_{13}E_8$  y este a su vez que  $C_{13}E_6$  resultado de

la disminución de la solubilidad del tensoactivo en agua. A temperaturas menores al punto crítico de solubilidad inferior (PCSI), las moléculas de agua se estructuran como nube de hidratación al rededor del tensoactivo, promoviendo la solubilidad estabilizando la disolución vía puentes de hidrógeno, a temperaturas mayores al PCSI la energía térmica rompe los puentes de hidrógeno, desestabilizando la disolución promoviendo la segregación en 2 fases. Podemos observar en la Tabla 7.3 que agregar sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) disminuye la temperatura de enturbiamiento, y por lo tanto promueve la insolubilidad del tensoactivo.

## 7.2. Mojado de la lámina foliar adaxial

Se valuó el efecto de la zona de la lámina foliar en las mediciones de ángulo de contacto, dicha evaluación se realizó seccionando en 6 zonas distintas hojas de la especie *E. aureum* dispuestas en forma adaxial, sobre las cuales, se determinó el ángulo de contacto mediante la técnica descrita en el capítulo 6.3, para lo cual se utilizaron los siguientes líquidos: agua destilada, aceite mineral y el herbicida comercial *paraquat200*, formulado de acuerdo con las especificaciones del proveedor (Ionica®). Se realizaron determinaciones por triplicado en cada zona, es decir, se llevaron a cabo 18 determinaciones de cada par sólido-líquido. Los resultados se muestran a continuación:

Los ángulos de contacto de los tres diferentes líquidos usados, no presentan diferencias significativas con respecto de zona de la lámina foliar en que se realice la medición, el valor de ángulo de contacto para cada zona, se encuentra dentro del intervalo de las desviaciones estándar asociadas a los valores de ángulo de contacto de las zonas restantes. En consecuencia, decimos que para cada par sólido-líquido la zona de la lámina foliar adaxial no tiene efectos sobre el valor de ángulo de contacto. Por otro lado, el valor de ángulo de contacto para el par superficie vegetal-agua destilada, es de  $\theta = 114.73^\circ \pm 3.86^\circ$ , de acuerdo a la clasificación presentada en la sección 5 (Figura 5.3), la lámina foliar de la especie *E. aureum* se clasifica como hidrofóbica, en concordancia con los datos de otras superficies vegetales [14]. Asimismo, el ángulo de contacto para el par superficie

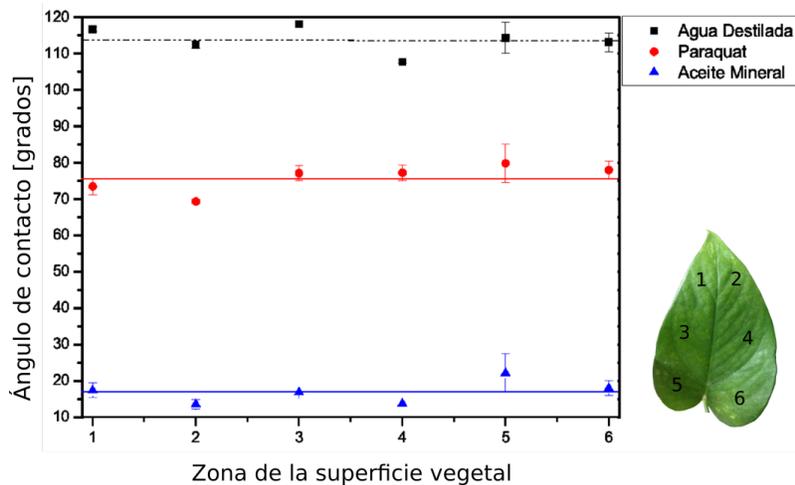


Figura 7.8: Ángulo de contacto de líquidos puros (agua destilada y aceite mineral) y plaguicida comercial en función de la zona de la superficie vegetal

vegetal-aceite mineral es de  $\theta = 17.31^\circ \pm 2.98^\circ$ , de acuerdo a este valor, la lámina foliar se clasifica como lipofílica, es decir, interactúa de forma atractiva con las ceras epicuticulares. Ahora bien, el herbicida comercial 1,1-dimetil-4,4-bipiridilo formulado (*paraquat200*) exhibe ángulos de contacto de  $\theta = 75.61^\circ \pm 4.08^\circ$ , por consiguiente, de acuerdo a la clasificación (Figura 5.3), la lámina foliar no presenta fobicidad al líquido, se infiere que, al estar formulado contiene adjuvantes que promueven la humectabilidad de la hoja, sin embargo, aún con adjuvantes el mojado de la hoja es incipiente, evidenciando la necesidad de incrementar la eficiencia en la humectabilidad de la superficie vegetal.

Por otro parte, para el cálculo de la tensión superficial del sólido frente al vapor, eq. (5.26), se realizaron determinaciones experimentales de ángulo de contacto de líquidos (formamida, etilenglicol y agua destilada) frente a superficies vegetales adaxiales de la especie *E. aureum*, se evaluaron gotas en promedio  $4 \mu\text{L}$  de zonas distintas de la lámina foliar por cada par sólido-líquido, obteniendo perfiles de las gotas cada 10 s de los primeros 100 s de contacto.

El volumen de las gotas para esta prueba fue de  $4 \mu\text{L}$  pues como consecuencia de la viscosidad de la formamida fue inviable evaluar ángulos de contacto de gotas de menor tamaño, ya que no fue posible determinar el punto de contacto de tres fases ni la línea base, por lo que los resultados no fueron reproducibles. Al aumentar el volumen de las gotas a  $4 \mu\text{L}$  fue posible evaluar con precisión

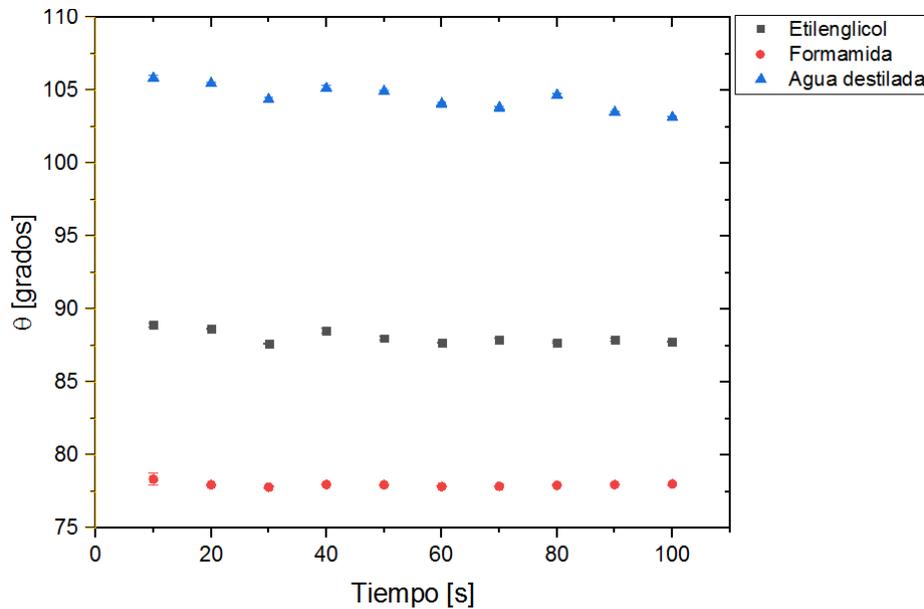


Figura 7.9: Ángulo de contacto en función del tiempo de hojas de *epipremnum aureum* frente a formamida, etilenglicol y agua destilada

el ángulo de contacto de los tres líquidos sobre la superficie vegetal. Entonces, se observa en la gráfica 7.9 valores del ángulo de contacto correspondientes a los primeros 100 s de contacto, cuyas barras de error son mínimas. De modo que, para determinar variables que incidan sobre el ángulo de contacto, mantener fijo el tiempo de contacto previene la obtención de valores homogéneos y reproducibles.

Al comparar los datos de ángulo de contacto en función de la zona de la lámina foliar (Figura 7.8), con los datos de ángulo de contacto en función del tiempo (7.9), para el par superficie vegetal-agua destilada, se advierte una diferencia en el valor promedio de ángulo de contacto, que para el primer caso es de  $\theta = 114.73^\circ \pm 3.86^\circ$ , mientras que para el segundo caso es de  $103.5^\circ \pm 0.4^\circ$ , esta discrepancia en el valor de  $\theta$  se atribuye al efecto de la gravedad sobre la forma de la gota, ya que el volumen pasó de  $2 \mu\text{L}$  para la primer prueba, a  $4 \mu\text{L}$  en la segunda prueba. En conclusión, gotas de agua de volúmenes mayores a  $2 \mu\text{L}$  se ven deformadas por efectos de la gravedad, lo cual cambia el ángulo de contacto. Sin embargo, para fines comparativos entre sí, los datos a  $4 \mu\text{L}$  funcionan, pues en todos los casos se presentan los efectos de la gravedad. De esta forma se determinó el ángulo de

contacto ( $\theta$ ) entre la superficie vegetal y formamida, etilenglicol y agua destilada, datos reportados en 7.4, donde también se reportan las componentes dispersivas y polares de su respectiva tensión superficial líquido-vapor [67].

Tabla 7.4: Componentes dispersivas y polares de la tensión superficial de líquidos de referencia

líquido	$\sigma_{lv}$ [mN/m]	$\sigma_{lv}^d$ [mN/m]	$\sigma_{lv}^p$ [mN/m]	$\theta$ [grados]
Agua destilada	72.8	21.8	51	$103.5 \pm 1$
Formamida	58.4	31.13	27.26	$87.9 \pm 0.4$
Etilenglicol	48.2	31.32	16.93	$77.7 \pm 0.1$

Con los datos de  $\theta$ ,  $\sigma_{lv}$ ,  $\sigma_{lv}^p$  y  $\sigma_{lv}^d$  se calculó la tensión superficial sólido-vapor a través del método OWRK (Capítulo 5.2.1), los resultados se muestran la Figura 7.10 y en la Tabla 7.5

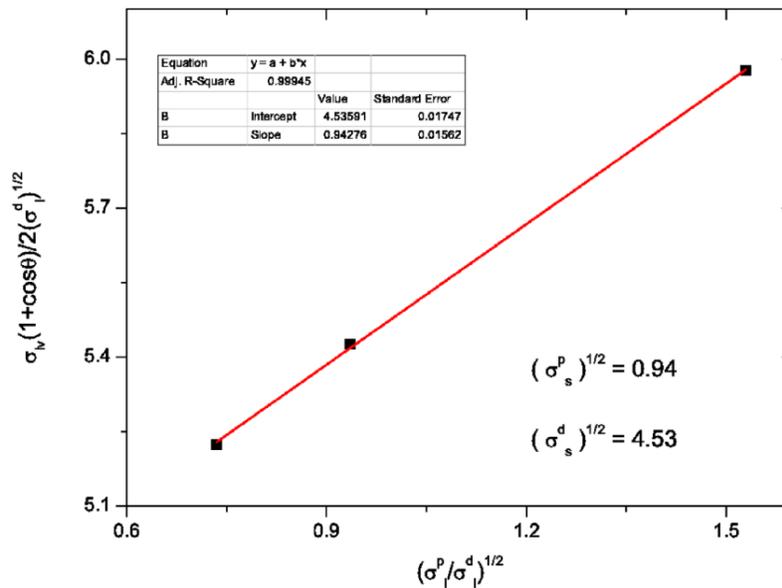


Figura 7.10: Método OWRK para la evaluación de la tensión superficial del sólido *epipremnum aureum*

Tabla 7.5: Componente dispersiva y polar de la tensión del sólido vegetal

sólido	$\sigma_s^d$ [mN/m]	$\sigma_s^p$ [mN/m]	$\sigma_{sv}$ [mN/m]
<i>Epipremnum aureum</i>	20.57	0.89	21.46

Para determinar la mojabilidad de la hoja por disoluciones acuosas de tensoactivos, se realizaron 18 determinaciones de ángulos de contacto de cada par superficie vegetal-disolución acuosa, se evaluaron tres familias homólogas de tensoactivos no iónicos etoxilados mencionados en la sección 4.3.1 a tres diferentes composiciones sobre la superficie vegetal *E. aureum*, los resultados se muestran en la Figura 7.11.

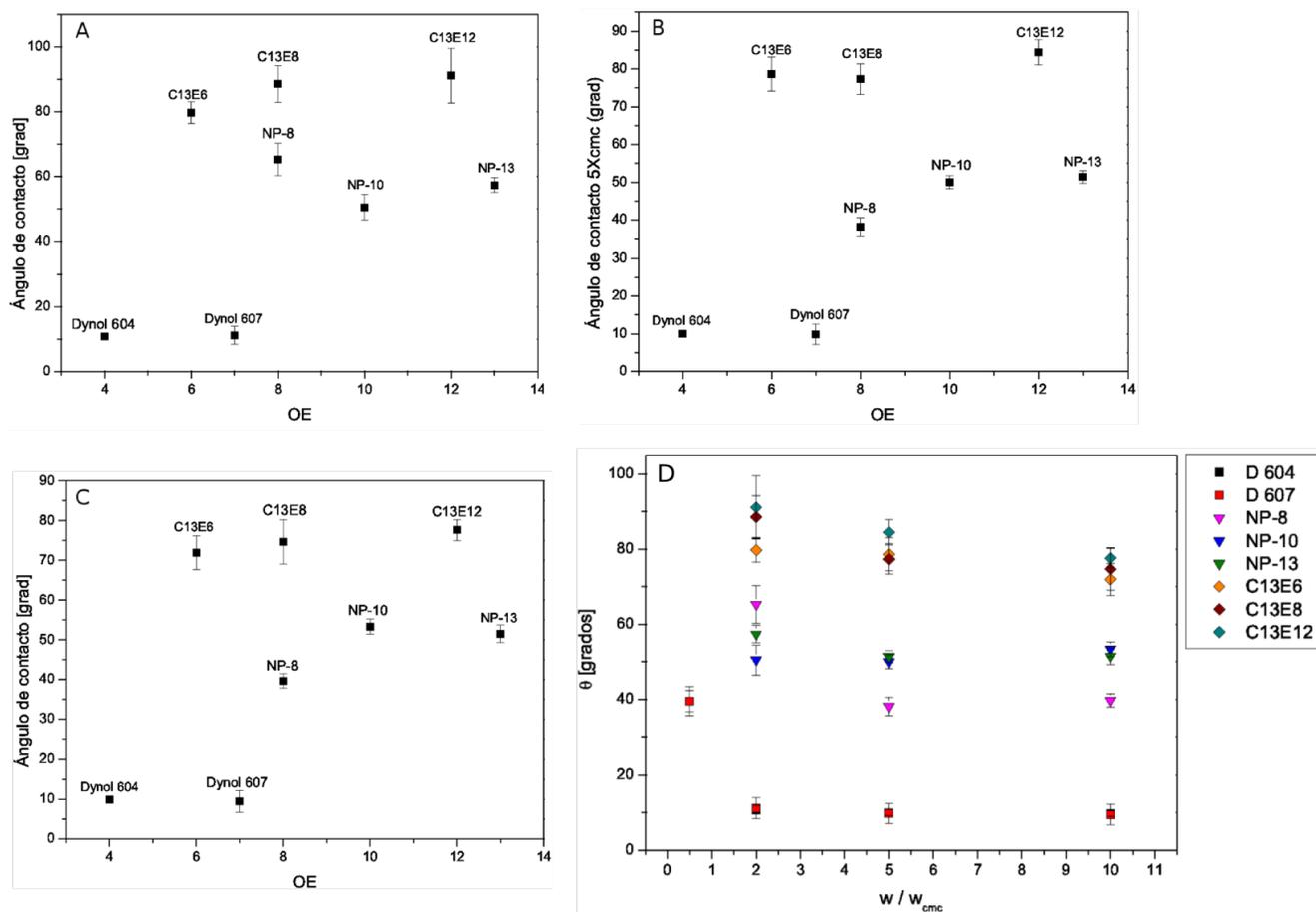


Figura 7.11: Ángulo de contacto de tensoactivos no iónicos etoxilados sobre una superficie vegetal en función del número de óxidos de etileno (OE); A) 2X<sub>cmc</sub>, B) 5X<sub>cmc</sub> y C) 10X<sub>cmc</sub>. D. Ángulo de contacto de tensoactivos no iónicos etoxilados en función de la composición de la disolución acuosa

---

Para una familia homóloga de tensoactivos, el número de óxidos de etileno en la molécula (OE), es una característica que modifica parámetros de las disoluciones acuosas de estos materiales, el abatimiento en tensión superficial, la concentración micelar crítica, la presión máxima de superficie, la concentración superficial, la solubilidad, entre otros. Sin embargo, como puede observarse en la Figura 7.11, no es un parámetro que determine la capacidad que tiene el material en disolución acuosa para mojar la superficie vegetal. No se observa una tendencia que permita dar cuenta de la humectabilidad del sólido en función del número de óxidos de etileno a una concentración dada, para ninguna de las familias de tensoactivos estudiadas.

Al evaluar  $\theta$  en función de la concentración en disolución, se observa un cambio significativo para el caso de los 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-dioles con 4 y 7 moles de óxido de etileno, ambos materiales presentan ángulos de contacto de alrededor de  $40^\circ$  a  $0.5X_{cmc}$ , mientras que a concentraciones mayores a la CMC exhiben ángulos de contacto de alrededor de  $10^\circ$ . Antes de saturación, moléculas de tensoactivo se ubican en la superficie de la disolución acuosa, no obstante aún hay espacio para albergar anfifilo, y por tal se encuentran también ubicadas en la superficie moléculas de agua, lo cual explica valores de ángulo de contacto mayores. Al saturar la superficie, concentraciones mayores a CMC, el ángulo de contacto se mantiene prácticamente constante.

Para el caso de las familias de los alcoholes trideclicos etoxilados y los nonil fenol etoxilados, se distingue una disminución en los valores de  $\theta$  conforme aumenta la concentración de la disolución, así como una tendencia a un valor constante de  $\theta$ . Es importante notar que la disminución en los valores de  $\theta$  para dicho par de tensoactivos es mucho menos abrupta que para el caso de los 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-dioles, sin embargo, sucede a concentraciones mayores a CMC. Lo cual puede deberse a que a pesar de que la superficie de la disolución se encuentre saturada por moléculas de tensoactivo, no todas las moléculas se adsorben sobre la superficie vegetal en forma de monómeros sino como agregados moleculares, por lo que la asociación o interacción con la superficie vegetal aumenta al elevar la concentración.

Recapitulando, la tendencia en general es que el ángulo de contacto es independiente del número

de óxidos de etileno para el caso de los tensoactivos estudiados. No obstante, en las gráficas de la Figura 7.11 se muestra que cada familia homóloga exhibe valores de ángulo de contacto en zonas concretas de la gráfica. En otras palabras, la porción hidrofílica de los tensoactivos estudiados (moléculas de óxido de etileno) no modifican el ángulo de contacto, es la parte hidrofóbica de los tensoactivos estudiados quién gobierna el mojado de la superficie vegetal. Tensoactivos cuya porción hidrofóbica esté constituida por cadenas alifáticas saturadas, como los alcoholes trideclicos etoxilados, mojarán la superficie vegetal con menor eficacia que los tensoactivos cuya porción hidrofóbica esté constituida tanto por cadenas alifáticas como por anillos aromaticos, como los nonil fenol etoxilados, los cuales son más eficientes al mojar la superficie vegetal. Los tensoactivos que presentan una alta eficiencia para mojar la superficie vegetal son aquellos que tienen una estructura altamente ramificada como es el caso de los 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-dioles, siendo los mejores candidatos para formulación de plaguicidas.

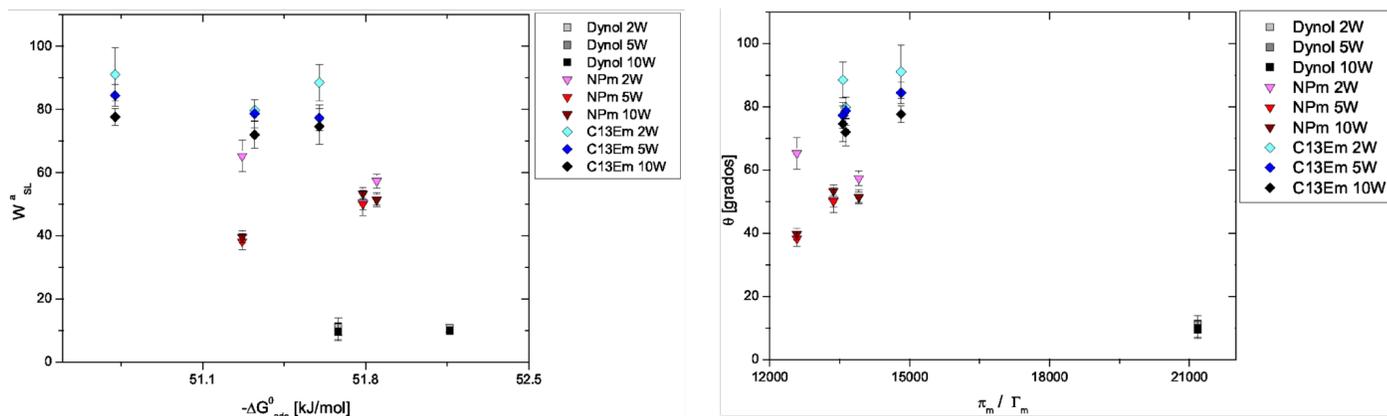


Figura 7.12: A. Trabajo de adhesión en función de la energía estándar de adsorción. B. Ángulo de contacto de tensoactivos no iónicos etoxilados en función de la razón de la tendencia a migrar a la superficie.

La superficie vegetal *E. aureum* es de naturaleza lipofílica, de esta forma se explica que, de los líquidos estudiados en la Figura 7.8, sea el aceite mineral el que exhibe los menores ángulos de contacto. Lo cual concuerda con que al evaluar el ángulo de contacto en función de la razón entre la presión máxima de superficie y la concentración superficial a saturación (Figura 7.12 B), sean los tensoactivos con semejanzas estructurales al aceite mineral, los que presentan los

---

ángulos de contacto menores. La presión de superficie es la diferencia de tensiones superficiales del componente puro y la disolución, valores grandes de  $\pi_m$  da cuenta de abatimientos importantes en la tensión superficial, por otro lado, valores bajos de  $\Gamma_m$  sugieren que la superficie se satura con cantidades menores -en relación con otros materiales- de tensoactivo, por lo que valores altos de la razón  $\frac{\pi_m}{\Gamma_m}$ , sugieren que alguna o ambas conjeturas es cierta, como es para el caso de los 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-dioles, los cuales, experimentalmente tienden a extenderse sobre la superficie vegetal.

El que cantidades menores de tensoactivo saturan la superficie, se relaciona con la tendencia del tensoactivo a migrar a la superficie o permanecer en disolución. Para evaluar este fenómeno, es conveniente determinar el coeficiente hidrofóbico  $\beta$ , ya que es el parámetro que da cuenta de dicho reparto. En la Figura 7.13, se tiene el ángulo de contacto en función del parámetro  $\beta$ . Se observa que conforme el reparto bulto-superficie ( $\beta$ ) es mayor, el ángulo de contacto disminuye. Los tensoactivos que tienen una mayor capacidad para mojar la superficie vegetal, los 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-dioles, son los que presentan los valores más altos de  $\beta$ .

A su vez, los alcoholes trideclicos etoxilados son los tensoactivos que presentaron los ángulos de contacto mayores, y asimismo presentan los valores más bajos de  $\beta$ . Análogamente, los nonil fenol etoxilados presentan valores de  $\beta$  en promedio mayores que para los trideclicos y menores que para los 2,5,8,11-tetrametil-6-dodecin-5,8-dioles. Presentaron también, valores intermedios de ángulo de contacto ( $\theta$ ).

### 7.3. Caracterización de la superficie vegetal

La caracterización de la superficie vegetal se realizó mediante las microscopias señaladas en la sección 6.4, las imágenes obtenidas se presentan y describen a continuación. En la Figura 7.14 A, se puede apreciar la venación de la hoja, en la imagen B, se distinguen los tricomas o vellos (destacados en óvalos negros), además se observa el brillo característicos de las cera epicuticulares. Se alcanza

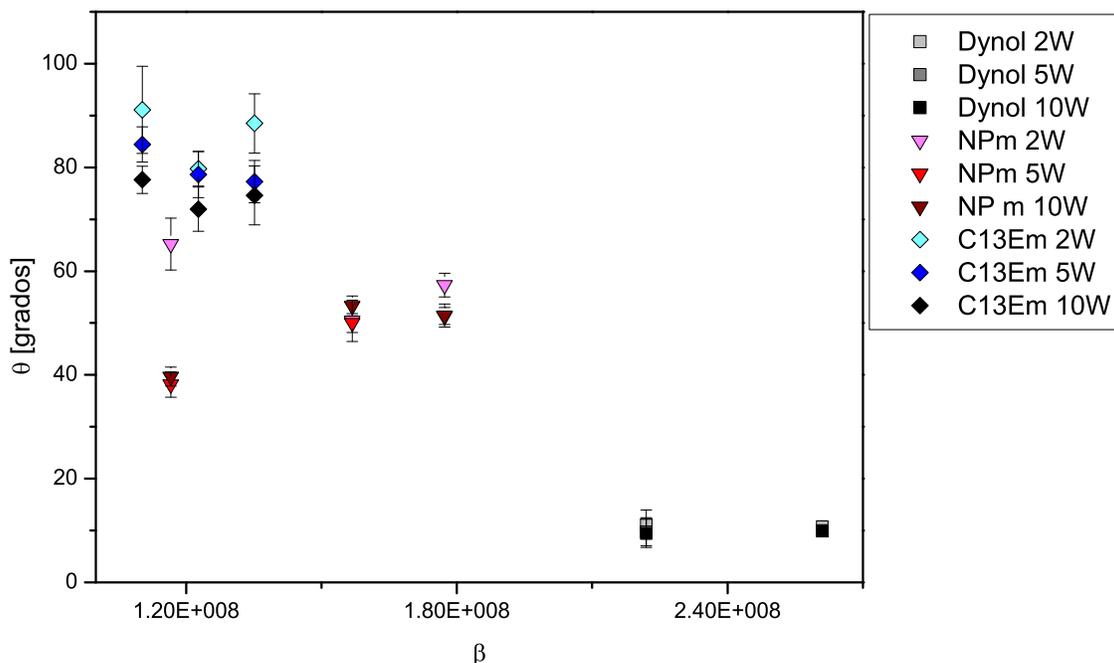


Figura 7.13: Ángulo de contacto de tensoactivos no iónicos etoxilados en función del parámetro hidrofóbico  $\beta$ .

a distinguir la heterogeneidad microscópica debida a la forma de las células, la cual se aprecia más claramente en las micrografías SEM (Figura 7.15), Koch [14] postula que las dos formas básicas de las células son tetragonales y poligonales, regularmente son heterogéneas y que las estructuras tridimensionales de cera epicuticular suelen aparecer en tamaños de 0.5 a 100  $\mu\text{m}$ . Se realizaron micrografías SEM a resoluciones en el intervalo mencionado. En la Figura 7.15 se observan las formas bidimensionales de las células correspondientes al lado superior (adaxial) de lámina foliar de la especie *E. aureum*, las cuales presentan formas poligonales no homogéneas, en correspondencia con Koch [14]. Se observan los contornos de las células y así como su curvatura. Acercamientos SEM mostraron que las ceras epicuticulares forman estructuras con grandes variaciones en sus morfologías, como distintos investigadores lo describen [17], [23], [24], en la Figura 7.16 B, es posible observar ceras epicuticulares en forma de láminas (plates), de acuerdo con la clasificación de Barthott [68]. Las placas muestran una gran variación en el tamaño, están unidas a las superficies en

---

diferentes ángulos y a menudo, están imbricadas como azulejos orientados en direcciones distintas.

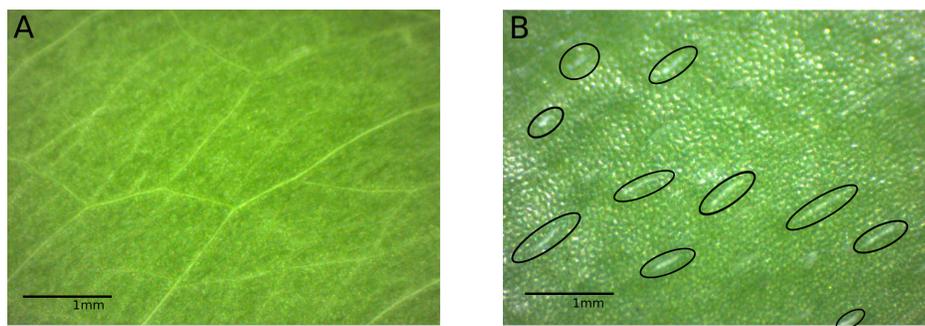


Figura 7.14: Imágenes obtenidas con microscopio estereoscópico de la lámina foliar adaxial de la especie *Epipremnum aureum* A: luz incidente y B: luz reflejada.

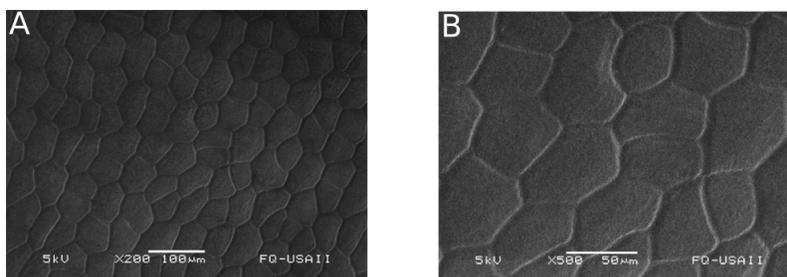


Figura 7.15: Micrografías SEM de la lámina foliar adaxial de la especie *Epipremnum aureum* a A: 100  $\mu\text{m}$  y B: 50  $\mu\text{m}$ .

La microscopía de fuerza atómica (AFM) ha demostrado ser una herramienta útil para la investigación de superficies biológicas, siendo su principal ventaja frente a SEM la capacidad de operar con materiales vivos en entornos líquidos o gaseosos [14]. La Figura 7.17 muestra 2 microscopías (A y B) en tercera dimensión, de dos zonas distintas de la lámina foliar, cada una de un área de  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ . En las micrografías se aprecia el patrón de forma poligonal no homogéneo de las células que conforman la lámina foliar, visto en las microscopías SEM. Se puede observar que además de la rugosidad microscópica debida a la forma y curvatura de las células epicuticulares, existen rugosidades nanoscópicas. De el análisis realizado mediante el software XEI (programa de análisis y procesamiento de imágenes AFM) se obtuvo la relación entre el área superficial real y el área superficial proyectada, de la ecuación (5.12)  $\mathfrak{R} = 3.99 \pm 0.6 \text{ nm}$ . En otros trabajos se reportan factores de rugosidad similares para otras superficies vegetales, como para los pétalos de rosa [23] que tienen un factor de rugosidad de  $\mathfrak{R} = 4.7 \text{ nm}$ .

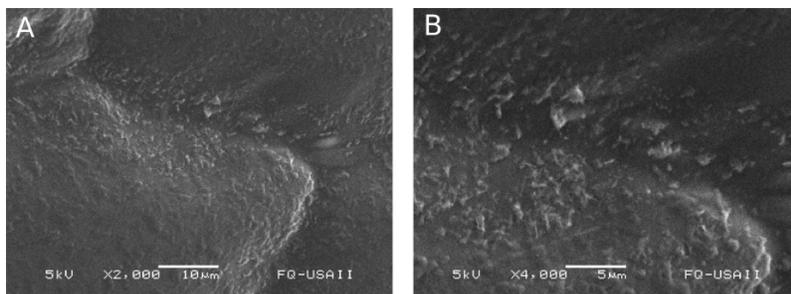
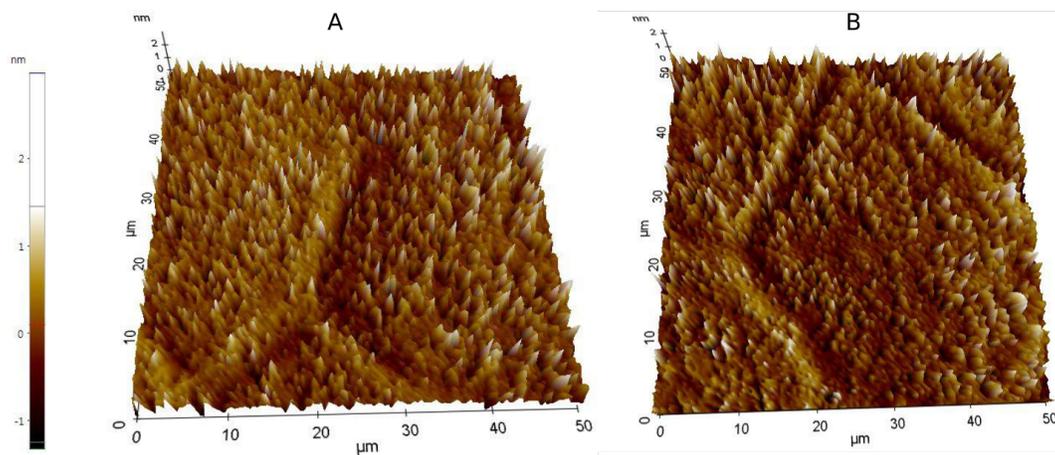


Figura 7.16: Micrografías SEM de la lámina foliar adaxial de la especie *Epipremnum aureum* a A: 10  $\mu\text{m}$  y B:5  $\mu\text{m}$



$$\mathfrak{R} = 3.99 \pm 0.6 \text{ nm}$$

Figura 7.17: Micrografías AFM de dos zonas (A y B) de la lámina foliar adaxial de la especie *Epipremnum aureum*,  $\mathfrak{R}$  factor de rugosidad.

## Capítulo 8

### Conclusiones

El ángulo de contacto es independiente de la zona de la lámina foliar adaxial en que se realiza la determinación, en consecuencia; La lámina foliar adaxial de la especie *E. aureum* es homogénea.

El ángulo de contacto depende del volumen de la gota de líquido; volúmenes iguales o mayores a 4  $\mu\text{L}$  presentarán deformaciones en la gota consecuencia del efecto de la gravedad.

El número de óxidos de etileno en la molécula de los tensoactivos estudiados, no es un parámetro que determine la capacidad que tiene el material para mojar la superficie vegetal de la especie *E. aureum*. El proceso de mojado de la superficie vegetal de la especie *E. aureum* es gobernado por la estructura de la parte hidrofóbica de los tensoactivos estudiados.

Tensoactivos cuya velocidad de adsorción sea mayor a la velocidad de desorción, tenderán a presentar ángulos de contacto menores y por tal, a mojar la superficie vegetal.

Tensoactivos altamente ramificados y con valores altos del parámetro de reparto ( $\beta$ ), presentarán buen desempeño como coadyuvantes en la formulación de plaguicidas. Incluso en la formulación de otras emulsiones, que en contacto con materiales sólidos oleosos, requieran presentar valores bajos de ángulo de contacto, tales como, pinturas o esmaltes, productos de cuidado personal, contención de derrames de petróleo, por mencionar algunos.

## Capítulo 9

### ANEXO A

Tabla 9.1: Datos experimentales de tensión superficial en función de la composición de  $C_{13}E_{12}$  en agua

Composición [ $x$ ]	Tensión superficial [ $mN/m$ ]
1.0E-03	30.16 ± 0.03
7.6E-04	29.99 ± 0.01
5.5E-04	30.14 ± 0.01
4.3E-04	30.11 ± 0.01
3.3E-04	30.11 ± 0.01
2.4E-04	30.16 ± 0.01
1.9E-04	30.11 ± 0.02
1.4E-04	30.21 ± 0.07
1.1E-04	30.18 ± 0.00
8.2E-05	30.21 ± 0.01
6.2E-05	30.09 ± 0.00
4.7E-05	30.12 ± 0.00
3.5E-05	30.09 ± 0.02
2.7E-05	29.91 ± 0.04
2.1E-05	30.35 ± 0.00
1.6E-05	30.54 ± 0.01
1.2E-05	30.21 ± 0.09
9.2E-06	30.56 ± 0.01
7.2E-06	30.39 ± 0.02
5.5E-06	29.91 ± 0.11
4.2E-06	32.72 ± 0.03
3.2E-06	34.37 ± 0.05
2.5E-06	36.83 ± 0.02
1.9E-06	38.63 ± 0.02
1.4E-06	40.89 ± 0.06
1.1E-06	42.80 ± 0.01

**Tabla 9.1 Continuación:** Datos experimentales de tensión superficial en función de la composición de  $C_{13}E_{12}$  en agua

8.4E-07	45.22 ± 0.17
6.5E-07	46.38 ± 0.04
5.0E-07	47.59 ± 0.03
3.8E-07	49.37 ± 0.11
2.9E-07	50.56 ± 0.10
2.2E-07	51.81 ± 0.16
1.8E-07	52.77 ± 0.17
1.4E-07	55.14 ± 0.11
1.0E-07	55.25 ± 0.05
8.1E-08	57.03 ± 0.32
6.2E-08	59.32 ± 0.21
4.7E-08	59.98 ± 0.23
3.6E-08	61.50 ± 0.32
2.8E-08	62.61 ± 0.85
2.2E-08	63.80 ± 1.60
1.7E-08	67.26 ± 1.07
1.3E-08	67.54 ± 1.12
9.9E-09	67.80 ± 0.41
7.4E-09	68.68 ± 0.63
5.8E-09	67.66 ± 0.21
4.3E-09	71.11 ± 0.21
3.3E-09	70.28 ± 0.26
2.6E-09	70.22 ± 0.40
1.9E-09	71.83 ± 0.26

Tabla 9.2: Datos experimentales de la tensión superficial en función de la composición de  $C_{13}E_8$  en agua

Composición [x]	Tensión superficial [mN/m]
3.4E-04	27.62 ± 0.05
2.6E-04	27.61 ± 0.03
1.9E-04	27.54 ± 0.01
1.4E-04	27.41 ± 0.01
9.9E-05	27.36 ± 0.02
7.3E-05	27.35 ± 0.01
5.2E-05	27.40 ± 0.01
3.8E-05	27.50 ± 0.04
2.8E-05	27.45 ± 0.04
2.1E-05	27.37 ± 0.06
1.5E-05	27.44 ± 0.02
1.1E-05	27.48 ± 0.02

**Tabla 9.2 Continuación:** Datos experimentales de tensión superficial en función de la composición de  $C_{13}E_8$  en agua

8.4E-06	27.49 ± 0.03
6.3E-06	27.59 ± 0.02
4.7E-06	27.70 ± 0.02
3.4E-06	27.91 ± 0.04
2.5E-06	28.55 ± 0.04
2.0E-06	29.62 ± 0.06
1.5E-06	31.83 ± 0.02
1.1E-06	33.69 ± 0.04
7.8E-07	36.36 ± 0.02
5.9E-07	38.94 ± 0.05
4.3E-07	41.06 ± 0.12
3.2E-07	43.35 ± 0.06
3.0E-07	45.36 ± 0.01
2.3E-07	47.54 ± 0.20
1.6E-07	50.12 ± 0.09
1.2E-07	51.58 ± 0.19
9.3E-08	52.78 ± 0.11
7.0E-08	55.14 ± 0.07
5.2E-08	55.34 ± 0.06
3.9E-08	57.35 ± 0.14
2.9E-08	58.66 ± 0.20
2.1E-08	60.48 ± 0.30
1.6E-08	63.72 ± 0.72
1.2E-08	64.00 ± 0.45
8.6E-09	65.59 ± 0.56
6.4E-09	67.85 ± 0.84
4.8E-09	69.97 ± 0.49

**Tabla 9.3:** Datos experimentales de la tensión superficial en función de la composición de  $C_{13}E_6$  en agua

Composición $[x]$	Tensión superficial $[mN/m]$
6.2E-06	27.82 ± 0.04
4.4E-06	27.66 ± 0.01
3.1E-06	27.53 ± 0.01
2.2E-06	28.01 ± 0.00
1.6E-06	28.74 ± 0.01
1.1E-06	20.21 ± 0.07
8.2E-07	32.77 ± 0.01
5.8E-07	35.36 ± 0.02
4.1E-07	37.84 ± 0.02

**Tabla 9.3 Continuación:** Datos experimentales de tensión superficial en función de la composición de  $C_{13}E_6$  en agua

3.0E-07	$41.55 \pm 0.02$
2.1E-07	$44.50 \pm 0.03$
1.5E-07	$47.74 \pm 0.04$
1.1E-07	$50.15 \pm 0.06$
7.6E-08	$52.01 \pm 0.02$
5.4E-08	$55.51 \pm 0.09$
3.8E-08	$57.86 \pm 0.03$
2.7E-08	$60.34 \pm 0.17$
1.9E-08	$60.64 \pm 0.37$
1.4E-08	$62.54 \pm 0.16$
9.9E-09	$64.08 \pm 0.85$

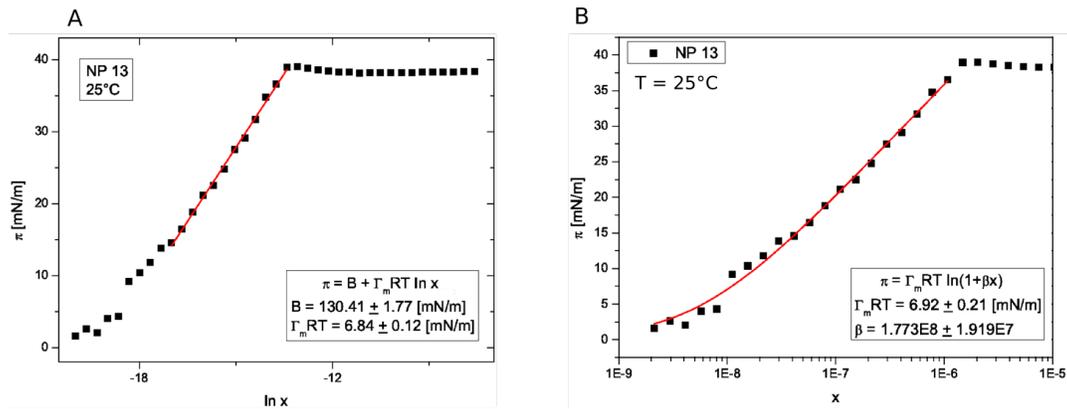


Figura 9.1: Análisis mediante A: ecuación de Gibbs en su forma integrada y B: ecuación de Langmuir, de los datos de tensión superficial contra composición de NP 13 acuoso

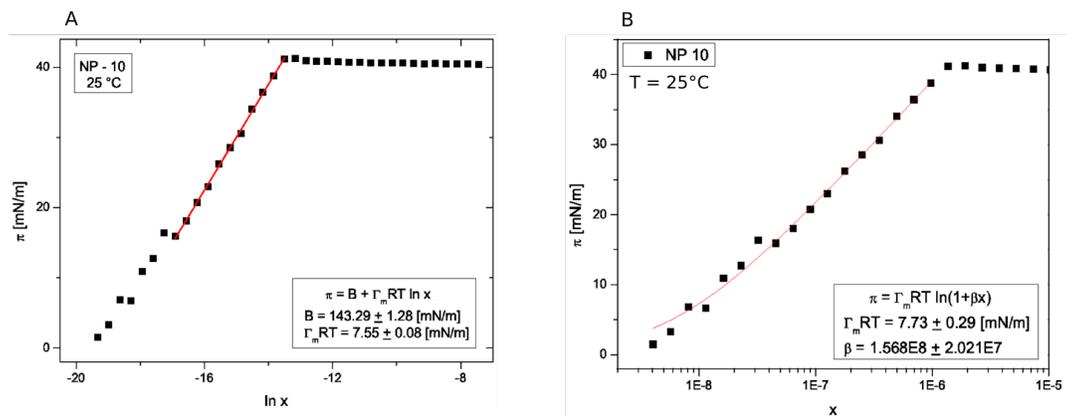


Figura 9.2: Análisis mediante A: ecuación de Gibbs en su forma integrada y B: ecuación de Langmuir, de los datos de tensión superficial contra composición de NP 10 acuoso

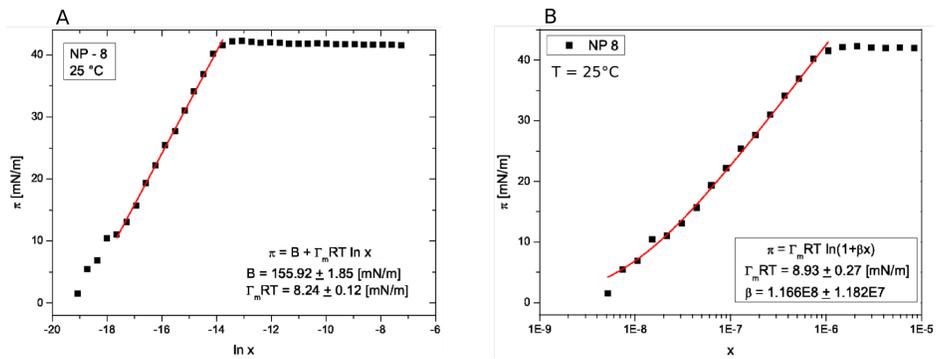


Figura 9.3: Análisis mediante A: ecuación de Gibbs en su forma integrada y B: ecuación de Langmuir, de los datos de tensión superficial contra composición de NP 8 acuoso

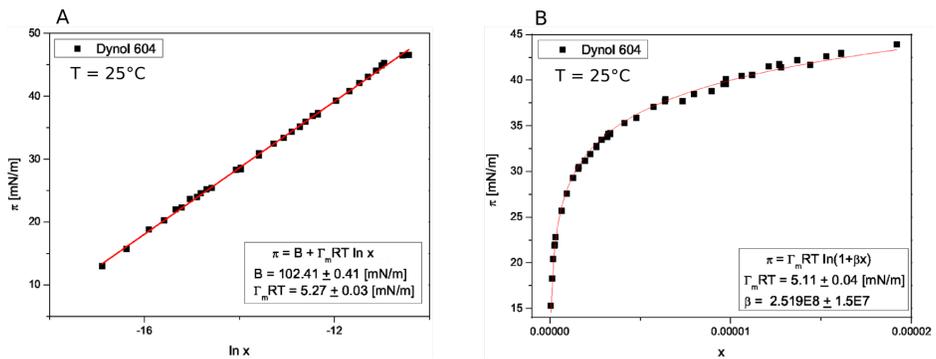


Figura 9.4: Análisis mediante ecuación de Gibbs en su forma integrada y ecuación de Langmuir, de los datos de tensión superficial contra composición de Dynol 604 acuoso

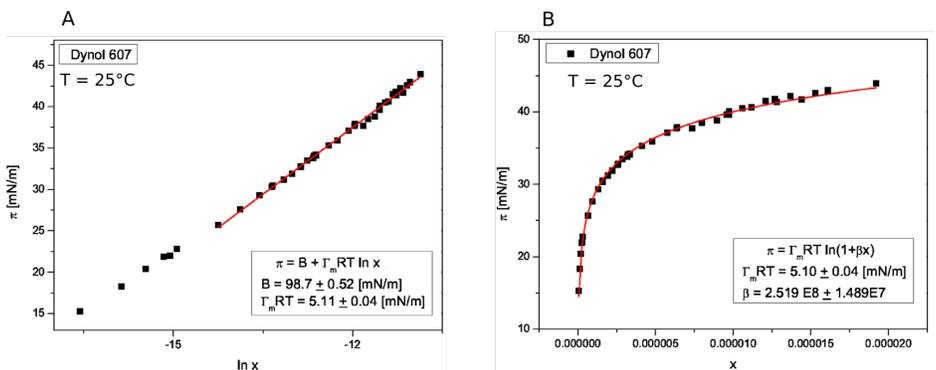


Figura 9.5: Análisis mediante ecuación de Gibbs en su forma integrada y ecuación de Langmuir, de los datos de tensión superficial contra composición de Dynol 607 acuoso

## Bibliografía

- [1] H.-J. Butt, K. Graf, y M. Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [2] P. Hiemenz. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1997.
- [3] S. Ebnesajjad y C. F. Ebnesajjad. *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*. Elsevier, 2006.
- [4] Z. Gerstl, A. Nasser, y U. Mingelgrin. Controlled release of pesticides into soils from clay - polymer formulations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46:3797 – 3802, 1998.
- [5] D. Cai, L. Wang, G. Zhang, X. Zhang, y Z. Wu. Controlling pesticide loss by natural porous micro/nano composites: Straw ash-based biochar and biosilica. *Applied Material & Interfaces*, 5:9212 – 9216, 2013.
- [6] Y. Zhu, Y. Gao, Ch. Zhang, X. Zhao, Y. Ma, y F. Du. Static and dynamic wetting behavior of tx-100 solution on super-hydrophobic rice (*oryza sativa*.) leaf surfaces. *Colloids and Surfaces A*, 547:148–156, 2018.
- [7] D. Pimentel. Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impact and ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 8(1):7 – 29, 1995.
- [8] R. C. Kirkwood. Recent developments in our understanding of the plant cuticle as a barrier to the foliar uptake of pesticides. *Pesticide Science*, 55:69 – 77, 1999.
- [9] Ch. Zhang, X. Zhao, J. Lei, Y. Ma, y F. Du. The wetting behavior of aqueous surfactant solutions on wheat (*triticum aestivum*) leaf surfaces. *Soft Matter*, 13:503–513, 2016.
- [10] N. K. Adam y G. Jessop. Angles of contact and polarity of solid surfaces. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 127:1863 – 1868, 1925.
- [11] R. N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1:156–162, July-August 1936.
- [12] P. J. Holloway. Surface factors affecting the wetting of leaves. *Pesticides Science*, 1:156 – 163, July - August 1970.

- 
- [13] P. J. Holloway. Extended summaries sci pesticides group symposium third international symposium on adjuvants for agrochemicals. *Pesticides Science*, 37:203 – 232, 1993.
- [14] K. Koch, B. Bhushan, y W. Barthlott. Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. *Soft Matter*, 4:1943–1963, May 2008.
- [15] M. Riederer y L. Schreiber. *Waxes: chemistry, molecular biology and functions*, capítulo Waxes: the transport barriers of plant cuticles, página 131–156. The Oily Press, Dundee, Scotland, 1995.
- [16] M. Riederer y L. Schreiber. Protecting against water loss: analysis of the barrier properties of plant cuticles. *Journal of Experimental Botany*, 52(363):2023–2032, June 2001.
- [17] W. Barthlott y C. Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202:1 – 8, 1997.
- [18] P. J. Holloway. Structure and histochemistry of plant cuticular membranes: an overview. En Price CE Cutler DF, Alvin KL, editor, *The plant cuticle*, páginas 1 – 32. Academic Press, 1982.
- [19] R. E. Stark y S. Tian. *Biology of the Plant Cuticle*, capítulo The cutin biopolymer matrix, páginas 126 – 144. Blackwell Publishing Ltd, 2006.
- [20] C. E. Jeffree. *Plant cuticles: an integrated functional approach*, capítulo Structure and ontogeny of plant cuticles, páginas 33 – 82. BIOS Scientific Publishers, 1996.
- [21] Ch. G. McWhorter. Epicuticular wax on johnsongrass (*sorghum halepense*) leaves. *Weed Science*, 41:475 – 482, 1993.
- [22] Ch. G. McWhorter, R. N. Paul, y J. Clark Ouzts. icellular trichomes of johnsongrass (*sorghum halepense*) leaves: Morphology, histochemistry, and function. *Weed Science*, 43(2):201 – 208, 1995.
- [23] A. Otten y S. Herminghaus. How plants keep dry: A physicist’s point of view. *Langmuir*, 20:2405 – 2408, 2004.
- [24] H. Bargel, K. Koch, Z. Cerman, y C. Neinhuis. Structure–function relationships of the plant cuticle and cuticular waxes — a smart material. *Functional Plant Biology*, 33:893 – 910, 2006.
- [25] FAO. *Eliminación de Grandes Cantidades de Plaguicidas en Desuso en los Países en Desarrollo*. Colección FAO: Eliminación de Plaguicidas, 1996.
- [26] Real Academia de la Lengua Española. Disponible en <http://www.rae.es/>, Agosto 2018.
- [27] N. Vasudevan y O. Greeshma. *Environmental Pollutants and Their Bioremediation Approaches*, capítulo Pesticides Contamination in the Environment Toxicological Effects, and Biodegradation and Bioremediation Mechanisms for Environmental Safety, páginas 57 – 101. CRC Press, 2017.

- 
- [28] W. T. Tsai. Current status and regulatory aspects of pesticides considered to be persistent organic pollutants (pops) in taiwan. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7:3615 – 3627, 2010.
- [29] I. Ortíz, M. A. Avila-Chávez, y L. G. Torres. Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*, 4(1):26 – 46, 2013.
- [30] G. Kruger y B. C. Vieira. Herbicide application technology. *Encyclopedia of Applied Plant Sciences (Second Edition)*, 3:450–454, 2017.
- [31] D. Pimentel y L. Levitan. Pesticides: Amounts applied and amounts reaching pests. *BioScience*, 36(2):86 – 91, 1986.
- [32] C. N. Guyot. *Pesticides in Ground and Surface Water, Chemistry of Plant Protection*, capítulo Strategies to Minimize the Pollution of Water by Pesticides - A Critical Review to Plant Protection Measures in the Past, Present and Future, páginas 87 – 152. Springer - Verlag, Berlin, 1994.
- [33] J. Prausnitz, R. Lichtenthaler, y E. Gomes de Acevedo. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall PTR, New Jersey, third edición, 1999.
- [34] H. Yildirim Erbil. *Surface chemistry of solid and liquid interfaces*. Blackwell Publishing, Faculty of Engineering. Department of Chemical Engineering. Gebze Institute of Technology Turkey, 2006.
- [35] E. A. Guggenheim. *Thermodynamics. An advanced treatment for chemists and physicalists*. North-Holland, Nueva York, 1967.
- [36] D. A. McQuarrie y J. D. Simon. *Physical Chemistry a molecular approach*. University Science Book, 1997.
- [37] R. Chang. *Fisicoquímica*. McGrawHill, 2008.
- [38] M. J. de Oliveira. *Equilibrium Thermodynamics*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013.
- [39] J. L. López Cervantes. *Efecto de la estructura del desemulsificante en los procesos de deshidratado y desalado de petróleo*. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [40] D. J. Shaw. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth Heinemann, 1992.
- [41] D. Myers. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc, 1999.
- [42] A. W. Adamson y A. P. Gast. *Physical Chemistry of Surfaces*. A Wiley-Interscience publication. John Wiley & Sons, Inc., sixth edición, 1997.
- [43] M. J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons Inc, New Jersey, tercera edición, 2004.
- [44] Y. Moroi. *Micelles: Theoretical and applied Aspects*. Plenum Press., 1992.

- [45] L. A. Collado Arce. Polimerización en emulsión de co-polímeros asociativos. Tesis de Maestría, UNAM, 2017.
- [46] J. W. McBain, M. E. Laing, y A. F. Titley. Cxix.—colloidal electrolytes: soap solutions as a type. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 115:1279 – 1300, 1919.
- [47] A. M. Novelo y J. Gracia. Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de gibbs. *Educación Química*, 16(1):63 – 67, 2005.
- [48] F. Sandoval, J. L. López, y J. Gracia. Ecuación de langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación Química*, 26(4):307 – 313, 2015.
- [49] M. Y. Pletnev. Chemistry of surfactants. En *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*. Elsevier, 2001.
- [50] N. M. Becerra Pacheco. *Caracterización Físico Química de Micelas de Monoésteres de Sacarosa*. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas., 2005.
- [51] J. Viades-Trejo, D. M. Abascal-González, y J. Gracia-Fadrique. Critical micelle concentration of poly(oxy-1,2-ethanediyl), a-nonyl phenol-w-hydroxy ethers by surface equations of state. *Journal Surfact Deterg*, 15:637–645, 2012.
- [52] A. A. Medina Velasco. *Obtención de las propiedades superficiales para la familia homóloga del 2,5,8,11-tetrametil-6-docecin-5,8-diol etoxilados*. Facultad de Química. UNAM, 2009.
- [53] Z. Ma, P. Morris, A. Kelly-Rowley, S. Bauer, W. Cressman, y S. Dobbins. Inks with improved performance, 2005.
- [54] S Ross y I D Morrison. *Colloidal System and Intefaces*. John Wiley & Sons, USA, 1988.
- [55] A. M. Novelo y J. Gracia. Idealidad en superficies fluidas. *Educación Química*, 14(4):60 – 64, 2003.
- [56] B. Bhushan y E. K. Her. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal. *Langmuir*, 2010.
- [57] N. K.Adam. *The Physics And Chemical Of Surface*. Oxford University Press, tercera edición, 1941.
- [58] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2011.
- [59] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, y R. E. Cohen. Designing superoleophobic surfaces. *Science*, 318:1618 – 1622, 2007.
- [60] A. B. D. Cassie. Contact angles. *Discussions of the Faraday Society*, 3(11):11 – 16, 1948.
- [61] F. Fowkes. Additivity of intermolecular forces at interface. i. determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersio forces in various liquids. *Journal of the Physical Chemistry*, 67(12):2538 – 2541, 1963.
- [62] D. K. Owens y R. C. Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal Of Applied Plymer Science*, 13:1741 – 1747, 1969.

- 
- [63] W. Rabel. Einige aspekte der benetzungstheorie und ihre anwendung auf die untersuchung und veränderung der oberflächeneigenschaften von polymeren. *Farbe und Lack*, 77(10):997 – 1005, 1971.
- [64] D. H. Kaelble. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. *The Journal of Adhesion*, 2(2):66 – 81, 1970.
- [65] R. Haynes. *Optical Microscopy of Materials*. Springer Science+Business Media, E.U.A., 1984.
- [66] G. Vázquez y O. Echeverría. *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Ciencias Biológicas*. Fondo de cultura economica, 2000.
- [67] B. Jániczuk, W. Wójcik, y A. Zdiennicka. Determination of the components of the surface tension of some liquids from interfacial liquid-liquid tension measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 157:384 – 393, 1993.
- [68] W. Barthlott, C. Neinhuis, D. Cutler, F. D. I. Meusel, I. Theisen, y H. Wilhelmi. Classification and terminology of plant epicuticular waxes. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 126:237 – 260, 1998.