



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**  
**SISTEMAS AUTO EMULSIFICABLES TENSOACTIVO-AGUA**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Andres Ordorica Fernández**

**TUTOR O TUTORES PRINCIPALES**

**Jesús Gracia Fadrique**



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx.**

**AÑO 2020**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: Jesús Gracia Fadrique**

**VOCAL:**                           **Profesor: Mario Alberto Martínez Vitela**

**SECRETARIO:**               **Profesor: José Luis López Cervantes**

**1er. SUPLENTE:**           **Profesor: Laura Domínguez Dueñas**

**2° SUPLENTE:**               **Profesor: Arturo Antonio García Figueroa**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CIUDAD DE MÉXICO**

### **ASESOR DEL TEMA:**

**Jesús Gracia Fadrique**

### **SUSTENTANTE (S):**

**Andres Ordorica Fernández**

**Agradecimientos:**

**A la DGAPA (PAPPIIT 113918)**

## Índice

### Capítulo 1. Tensoactivos no iónicos

#### 1.1 Antecedentes Histórico

#### 1.2 Impacto ambiental de los tensoactivos no-iónicos nonil fenol etoxilados

#### 1.3 Producción de los tensoactivos no iónicos nonil fenol etoxilados

### Capítulo 2. Termodinámica de Superficies

#### 2.1 Energía Interna (U)

#### 2.2 Sistemas Heterogéneos

#### 2.3 La interfase y sus propiedades

### Capítulo 3. Propiedades Físicoquímicas de los Tensoactivos Etoxilados: El caso de los Nonil fenol Etoxilados y el NF-6

#### 3.1 Distribución de pesos moleculares

#### 3.2 Solubilidad y Xcmc

#### 3.3 Solubilidad y Punto de Enturbiamiento

### Capítulo 4. Coeficientes de Actividad a Dilución Infinita Funciones en Exceso

#### 4.1 Energías de Mezclado en Solución Regular

### Capítulo 5. Sistemas Dispersos Líquido-Líquido

### Capítulo 6. Emulsificación Espontánea o Auto- Emulsificación

#### 6.1 Emulsificación espontánea en el NF-6

### Capítulo 7. Resultados Experimentales

#### 7.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

### Capítulo 8. Simulación Dinámica Molecular

#### 8.1 Detalles de la simulación

#### 8.2 Resultados de la simulación

### Capítulo 9. Conclusiones

### Capítulo 10. Bibliografía

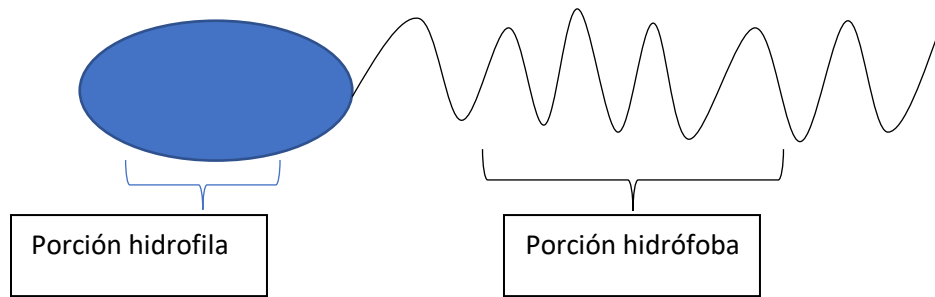
## Prologo

Al servir un vaso de leche y observar como este líquido blanco escurre de manera un tanto viscoso manchando las paredes del vaso en el que lo vertimos, no es extraño generarse la pregunta de por qué un líquido el cual contiene agua y aceite (grasa) principalmente no se comporta de la misma manera que una sopa la que de igual manera constituida por agua y aceite se forman gotas de aceite en la superficie algo que esperaríamos de manera natural puesto que inclusive la expresión “como agua y el aceite” hacen referencia a este fenómeno. Sin embargo, en el vaso de leche no observamos más que una uniformidad mientras que en la sopa se puede observar con claridad gotas de aceite en la superficie flotando sobre el agua. Las gotas de aceite en la leche son demasiado pequeñas para que las podamos percibir a simple vista, en comparación con las gotas de la sopa sin embargo la luz no puede transitar libremente entre las gotas pequeñas del aceite en la leche y al chocar con estas origina el color blanco característico de la leche. Las gotas de grasa en la leche se encuentran dispersadas por todo el líquido de manera uniforme, dando origen a una mezcla particular de líquidos llamada emulsión. Sin embargo, la pregunta sigue, ¿Qué origina la diferencia? La respuesta, un componente presente en la leche el cual puede estar tanto en el aceite como en el agua y de esta forma mantiene unidos a estos dos líquidos inmiscibles. Este componente es como un amante del teatro, asiste tanto a funciones de tragedia como de comedia, y aunque tenga una preferencia un tanto más marcada por un género en particular, de igual manera asiste a los dos tipos de funciones. La leche es como el teatro, y al estar compuesta tanto por tragedias como por comedias (agua y aceite) necesita de los espectadores que asistan a las funciones ya que no hay teatro sin una audiencia. En este trabajo, se buscará caracterizar a estos componentes con gustos tan opuestos y el papel fundamental que juegan en la formación de las emulsiones.

## Introducción

La principal acción de los tensoactivos es su habilidad de adsorberse en las superficies e interfases [1,2]. El termino interfase denota una barrera entre dos fases inmiscibles, mientras que el termino superficie denota que una de esas fases es un gas o el vapor de una de las fases condensadas [2]. La fuerza motriz de los tensoactivos es disminuir la energía de la interfase. La energía interfacial libre por unidad de área representa la cantidad de trabajo necesaria para poder incrementar el área de interfase [2]. El termino de tensión interfacial (entre dos fases condensadas) o superficial (entre una fase condensada y una de vapor) representada por una  $\sigma$  o una  $\gamma$ , es comúnmente usado para referirse a la energía libre por unidad de área. Cuando esta frontera o límite entre fases está ocupado por tensoactivos la energía por unidad de área disminuye, y por lo tanto el trabajo requerido para aumentar esta área de frontera o interfaz es menor [2]. El termino de reducción de energía por área en la interfase es usualmente representado para tensoactivos como un abatimiento en la tensión interfacial o superficial de un sistema. La capacidad de acumularse en la interfase es una propiedad fundamental de los tensoactivos, y será propia de la estructura de cada material. La capacidad de abatir la tensión superficial del sistema estará directamente relacionada con la capacidad del material a ocupar o acumularse en la superficie [1,2]. El hecho de que estos materiales prefieran la interfase determina porque no deben de ser solubles por completo en el bulto de ninguna de las fases, ya que, de ser así el material no viajaría a la superficie (interfase). Sin embargo, las interfases tienen un límite de ocupación, ya que solo se pueden acomodar un número determinado de tensoactivos en ella. Este punto de saturación en el cual el tensoactivo ya no puede ocupar un espacio en la interfase, es un punto característico de cada sistema, ya que a partir de este punto el material dejara de abatir la tensión superficial [2]. Aunque el tensoactivo ya no abata la tensión superficial del sistema, el material ahora con fin de reducir este efecto de repulsión con la fase en la que se encuentra y al no poder viajar a la superficie, se agrupa con especies del mismo tipo con el fin de formar agregados, los cuales permitan disminuir este efecto de repulsión [2]. El momento en el cual la concentración del sistema permite que este primer agregado se forme, es denominado con el nombre de concentración micelar crítica (CMC). La CMC es el punto característico a una temperatura y una salinidad determinada, en el cual el material tensoactivo deja de ser soluble en la fase en la cual este contenido [2,3]. El abatimiento de la tensión interfacial y la formación de agregados parte del mismo principio, el de reducir las interacciones repulsivas entre el material y la fase

en la cual está contenido. La razón por la cual este fenómeno es propio para cada material tensoactivo es consecuencia de la estructura anfifílica de estos materiales. En la figura 1 se representa la estructura general para un tensoactivo.



*Figura 1. Estructura de un tensoactivo*

Como se puede observar en la figura 1, el carácter anfifílico de estos materiales hace referencia a su estructura compuesta por una porción hidrofílica y otra hidrofóbica. Este tipo de materiales dependiendo su relación entre la porción hidrofílica e hidrofóbica preferirán estar en una fase acuosa u orgánica (aceite). Los tensoactivos se clasifican principalmente en cuatro grupos: catiónicos, aniónicos, zwitterionicos y no iónicos. Los primeros tensoactivos empleados, estos siendo el jabón principalmente, correspondían a la familia de los tensoactivos iónicos, estos siendo tensoactivos con carga positiva (catiónicos) y negativa (aniónicos). Independiente de su estructura y tipo, los tensoactivos son una parte indispensable en la formación de sistemas dispersos líquido-líquido, mejor conocidos como emulsiones [1,2,3].

Las emulsiones son sistemas dispersos frecuentemente utilizados por su capacidad de transportar y solubilizar sustancias hidrofóbicas en una fase acuosa, y tomar ventaja de esta propiedad. Los tratamientos de superficies utilizan esta propiedad para sus diversas aplicaciones comerciales como lo son las pinturas, emulsiones asfálticas, lubricantes [1]. La razón principal de estas aplicaciones es porque la mezcla de agua con un solvente orgánico puede generar mezclas inmiscibles, con el uso de agentes con actividad superficial se puede lograr una emulsión la cual al aplicarse en una superficie el material en la fase continua se concentre mientras que el agua se evapora, evitando así el uso de solventes orgánicos



volátiles, los cuales son perjudiciales para el medio ambiente y para la salud, y el uso de materiales con actividad superficial crea otra alternativa al uso de solventes [4]. Este concepto ha llegado a tener implicaciones como el uso de tensoactivos en lugar de solventes orgánicos en la espectroscopia para dar origen a la química analítica verde [4]. El uso de tensoactivos y emulsiones está involucrado en la industria alimenticia, farmacológica y cosmética. Las emulsiones también pueden modificar drásticamente las propiedades reológicas de un material al dispersarlo en otra fase, un ejemplo de esto es el uso de bitumen en la pavimentación de suelos, en el cual al dispersar el bitumen en agua pasa de ser un sólido a presentarse disperso en una fase continua [1]. La industria alimenticia y cosmética también hacen uso de las emulsiones por sus propiedades reológicas que varían desde fluidos newtonianos hasta fluidos viscos elásticos. El uso de emulsiones como medio de transportes juega un papel importante en la industria de los fertilizantes y pesticidas. La industria farmacológica también hace uso de estos sistemas, como lo puede ser una multi emulsión en la que se transporta en la fase dispersa una molécula soluble en agua en un medio oleoso [1]. La aplicación de las emulsiones ha llevado al desarrollo de conocimiento empírico para su fabricación, sin embargo, la teoría de emulsiones y el entendimiento de estos sistemas sigue en desarrollo. El objetivo de este trabajo es el de describir la estabilidad de una emulsión y la formación de emulsiones espontáneas mediante funciones en exceso, dinámica molecular y microscopia de transmisión de electrones.

# Capítulo 1. Tensioactivos no-iónicos

## 1.1 Antecedentes Históricos

Los tensioactivos no iónicos son la familia más grande de tensioactivos existente y como su nombre lo dice, no poseen una carga en la molécula y su cadena hidrófila está compuesta ya sea por un poliéter, ésteres o un poli hidroxilo. La gran mayoría de los tensioactivos no iónicos de tipo etoxilado y/o propoxilado, poseen una cadena hidrófila compuesta por unidades de óxido de etileno. Por otra parte, la cadena no polar de estos materiales será un alcohol graso (alcohol con número de carbonos elevado), ácidos grasos o un alquilfenol. Sin embargo, los tensioactivos no iónicos no datan de tiempos tan lejanos. A comienzos del siglo XX, la demanda de la industria y el mercado fueron evolucionando, requiriendo mejores materiales para su gran variedad de usos y productos. En 1930 Conrad Schöller y Max Wittwer, ambos trabajadores de I.G. Farben, desarrollaron el proceso de etoxilación para formar alcoholes grasos con porciones hidrofílicas de óxido de etileno en su estructura (alcoholes de cadena larga). I.G Farben fue una compañía alemana fundada principalmente mediante la fusión de BASF y Bayer con el objetivo de derrotar a las compañías químicas extranjeras como la ICI y Allied Chemical [5]. En un periodo en el que se necesitaban mejores materiales con el fin de sobrevivir, los tensioactivos no iónicos eran una necesidad, ya que debido a su origen eran baratos (origen de los ácidos grasos) y Carl Bosch de BASF acababa de perfeccionar el manejo de reacciones en estado gaseoso desde el ciclo Haber-Bosch [5]. El contar con un tensioactivo práctico, barato y eficiente que pueda fungir como dispersante para pinturas, agente adyuvante, agente solubilizante, lubricante, aditivos, emulsificante y detergente con la facilidad de poder manipular sus propiedades modificando su estructura hidrofóbica (la cual comenzó siendo un alcohol graso y evolucionó a ser un alquilfenol) creó la situación que favoreció el desarrollo y producción de estos materiales. El gran impacto de estos materiales surge después de la segunda guerra mundial en la que se necesitan para una industria automotriz la cual requiere de pintura que seque de manera más rápida y que se distribuya mejor, esto se ve reflejado en la creación de divisiones especializadas en el mejoramiento de los tintes, colorantes y pinturas por compañías como BASF, Bayer, Akzo e ICI [5].

La industria de los pesticidas y fertilizantes había crecido con el paso del tiempo sin embargo necesitaba agentes que ayudaran a la captación de estos materiales en la planta. Al mismo tiempo que esto está ocurriendo, surge una nueva industria, la de los polímeros sintéticos. El

surgimiento de estos materiales crea el mercado en el cual se necesitan aditivos para mejorar o mantener las propiedades mecánicas de estos materiales con el paso del tiempo. Mientras estas industrias necesitaban de materiales tensoactivos, la industria de la limpieza y la cosmética necesitan materiales menos agresivos y más eficientes. El crecimiento de la industria de los tensoactivos en sus diversos sectores y de específicamente de los tensoactivos no-iónicos continuo su crecimiento generando nuevos materiales que fueron remplazando en volumen a los alcoholes grasos etoxilados. En la siguiente figura se muestran los tipos de tensoactivos no-iónicos más comúnmente empleados extraída de Holmberg et al [2].

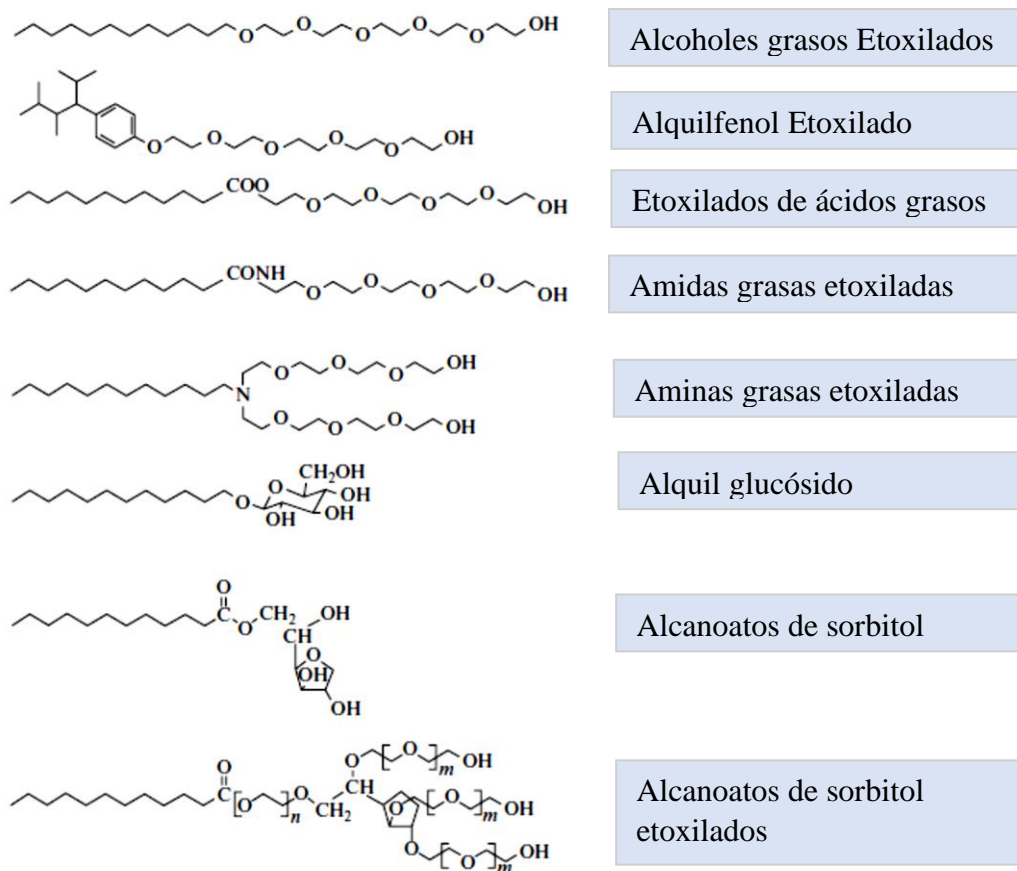


Figura 2. Familias y estructuras representativas de los tensoactivos no iónico. Figura extraída de Holmberg et al [2].

En la figura 2 se pueden observar distintos tipos de tensoactivos no-iónicos, sin embargo, una de las familias más representativas de estos materiales es la de los alquilfenol etoxilados. Los alquilfenoles son fenoles con cadenas laterales, en los cuales se encuentra el octil fenol y el nonil fenol principalmente. El octil fenol es la base hidrofóbica del tensoactivo no iónico de renombre Triton de la compañía Rohm and Haas [6]. Por otra parte, los nonil fenol etoxilados,

son una de las familias más conocidas dentro de los alquilfenol etoxilados y se conocen comercialmente como Tergitoles (DOW).

## 1.2 Impacto ambiental de los tensoactivos no-iónicos nonil fenol etoxilados

Los nonil fenol etoxilados y nonil fenol son compuestos nocivos a la salud. Los nonil fenol con 1 y 2 óxidos de etileno son persistentes en el medio ambiente y se acumulan en el agua de los ríos, lodos, y en los organismos acuáticos, estos compuestos (NF, NF-1 y NF-2) pueden perdurar hasta 60 años en los sedimentos [7]. Esta bio acumulación presenta una alta toxicidad para los organismos que habitan en ese ecosistema. Los nonil fenol con mayor número de óxido de etileno se descomponen hasta formar alquilfenoles con un número bajo de óxido de etileno, lo que aumenta su toxicidad considerablemente, ya que los nonil fenol etoxilados de alto peso molecular no presentan una toxicidad [8]. A continuación, se muestra en la figura 7 la n degradación de un NFE a un NF y como este puede degradarse en isómeros.

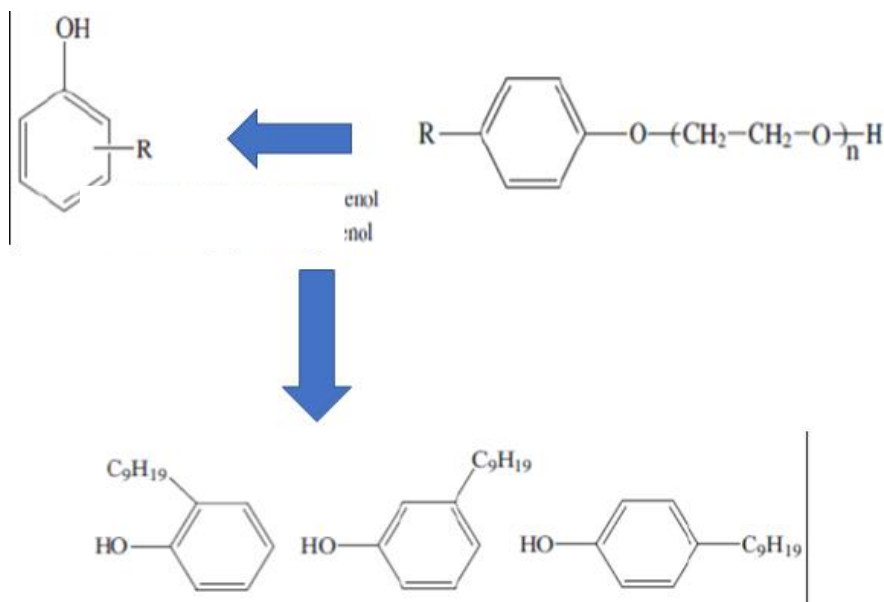


Figura 7. En la imagen extraída del artículo de Madju Sharma et al [8], se observa la degradación y el rompimiento de la cadena de polioxoetileno debido a una biodegradación. Donde  $R = C_9H_{19}$  para nonil fenol y  $R = C_8H_{17}$  para octil fenol.

El principal problema de los nonil fenol etoxilados es su biodegradación en nonil fenoles y otros subproductos. Más allá de esto se ha encontrado que los nonil fenol presentan una actividad endocrina disruptiva lo que los vuelve aún más nocivos para la salud. Los tensoactivos endocrinos disruptivos (TED) son aquellos que inhiben o imitan a alguna hormona en el cuerpo humano, pero no tienen la capacidad de llevar a cabo la actividad que realizaría la hormona, por lo que irrumpen los ciclos hormonales que se tienen en el cuerpo [8].

La EPA ha establecido que la concentración de NF's en el agua dulce no debe ser mayor a 6.6 microgramos por litro de muestra y en agua salada no debe de ser mayor a 1.7 microgramos por litro, de lo contrario puede presentar efectos nocivos al medio ambiente y a la salud humana. En la siguiente imagen se presenta una figura que muestra la razón por la cual el NF es un TED y es la semejanza en su estructura [7].

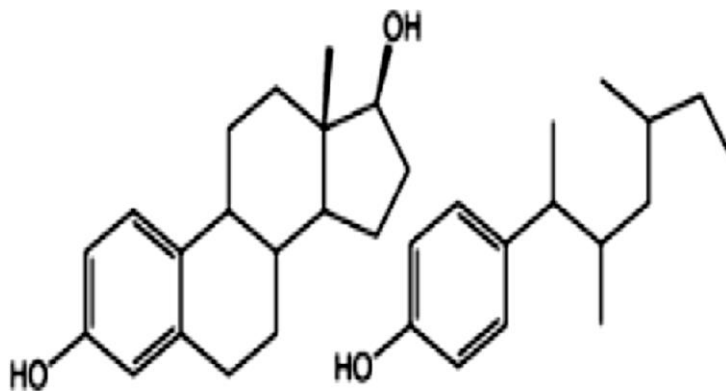


Figura 8. A la izquierda esta la molécula (hormona humana) 17 -β-Estradiol y a la derecha el 4-NP (un isómero del nonil fenol).

Al tener una estructura similar a la del estradiol (un estrógeno habitual del metabolismo humano) el NP actúa como estrógeno en el cuerpo humano además de tener una toxicidad. El nonil fenol ha mostrado tener efectos adversos a la salud tanto en humanos como en animales de laboratorio, afectando su sistema endocrino y reproductivo en ambos casos. En los humanos el nonil fenol es capaz de disminuir la cuenta de espermatozoides y eso se ha ligado a el aumento de cáncer testicular en las zonas industriales. Además, la exposición al nonil

fenol se ha demostrado tener una repercusión directa al impedir que se lleve a cabo la espermatogénesis. Esta misma respuesta al impedimento de la espermatogénesis se ha visto en algunos peces expuestos a xenoestrógenos (estrógenos foráneos o externos al propio metabolismo). Mas allá de esto, en los humanos causa la degradación del sistema ocular y respiratorio [8].

### **1.3 Producción de los tensoactivos no-iónicos nonil fenol etoxilados**

Los nonil fenol etoxilados han sido fundamentales para el desarrollo de los tensoactivos al igual que para el desarrollo y mejora de muchas otras industrias. La razón principal a la que se debe esto además de que son materiales relativamente económicos y muy diversos, es que son materiales estables y cuyas propiedades son consistentes. La toxicidad de estos materiales y su consecuente remplazo es inevitable. Sin embargo, el estudio de su estructura y comportamiento en agua puede llevar a la fabricación de mejores materiales al igual que un mejor entendimiento de los sistemas que forman. Los tensoactivos como el nonil fenol etoxilados, son producto de una reacción de etoxilación [2]. A pesar de que esta reacción puede llevarse a cabo con alta precisión, en sentido de que el número de unidades de óxido de etileno que se adicione a la molécula sea preciso ("peaked"), invariablemente el proceso dará como producto una distribución de pesos moleculares producto de una distribución en el grado de etoxilación de la molécula [2]. En la figura 9 se puede observar la distribución obtenida para un tensoactivo inclusive en el caso de un control óptimo de la reacción.

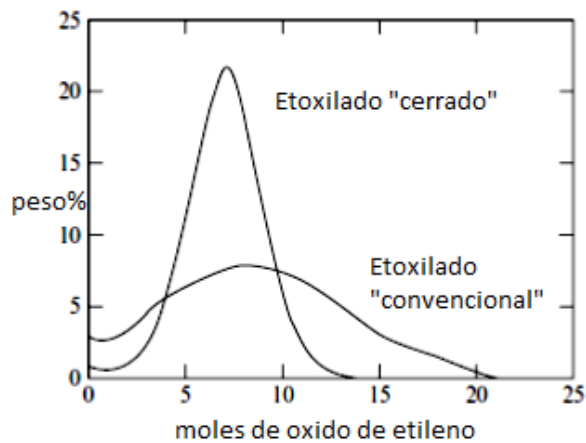


Figura 9. En la figura se observa una distribución cerrada (“peaked”) y una normal (“conventional”) para un tensoactivo producto de una reacción de polimerización. La imagen en la figura 9 fue extraída de Holmberg et al [8].

La distribución de pesos moleculares de los tensoactivos no iónicos productos de una reacción de polimerización con óxido de etileno genera una mezcla de compuestos con una especie predominante, la cual es la media de la distribución de número de óxido de etileno en función al porcentaje peso. La distribución de grados de etoxilación de estos materiales puede ser descrita por una distribución de probabilidad media nominal, en la que la media corresponderá al número de eventos posibles (número de óxidos de etileno que podrán ser añadidos a la molécula) multiplicada por la probabilidad de el éxito de que se alcance el grado de etoxilación deseado.

## Capítulo 2. Termodinámica de Superficies

### 2.1 La termodinámica y sus principios fundamentales

*“Las leyes de la termodinámica...expresan las leyes de la mecánica ... o al menos como se le presentan a seres ... que no pueden repetir sus experimentos las suficientes veces para obtener cualquiera menos el resultado más probable “*

*Josiah Willard Gibbs*

El estudio de un sistema (objeto el cual se está estudiando) y sus propiedades al igual que las relaciones presentes entre estas es a través de la termodinámica [11]. La termodinámica está fundamentada en tres leyes. La primera ley corresponde a la conservación de la energía en un sistema mediante el trabajo y el calor. El trabajo y el calor son cantidades fundamentales ya que estas son los métodos en los cuales un sistema intercambia energía con los alrededores (por alrededores se define lo demás que no es el objeto de estudio) [11,12]. El calor se entiende como el mecanismo de transferencia que resulta de la diferencia de temperatura entre el sistema y los alrededores, este calor se define como  $q$ . Cuando el calor entra al sistema o se denomina que el calor es positivo  $q > 0$ , mientras que cuando el calor sale del sistema el calor obtiene valores negativos  $q < 0$ . Por otra parte el otro mecanismo de transferencia de energía se denomina trabajo ( $W$ ) el cual se genera cuando existe una diferencia de fuerzas entre los alrededores y el sistema. Cuando en un sistema se presenta un aumento en la energía como consecuencia de un trabajo, el trabajo es positivo  $W > 0$ , debido a que los alrededores realizaron un trabajo sobre el sistema. En contraparte, cuando el sistema realiza un trabajo a los alrededores y como consecuencia de esto disminuye la energía en el sistema se le asigna un valor negativo al trabajo  $W < 0$ . En términos generales cuando hay un aumento de energía en el sistema, el signo que tendrá el mecanismo de transferencia es positivo y cuando el sistema disminuye su energía se le asigna un signo negativo al mecanismo de transferencia. Sin embargo, estos mecanismos de transferencia de energía no son funciones de estado. Una función de estado necesita dos estados cualesquiera del sistema para ser descritas. Un estado del sistema está definido cuando se conocen todas las propiedades o variables necesarias para poder describir al sistema en su totalidad. En términos matemáticos una función de estado puede ser descrita por diferenciales exactas y por lo tanto integrada de forma normal. Una



función de estado no requiere saber conocer la historia de un sistema, un ejemplo de una función de estado es la energía interna  $U$  de un sistema. Si se denota como estado inicial  $i$  y estado final como  $f$ , la energía interna puede ser descrita por la ecuación 2.0:

$$\Delta U = \int_i^f dU = U_2 - U_1 \quad (2.0)$$

En esta función se ejemplifica, que las funciones de estado son independientes de la trayectoria que haya tomado el sistema. El trabajo y el calor son dependientes de la trayectoria que tome el sistema entre dos estados. Esto implica que una función de trayectoria puede tener valores de magnitudes muy superiores a las cual se necesitan para lograr el estado definido. El  $W_{rev}$  o  $q_{rev}$ , son el mínimo necesario para realizar el trabajo requerido. La primera ley de la termodinámica ejemplifica esto, al decir que:

$$dU = \delta q + \delta W \quad (2.1)$$

En términos no diferenciales la ecuación 2.1 toma la forma de la ecuación 2.2:

$$\Delta U = q + W \quad (2.2)$$

La ecuación 2.2 señala que sin importar la trayectoria que tomen el trabajo y el calor, únicamente necesitara de dos estados para definir la energía de un sistema.

Con el estudio de la primera ley de la termodinámica se pudo caracterizar y definir a un estado. Sin embargo, había procesos los cuales aún no tenían una explicación dado que se presentaban inclusive en ausencia en un cambio en la energía de un sistema [11]. La pregunta que llevo al desarrollo de la segunda ley de la termodinámico siendo por que ciertos procesos se llevan a cabo de manera espontánea [10]. Para esto se introdujo el concepto de la entropía. La entropía es una variable del sistema que de cierta forma mide el "orden" en un sistema. La energía de un sistema siempre se guía hacia el estado donde esta sea menor, mientras que la entropía busca el estado con mayor "desorden" [11,12]. Al determinar este nuevo concepto, se pudo determinar que ciertos procesos no están dictaminados únicamente por la energía ( $U$ ) sino también por el orden, y que el estado final del sistema dependerá de un balance entre la entropía y la energía del sistema. Si uno piensa en un sistema y sus diferentes estados, la pregunta es en que punto este sistema dejara de cambiar entre estados o si nunca dejara de cambiar. Los sistemas termodinámicos eventualmente dejan de presentar diferencias entre los estados. Si uno pudiera observar la variación de la energía y la entropía de un sistema a

tiempos muy grandes, se vería que, a partir de cierto momento en el tiempo, característico para cada sistema, estas variables dejan de presentar variaciones. Este punto en el tiempo es conocido como el equilibrio de un sistema, un sistema termodinámico se guiará por la disminución de energía a un mínimo, y por el aumento de la entropía a un máximo [12]. El punto en el que ambos criterios se cumplan, el sistema habrá alcanzado el equilibrio.

## 2.2 Sistemas Heterogéneos

Al mezclar dos líquidos inmiscibles como lo son el agua y el aceite se puede definir una interfase que puede ser representada como una línea, la cual separa las dos fases [1,9]. La región interfacial entre los dos sistemas (agua y aceite) tendrá características y propiedades distintas con respecto a las correspondientes de cada fase en el bulto. Mas allá de esto esta interfase no puede ser representada solamente como una línea divisoria, sino que tendrá características propias para cada escenario como lo son un grosor ( $\delta$ ) y esta no tendrá las mismas características que la fase acuosa ( $\alpha$ ) y oleosa ( $\beta$ ) [1]. En un sistema heterogéneo, la interfase posee una energía característica dependiendo de la composición de las fases presentes, esta energía suele representarse como la tensión interfacial. Al utilizar el modelo de Gibbs es posible obtener una definición de la tensión superficial o interfacial ( $\sigma$ ). La energía de la superficie  $dG^\sigma$  (donde la sigma en el superíndice se refiere a la superficie) estará formada principalmente por tres contribuciones; un término entrópico  $S^\sigma dT$ , un término de tensión interfacial  $Ad\sigma$  y un término que dependerá de la composición de ambas fases  $\sum n_i d\mu_i$  donde n es el número de mol con el potencial químico asociado de la especie i. Por lo tanto, la ecuación de Gibbs-Duhem [9] queda de la siguiente forma:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + Ad\sigma + \sum n_i d\mu_i \quad (2.60)$$

Si se mantiene constante la temperatura y la composición en el sistema, la expresión 2.60 se reduce a:

$$dG^\sigma = Ad\sigma \quad (2.61)$$

Y por lo tanto la relación que existe entre el área entre las fases y la energía determinará la energía de la superficie a través de la ecuación 2.62.

$$\sigma = \left( \frac{\partial G^\sigma}{\partial A} \right)_{T, n_i} \quad (2.62)$$

Para una interfase estable la tensión superficial es positiva, esto significa que si hay un aumento de área  $A$  (área de interfase) por lo tanto la energía de Gibbs  $G^\sigma$  aumenta, por ese motivo la tensión superficial o interfacial posee unidades de energía sobre área.

Gibbs desarrollo una ecuación capaz de relacionar el cambio en la tensión interfacial con la cantidad (concentración) de tensoactivo y cantidad de tensoactivo adsorbido en la interfase ( $\Gamma$ ). En un sistema en equilibrio  $dG^\sigma = 0$  y para este caso en particular la ecuación de Gibbs-Duhem se reduce a:

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + Ad\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (2.63)$$

A una temperatura constante se elimina la contribución entrópica del sistema:

$$Ad\sigma = -\sum n_i^\sigma d\mu_i \quad (2.64)$$

Si definimos la relación entre mol de tensoactivo adsorbido en la interfase por área de interfase como:

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} = \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$$

De esta manera se puede representar la ecuación 2.64 de la siguiente manera:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (2.65)$$

Si consideramos al tensoactivo ( $i=1$ ) adsorbido en la interfase del solvente ( $i=2$ ) por lo tanto la expansión del potencial químico dentro de la ecuación 2.65 obtiene la forma siguiente:

$$-d\sigma = \Gamma_2^\sigma d\mu_2 + \Gamma_1 d\mu_1 \quad (2.66)$$

De acuerdo con la segunda convención de Gibbs donde  $V^\sigma = 0$ .

$$\Gamma_2^\sigma = 0$$

Y, por lo tanto, la ecuación 2.66 se convierte en:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 \quad (2.67)$$

Donde el potencial químico del tensoactivo estará dado por la expresión:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1^l \quad (2.68)$$

El potencial químico del tensoactivo estará conformado por dos contribuciones; la contribución del potencial químico estándar ( $\mu_1^0$ ) y por la actividad ( $a_1^l$ ) del tensoactivo en el líquido. Si tomamos en cuenta que la actividad puede ser expresada de la siguiente forma:

$$a_1^l = C_1 * f_1 \quad (2.69)$$

Donde  $C_1$  es la concentración molar del tensoactivo en el líquido y  $f_1$  es el coeficiente de actividad del tensoactivo en el líquido.

Si asumimos que se trata de una concentración diluida de tensoactivo en agua entonces:

$$C_1 = \frac{\text{mol de tensoactivo}}{\text{litros de solución}}$$

Si por definición la fracción molar del tensoactivo se define como:

$$x_1 = \frac{\text{mol de tensoactivo}}{\text{mol de solvente} + \text{mol de tensoactivo}}$$

$$\text{mol de solvente} + \text{mol de tensoactivo} = \text{mol de disolución}$$

$$\text{mol de disolución} \sim \text{mol de solvente}$$

Entonces se puede asumir que para una solución diluida <sup>1</sup>:

$$C_1 \sim x_1$$

Con las consideraciones, la ecuación 2.69 se puede expresar de la siguiente forma:

$$a_1^l = x_1 * f_1 \quad (2.70)$$

De acuerdo a la convención simétrica del coeficiente de actividad la ecuación 2.70 se puede describir como la ecuación 2.80.

$$a_1^l = x_1 * 1 \quad (2.80)$$

Al tomar todas estas suposiciones en cuenta, el potencial químico del tensoactivo dado por la ecuación 2.68 puede describirse como:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \quad (2.81)$$

Y, por lo tanto:

$$d\mu_1 = RT \, d\ln x_1$$

La expresión para el cambio en tensión interfacial estará dada por:

$$-d\sigma = \Gamma_1 RT d\ln x_1 \quad (2.68)$$

Al despejar la ecuación 2.68, toma la siguiente forma:

$$\frac{d\sigma}{da_1^l} = \frac{d\sigma}{d\ln x_1} = \frac{d\sigma}{d\ln C_1} = -\Gamma_1 RT \quad (2.82)$$

La ecuación anterior (2.82) es conocida como la isoterma de adsorción de Gibbs.

### 2.3 La interfase y sus propiedades

Sin embargo, la interfase que separa al bulto de las fases tiene características que van más allá del grosor ( $\delta$ ) una de estas es la curvatura [13,14]. Sin embargo, la tensión interfacial para una superficie con curvatura se sigue estimando como si la interfase no tuviera una curvatura. En sistemas los cuales se toma en cuenta la superficie se utiliza otra herramienta para caracterizar estas interfases, el uso de la presión de Young-Laplace [13.14], que como se verá más adelante contribuye al comportamiento general de una emulsión. La presión de Young-Laplace está definida con base en la termodinámica a través de la ecuación de energía de Helmholtz o a través de un balance de fuerzas mecánicas. Primero se revisará el acercamiento a la ecuación a través de un balance de fuerzas. En un sistema para producir un incremento infinitesimal en el área superficial  $A$  en una interfase líquido vapor de un sistema con un único componente se necesita aplicar una cantidad infinitesimal de trabajo, como consecuencia de esto un trabajo infinitesimal se puede ver como un trabajo reversible.

$$\delta W = -\sigma dA \quad (2.83)$$

La tensión superficial únicamente como se vio en la ecuación anterior depende de la temperatura, y siempre obtendrá valores positivos. La existencia de un trabajo es la demostración directa que hay una diferencia de fuerzas (presiones) en la interfaz [13,14]. La ecuación de Young-Laplace está definida como:

$$p_a - p_b = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.84)$$

Donde  $p_a$  es la presión interna y  $p_b$  es la presión externa de una superficie esférica que está caracterizada por un radio  $r$ . Al analizar esta ecuación es posible ver que cuando el radio tiende a cero  $r \rightarrow 0$  la diferencia en presiones  $\Delta P \rightarrow infinito$ , por lo que entre esta esfera se haga más pequeña la diferencia en presiones se hará más grande. En su contraparte, si el radio tiende a infinito (a una superficie plana)  $r \rightarrow \infty$ , la diferencia de presiones tiende a ser cero  $\Delta P \rightarrow 0$ .

Los líquidos tienden a minimizar el área superficial, y la esfera es el cuerpo geométrico con la relación volumen/área más pequeña. Si se tiene una gota de un líquido (componente puro) y la presión interna  $p_a$  esta en equilibrio con la presión externa  $p_b$  a una temperatura fija y determinada. Esta gota, debido a que no está sujeta a una gravedad, tiene una forma esférica. El juego entre la presión de la fase líquida y fase vapor genera un aumento en el volumen de esta gota única de líquido hasta que se alcanza un balance de fuerzas y por ende un equilibrio mecánico [13]. Al tomar únicamente en cuenta un hemisferio de la gota, la fuerza debido a la tensión superficial estará determinada por la ecuación 2.85:

$$F_\sigma = 2\pi r \sigma \quad (2.85)$$

Donde  $2\pi r$  representa la circunferencia para el medio hemisferio de la gota, mientras que la diferencia de presiones está dada por  $p_a - p_b$  esta diferencia está dada por toda la superficie de la media gota  $\pi r^2$  y se llega a la ecuación 2.86:

$$(p_a - p_b)\pi r^2 = 2\pi r \sigma \quad (2.86)$$

Cuando se cumple la condición de equilibrio se obtiene la ecuación de Young-Laplace. Por otro lado, en un sistema a temperatura constante la energía de Helmholtz es igual al trabajo mecánico recibido por el sistema:

$$dF = p_a dV_a + p_b dV_b - \sigma dA \quad (2.87)$$

Dado que es una única gota y el sistema es un sistema aislado, el cambio en el volumen interno de la gota  $V_a$  es igual al cambio en el volumen externo de la gota  $V_b$ :

$$dV_b = -dV_a \quad (2.88)$$

Sin embargo, con fines de disminuir la energía, el área interfacial  $A$  debe de disminuir. La disminución en el área trae como consecuencia una disminución en el volumen, lo que trae un incremento en la energía del sistema [14]. El resultado es que el tamaño de la gota depende de un juego entre estos elementos determinará el volumen final de estas gotas siempre y cuando se cumpla la condición que el trabajo irreversible sea cero bajo las condiciones de equilibrio  $dF = 0$ . La termodinámica indica que el estado de equilibrio será aquel en que la energía de un sistema alcance un mínimo. Si este sistema se mantiene a temperatura y a volumen constante, entonces la función que describirá la energía del sistema será la función de energía de Helmholtz ( $F$ )[14]. Sin embargo, la manera en la que se determinará si la configuración del sistema está en equilibrio es suponiendo un cambio infinitesimal en la superficie, ya que esto modifica la función de energía. A partir de la condición expresada en la ecuación 2.89:

$$\delta F_{T y P c t e} = 0 \quad (2.89)$$

Al aplicarse la condición de equilibrio  $\delta F = 0$  y  $\sigma_{LV} \cos \theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL}$  en la ecuación 2.87 resulta la ecuación 2.88:

$$P_L - P_V = \sigma_{LV} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.88)$$

La ecuación 2.88 es sumamente útil para caracterizar a las gotas de un líquido dispersas en otro. Las gotas de un líquido formaran gotas las cuales pueden ser caracterizadas con el uso de dos radios, en el caso de una gota esférica ambos radios serán iguales y por lo tanto la presión de Laplace obtendrá la forma descrita por la ecuación 2.89:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} ; \text{cuando } r_1 = r_2 \quad (2.89)$$

## Capítulo 3. Propiedades Físicoquímicas de los Tensioactivos Etoxilados : El caso de los Nonil fenol Etoxilados y el NF-6

### 3.1 Distribución de pesos moleculares

En un tensioactivo no iónico comercial, una especie con un número esperado de óxido de etileno (1,2,3,4,5...) este número corresponde a la media o al tensioactivo más abundante en la mezcla, sin embargo, en este tensioactivo estarán presentes otros compuestos productos de la reacción de polimerización. Un ejemplo de lo previamente mencionado puede ejemplificarse con el nonil fenol de 6 mol de óxido de etileno (NF-6) donde la media deberá de corresponder al nonil fenol con el número de óxidos de etileno reportado por el proveedor (6).

Media:  $\mu = n * p$

$n = \text{numero de eventos ( distintos grados de etoxilacion)}$

$p = \text{probabilidad de exito ( en el caso teorico 50\%)}$

En la figura 3.1 se representa una distribución binomial teórica para el caso de un nonil fenol de 6 óxidos de etileno. En el eje de las abscisas se representa en el eje de las abscisas la variable discreta (número de óxidos de etileno) y en el eje de las ordenadas la frecuencia de cada una respectivamente. La frecuencia estará dada por la siguiente función:

$$f(x) = C_x^n p^x q^{n-x}$$

Donde:

$f(x) = \text{funcion generadora de la frecuencia para cada } x$

$n = \text{numero de eventos posibles}$

$q = \text{probabilidad del fracaso (1 - p)}$

$$C_x^n = \text{las combinaciones de } n \text{ cosas tomadas de } x = \frac{n!}{x!(n-x)!}$$

$$\text{Masa Molar (promedio)} = \sum_{i=0}^{n=i} f(x)_i * \text{Masa Molar}_i$$

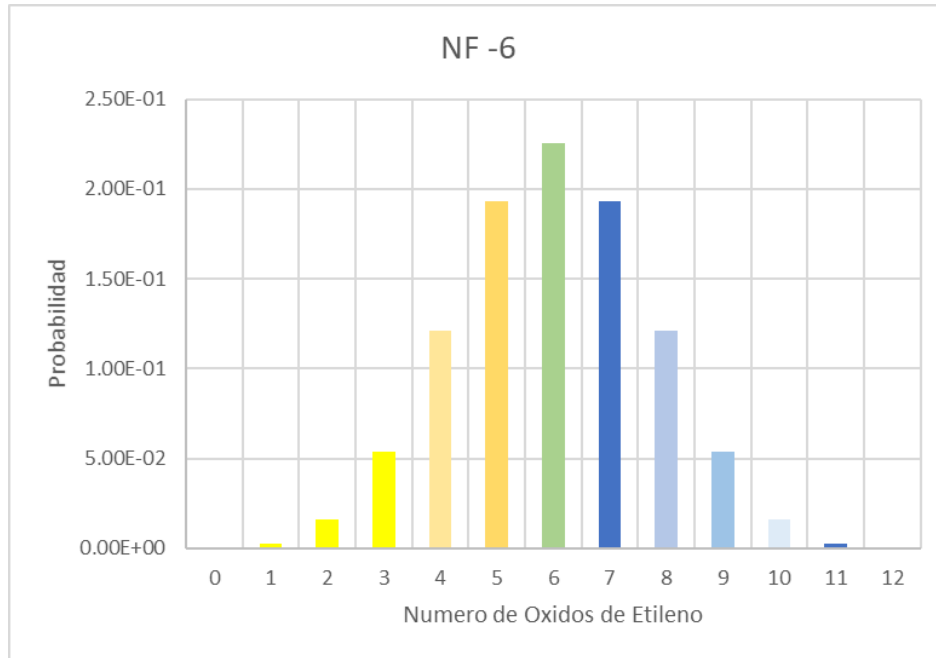
$$X(\text{fraccion mol}) = f(x)_i$$



$n = \text{numero total de especies en la distribucion}$

$f(x)_i = \text{frecuencia de la especie } i \text{ en la distribucion}$

La distribución binomial para el nonil fenol de 6 mol de óxido de etileno se muestra a continuación.



<b>n</b>	<b>12</b>	<b>p</b>	<b>0.5</b>
<b>x</b>	<b>{0-12}</b>	<b>q</b>	<b>0.5</b>
		<b>Media (n*p)</b>	<b>6</b>

Figura 3.1. Histograma de frecuencia para la distribución binomial teórica del nonil fenol con seis moles de óxido de etileno.

Como se puede observar en la figura 3.1, la media corresponde al nonil fenol de 6 mol, al igual que la moda de la distribución. La razón por la cual coincide la moda y la media de la distribución es porque la distribución binomial teórica es simétrica. La contribución que tienen estas especies en términos de masa a partir de la frecuencia de las especies y la masa molecular de las mismas se generó una representación de pastel, en la cual se muestra la contribución de cada especie en fracción peso:

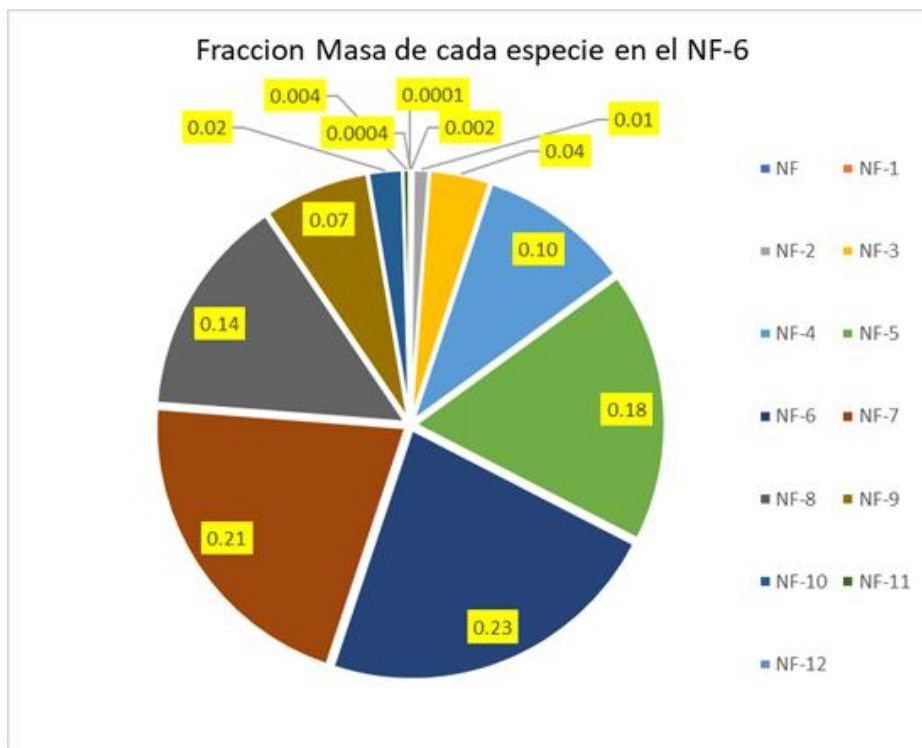


Figura 3.2. Fracción masa teórica de cada especie en un NF-6

Como es posible observar en la figura 3.2, estas especies contribuyen de manera significativa, para la distribución teórica de un NF-6 se tiene que, de tomarse 100 gramos de este compuesto, únicamente 23 gramos corresponderán a una especie con 6 mol de óxido de etileno. En otras palabras, el 67% de lo que consideraríamos como NF-6, no lo es. Esta aseveración repercute de manera significativa si se toma en cuenta que la función de un tensoactivo está determinada por su estructura. En un tensoactivo no-iónico el tener especies con distinto número de óxido de etileno se ve reflejado en un contenido en una presencia de especies que presentan una mayor repulsión al agua (tendencia que aumenta con la disminución de óxido de etileno) y especies que presentan una mayor afinidad al agua (tendencia que incrementa con el aumento de óxido de etileno) [15,19,29].

### 3.2 Solubilidad y Xcmc

Los tensoactivos no iónicos son solubles en agua por la hidratación de los oxígenos en la cadena de polioxoetilenos en la molécula [30,31]. La hidratación de la cadena de polioxoetileno ocurre por la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los oxígenos presentes en la cadena de óxido de etileno resultante de la polimerización [33]. Como consecuencia del origen de estos materiales, su distribución de pesos moleculares origina que haya una gama de compuestos con distintas solubilidades. La diferencia en número de óxidos de etileno de las especies contenidas en la mezcla se ve reflejada en una diferencia de solubilidades de los compuestos presentes en la mezcla. Para el caso de los nonil fenol etoxilados (NPEO) y octil fenol etoxilados (OPEO) se muestra en la figura 3.3 la gráfica obtenida experimentalmente por Ahel y Giger et al [15] que muestra el aumento en solubilidad de los nonil fenol con el incremento de óxidos de etileno a 20.5 grados Celsius para los valores reportados en la tabla 3.4. El experimento realizado por Giger et al [15] consistió en preparar disoluciones saturadas de agua y tensoactivo no iónico a las cuales posteriormente se les analizo a través de HPLC para determinar la cantidad de tensoactivo presente en el bulto de la disolución acuosa.

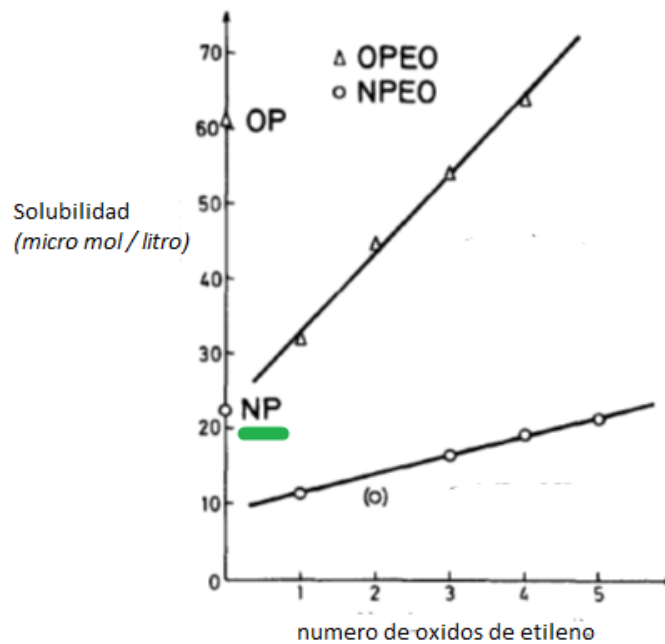


Figura 3.3. En la imagen obtenida de Giger et al [15], se observa el aumento en solubilidad para NP o (nonil fenoles) y OP (octil fenoles). En el eje de las ordenadas se encuentra la solubilidad en micro mol por litro y en las abscisas el número de grupo de óxidos de etileno.

La grafica en la figura 3.3 se construyó a partir de los siguientes datos reportados por Ahel y Giger para el nonil fenol puro y los nonil fenol con 1,2,3,4 y 5 óxidos de etileno. Estos valores se muestran a continuación en la figura 3.4.

Compuesto	S (mg/l)	S( $\mu$ mol/l)
NP	5.43	24.7
NP-1	3.02	11.4
NP-2	3.38	11
NP-3	5.88	16.7
NP-4	7.65	19.3
NP-5	9.48	21.5

Figura 3.4. Tabla de valores de solubilidad para nonil fenol y nonil fenol etoxilados (NP o NF) extraídos de Giger et al [15]

En la figura 3.3 se puede observar como la solubilidad dada como S (en  $\mu$ mol/l) aumenta conforme se incrementa el número de óxidos de etileno. Con los datos anteriores se puede extrapolar este comportamiento para obtener un estimado de la solubilidad que tendrán los nonil fenol etoxilados con un número superior a 5 óxidos de etileno. En la figura 3.5 se muestra la gráfica obtenida al extrapolar los datos de Giger [15] con base en la tabla 3.6.

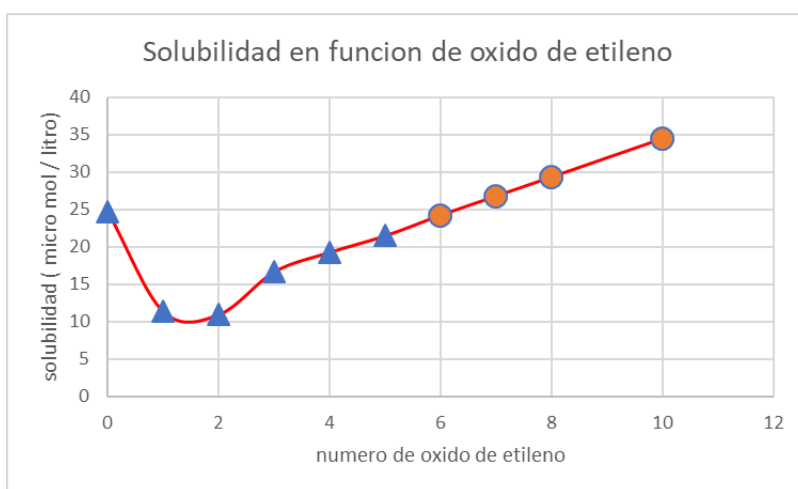


Figura 3.5. Se puede observar la gráfica obtenida a partir de la extrapolación de los datos de Giger [15]. Los puntos extrapolados se representan como círculos mientras que los datos experimentales como triángulos.

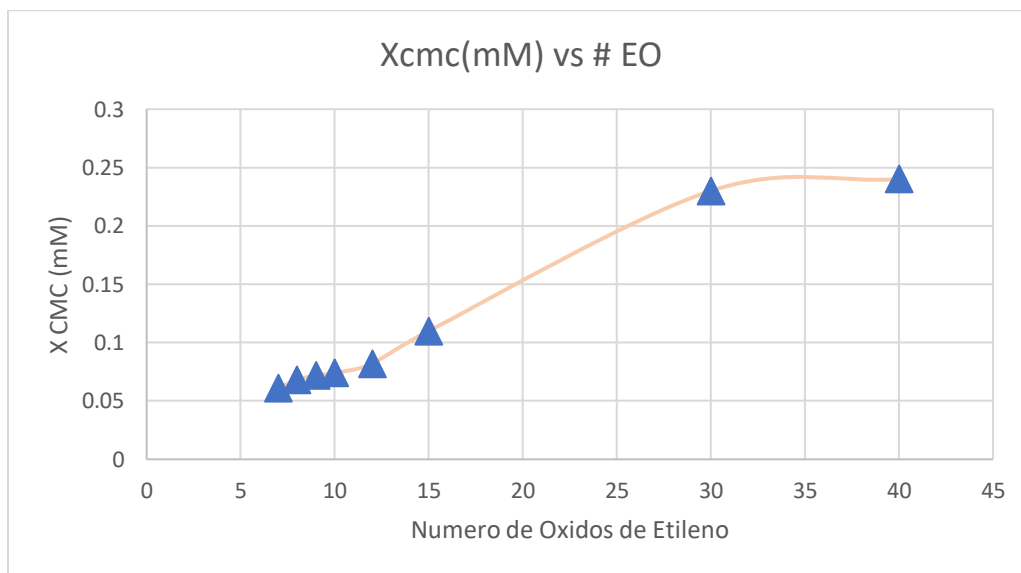
La grafica que se observa en la figura 3.5 se construyó con los datos obtenidos a partir de la regresión lineal de los datos experimentales de Giger [15] los cuales se muestran a continuación en la tabla de la figura 3.6.

Compuesto	S (mg/l)	S(μmol/l)
NP	5.43	24.7
NP-1	3.02	11.4
NP-2	3.38	11
NP-3	5.88	16.7
NP-4	7.65	19.3
NP-5	9.48	21.5
NP-6	12.18	24.25
NP-7	14.64	26.8
NP-8	17.33	29.35
NP-10	23.37	34.45

Figura 3.6. Se muestra la tabla con los valores calculados para la solubilidad de las especies con un numero de óxido de etileno superior a 5.

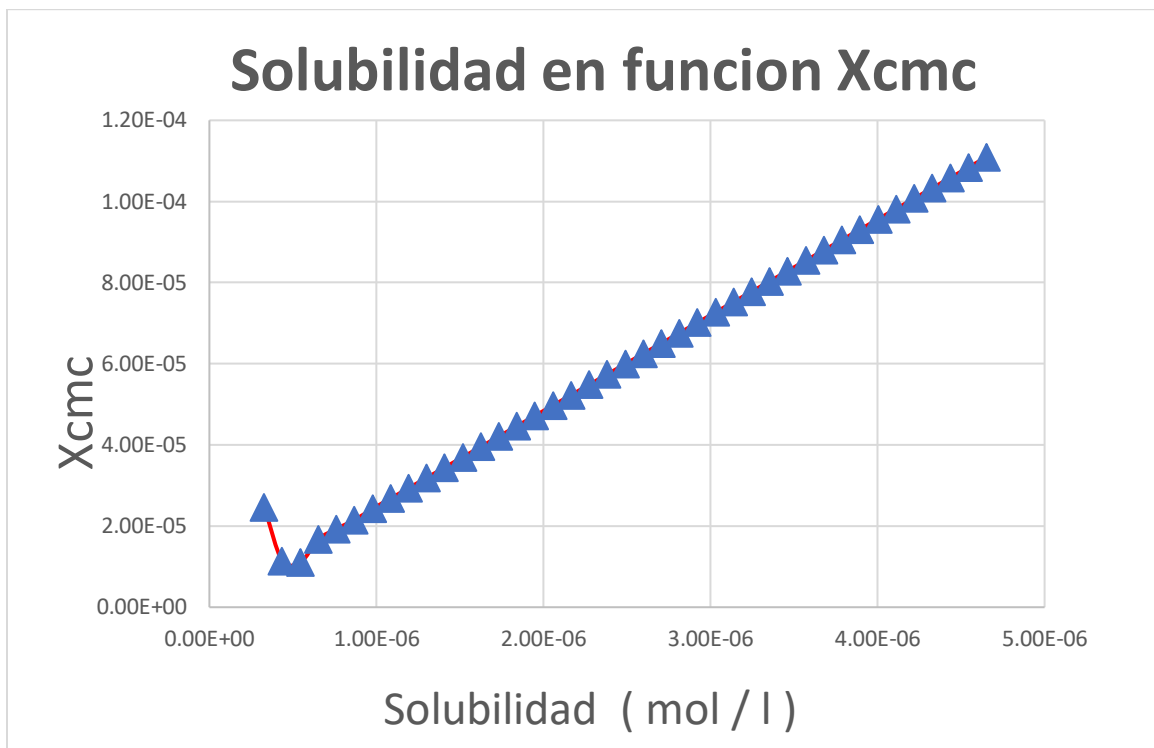
Sin embargo, en el caso particular de los tensoactivos la solubilidad no es el criterio utilizado para clasificarlos, existen conceptos que están relacionados con la solubilidad del material pero que resultan prácticos al momento de su aplicación. La concentración micelar crítica (X cmc) es un parámetro único para cada tensoactivo (a salinidad, presión y temperatura constante) el

cual nos dice a qué concentración (fracción molar del tensoactivo en la mezcla) el material comienza a formar agregados moleculares entre sí para disminuir el efecto hidrofóbico [2]. Los agregados moleculares reciben el nombre de micelas, y pueden tener diversas estructuras y tamaños. La concentración micelar crítica, no solo depende de la solubilidad del material, sino que también depende de su estructura y su forma. La utilidad de la concentración micelar frente a la solubilidad para los tensoactivos es que este parámetro se puede determinar a partir de datos de tensión superficial. La razón de ser de este fenómeno se fundamenta en que el momento en que se genera el primer agregado en la disolución, este material deja de abatir la tensión superficial y consecuentemente se puede determinar la concentración en la que se genera el primer agregado [2]. Al comparar una serie homóloga como la es la de los nonil fenoles, la concentración micelar crítica aumenta conforme se incrementa el número de óxidos de etileno. En la Figura 3.7 se muestra el aumento de la  $C_{cmc}$  (CMC en concentración milimolar con respecto al incremento en número de óxidos de etileno) a partir de datos extraídos de Dai et al [17]



*Figura 3.4 Concentración micelar crítica (mM) en función del número de óxido de etileno para una serie de nonil fenol etoxilados extraídos de los datos de Dai et al [17].*

La concentración micelar crítica, se utiliza con mayor frecuencia en fracción molar ( $x_{cmc}$ ) y esta puede ser relacionada con la solubilidad de un tensoactivo. En la figura 3.8 se muestra la relación que hay entre la concentración micelar crítica y la solubilidad del material (nonil fenol etoxilados).



*Figura 3.8 Concentración micelar crítica en función de la solubilidad para una serie de nonil fenol etoxilados.*

La relación que hay entre la solubilidad y la formación de estos agregados moleculares es inversamente proporcional. Los nonil fenoles incrementan su solubilidad con el aumento del número de óxidos de etileno, por lo tanto, el aumento de número de óxidos de etileno genera un aumento en la concentración micelar crítica, reflejado como un aumento en la solubilidad del material. Estos agregados moleculares definen que tipo de sistema será el resultante cuando estos materiales sean incorporados a un disolvente. Aunque la Xcmc y la solubilidad estén relacionadas, no representan el mismo fenómeno. La concentración micelar crítica presenta valores mayores a los de la solubilidad del material. Al comparar los datos reportados de solubilidad por Geiger et al [15] con los datos de concentración micelar crítica de Dai et al [17], es posible ver en la figura 3.9 como los valores de solubilidad son menores en todo el intervalo frente a los valores reportados para la concentración micelar crítica.

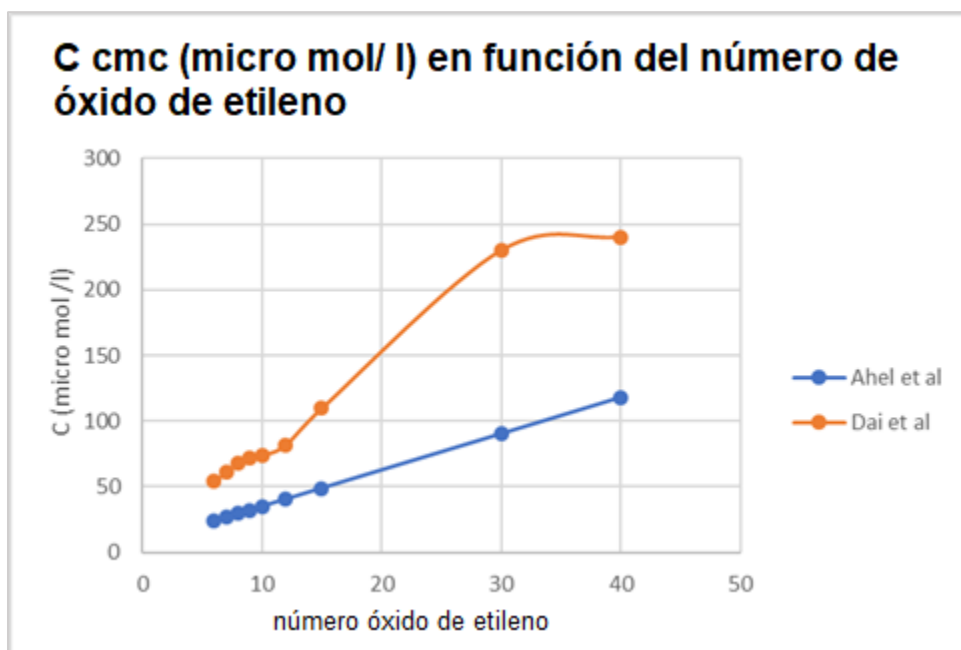


Figura 3.9. Comparación entre la solubilidad y la concentración micelar crítica para la serie de nonil fenol etoxilados a partir de los datos experimentales de Geiger y Dai [15,17].

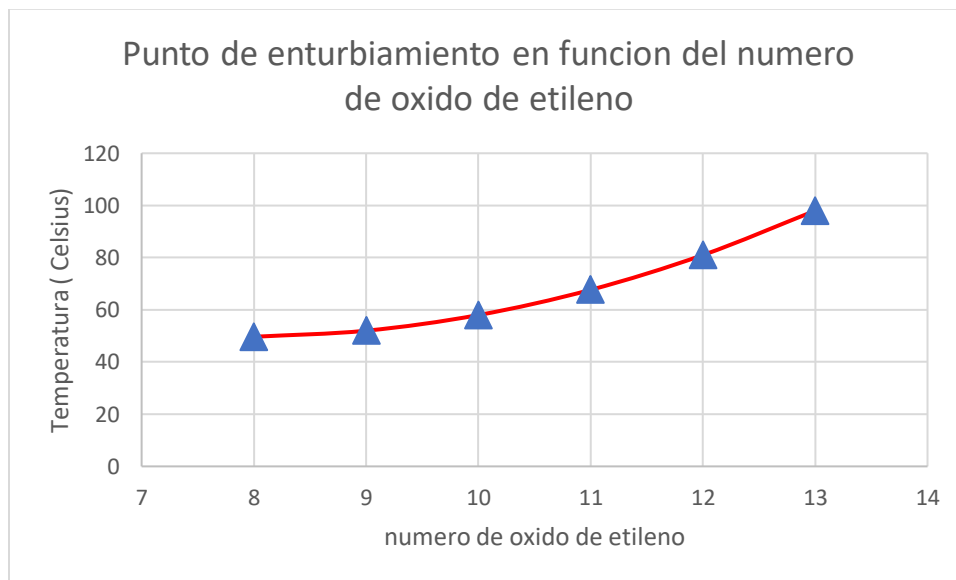
En la gráfica de la figura 3.9 se puede observar que la concentración micelar crítica de un tensoactivo está por encima del límite de solubilidad de este. La formación del agregado en la disolución ocurre debido a que el límite de solubilidad fue rebasado, y para poder disminuir el efecto hidrofóbico el tensoactivo forma agregados con sí mismo.

### 3.2 Solubilidad y Punto de Enturbiamiento

En los tensoactivos no iónicos con cadenas de óxido de etileno, se presenta otro fenómeno denominado punto de enturbiamiento o “cloud point” (CP). Este fenómeno ocurre en disoluciones de tensoactivo en agua en las cuales, al aumentar la temperatura, la agregación del tensoactivo genera que la luz incidente se disperse de forma diferente ya que la luz no transita libremente por la disolución, marcando el paso de una disolución homogénea a un sistema heterogéneo [2,19,27]. La consecuencia de este aumento en la dispersión de luz es una apariencia turbia o lechosa en el sistema debido a la formación de agregados entre las especies de tensoactivo. El punto de enturbiamiento está relacionado con el tamaño de la porción hidrófila de la molécula de tensoactivo (longitud de la cadena de óxido de etileno) ya



que los puentes de hidrógeno presentes entre la cadena de óxido de etileno del tensoactivo y el agua se debilitan con el incremento en la temperatura. La desaparición de los puentes de hidrógeno entre las especies se ve reflejado en la deshidratación de la cadena de óxido de etileno [29]. Por lo tanto, la solubilidad del tensoactivo en agua disminuye con el aumento en la temperatura y el punto de enturbiamiento aumenta con el incremento en la porción hidrófila de un tensoactivo [28,29]. El rompimiento de estas interacciones genera que las especies presenten una mayor hidrofobicidad al no poder interactuar con el agua, lo que ocasiona que se formen agregados entre las especies para disminuir este efecto hidrofóbico. El tamaño de estos agregados genera una mayor dispersión de luz y la turbidez que es perceptible a simple vista en la disolución. Esta temperatura de enturbiamiento o CP es el inicio de una segregación de fases para una disolución de tensoactivo en agua. La temperatura de enturbiamiento para un tensoactivo es generalmente medida a una concentración de 1 % en peso [2]. A continuación, en la figura 3.9 se muestran los puntos de enturbiamiento para los nonil fenol de 9-14 óxidos de etileno.



*Figura 3.9. Punto de enturbiamiento en función del número de óxido de etileno para nonil fenol etoxilados, datos tomados de catálogo de ventas de SASOL north america APEO Alternatives.*

Mientras que en la figura 3.10 se muestran los datos de punto de enturbiamiento para una serie de  $C_{12}$  con distinto número de óxido de etileno.

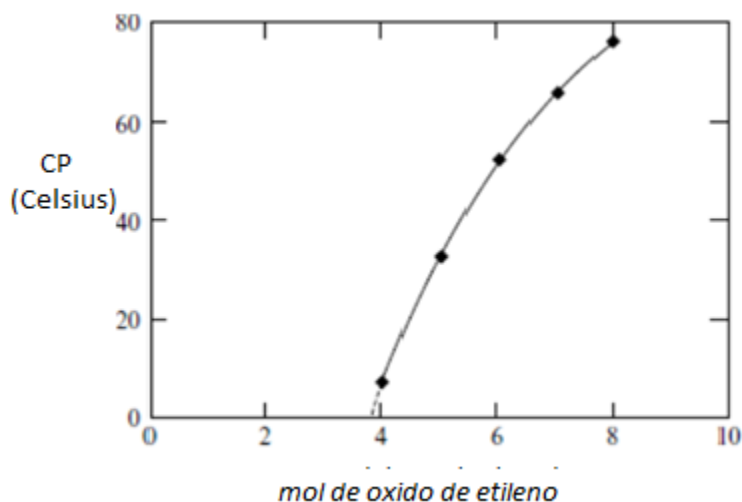


Figura 3.10. Punto de enturbiamiento en función del número de óxido de etileno para una serie de alcoholes dodecílico. La imagen fue tomada de Holmberg et al [2].

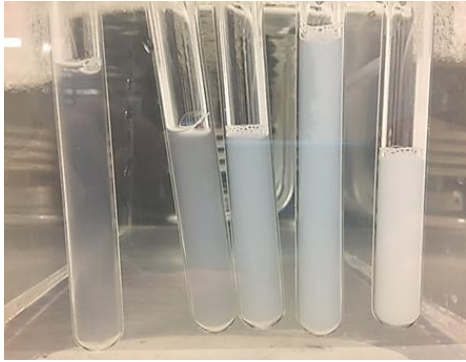
En la figura 4.9 y 3.10 se observa el aumento en el punto de enturbiamiento con el incremento en el número de óxido de etileno para ambas familias de tensoactivos no iónicos. Las mediciones de punto de enturbiamiento para el nonil fenol comienzan a partir de un número de óxido de etileno de 9, mientras que para el  $C_{12}$  a partir de 4. La causa de este comportamiento se debe a que a números inferiores de óxido de etileno a concentraciones de 1 % en peso, las disoluciones para ambos tensoactivos no son sistemas homogéneos, es decir no son disoluciones, estos sistemas ya presentan algún tipo de segregación de fases. Esto se puede observar en nonil fenol de 6 mol de óxido de etileno. A continuación, se presenta una serie de tubos de nonil fenol 6 de 0.1%-7% de concentración másica a diferentes temperaturas. En esta serie de tubos a distintas temperaturas se puede apreciar el incremento en turbidez, mas no el CP de las disoluciones. No se le puede llamar punto de enturbiamiento, ya que no se percibe la transición de un sistema homogéneo (sin turbidez) a uno heterogéneo (turbio), únicamente se puede percibir el aumento en la turbidez, pero el sistema es heterogéneo en todo el intervalo de temperatura. A temperaturas elevadas se puede observar la segregación de fases, en un sistema heterogéneo con dos fases definidas sin una turbidez.

**NF-6**

**20 centígrados**

Serie (0.1%-2%)

Serie (3%-7%)



0.1% 0.5% 1% 1.5% 2%

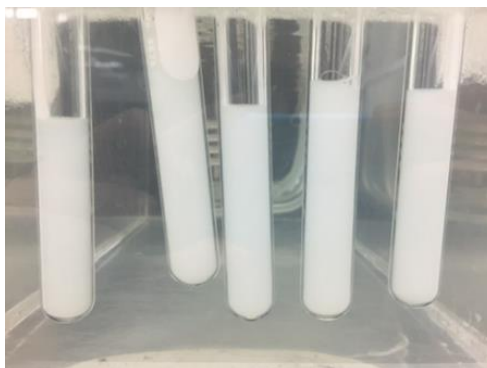
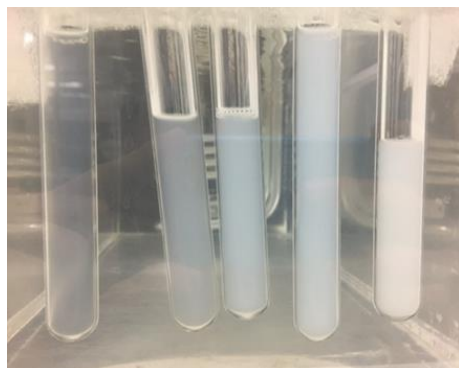
3% 4% 5% 6% 7%

*Figura 3.11. Nonil fenol con 6 mol de óxido de etileno a diferentes concentraciones en masa a 20 grados Celsius. Temperatura controlada a través de un baño de agua durante 1 hora. Este trabajo.*

**30 centígrados**

Serie (0.1%-2%)

Serie (3%-7%)



0.1% 0.5% 1% 1.5% 2%

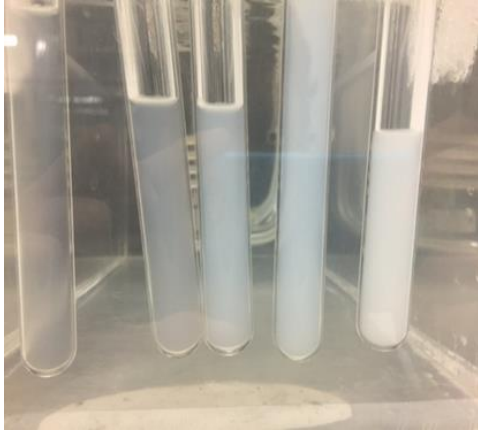
3% 4% 5% 6% 7%

*Figura 3.12. Nonil fenol con 6 mol de óxido de etileno a diferentes concentraciones en masa a 30 grados Celsius. Temperatura controlada a través de un baño de agua durante 1 hora. Este trabajo.*

**40 centígrados**

Serie (0.1%-2%)

Serie (3%-7%)



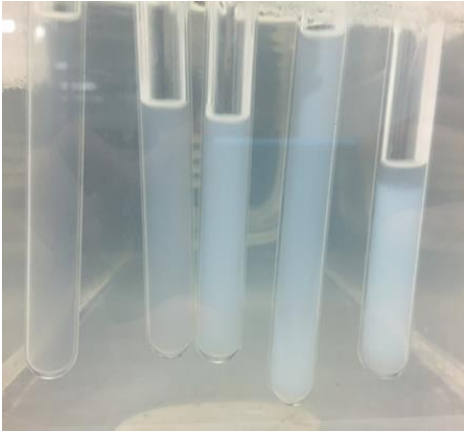
0.1% 0.5% 1% 1.5% 2%

3% 4% 5% 6% 7%

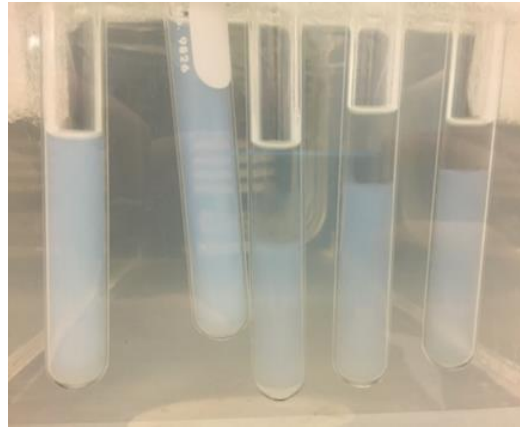
*Figura 3.13. Nonil fenol con 6 mol de óxido de etileno a diferentes concentraciones en masa a 40 grados Celsius. Temperatura controlada a través de un baño de agua durante 1 hora. Este trabajo.*

**50 centígrados**

Serie (0.1%-2%)



Serie (3%-7%)



0.1% 0.5% 1% 1.5% 2%

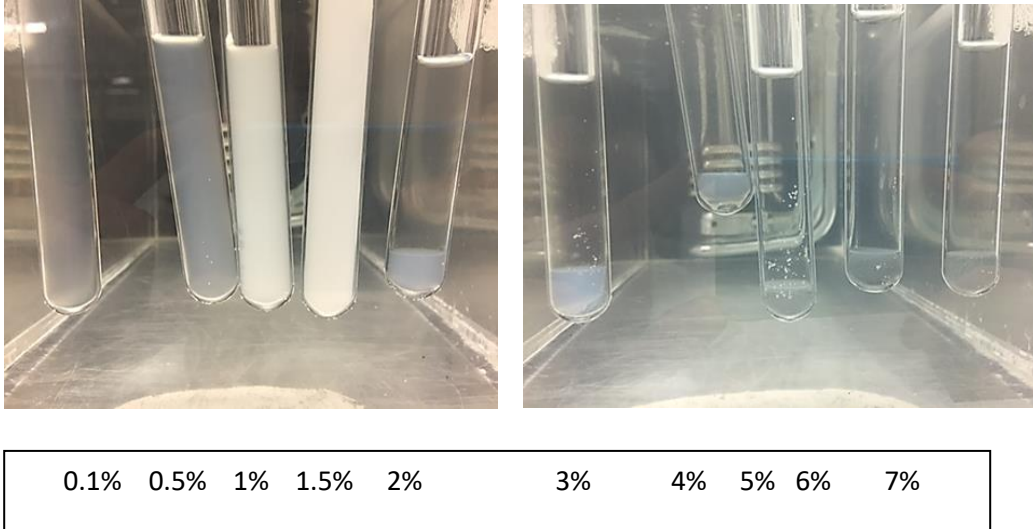
3% 4% 5% 6% 7%

*Figura 3.14. Nonil fenol con 6 mol de óxido de etileno a diferentes concentraciones en masa a 50 grados Celsius. Temperatura controlada a través de un baño de agua durante 1 hora. Este trabajo.*

## 60 centígrados

Serie (0.1%-2%)

Serie (3%-7%)



*Figura 3.15. Nonil fenol con 6 mol de óxido de etileno a diferentes concentraciones en masa a 60 grados Celsius. Temperatura controlada a través de un baño de agua durante 1 hora. Este trabajo.*

El NF-6, a temperatura ambiente es un sistema disperso por sí solo; presenta indicios de segregación. Al observar el barrido de temperaturas para el NF-6 a concentraciones mayores al 2% el incremento de la temperatura genera una segregación de fases macroscópica. En cuanto a concentraciones menores al 2 %, el paso de una turbidez a un sistema lechoso, sin embargo, esto no se considera un punto de enturbiamiento. El comportamiento que presentan los tensoactivos no iónicos se describe a través de diagramas temperatura-composición. Este tipo de diagramas buscan describir es el comportamiento de un sistema catalogado como binario (tensoactivo no iónico-agua) a diferentes temperaturas y composiciones. Esto se ejemplifica al ver los diagramas de temperatura composición en las figuras 3.16 y 3.17 para dos especies de nonil fenol con distinto número de óxido de etileno.

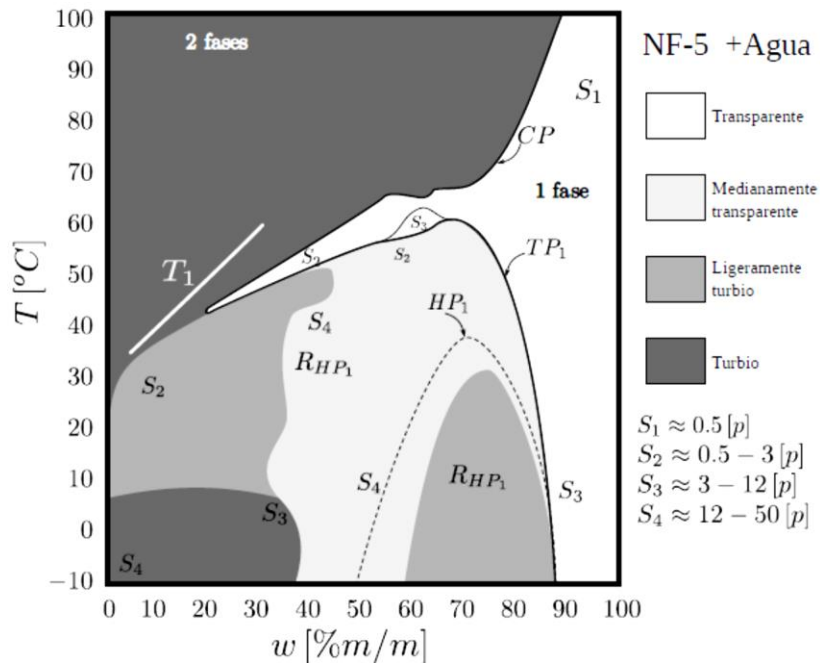


Figura 3.16. Diagrama temperatura composición para el NF-5.

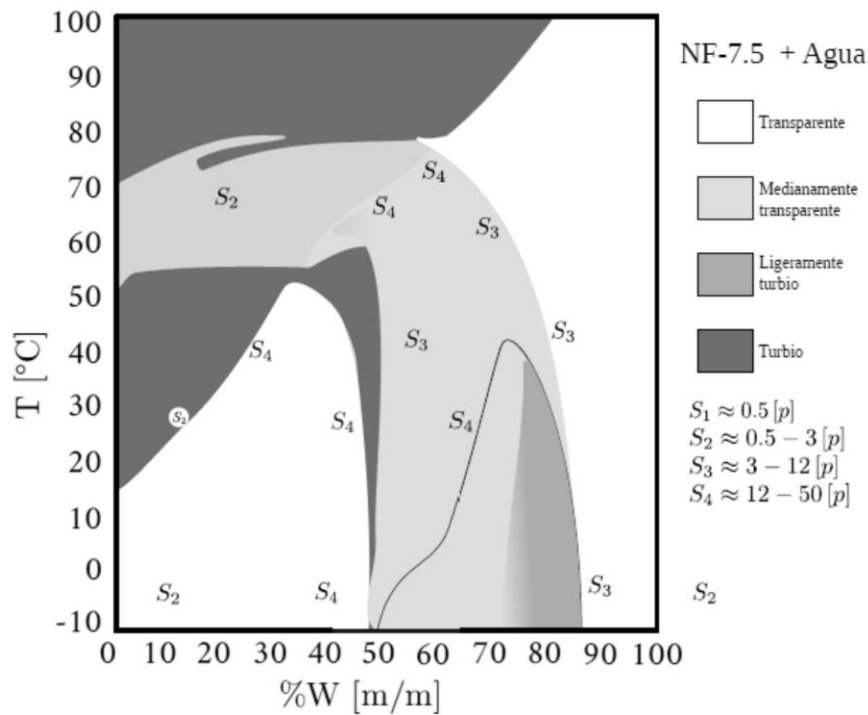


Figura 3.17. Diagrama temperatura composición para el NF -7.5.

Figura 3.16 y 3.17. Diagramas de temperatura en función de la composición para nonil fenol etoxilados, tomados de Kenjo et al [28]



En las figuras 3.16 y 3.17 se pueden observar los diagramas binarios temperatura-composición para dos especies de nonil fenol etoxilados, en los cuales la intensidad del color gris indica un aumento en la turbidez del sistema mientras que el número 2 romano, indica una sola fase (homogeneidad). A partir de estos diagramas binarios es posible ver como a 10 centígrados a concentraciones inferiores a 10%, la especie con 7.5 óxidos de etileno presenta una sola fase mientras que la especie con 5 óxidos de etileno presenta una turbidez. El sistema que contiene agua y NF-5, al igual que el NF-6 no tiene una temperatura de enturbiamiento, ya que a temperatura ambiente y a concentraciones bajas (1-5%) presenta turbidez, mientras que la especie con 7.5 óxidos de etileno posee un punto de enturbiamiento, sin embargo, este está por debajo de los 20 grados Celsius. El comportamiento anterior es consistente con lo esperado al incrementar el número de óxido de etileno. Sin embargo, contrario a lo esperado, a una temperatura de 30 centígrados y concentraciones menores al 10% en peso, la especie con 5 óxidos de etileno presenta una turbidez más ligera que la especie con 7.5 óxidos de etileno. La turbidez que presente el sistema es la consecuencia de la formación de agregados, y el tamaño y la estructura de estos agregados está relacionada con las características de cada tensoactivo. Los primeros agregados que forman los tensoactivos son las micelas [32]. Estos agregados son imperceptibles a la vista, y no se les considera como un inicio de segregación de fases. El número de especies que participan en la formación de un agregado (número de agregación N), y consecuentemente el tamaño de estos agregados está relacionado con la estructura del tensoactivo, particularmente con su afinidad por el agua. La disminución en el número de agregación está relacionada con un incremento en la fracción hidrofílica para un tensoactivo no iónico como los nonil fenol etoxilados. A través de fluorescencia Garrido et al [32] determinaron que el número de agregación en las vecindades de la CMC para el NF-7 es de 47.8 mientras que para el NF-10 es de 27, con base en esto es posible determinar que los agregados (micelas) del NF-10 son de un menor tamaño que los del NF-7. Con base en los resultados de Garrido et al, los agregados del NF-5 deberían de ser de un mayor tamaño que los del NF-7.5, y por lo tanto ocasionar una mayor turbidez en el sistema bajo las mismas condiciones. Sin embargo, de acuerdo con Nakagawa et al [29], en el momento en que ocurre la segregación de fases (punto de enturbiamiento), esta segregación se ve marcada por la formación de micelas muy grandes. La formación repentina de agregados (micelas) grandes en el punto de enturbiamiento explica la presencia de una mayor turbidez para el NF-7.5 que para el NF-5. En los diagramas temperatura composición la formación de

nuevos agregados se forman al incrementar la concentración de tensoactivo o incrementar la temperatura. Estos agregados (mostrados en las figuras 3.16 y 3.17 como domos contenidos en líneas punteadas) presentan diferentes propiedades, resultado de la naturaleza del compuesto en disolución y las interacciones que genere con el agua y/o con el tensoactivo darán origen a diversas estructuras como se puede observar en el esquema inferior. En la figura 3.19 se muestran (de izquierda a derecha) micelas, micelas alargadas o cilíndricas, vesículas, fase lamelar, esponjas y micelas inversas. Las vesículas, lamelas y esponjas son fases de bicapas.

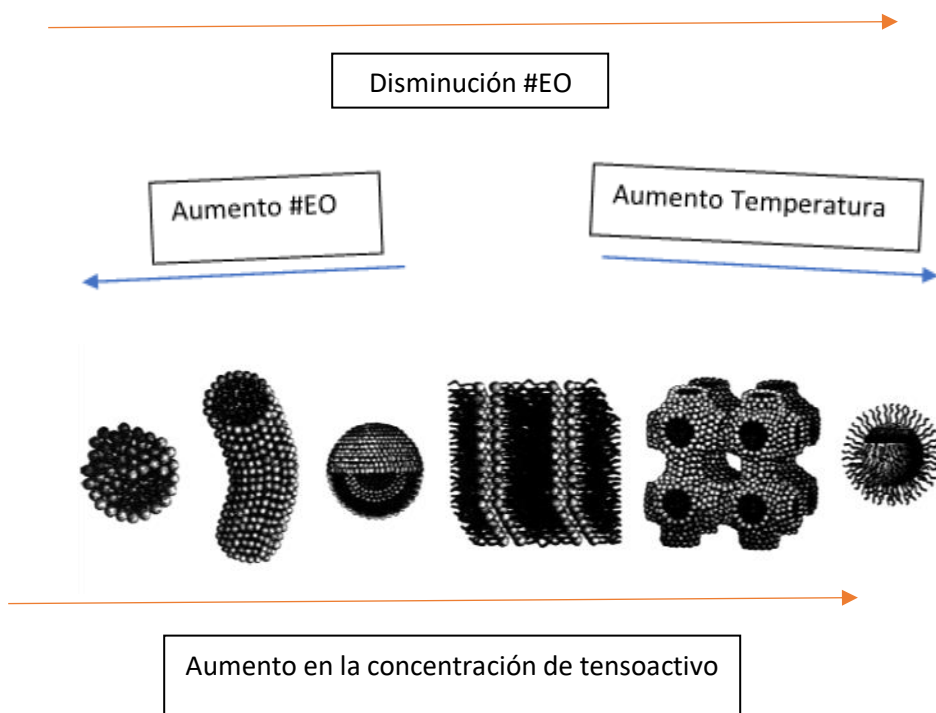
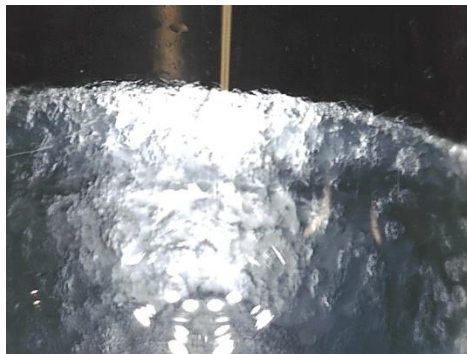


Figura 3.19. Estructura de agregados en función a la concentración, temperatura y numero de óxido de etilenos (EO) tomadas de Lindman et al [31].

A una temperatura de 30 centígrados y concentraciones de aproximadamente 35% el NF-5 presenta una rigidez (R en el diagrama de la figura 3.16) que indica un aumento en la viscosidad debido a la formación de alguna estructura hexagonal o lamelar (región de cristales líquidos birrefringentes) [33,34]. Por otra parte, para el NF-7.5 este aumento en la viscosidad producto de la formación de un agregado hexagonal o lamelar a la misma temperatura ocurre hasta concentraciones de aproximadamente 50%. La formación de estos agregados ocurre

como se esperaría con base en la diferencia de número de óxido de etileno puesto que el NF-5 formara agregados más grandes debido a su mayor repulsión al agua de acuerdo con y estos agregados formarían estructuras más complejas que una micela debido al alto número de tensoactivos participando en la formación del agregado [32,33]. En la figura 3.17 se puede observar que a concentraciones inferiores al 10% y a temperaturas superiores a 55 centígrados, el NF-7.5 forma las mismas estructuras que a concentraciones altas y temperaturas bajas.

Al incrementar la temperatura más allá del punto de enturbiamiento, el sistema segregará debido a la incapacidad de hidratar por completo su cadena de óxido de etileno. Las fases resultantes estarán constituidas por una fase superior acuosa con concentraciones bajas de tensoactivo y una fase inferior de tensoactivo con agua [28]. Las concentraciones altas de tensoactivo en presencia de agua de la fase superior ocasionarán la formación de los mismos agregados que se forman en composiciones altas (por encima de un 10 por ciento en peso). En la figura 3.20 se observa el fenómeno de segregación a altas temperaturas para el NF-6 a 7 % de concentración másica a 70 grados Celsius, en la que se puede apreciar la segregación de la disolución de agua con bajas concentraciones de tensoactivo (fase superior) y la región de alta viscosidad (rica en tensoactivo), en un tubo de ensayo.



*Figura 3.20. Segregación de fases para el NF-6. Este trabajo.*

El aumento en la temperatura del sistema no implica la formación de agregados con estructuras hexagonales o lamelares, el NF-5 a concentraciones inferiores a 10% y temperaturas altas no forma estructuras ni segrega en fases, sin embargo, la transición de un sistema con agregados de tensoactivos en agua se convierte en un sistema de agregados de agua en tensoactivo al igual que el sistema de NF-7.5 por encima de 75 centígrados. El proceso de segregación será determinado por la estructura de cada tensoactivo.

La característica de los tensoactivos no iónicos con óxido de etileno a segregarse con el incremento en la temperatura es propio de sistemas los cuales poseen un punto crítico de solubilidad inferior (PCSI), producto de la estructura de cada tensoactivo. El tener un punto crítico inferior representa que por encima de una temperatura se presentara una segregación de fases, contrario a sistemas en los cuales el aumento de la temperatura genera un sistema homogéneo. En la figura 3.21 se ilustra el punto crítico ( $P_m$ ) a una temperatura ( $CP_m$ ) y una concentración ( $m$ ) para un tensoactivo no iónico.

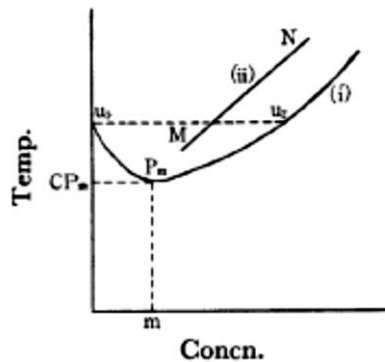


Figura 3.21. Punto crítico inferior en un diagrama binario temperatura-composición para un tensoactivo no iónico tomado de Kenjo [28]

Esto implica que las interacciones efectivas entre las especies presentes en el sistema tienen una dependencia con la temperatura. Esta dependencia con la temperatura se ve reflejada como un aumento en las fuerzas atractivas entre el tensoactivo con el mismo con un incremento en la temperatura y un aumento en las fuerzas repulsivas entre el tensoactivo con el mismo con un decaimiento en la temperatura [2]. La consecuencia de un incremento en las fuerzas atractivas entre el tensoactivo por encima del punto crítico presenta la formación de un sistema disperso formado por dos líquidos, el cual es llamado emulsión, como es el caso del NF-6, motivo de este trabajo, que presenta emulsificación espontánea al contacto con agua.

## Capítulo 4. Coeficientes de Actividad a Dilución Infinita y Funciones en Exceso

Los coeficientes de actividad a dilución infinita o CADI's son los principales indicadores termodinámicos de las interacciones moleculares soluto-solvente. Si bien, en sus orígenes y a la fecha, permiten la correcta descripción de los equilibrios líquido-vapor, líquido-líquido y otros, hoy en día surgen con la traducción e interpretación de las interacciones moleculares en mezclas binarias y multicomponente, como es el caso de su interpretación al efecto hidrofóbico [16,18] y a la teoría de lattice en solución regular, donde se manifiesta su significado en términos de la energía de interacción por pares. Si bien, los primeros modelos fueron empíricos (Margules dos y tres sufijos) propuestas como Van Laar, permiten interpretar a los CADI's en función de parámetros moleculares como es el caso de Scatchard-Hildebrand y Flory-Huggins, que denotan estos modelos con parámetros físicos modificados, claros y contundentes; así, en el modelo de solución regular de Scatchard-Hildebrand, los CADI's dependen del volumen molar y de la diferencia en el parámetro de solubilidad que es función de la energía de cohesión de los componentes puros; de los que se explican los casos de simetría que obedecen el modelo de Margules dos sufijos como se verá a continuación.

A través del modelo de solución regular se buscó explicar la emulsificación espontánea del NF-6. La formación de una emulsión para el caso de un sistema binario compuesto por tensoactivo no iónico y agua, bajo la hipótesis de estabilidad incipiente en la energía libre de mezclado. La energía de Gibbs de mezclado compuesta por una contribución ideal y una no ideal, representada por una función en exceso, muestra a través de la función resultante si el sistema segrega o perdura como una sola fase. El punto de transición entre la existencia de una fase y la segregación de fases se tomó como hipótesis a la formación de una emulsión.

## 4.1 Energías de Mezclado en Solución Regular

Una disolución regular es aquella que supone que en la mezcla no hay ningún tipo de interacciones intermoleculares fuertes entre las moléculas (fuerzas tipo dipolo-dipolo, dipolo – dipolo inducido, ion –dipolo, puentes de hidrógeno) por lo tanto el mezclado es ideal [35,26]. Más allá de esto, la aleatoriedad de las moléculas de cada componente en la mezcla es la misma por lo que la entropía de la mezcla será igual a la entropía de cada una de las especies en cuestión, sin considerar cambios debido a interacciones entre ellas. Debido a las consideraciones de solución regular no hay ningún incremento en el volumen de la disolución debido a interacciones entre ellas [35]. Por lo que, al realizar una mezcla de dos o más especies, el volumen de la mezcla será igual al volumen de cada uno de los componentes, sin haber un volumen en exceso ( $\Delta V^E = 0$ ) al igual que la entropía será igual a la entropía ideal. La energía de mezclado estará constituida por una parte ideal (energía ideal) y por una contribución no ideal (dada por la energía en exceso). La energía de exceso de un sistema representa la diferencia que existe entre la energía real y la ideal, y esta función queda descrita en la a través de la ecuación 4.1.1

$$G^E = G^{mez} - G^{ideal} \quad (4.1.1)$$

La energía Gibbs está determinada enteramente por la entropía de mezclado [38]. En solución ideal la entropía de mezclado es ideal y esta expresada por la ecuación 4.1.2.

$$\Delta S_{mez} = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (4.1.2)$$

Por lo tanto, en una solución ideal con dos componentes estos siendo 1 y 2, la energía de Gibbs de mezclado ideal queda descrita por la ecuación 4.1.3

$$\Delta G_{ideal}^{mez} = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4.1.3)$$

Para una disolución ideal, la energía de Gibbs de mezclado  $\Delta G_{ideal}^{mez}$  siempre será negativa, debido a que el logaritmo natural de una fracción es menor a cero. La consecuencia directa de esto es favorable, ya que la energía de Gibbs negativa representa una disolución que se mezcla totalmente de manera espontánea [38]. Mas allá de esto, la entropía de mezclado siempre será positiva:

$$-T\Delta S_{mez} > 0$$

Al tener un término entrópico positivo, esto significa que los componentes, A y B, son miscibles en su totalidad. La solución regular se desvía de la idealidad con respecto al cambio en la entalpia de mezclado, la cual es diferente de cero.

Solución Regular:

$$\Delta H_{mez} \neq 0 \quad (4.1.4)$$

Si se toma la definición de la energía de mezclado de Gibbs, ecuación 4.1.5

$$\Delta G_{mez} = \Delta H_{mez} - T\Delta S_{mez} \quad (4.1.5)$$

La energía ideal de mezclado ideal corresponde a la entropía ideal de mezclado (ecuación) por lo que la ecuación se puede describir como la ecuación 4.1.6:

$$\Delta G_{mez} = \Delta G_{ideal} + \Delta H_{mez} \quad (4.1.6)$$

La ecuación resultante puede ser comparada con la definición de una función de mezclado a partir de sus contribuciones dadas por una función ideal y una en exceso, ecuación 4.1.7.

$$\Delta G_{mez} = \Delta G_{ideal} + \Delta G_{exceso} \quad (4.1.7)$$

Al comparar las ecuaciones y se puede observar que la contribución de la energía de exceso corresponde a la entalpia de mezclado, la cual es diferente de cero.

Al tener la definición de la energía de Gibbs en exceso queda expresada como la ecuación (4.1.8 [22]):

$$G^E = U^E - \Delta PV^E \quad (4.1.8)$$

Con la definición de energía de Gibbs de exceso se puede definir la entalpia de mezclado para solución regular como

$$H_{mez}^E = G^E = U^E - \Delta PV^E$$

En solución regular el termino de entalpia de mezclado se expresa de la siguiente forma:

$$\Delta H_{mez}^E = RT x_1 x_2 X_{12} \quad (4.1.9)$$

Donde el termino  $X_{12}$  se le conoce como el parámetro de interacción o de intercambio. El parámetro de intercambio es una cantidad adimensional que refleja la diferencia de la energía de contacto de 1 con 2 con respecto a la energía de contacto de la especie 1 con sí mismo y

de 2 con si mismo [35]. La energía de mezclado permite describir si las sustancias serán miscibles durante todo el intervalo o si se segregaran [35,20]. La energía en exceso de una mezcla a temperatura constante depende de la composición del sistema. Al tomar como referencia una disolución ideal, se obtiene que la ecuación más simple que obedece y describe esta energía de exceso sea la ecuación 4.4.10 [20]:

$$\frac{G^E}{RT} = Ax_1x_2 \quad (4.1.10)$$

La ecuación 5.83, es también conocida como la ecuación de Margules simple o Margules de dos sufijos. En la expresión de energía de exceso para el modelo de Margules simple, la constante A representa al parámetro de interacción. La expresión resultante para el cálculo de la energía de Gibbs de mezclado para solución regular obtiene la siguiente forma:

$$\frac{\Delta G_{mez}}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_1 x_2 X_{12} \quad (4.1.11)$$

Al derivar la ecuación 4.1.11 con respecto a los moles contenidos en el sistema se obtiene los coeficientes de actividad para las especies contenidas en el sistema. La ecuación para determinar el logaritmo natural de los coeficientes de actividad queda expresada a través de las ecuaciones 4.1.12 y 4.1.13.

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (4.1.12)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (4.1.13)$$

Las ecuaciones 4.1.12 y 4.1.13 describen el comportamiento de una mezcla, la cual sus coeficientes de actividad son simétricos, es decir, ambos componentes de la mezcla binaria son de una estructura y naturaleza química similar.

El coeficiente de actividad cuando la especie 1 está a concentración cercanas a cero se convierte en el coeficiente de actividad a dilución infinita ( $\gamma^\infty$ ) o CADI. El CADI representa las interacciones entre el componente 1 y 2, cuando cada molécula de 1 está rodeada por moléculas de 2. Este parámetro nos permite saber de manera cuantitativa y característica que tanto “le gusta” a una especie estar en presencia de otra. Si el CADI tiene un valor de 1, esto significa que la mezcla es ideal y a la molécula de 1 “le gusta” interaccionar con las otras moléculas al igual que con las de su misma especie. Por otra parte, si el CADI es mayor a uno,



esto significa que a la molécula de la especie 1 no le gusta interaccionar con las moléculas de la otra especie. Sin embargo, si el CADI es menor a 1, esto representa una mayor afinidad a interactuar con las moléculas de la otra especie que con las de su misma especie.

Para el caso de la ecuación 4.1.10:

$$\frac{A}{RT} = \gamma^\infty \quad (4.1.14)$$

La ecuación señalada anteriormente es capaz de describir el comportamiento de ambos coeficientes de actividad conociendo únicamente el coeficiente de actividad a dilución infinita de uno de los dos componentes (soluto o solvente) de la mezcla binaria.

$$\frac{A}{RT} = \gamma_1^\infty = \gamma_2^\infty \quad (4.1.14.1)$$

Sin embargo, la implicación que tiene la igualdad de un coeficiente de actividad a disolución infinita para ambas especies afirma que el modelo describe únicamente especies similares en estructura y en naturaleza química, en este caso el CADI 1 es similar o casi igual al CADI 2, y por lo tanto la diferencia es prácticamente despreciable, esto como consecuencia directa de las interacciones entre las especies.

Una vez que se determinó el comportamiento de los coeficientes de actividad se buscara determinar la energía de Gibbs de mezclado a partir de la contribución Ideal y no Ideal. La ecuación de energía de mezclado de Gibbs queda expresada a través de la ecuación 4.1.15

$$G^{mez} = Ax_1x_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4.1.15)$$

La energía de Gibbs de mezclado da la información necesaria para saber si la mezcla será miscible o si segregara. La solubilidad de la mezcla estará descrita a una temperatura y a una presión constante, y presentará cambios con la variación de composición del sistema. A continuación, se muestra en la figura 5. la contribución de la entalpia y de la entropía (determinada mediante la ecuación de Margules simple): En el eje de las y, se muestra la energía en función de la concentración de 1.

## Contribución de la Entalpia y Entropia a la energia de Gibbs

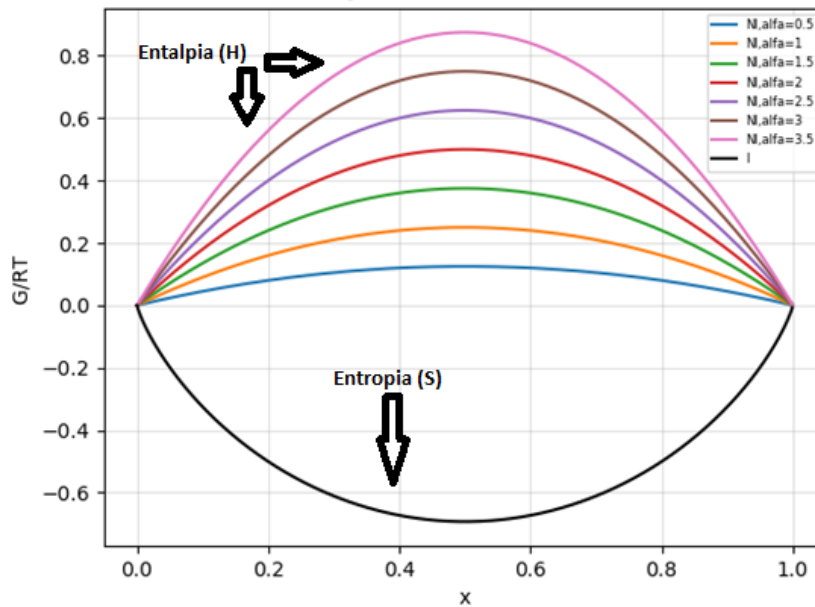


Figura 4.1. Contribución de la entropía y la entalpia a la energía de Gibbs de mezclado utilizando la función de Margules simple como función de exceso.

Como se puede observar en la figura 4.1 el resultado son dos parábolas con concavidades opuestas. La contribución ideal permanece negativa durante todo el intervalo de concentración y no se ve afectada por los coeficientes de actividad de ninguna especie. Por otra parte, tenemos la contribución no ideal, la cual permanece positiva y se hace cada vez más positiva al aumentar la constante "A". Al tomar en cuenta cada contribución llegamos a la suma de estas contribuciones para obtener una energía de mezclado utilizando la ecuación de Margules simétrica para la determinación de la función en exceso. En la figura 4.2 se presenta la suma de contribución ideal y no ideal para obtener en el eje de las ordenadas la energía de Gibbs de mezclado en función de la fracción molar de 1. Todo esto modificando la A, de la ecuación de exceso de Margules simétrica.

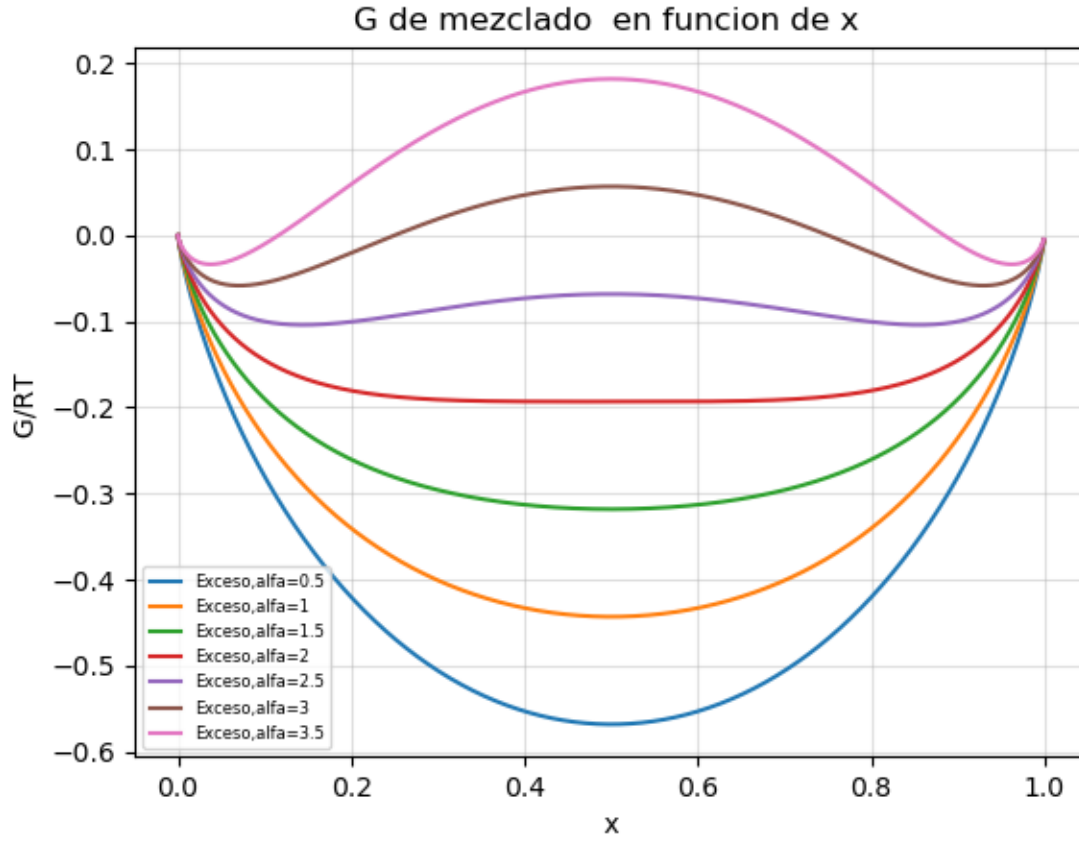


Figura 4.2. Energía de mezclado de acuerdo con el modelo de Margules simple.

Como se puede observar en la figura 4.2 existe un cambio de concavidad en la suma de funciones que resulta la energía de mezclado. Este cambio en concavidad es la transición entre la segregación de fases y la miscibilidad, cuando la concavidad es positiva, es miscible y existe una sola fase. La concavidad negativa da a conocer que hay una región de inmiscibilidad y por lo tanto una segregación de fases. Al analizar la función en exceso que describe la gráfica anterior se observa que la contribución ideal de la función permanece negativa durante todo el intervalo de concentración mientras que la contribución no ideal, la función en exceso, es positiva en todo el intervalo de concentración.

Si se toma la función:  $G^E = RT(Ax_1x_2)$ , como función de exceso, el criterio de inestabilidad obtendrá la siguiente forma.

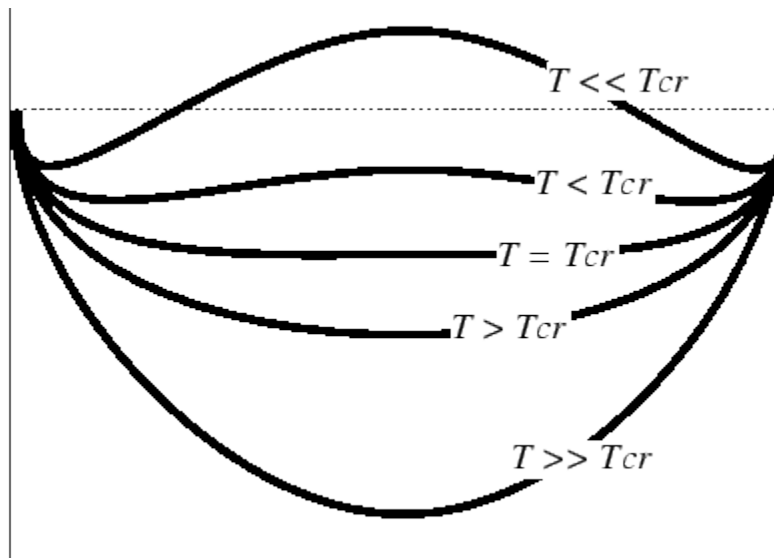
$$\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} = -2A \quad (4.1.16)$$

A partir de la ecuación 4.1.16, se obtiene el valor más pequeño que satisface la desigualdad, y por lo tanto se llega a que el valor es de  $A=2RT$ . Por lo tanto, la inestabilidad o la segregación de fases ocurren cuando:

$$\frac{A}{RT} > 2 \quad (4.1.17)$$

Al analizar el resultado anterior, podemos observar que este resultado es consistente con lo observado en la figura 4.2 en la que se denota que el cambio de concavidad en el sistema y por tanto la transición entre segregación de fases y una fase se encuentra en un valor de A que está alrededor de 2.

Los tensoactivos etoxilados exhiben un punto crítico de solubilidad inferior, en la figura 4.3 se representa la dependencia de A con la temperatura. Esta relación del parámetro A con la temperatura se ve reflejado en que cada línea trazada en la gráfica corresponde a una temperatura determinada. En la siguiente grafica se observa la relación de la concavidad de las curvas con respecto a la temperatura crítica del sistema.



*Figura 4.3. Relación del parámetro A con la temperatura y su comparación con el punto crítico de temperatura [21].*

En la figura 4.3 se puede observar como a temperaturas inferiores a la temperatura crítica, el sistema presenta inmiscibilidad y por lo tanto una segregación de fases, mientras que a temperaturas superiores a las del punto crítico, el sistema presenta una homogeneidad. Este es el caso de los sistemas que presentan un punto crítico de solubilidad superior. Por otra

parte, los tensoactivos etoxilados presentan un punto crítico de solubilidad inferior. Los sistemas los cuales presentan un punto crítico de solubilidad inferior el límite de solubilidad, o el punto en el que el sistema comienza a presentar algún indicio de segregación de fases, se encuentra cuando la temperatura es igual a la temperatura crítica. Para un sistema con un PCSI a temperaturas superiores a la temperatura crítica el sistema segregara. En el capítulo 3 se señaló en un diagrama este punto crítico, y se le dio el nombre de punto de enturbiamiento o CP para los sistemas de tensoactivo no iónico en agua. En el punto de enturbiamiento el sistema sufría una transición de una homogeneidad a la presencia de una turbidez uniforme, ocasionada por el comienzo de segregación de las fases y la formación de una emulsión del tipo tensoactivo en agua. Las emulsiones son sistemas en los que se encuentra una fase dispersa en otra, sin embargo, no hay una segregación total de las fases. La relación existente entre el parámetro A con la variación de la temperatura, explicaría que las emulsiones se forman en el punto en el cual la energía de mezclado presenta una concavidad cercana a cero en las vecindades del punto crítico y el sistema no presenta ni solubilidad ni inmiscibilidad, se encuentra en una transición. La descripción adecuada de un sistema tensoactivo en agua necesita de la energía de exceso para poder representar y explicar la formación de emulsiones por parte de estos sistemas con base en la energía de mezclado. Sin embargo, la energía de exceso depende del parámetro A, que como se definió este parámetro es función del coeficiente de actividad a dilución infinita (CADI) de las especies presentes. Para el caso particular de los tensoactivos, este coeficiente de actividad a dilución infinita puede ser determinado a través de la relación descrita por Viades-Trejo et al [16,18] que queda expresada a través de la ecuación 4.1.18.

$$\ln \gamma^{\infty} = -\ln x_{cmc} \quad (4.18.1)$$

A partir de la ecuación 4.1.18, el logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita para el tensoactivo en agua es el recíproco del logaritmo natural de la concentración micelar crítica. En otras palabras, el límite de la solubilidad (definido como el punto en el que se forma el primer agregado en el sistema agua-tensoactivo) del tensoactivo en el agua ocurre cuando la concentración del tensoactivo llega a la concentración micelar crítica ( $x_{cmc}$ ), y el recíproco es el coeficiente de actividad a dilución infinita. Por otra parte, con base en la definición de que el coeficiente de actividad a dilución infinita del tensoactivo en agua queda definido como el punto límite en la solubilidad, este puede ser descrito a través de la solubilidad del tensoactivo en el agua de forma directa a través de la solubilidad del material.

Estas dos formas de determinar el CADI del tensoactivo en agua quedan expresadas a través de la ecuación 4.1.18 y 4.1.19:

$$\ln \gamma^\infty = -\ln x_{cmc} \quad (4.1.18)$$

$$\ln \gamma^\infty = -\ln x_{solubilidad} \quad (4.1.19)$$

En la ecuación 4.1.19 y 4.1.20 tanto la solubilidad como la concentración micelar crítica quedan expresadas en términos de fracción molar (x).

El modelo simétrico de Margules, es un modelo que depende de la similitud en estructura y naturaleza de los compuestos presentes para que pueda describir su comportamiento (coeficiente de actividad) durante todo el intervalo de composición. La primera aseveración que hace el modelo de Margules es de la simetría de los coeficientes de actividad, para el siguiente ejemplo se presentan los datos obtenidos de la literatura para la mezcla de tensoactiva agua, agua –etoxietanol en la figura 4.3.

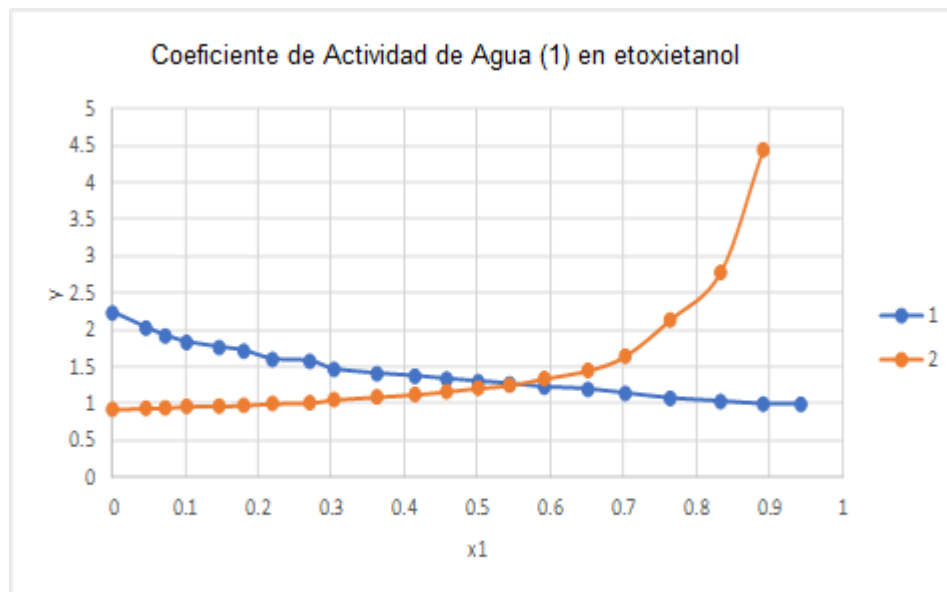


Figura 4.4. Coeficientes de actividad para especies solubles (agua-etoxietanol) [22].

En la figura 4.4, se puede observar que especies que son solubles en todas proporciones, presentan coeficientes de actividad lejos de ser simétricos. Las especies presentes en disolución presentan estructuras diferentes, sin embargo, lejos de tener la diferencia en tamaño que presentan los nonil fenol etoxilados con el agua. En la figura 4.5 se presentan los

coeficientes de actividad obtenidos en la literatura para el sistema tensoactivo agua, agua-butoxietanol [22].

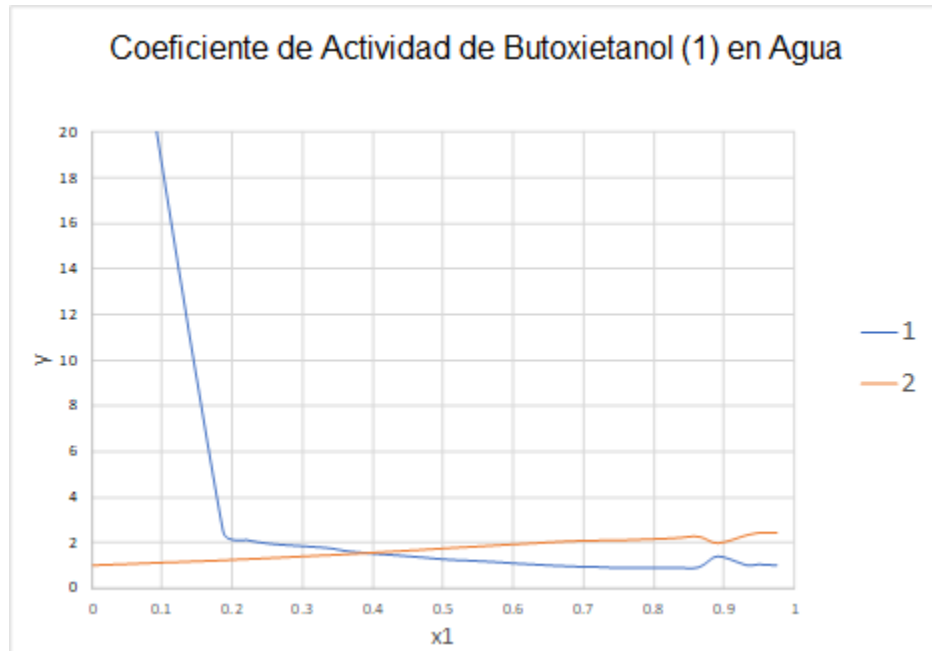


Figura 4.5. Coeficientes de actividad para especies solubles (agua-butoxietanol) [22].

Para el caso del 2- butoxietanol en agua la asimetría es más pronunciada que el de la mezcla de etoxietanol y agua. Esta desviación de la idealidad que representa la simetría es causada por el incremento en el número de carbonos y oxígenos que dan como producto una molécula más grande de tensoactivo. El modelo simétrico de Margules falla en predecir el comportamiento de tensoactivos en agua. Mas allá de esto, falla en describir el comportamiento de mezclas binarias de polímeros de bajo peso molecular en solventes en lo que son solubles. El NF-30 es un tensoactivo el cual es solubles en agua. Al utilizar el modelo de Margules para determinar la energía de exceso necesaria para determinar la energía de mezclado. La energía de mezclado muestra una concavidad negativa en todo el intervalo de concentración. Esto es incorrecto, ya que el NF-30 presenta solubilidad en el disolvente en ciertos puntos del intervalo de concentración, sin embargo, en la gráfica de la figura 4.6 se muestra que es insoluble en todo el intervalo de concentración. Los datos utilizados para calcular los CADI's de los tensoactivos fueron obtenidos a partir de la concentración micelar crítica (CMC) y datos de solubilidad.

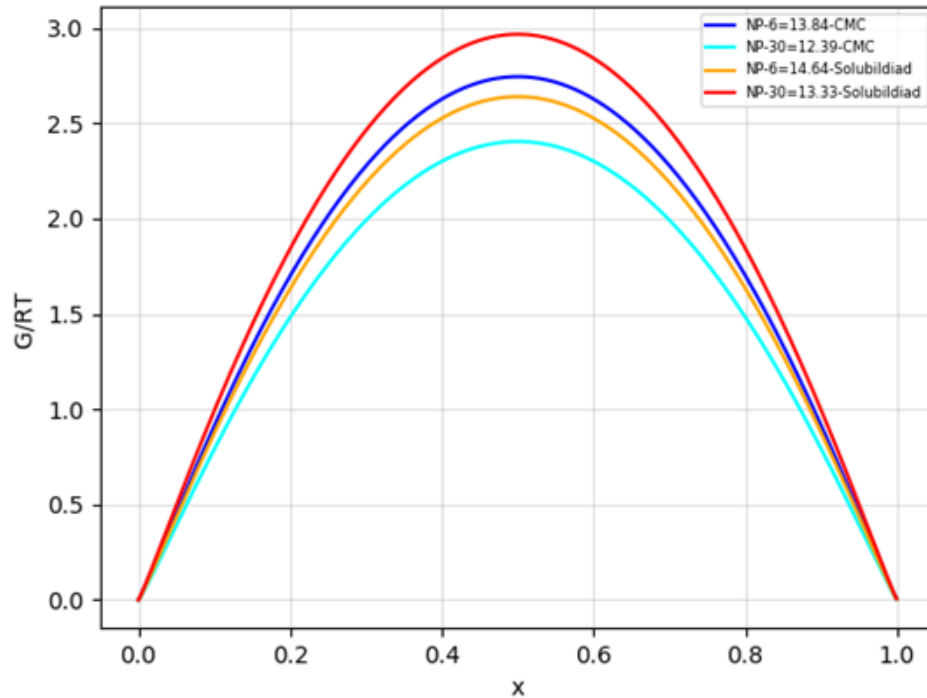
**G de Mezclado Margules 2 Sufijos**

Figura 4.6. Energía de mezclado determinada a través del modelo de Margules simple para el NF-6 y NF-30 con los coeficientes de actividad a dilución infinita determinados a partir de la concentración micelar crítica de Dai et al [19] y datos de solubilidad de Geiger et al [15].

En la gráfica de la figura 4.6 es posible observar como el cálculo del CADI del tensoactivo en agua mediante el uso de la  $x_{cmc}$  y  $x_{solubilidad}$  difieren. La razón de ser de esta diferencia en los CADI's se debe a que la solubilidad del tensoactivo en el agua es menor a la concentración micelar crítica dado que el tensoactivo forma el primer agregado después de rebasar el límite de solubilidad. La diferencia en la magnitud de estas cantidades se puede observar en la tabla 4.6.1.



CMC		Solubilidad
# EO	C cmc (microM/l)	C cmc (microM/l)
6	54	24
7	61	27
8	68	29
9	72	32
10	74	35
12	82	41
15	110	49
30	230	90
40	240	118
# EO	Xcmc	Xcmc
6	9.77E-07	4.36E-07
7	1.10E-06	4.81E-07
8	1.23E-06	5.31E-07
9	1.30E-06	5.80E-07
10	1.33E-06	6.30E-07
12	1.48E-06	7.30E-07
15	1.98E-06	8.79E-07
30	4.14E-06	1.63E-06
40	4.32E-06	2.12E-06
# EO	ln $\gamma$	ln $\gamma$
6	13.84	14.64
7	13.72	14.55
8	13.61	14.45
9	13.56	14.36
10	13.53	14.28
12	13.43	14.13
15	13.13	13.94
30	12.39	13.33
40	12.35	13.06

Tabla 4.6.1. Diferencias entre la determinación del CADl del tensoactivo en agua a partir de la concentración micelar crítica y la solubilidad para una serie homóloga de nonil fenol etoxilados. Donde C significa concentración y x fracción mol. Los valores de concentración micelar críticos y solubilidad fueron extraídos de Dai et al [17] y Geiger et al [15] respectivamente.

Mas allá de las diferencias observadas por las diferentes rutas tomadas para el cálculo del coeficiente de actividad a dilución infinita, se puede observar que el modelo simétrico de Margules no logra representar el comportamiento real de estos materiales en solución. La presencia de moléculas de naturaleza química distinta, con tamaños distintos y pesos

moleculares distintos en magnitud, generan una incompatibilidad con el modelo de Margules debido a que la aproximación de tomar únicamente la fracción mol de cada especie en lugar de una aproximación como la fracción volumétrica que contempla la diferencia en pesos moleculares. El comportamiento de los coeficientes de actividad no se asemeja, ni son imagen en espejo uno al otro debido a que hay interacciones entre las moléculas como puentes de hidrógeno y efectos repulsivos.

Sin embargo, estos polímeros de bajo peso molecular presentan un fenómeno muy particular, el de la hidratación de sus cadenas de polioxoetileno por moléculas de agua. Debido a las interacciones intermoleculares presentes entre el agua y la cadena de óxido de etileno presente en el tensoactivo, existe en el proceso un cambio de entropía. Con el incremento en la temperatura, el proceso se ve gobernado por la entropía debido a la ruptura de estos puentes de hidrógeno formados entre el soluto y el solvente. El aumento en el tamaño de la cadena de óxido de etileno se ve reflejado en un aumento en la hidratación de la molécula y un aumento en el volumen de las micelas. Sin embargo, este aumento también se ve reflejado en un aumento en la polaridad de la micela. Bajo esta condición el proceso no puede ser descrito sin tomar en cuenta la entropía de exceso. El mecanismo mediante el cual estos polímeros de bajo peso molecular se solubilizan en una disolución acuosa ocurre por las interacciones que forman con las moléculas de agua. Estas interacciones forman estructuras ordenadas las cuales se modifican con la temperatura, concentración y salinidad. Estas estructuras las originan un incremento en el volumen debido al hinchamiento de las cadenas de óxido de etileno y el acomodo de las cadenas de estos tensoactivos con el fin de disminuir el efecto hidrófobo que experimenta la parte lipofílica de la molécula anfifílica presente en disolución. Por las razones anteriores, no se puede tomar en cuenta un volumen en exceso igual con cero.

El ajuste que provee la ecuación utilizada, conocida como Margules simple o dos sufijos, no es capaz de describir el comportamiento de tensoactivo en agua. Sin embargo, su simplicidad y practicidad hacen que la manipulación de esta ecuación sea práctico. Más allá de esto, la ecuación de Margules dos sufijos tiene la importancia de que el parámetro A, tiene un significado físico y no depende únicamente de ajustes matemáticos. La efectividad de esta ecuación, hacen que la ecuación de Margules y su expansión en potencias sean las ecuaciones más antiguas que se continúan utilizando en la actualidad.

La ecuación de Margules simple o dos sufijos, hace la suposición de que el CADI de 1 en 2 y 2 en 1 es igual y se conoce como el parámetro A. Sin embargo, la expansión de la ecuación de Margules permite esa suposición y poder generar una ecuación que describa el comportamiento de una mezcla binaria sin tener que suponer una igualdad de coeficientes de actividad a dilución infinita. Esta consideración queda expresada a través de la ecuación 4.1.21 en la cual ahora se tienen dos parámetros (A y B) que representan el CADI del tensoactivo en el agua y el CADI del agua en el tensoactivo.

$$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1x_2(Ax_2 + Bx_1) \quad (4.1.21)$$

Donde:

$$\frac{A}{RT} = \ln \gamma_1^\infty \quad (4.1.21.1)$$

$$\frac{B}{RT} = \ln \gamma_2^\infty \quad (4.1.21.2)$$

Y la determinación del logaritmo natural de los coeficientes de actividad está dada por las siguientes ecuaciones 4.1.22 y 4.1.23.

$$\ln \gamma_1 = (A + 2(B - A)x_1)x_2^2 \quad (4.1.22)$$

$$\ln \gamma_2 = (B + 2(A - B)x_2)x_1^2 \quad (4.1.23)$$

A partir de esta consideración, se tomó el CADI del tensoactivo en agua determinado a partir de la  $x_{cmc}$  y  $x_{solubilidad}$ , y se grafico para distintos valores de B (CADI del agua en el tensoactivo) para obtener las gráficas de la energía de mezclado en las figuras 4.7 y 4.8 a través de la ecuación 4.1.21.

### G Mezclado Margules 2 sufijos

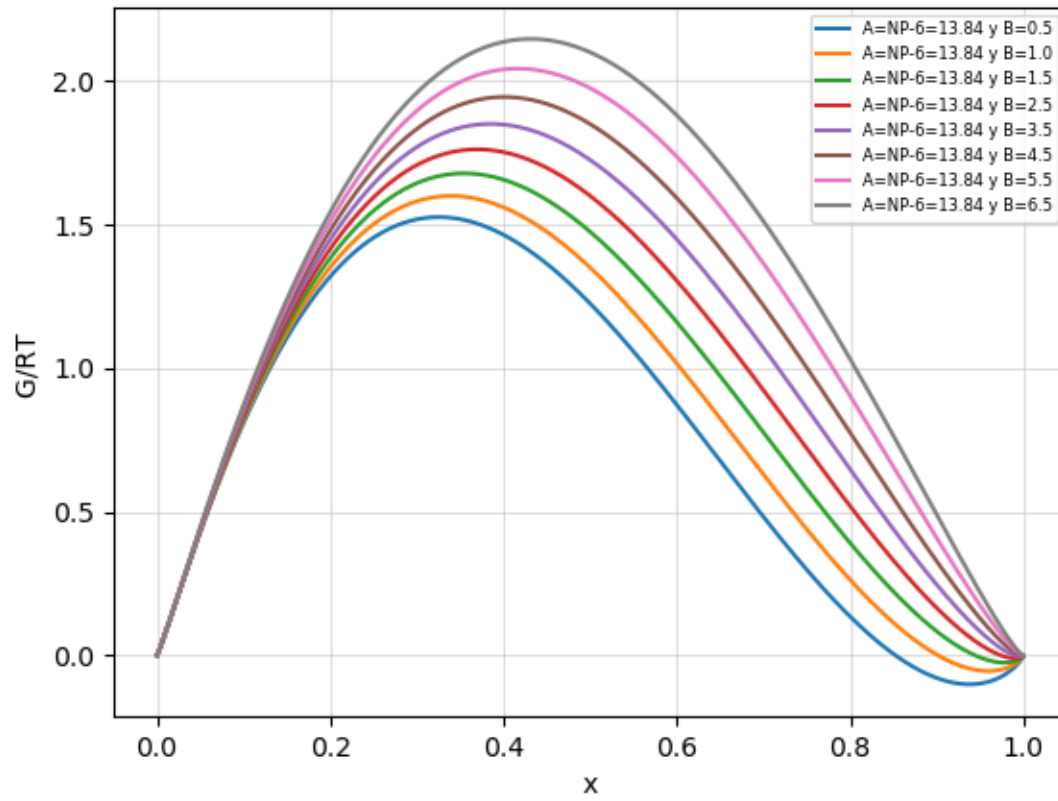


Figura 4.7. Energía de Gibbs de mezclado utilizando la función de Margules dos sufijos como función de exceso y la CMC para determinar el CADI de NF-6 [16].

## G Mezclado Margules 2 sufijos

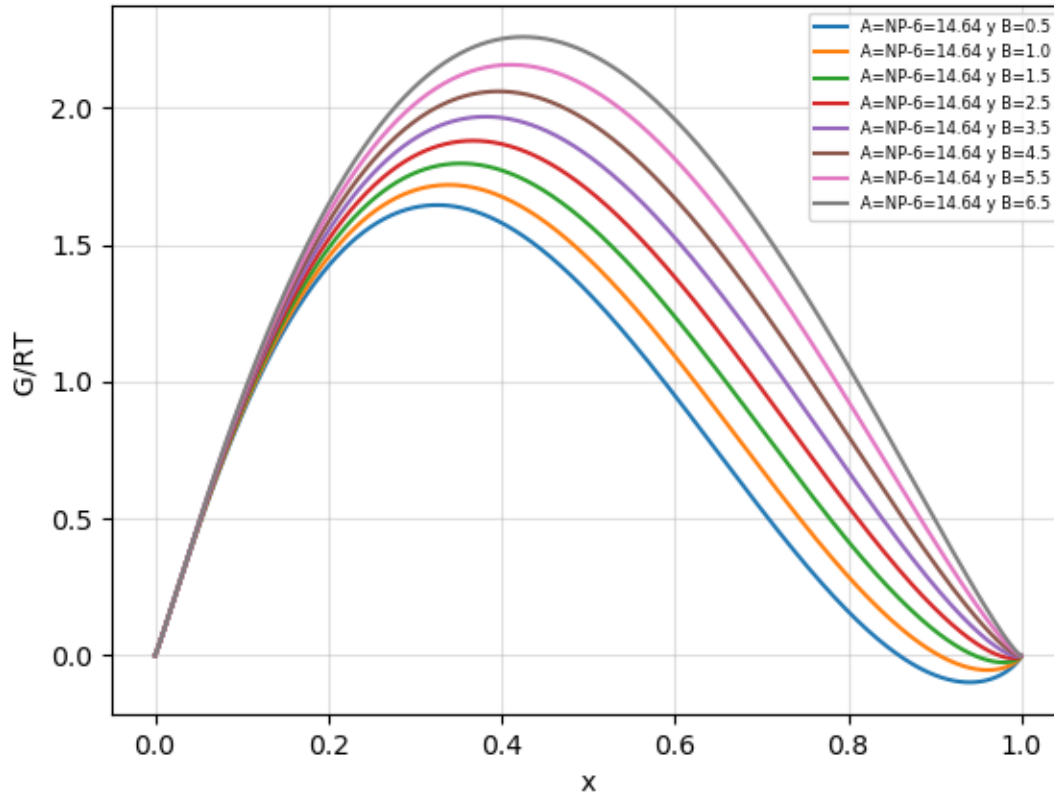


Figura 4.8. Energía de Gibbs de mezclado utilizando la función de Margules dos sufijos como función de exceso y la solubilidad del NF-6 para determinar el CADI de NF-6 [17].

Como se puede observar en las gráficas de la figura 4.7 y 4.8, existe un cambio de concavidad en la suma de funciones que resulta la energía de mezclado. Este cambio en concavidad es la transición entre la segregación de fases y la miscibilidad, cuando la concavidad es positiva, es miscible y existe una sola fase. La concavidad negativa da a conocer que hay una región de inmiscibilidad y por lo tanto una segregación de fases. Al analizar la función en exceso que describe la gráfica anterior vemos que la contribución ideal de la función permanece negativa durante todo el intervalo de concentración mientras que la contribución no ideal, la función en exceso, es positiva en todo el intervalo de concentración. Si se toma la definición de energía de mezclado como la suma de la contribución ideal y la no ideal (ecuación 4.1.24) y se la función de Margules dos sufijos para el cálculo de la energía de exceso (ecuación 4.1.21), se llega a la ecuación 4.1.25.

$$G^{mez} = g^E + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 g_1 + x_2 g_2 \quad (4.1.24)$$

$$\text{funcion de exceso} = \frac{G^{ex}}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{A}{RT} x_2 + \frac{B}{RT} x_1 \right) \quad (4.1.21)$$

$$G^{mez} = RT(x_1 x_2 (Ax_2 + Bx_1)) + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4.1.25)$$

Bajo la condición de estabilidad (ecuación 4.1.26):

$$\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} + RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) = 0 \quad (4.1.26)$$

Si se toma la ecuación 4.1.21 como función de exceso y se divide entre R\*T, queda la ecuación 4.1.21.1:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = x_1 x_2 (Ax_2 + Bx_1) \quad (4.1.21.1)$$

Al derivar la ecuación 4.1.21.1 con respecto a  $x_1$  (fracción molar del tensoactivo) y  $x_2$  (fracción molar del agua) se obtienen las ecuaciones 4.1.27 y 4.1.28:

$$\frac{dg^{ex}}{dx_1} = x_2^2 A + 2x_1 x_2 B \quad (4.1.27)$$

$$\frac{d^2 g^{ex}}{dx_1^2} = 2Bx_2 \quad (4.1.28)$$

Al sustituir la ecuación 4.1.28 en la ecuación 4.1.26, se obtiene la ecuación 4.1.29

$$2Bx_2 + RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) = 0 \quad (4.1.29)$$

Si se cumple la igualdad en la ecuación 4.1.29 y lo que está de lado izquierdo es igual con cero, entonces por lo tanto estamos observando a una temperatura, presión, y composición constante el punto específico en el que ocurre la transición de un sistema estable e inestable. El punto en el que ocurre una segregación de fases. Este punto en el sistema recibe un nombre especial, es llamado el punto de inestabilidad incipiente y queda definido a través de la desigualdad en la ecuación 4.1.26

$$\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} + RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (4.1.26)$$

Mas allá de esto, si cuando el lado izquierdo de la ecuación 4.1.30 tiene un valor de cero, el sistema está en un punto de transición de estabilidad esto significa que si la parte de la izquierda obtiene un valor mayor con cero el sistema se encentrara en una sola fase, mientras

que si el lado izquierdo de la desigualdad obtiene un valor negativo debido a la segunda derivada de la función en exceso, el sistema segregara en más de una fase cumpliendo el criterio de inestabilidad.

Una disolución ideal su energía de Gibbs en exceso siempre tendrá el valor de cero ( $g^E = 0$ ). Bajo este criterio sabemos que una disolución ideal es miscible en todas proporciones y en todo el intervalo de concentración, por lo que no hay una segregación de fases. Esto debido a que  $x_1$  y  $x_2$  ambas son mayores a 0, igual R y T. Al tomar en cuenta este criterio de segregación, a partir de la ecuación 4.1.26 y 4.1.29 se llega a la ecuación 4.1.30

$$2Bx_2 < RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) \quad (4.1.30)$$

Y al multiplicar ambos lados de la desigualdad 4.1.30 se llega a la ecuación 4.1.31:

$$2Bx_2 < RT \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) = \frac{RT}{x_1 x_2} \quad (4.1.31)$$

Por lo tanto, la inestabilidad o la segregación de fases queda definida por la ecuación 4.1.32

$$\frac{2Bx_2}{RT} < 2 \quad (4.1.32)$$

Por lo tanto, al tratar la ecuación 4.1.32 se convierte en la ecuación 4.1.33 [23]:

$$A + B > 4 \quad (4.1.33)$$

Tomando en cuenta el tratamiento anterior que resulta en la ecuación 4.1.33 y los resultados mostrados en la graficas de las figuras 4.7 y 4.8 es posible observar como a pesar de hacer la consideración de un CADI de 1 para el agua en el tensoactivo, el modelo de dos sufijos de Margules no logra describir el comportamiento del NF-6 en agua, ya que como se puede observar las gráficas de energía de mezclado señalan que se presentara una segregación de fases durante todo el intervalo hasta llegar a concentraciones mayores al 0.8. Sin importar el método que se utilice para determinar el CADI del tensoactivo en agua, la diferencia presente entre los coeficientes de actividad a dilución infinita sigue siendo significativas. En la ecuación 4.1.33 se presenta que, si la suma del CADI del tensoactivo en el agua y el CADI del agua en el tensoactivo es mayor a 4, el sistema se segregara, mientras que, si la suma es menor a 4, el sistema presentara una homogeneidad [21]. Es posible a partir de estos resultados ver que

ambos modelos de Margules fallan en describir el comportamiento que presentan estos materiales en solución acuosa.

El modelo de Margules sin embargo falla al empezar a hacer mezclas las cuales los compuestos que la conforman empiezan a tener diferencias considerables en estructura. Para estos casos hay un modelo que ajusta de mejor manera y es el modelo de Van Laar, sin embargo este modelo está fundamentado en la teoría de Van der Waals, por lo que para Van Laar incluye correcciones de volumen molar por interacciones al cálculo del coeficiente de actividad a dilución infinita. De acuerdo con la ecuación de Van Laar se puede determinar la energía en exceso para una mezcla binaria mediante la ecuación:

$$\frac{RT}{G^E} = \frac{1}{Ax_1} + \frac{1}{Bx_2} \quad (4.1.34)$$

Donde las constantes A y B están definidas a través de las ecuaciones 4.1.21.1 y 4.1.21.2:

$$A = \ln\gamma_1^\infty \quad (4.1.21.1)$$

$$B = \ln\gamma_2^\infty \quad (4.1.21.2)$$

Y el cálculo del logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita esta descrito por las ecuaciones 4.1.35.1 y 4.1.35.2:

$$\ln\gamma_1^\infty = A \left[ \frac{Bx_2}{Ax_1 + Bx_2} \right]^2 \quad (4.1.35.1)$$

$$\ln\gamma_2^\infty = B \left[ \frac{Ax_1}{Ax_1 + Bx_2} \right]^2 \quad (4.1.35.2)$$

Para Van Laar, las constantes A y B fueron retomadas de la ecuación de Van der Waals las cuales poseen un significado físico. Con los datos obtenidos previamente, es posible realizar una simulación del comportamiento que se esperarí tomara la función de energía de mezclado en función de la fracción molar de 1 ( $x_1$ ) para el NF-6 en agua a través de la ecuación 4.1.36

$$\frac{1}{\frac{1}{Ax_1} + \frac{1}{Bx_2}} + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 = \frac{G^m}{RT} \quad (4.1.36)$$



Para la siguiente gráfica, A se mantuvo constante y B recibió diferentes valores. Las gráficas generadas con la ecuación 4.1.36 a partir de datos de  $x_{cmc}$  y  $x_{solubilidad}$  se muestran en la figura 4.8 y 4.9.

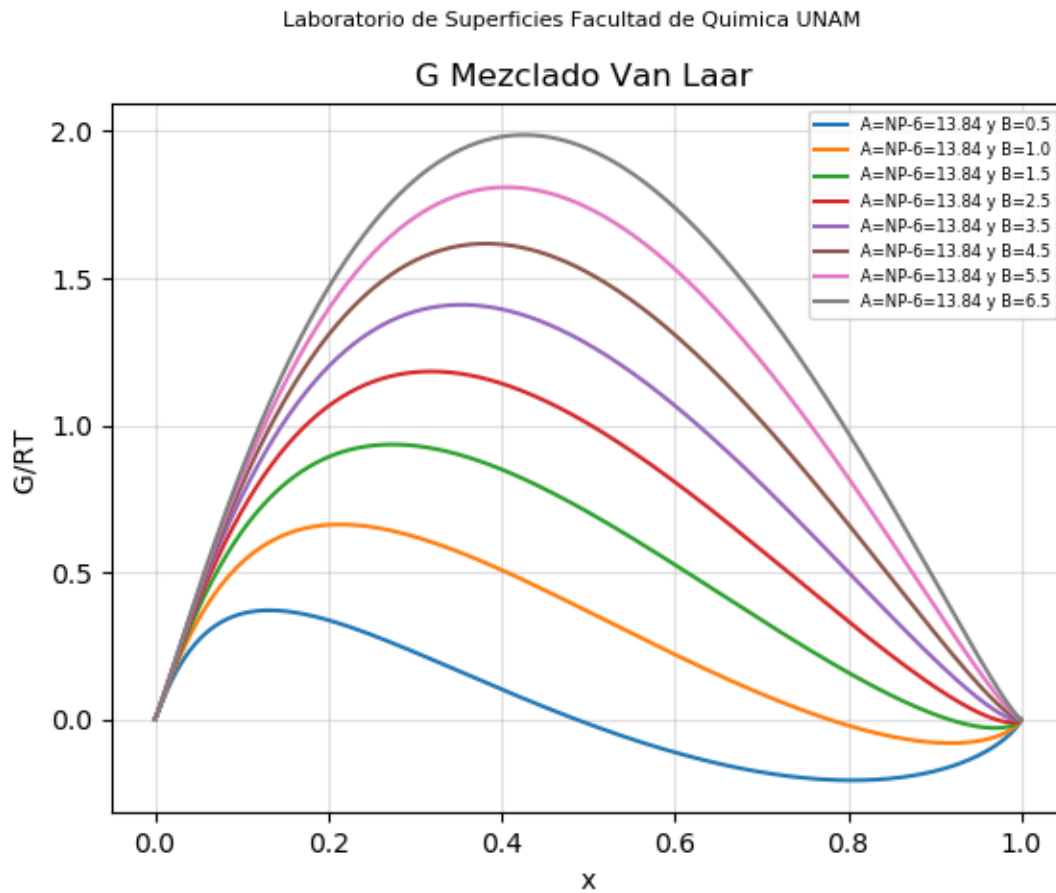


Figura 4.8. Energía de Gibbs de mezclado utilizando la función de Van Laar como función de exceso y el CADI del tensoactivo en agua determinado a partir de la concentración micelar crítica [15].

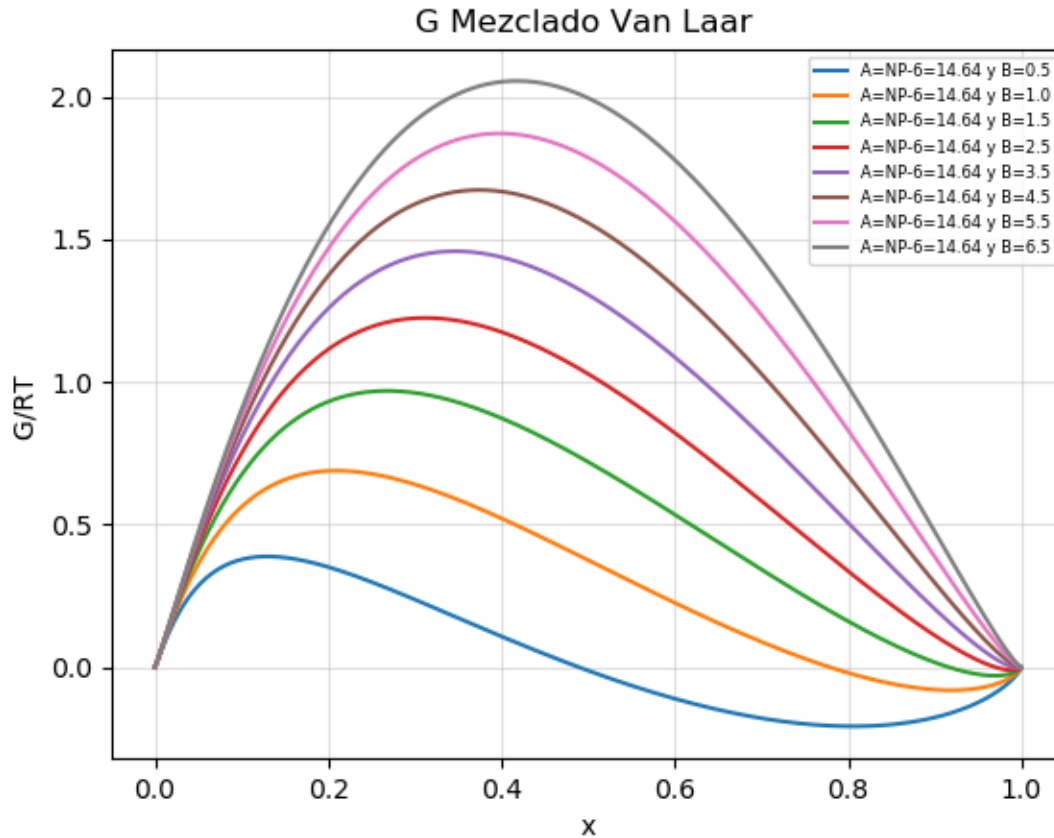


Figura 4.9. Energía de Gibbs de mezclado utilizando la función de Van Laar como función de exceso y el CADI del tensoactivo en agua determinado a partir de la solubilidad del tensoactivo en el agua [17].

A pesar de que el modelo de Van Laar se acerca más a representar la realidad de estos sistemas, al mostrar cómo se puede ver en las gráficas de las figuras 4.8 y 4.9 una mayor región de miscibilidad, el modelo sigue sin representar de forma precisa el fenómeno que ocurre al poner en solución un tensoactivo no iónico como el nonil fenol de 6 mol de óxido de etileno en agua.

La aparente solución al modelo de Van Laar fue la teoría consolidada por Scatchard y Hildebrand. La corrección que hacen Scatchard y Hildebrand consiste en definir una constante la cual está fundamentada en el cuadrado de la diferencia entre los parámetros de solubilidad de las especies presentes en la disolución. Este parámetro de solubilidad es determinado como un parámetro de densidad de energía cohesiva. Esto se debe a que el numerador de la fórmula para el parámetro cohesivo es la energía de vaporización molar del componente la cual a

volumen y constante se convierte en la entalpía de vaporización, este parámetro mide la fuerza de energía cohesiva al ver que tanta energía necesita nuestro sistema para expandirse por completo hasta llegar a un volumen infinito.

El parámetro de solubilidad de Hildebrand fue diseñado para disoluciones regulares, en las cuales se considera se realizan a volumen constante y su entropía en exceso es igual a cero. Más allá de esto, el parámetro de solubilidad de Hildebrand se fundamenta en la densidad de energía cohesiva de las moléculas dentro del sistema [20]. La energía cohesiva molar se puede dividir en dos contribuciones; La primera es  $\Delta_1 U$ , que es la energía necesaria para evaporar 1 mol del líquido y llevarlo a vapor saturado. La segunda contribución consiste en  $\Delta_1 U_\infty$ , que es la energía necesaria para expandir hasta un volumen infinito el vapor saturado, es decir separar por completo las moléculas y romper todas las interacciones presentes, las contribuciones mencionadas en la descripción anterior se muestran en las ecuaciones 4.1.37 y 4.1.38

$$-U = \Delta U + \Delta U_\infty = \Delta U + \int_{v=v}^{v=\infty} \left( \frac{\partial U}{\partial V} dV \right)_{Tcte} \quad (4.1.37)$$

$$-U = \Delta H + \Delta H_\infty - RT + p^o V \quad (4.1.38)$$

En las ecuaciones 4.1.37 y 4.1.38,  $\Delta H$  es la entalpía de vaporización molar y  $\Delta H_\infty$  es la energía necesaria para expandir un gas hasta una presión de 0. Cuando las temperaturas están por debajo del punto de ebullición, el término de presión de saturación por volumen y el término de expansión infinita, son despreciables. Por otra parte, debido a que la vaporización de un líquido está constituida por dos etapas; el rompimiento de las interacciones atractivas entre las moléculas y la expansión de este líquido. Por esta razón, a la entalpía de vaporización de un líquido se le resta el término de trabajo (expansión volumétrica) y queda como resultado que la energía cohesiva es la entalpía de vaporización menos la expansión ideal, ecuación 4.1.39.

$$\Delta U = \Delta H - RT \quad (4.1.39)$$

Cuando esta energía cohesiva se divide entre el volumen molar, se convierte en una densidad de energía cohesiva (4.1.40), que fue el planteamiento original de Hildebrand.

$$c = \frac{U}{v_m} \quad (4.1.40)$$

El parámetro de solubilidad de Hildebrand ( $\delta$ ) queda definido como (4.1.41):

$$\delta = \sqrt[2]{c} \quad (4.1.41)$$

El parámetro de solubilidad de Hildebrand (4.1.41) presenta severas deficiencias cuando se trata de moléculas diferentes y en moléculas polares en las cuales el momento dipolar es mayor a 2 Debeyes ya que este modelo fue creado para sistemas no polares y no asociativos. Sin embargo, presenta una estimación buena a partir de la raíz cuadrada de la energía cohesiva de cada molécula. Cuando hay interacciones fuertes entre las moléculas de un líquido, pero pocas interacciones con otros componentes de la mezcla, esto genera desviaciones positivas de la Ley de Raoult y como consecuencia la inmiscibilidad de dos líquidos.

Para poder utilizar una función en exceso como lo es la energía de mezclado de Gibbs, se necesita determinar el coeficiente de actividad a dilución infinita (CADI) de cada compuesto presente en la mezcla. Este parámetro sin embargo se puede estimar a través de la siguiente ecuación para los sistemas tensoactivo etoxilado (no-iónico)- agua, teniendo en cuenta que se puede determinar el coeficiente de actividad a dilución infinita para el sistema tensoactivo en agua a través de la concentración micelar crítica del tensoactivo en agua o a través de la solubilidad como se hizo para el modelo de Margules y Van Laar. Sin embargo, el coeficiente de actividad del agua en el tensoactivo se estimará a través de la ecuación 4.1.42, recordando 1 (tensoactivo) y 2 (agua).

$$\ln \gamma_1 * RT = v_{m1} * \varphi_2^2 * (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.1.42)$$

Al conocer de antemano el CADI del tensoactivo en agua, R, la temperatura que son 20 centígrados,  $v_m$  el volumen molar que es determinado a partir de los valores de densidad reportados para los nonil fenol de 4 óxidos de etileno hasta 12 por ICI a 20 centígrados y  $\varphi_2$  que es la fracción volumétrica del agua se puede determinar la diferencia cuadrática de los parámetros de solubilidad a través de la ecuación 4.1.34

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 = \frac{\ln \gamma_1 * RT}{v_{m1} * \varphi_2^2} \quad (4.1.34)$$

Mediante esta ecuación es posible determinar la diferencia entre parámetros de solubilidad. Al hacer uso de la ecuación 4.1.34 es posible determinar el CADI 2 (agua en el tensoactivo), ya que este parámetro es escaso en la literatura. Una de las formas de poder estimar este coeficiente de actividad es a través de la diferencia en parámetros de solubilidad y de esta

forma obtener un estimado del valor teórico del CADI 2. Al tomar la diferencia en parámetros de solubilidad como un valor constante, es posible hacer uso de la ecuación 4.1.44 para determinar el CADI 2.

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_{m2} * \varphi_1^2 * (\delta_2 - \delta_1)^2}{RT} \quad (4.1.44)$$

En la gráfica de la figura 4.10 se determinó la diferencia de los parámetros de solubilidad en  $\frac{\text{calorias}}{\text{mililitros}}$  para los nonil fenol etoxilados.

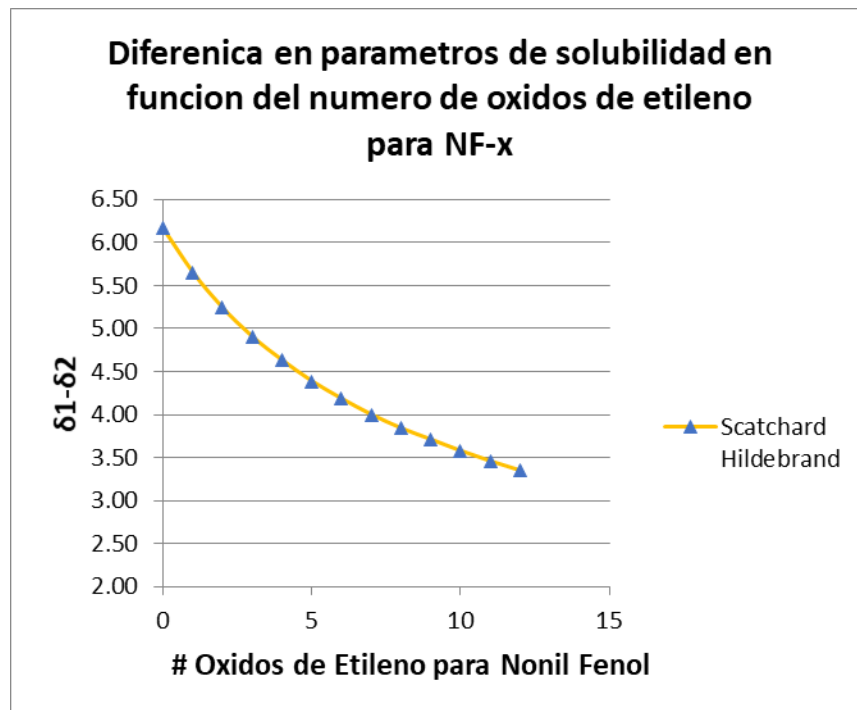


Figura 4.10. Diferencia de parámetros de solubilidad en función del número de óxido de etileno para una serie de nonil fenol etoxilados vs agua.

A partir de la gráfica de la figura 4.10 se puede observar que, con el incremento en óxido de etileno, la diferencia de parámetros de solubilidad entre el agua y el tensoactivo disminuyen. Los datos con los que se construyó la gráfica de la figura 4.10 al igual que los CADI's calculados para el agua en el tensoactivo se muestran en la tabla 4.11 y 4.12 a continuación.

Nonil Fenol	# EO	ln CADI 1	ln Xcmc	$\rho$ (g/ml)	MM (g/mol)	Vol molar 1	FracVol2	$(\delta_1 - \delta_2)^2$	dif <sup>2</sup> (cal/ml)	$(\delta_1 - \delta_2)$
1	4	13.86	-13.86	1.022	396.55	388.01	1.00	87.03	20.80	4.56
H2O	5	13.81	-13.81	1	440.60	425.70	1.00	79.04	18.89	4.35
2	6	13.75	-13.75	1.041	484.65	465.56	1.00	72.00	17.21	4.15
	7	13.70	-13.70	1.046	528.70	505.45	1.00	66.08	15.79	3.97
R	8	13.65	-13.65	1.053	572.75	543.92	1.00	61.17	14.62	3.82
8.314	8.75	13.61	-13.61	1.054	605.79	574.75	1.00	57.73	13.80	3.71
T (K)	9	13.60	-13.60	1.058	616.80	582.99	1.00	56.86	13.59	3.69
293.15	9.75	13.56	-13.56	1.058	649.84	614.21	1.00	53.82	12.86	3.59
T (C)	10	13.55	-13.55	1.061	660.85	622.86	1.00	53.02	12.67	3.56
20	12	13.45	-13.45	1.07	748.95	699.95	1.00	46.83	11.19	3.35

Tabla 4.11: Calculo del cuadrado de la diferencia de parámetros de solubilidad para el tensoactivo en agua.

# EO	LN CADI 2
0	1.18
1	0.99
2	0.85
3	0.74
4	0.66
5	0.60
6	0.54
7	0.50
8	0.46
9	0.43
10	0.40
11	0.37
12	0.35

Tabla 4.12: Calculo del coeficiente de actividad da dilución infinita para agua en el tensoactivo.

Sin embargo, a partir de los datos en la tabla 4.11 y 4.12 tablas surgen dos casos; el primer caso trata de suponer que los volúmenes molares utilizados para el cálculo del CADI de tensoactivo en agua y el del agua en el tensoactivo es el mismo. Bajo esta suposición, se llega a que los coeficientes de actividad son iguales y por lo tanto poseen un comportamiento simétrico como el obtenido a partir de Margules dos sufijos como se puede observar en las ecuaciones 4.1.45-

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_m \text{ tensoactivo} * \varphi_2^2 * (\delta_2 - \delta_1)^2}{RT} \quad (4.1.45.1)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_{m \text{ agua}} * \varphi_1^2 * (\delta_2 - \delta_1)^2}{RT} \quad (4.1.45.2)$$

A dilución infinita, la fracción volumétrica toma el valor de 1, mientras que la diferencia cuadrática de parámetros de solubilidad se mantiene constante. Sin embargo, el volumen molar se determina mediante el cociente del volumen molar del tensoactivo y el volumen molar del agua. El producto de este cociente genera un estimado de la cantidad de moléculas de agua que están hidratando al tensoactivo etoxilado en una disolución.

$$v_{m12} = \frac{v_{m \text{ tensoactivo}}}{v_{m \text{ agua}}} \quad (4.1.46)$$

Por lo tanto, al sustituir la ecuación 4.1.46 en las ecuaciones 4.1.45.1 y 4.1.45.2, se obtienen las ecuaciones 4.1.47.1 y 4.1.47.2:

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{v_{m12} * (\delta_2 - \delta_1)^2}{RT} \quad (4.1.47.1)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_{m12} * (\delta_2 - \delta_1)^2}{RT} \quad (4.1.47.2)$$

En la figura 4.11 se muestra una gráfica en la que se observa la tendencia que sigue el logaritmo natural del CADI del tensoactivo en agua y del agua en tensoactivo para una serie de nonil fenol con un incremento en el número de óxido de etileno con base en las ecuaciones 4.1.47.1 y 4.47.2, ya que son simétricas.

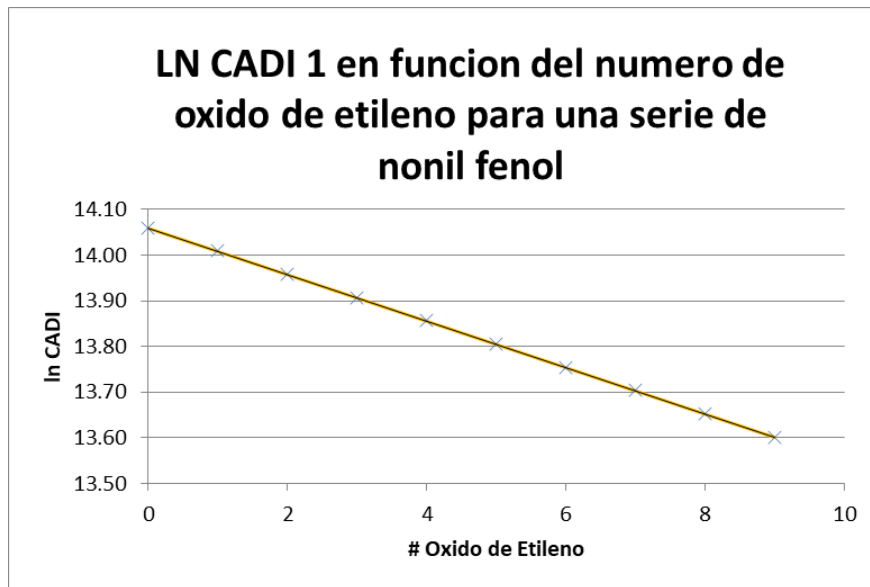


Figura 4.11. Comportamiento de la gráfica de logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita del tensoactivo en agua en función del número de óxido de etileno.

Como se puede observar en la gráfica de la figura 4.11 a partir de la relación es posible determinar que, con el aumento en el número de óxido de etileno, el logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita disminuye, esto se debe a que el cociente de volúmenes molares aumenta con el incremento de la masa molecular del tensoactivo, mientras que el volumen molar del agua se mantiene constante. A partir de esta información es posible resaltar que la diferencia en volúmenes molares, debido a la diferencia de pesos moleculares es significativa ya que genera desviaciones considerables en el logaritmo natural del CADI, esto complementa la explicación de por qué el modelo de Margules 2 sufijos, es incapaz de describir el comportamiento en disolución de estas especies con tamaños y estructuras diferentes.

El segundo caso es utilizar la ecuación de Scatchard-Hildebrand, ahora sin considerar un volumen producto de un cociente de las especies presentes en disolución. Para el segundo caso se utilizarán los volúmenes molares correspondientes a cada especie.

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_m \text{ tensoactivo} * \varphi_2^2 * (\delta_2 - \delta_1)^2}{RT} \quad (4.1.45.1)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_m \text{ agua} * \varphi_1^2 * (\delta_2 - \delta_1)^2}{RT} \quad (4.1.45.2)$$



Y al tomar en cuenta las mismas consideraciones con respecto a la fracción volumétrica cuando se busca determinar el coeficiente de actividad a dilución infinita se pueden renombrar los subíndices de las ecuaciones 4.1.45.1 y 4.1.45.2 como se presenta a continuación:

$$\ln\gamma_1 = \frac{v_{m1}}{RT} \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.1.48.1)$$

$$\ln\gamma_2 = \frac{v_{m2}}{RT} \varphi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.1.48.2)$$

A dilución infinita ambas fracciones volumétricas ( $\varphi_1$  y  $\varphi_2$ ) tienden a la unidad y las ecuaciones 4.1.48.1 y 4.1.48.2 se transforman en las ecuaciones 4.1.49.1 y 4.1.49.2:

$$\ln\gamma_1^\infty = \frac{v_{m1}}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.1.49.1)$$

$$\ln\gamma_2^\infty = \frac{v_{m2}}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.1.49.2)$$

Dado que la diferencia de parámetros de solubilidad es constante en las ecuaciones 4.1.49.1 y 4.1.49.2, a partir de conocer esta diferencia de solubilidades y el coeficiente de actividad del tensoactivo en agua (CADI 1 o  $\ln\gamma_1^\infty$ ) es posible utilizar la ecuación de Scatchard-Hildebrand para calcular el coeficiente de actividad a dilución infinita de agua en tensoactivo (CADI 2 o  $\ln\gamma_2^\infty$ ). Para obtener la diferencia de parámetros de solubilidad se utiliza la ecuación 4.1.50:

$$\frac{\ln\gamma_1^\infty}{\frac{v_{m1}}{RT}} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.1.50)$$

Al conocer de antemano el valor de la densidad tanto del agua como del nonil fenol correspondiente al igual que su densidad a las condiciones a las que se realizaron el experimento se determinó el CADI 2, los valores obtenidos se muestran a continuación en la tabla 4.12.

# EO	ln CADI 2
0	1.18
1	0.99
2	0.85
3	0.74
4	0.66
5	0.60
6	0.54
7	0.50
8	0.46
9	0.43
10	0.40
11	0.37
12	0.35

*Tabla 4.12. Valores calculados para el CADI del agua en el tensoactivo para nonil fenoles en función de un distinto número de óxido de etileno.*

La solubilidad de estos materiales en agua se parece más a la solubilidad de un polímero, por lo que la corrección que habría que hacer sería en el parámetro de solubilidad y considerar las interacciones polares, no polares y los puentes de hidrógeno (como lo determino Hansen et. Al [36]). La similitud en estructura química se debe determinar antes de que las moléculas tengan cualquier interacción. Más allá de esto la formación de cristales líquidos, a ciertas concentraciones para el agua adicionada al nonil fenol, habla acerca de la insolubilidad de estos materiales. El CADI del agua en el tensoactivo (CADI 2) es un parámetro que a diferencia del CADI del tensoactivo en el agua (CADI 1), es escaso en la literatura. La escasez de este parámetro se debe a la dificultad de su determinación experimental. Mientras que el CADI 1 se puede determinar a partir de la solubilidad del tensoactivo en el agua o bien por mediciones de concentración micelar crítica, el CADI 2 requiere de mediciones de equilibrio líquido-vapor de una fase la cual es de alta viscosidad por el tensoactivo etoxilado. El CADI 1 es un parámetro que cuantifica el efecto hidrofóbico del tensoactivo etoxilado en presencia de agua, mientras que el CADI 2 es un parámetro que habla de la estructura y el arreglo que tendrá el sistema. Cuando el CADI 2 obtiene valores mayores a 1 señala que la molécula de agua prefiere interaccionar con otras moléculas de agua a interaccionar con la molécula de tensoactivo (NF-0), al incrementar el número de óxidos de etileno a 1, el CADI 2 toma un valor

de 0.99, lo cual señala que la molécula de agua interacciona con la molécula del NF-1 de igual manera que con una molécula de agua [57]. Sin embargo, al incrementar el número de óxidos de etileno por encima de 1, el CADI 2 toma valores menores a 1, lo que indica que la molécula de agua prefiere interaccionar con las moléculas de tensoactivo que con moléculas de agua [57]. A concentraciones superiores de 80% en peso de tensoactivo, las interacciones del solvente (agua) con otras moléculas de solvente son despreciables y por lo tanto se pueden ignorar, por lo que únicamente prevalecen las interacciones del agua con el tensoactivo y del tensoactivo con si mismo [57]. Estas interacciones entre la molécula de agua y el tensoactivo se vuelven mas favorables con el incremento de oxido de etileno en el tensoactivo, y da origen a que el tensoactivo forme estructuras tipo 'iceberg' [77]. Shinoda<sup>77</sup> describió la formación de estructuras tipo 'iceberg' por parte de las moléculas de agua en soluciones diluidas de hidrocarburos en agua a temperatura ambiente, y como estas resultan en un incremento en la contribución entrópica. Este incremento en la negatividad del término entrópico da como resultado que la energía en exceso de la mezcla sea negativa y el sistema no segregue. La formación de una barrera alrededor del soluto por parte de estas estructuras tipo 'iceberg' evitan que se lleve a cabo la segregación de fases. La formación de estructuras tipo 'iceberg' debido a la presencia de puentes de hidrógeno no es exclusiva del agua. En sistemas conformados por tensoactivo etoxilado – agua, cuando el agua se encuentra en menor proporción, el tensoactivo forma estas estructuras tipo 'iceberg' alrededor de las moléculas de agua. Estos arreglos por parte de las moléculas de tensoactivo serán mas estructurados con el incremento en el número de oxido de etileno en la cadena, lo cual se verá reflejado en un incremento en la contribución entrópica debido al incremento en las interacciones de tipo puente de hidrógeno y un decremento en la magnitud del CADI 2 [77,57].

La siguiente ecuación es llamada Scatchard-Hildebrand Flory Huggins [20], esta ecuación trata a los materiales disueltos como polímeros, es decir materiales los cuales el solvente y el soluto presentan una diferencia en la magnitud de la masa molecular. Esta diferencia en las masas moleculares entre el solvente y el soluto se ven reflejadas en el volumen molar de cada especie, por lo que la ecuación de Scatchard -Hildebrand recibe una corrección con el cociente de volúmenes molares y se obtiene las ecuaciones 4.1.51.1 y 4.1.51.2:

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_{m1}}{RT} \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 + \ln \frac{v_1}{v_2} + 1 - \frac{v_1}{v_2} \quad (4.1.51.1)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_{m2}}{RT} \varphi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 + \ln \frac{v_1}{v_2} + 1 - \frac{v_1}{v_2} \quad (4.1.51.2)$$

Las ecuaciones 4.1.51.1 y 4.1.51.2 toman la forma de las ecuaciones 4.1.52.1 y 4.1.52.2 cuando las fracciones volumétricas ( $\varphi_1$  y  $\varphi_2$ ) tienden a 1 a dilución infinita.

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{v_{m1}}{RT} 1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 + \ln \frac{v_1}{v_2} + 1 - \frac{v_1}{v_2} \quad (4.1.52.1)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_{m2}}{RT} 1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 + \ln \frac{v_1}{v_2} + 1 - \frac{v_1}{v_2} \quad (4.1.52.2)$$

Esta corrección logra modificar el valor de la diferencia cuadrática de parámetros de solubilidad para cómo se puede observar en la gráfica de la figura 4.15.

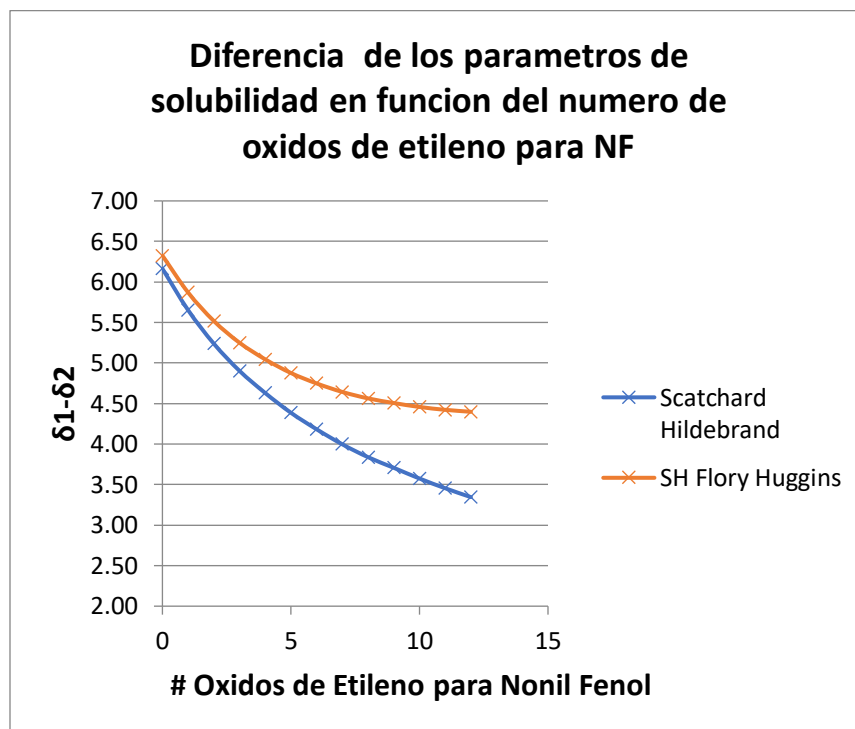


Figura 4.15. Diferencia de parámetros de solubilidad en función del número de óxido de etilenos para el modelo de Scatchard-Hildebrand y Scatchard-Hildebrand-Flory-Huggins (SH Flory Huggins)

La diferencia que presentan los modelos de Scatchard-Hildebrand y SH Flory Huggins en la diferencia de parámetros de solubilidad se ve reflejado en una diferencia en el valor del CADI de agua en el tensoactivo. En la tabla 4.16 se muestran los valores para el CADI 2 determinados a través de la ecuación de SH Flory-Huggins.

# EO	ln CADI 2
0	1.24
1	1.07
2	0.94
3	0.85
4	0.79
5	0.74
6	0.70
7	0.67
8	0.65
9	0.63
10	0.62
11	0.61
12	0.60

*Tabla 4.16. Logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita para el agua en el tensoactivo de acuerdo con el modelo Scatchard-Hildebrand-Flory-Huggins.*

Al comparar los valores de la tabla 4.16 con los de la tabla 4.15, se puede observar que al contemplar el tamaño de las especies los valores para el CADI 2 para cada especie respectivamente son mayores. Al tomar en cuenta la diferencia de tamaño de las moléculas de tensoactivo etoxilado en agua, se obtiene que la formación de arreglos estructurados de moléculas de tensoactivo no ocurre hasta que el número de óxido de etileno es igual o mayor a 2. De acuerdo con el modelo de Scatchard-Hildebrand, el sistema formado presentará CADI's simétricos cuando los volúmenes molares de las especies sean iguales ( $v_{m1} = v_{m2}$ ) en las ecuaciones 4.49.1 y 4.49.2. Sin embargo, nonil fenoles de alto peso molecular con cadenas con 10 o más óxidos de etileno, muestran mayor solubilidad en agua que especies con menor peso molecular (menor número de óxido de etileno) lo que parecería indicar que la conformación estructural del agua con el nonil fenol etoxilado, CADI 2, define el comportamiento del sistema.

## Capítulo 5. Sistemas Dispersos Líquido-Líquido

Los coloides representan a una amplia gama de materiales ya que su estructura está conformada por una fase dispersada en otra. En estos sistemas la fase dispersa puede tener dimensiones de distintas magnitudes desde milímetros hasta nanómetros [1]. Entre los coloides hay algunos que son sistemas termodinámicamente estables y su formación es espontánea, mientras que hay coloides que son termodinámicamente inestables, por lo que su formación requiere de energía y en casos especiales de materiales que favorezcan esta meta estabilidad [1,2,10]. Los coloides metaestables pueden formarse por distintos medios, estos siendo principalmente la fragmentación y la nucleación con crecimiento. En ambos casos se necesitan modificar algunas propiedades de la superficie con el fin de evitar que este estado fuera del equilibrio permita una recombinación de los núcleos o fragmentos. Los agentes con actividad superficial comúnmente denominados tensoactivos son usados con frecuencia para prevenir la recombinación debido a que le brindan al sistema suficientes fuerzas repulsivas para evitar este fenómeno.

Las emulsiones son un ejemplo de coloides inestables, estos sistemas son formados en su mayoría por la mezcla de dos fluidos inmiscibles en la cual un fluido es dispersado en el otro con la presencia de un tensoactivo. Las emulsiones se forman cuando un fluido es fragmentado y dispersado en otro fluido mediante la aplicación de algún tipo de energía. Para describir estos fenómenos se necesita el uso de ecuaciones de estado, las cuales nos permitirán caracterizar lo que está ocurriendo en el sistema. Como se mencionó las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, y esto significa que para la formación de una energía se necesita proporcionar energía. Por lo tanto, si podemos caracterizar la energía del sistema a través de la energía de Gibbs obtenemos la ecuación 5.1;

$$dG^o = -S^o dT + A d\gamma + \sum n_i d\mu_i \quad (5.1)$$

En esta ecuación se define la energía de superficie a través del término entrópico multiplicado por la temperatura, el término de energía interfacial y el término energético que surge de la composición. Esta ecuación es llamada la ecuación de Gibbs-Deuhem.

Si se mantienen constantes la temperatura y la composición la ecuación 5.1 toma la forma de la ecuación 5.2:

$$dG^o = A d\gamma \quad (5.2)$$

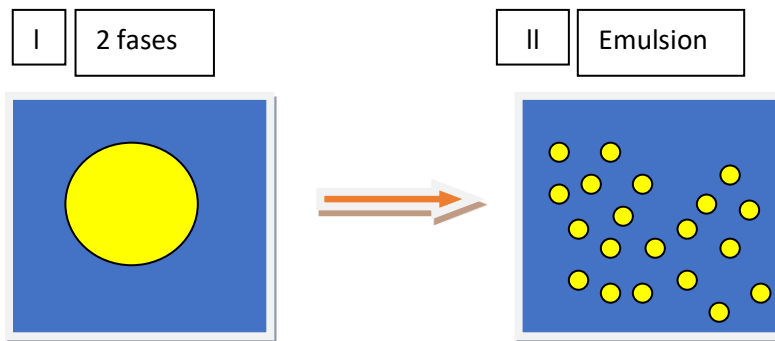
De la siguiente ecuación obtenemos una forma de caracterizar a la tensión superficial de un sistema y queda expresada a través de la ecuación 5.3.

$$\gamma = \frac{\partial G^o}{\partial A} \quad (5.3)$$

De esta relación podemos obtener la siguiente conclusión:

- 1) Si el área interfacial (A) aumenta, la energía aumenta [10].

Por lo tanto, si se toma una mezcla binaria la cual contiene dos líquidos inmiscibles, y se busca dispersar uno en el otro lográndolo después de aplicar un trabajo mecánico que se convertiría en energía cedida al sistema. Esto se vería de la siguiente forma, representado en una gráfica y en un diagrama.



*Figura 6.1. Proceso de formación de una emulsión.*

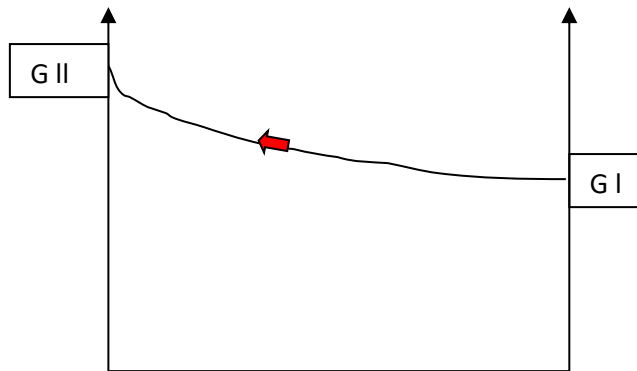


Figura 6.2. En la gráfica se muestra la energía de Gibbs del sistema con dos fases (I) y se muestra la energía para el sistema con una fase dispersa en la otra (II).

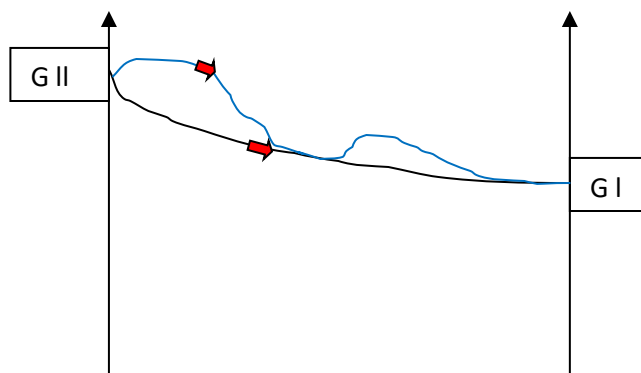
El incremento de número de gotas viene acompañado con un incremento en la entropía del sistema por lo que la expresión para la energía de Gibbs de formación de la emulsión queda expresada en la ecuación 5.4:

$$\Delta G^{form} = \Delta A\gamma_{12} - T\Delta S \quad (5.4)$$

Debido a la formación de gotas, el cambio de área es un número mayor al incremento de entropía, por lo que la energía de Gibbs de formación es positiva y por lo tanto es un proceso no espontáneo y la emulsión resultante es un sistema termodinámicamente inestable.

El resultado de adicionar un tercer componente, un tensoactivo, a la mezcla binaria de líquidos inmiscibles, genera una barrera que impide que las gotas coalescan por una parte, además de reducir el valor del término de tensión interfacial entre los líquidos. Mas allá de esto, el adicionar un tensoactivo crea una barrera energética que hace que la emulsión no se rompa tan fácilmente. A continuación, se presenta la gráfica mostrada anteriormente, ahora mostrando el efecto energético de la adición de un tensoactivo (azul) comparado con una mezcla binaria.





*Figura 6.3. En la gráfica se muestra la energía de Gibbs del sistema con dos fases (I) y se muestra la energía para el sistema con una fase dispersa en la otra (II) en presencia de un tensoactivo.*

Las gotas formadas en el proceso de fragmentación presentan movimiento Browniano, transiciones de fase reversibles debido a la interacción entre gotas y transiciones irreversibles que generan el rompimiento de una emulsión, en otras palabras, la segregación de fases. Las gotas pueden presentar fracciones volumétricas contrastantes, estas siendo desde 0 hasta 1. Las propiedades y características de una emulsión serán dependientes de la concentración de esta.

Las emulsiones suelen caracterizarse por su proporción entre fases; cuando una emulsión tiene gotas de aceite en agua se llama emulsión de tipo aceite en agua o (“O/W” por sus siglas en inglés). Por otro lado, cuando en el aceite se encuentran gotas de agua dispersadas se conoce como una emulsión inversa o del tipo agua en aceite (“W/O” por sus siglas en inglés) [23]. Las emulsiones a su vez pueden presentarse como multi emulsiones en las cuales dentro de las gotas dispersadas se encuentra presente la fase continua. Sin embargo, en términos generales una emulsión se define como un sistema en el cual hay dos o más fases inmiscibles entre las cuales hay una tensión interfacial diferente de cero y se encuentra una especie con actividad superficial presente. Es importante mencionar las siguientes aclaraciones para poder describir con precisión los distintos tipos de sistemas que pueden presentarse. La fase continua o externa de acuerdo con la regla de Bancroft es aquella en la cual el material con

actividad superficial, tensoactivo, es más soluble, lo que ha llevado a la interpretación de que la fase continua es aquella con mayor proporción en el sistema. Con base en este criterio Bancroft afirmó que los coloides hidrófobos son aquellos que dispersaran la fase acuosa mientras que los coloides hidrófilos serán aquellos que dispersen la fase oleosa. Los coloides de los que Bancroft hablaba en 1913 fueron previamente descritos por Winsor. Winsor hablo de estos sistemas compuestos por tres componentes: tensoactivo, agua y aceite con base en su comportamiento observado a través de diagramas ternarios. Winsor afirmó que la afirmación de Bancroft era correcta de acuerdo con su estudio de diagramas ternarios en los cuales extrajo tres principales sistemas [9,24,25]]. En el primer tipo, se presenta una emulsión de tipo o/w e la cual el tensoactivo se encuentra mayormente en la fase acuosa. Para el segundo tipo, se presenta un sistema del tipo w/o en el cual el tensoactivo predomina en la fase oleosa. Sin embargo, para el tercer tipo de sistemas, hay un exceso de la fase acuosa y oleosa, y el tensoactivo está distribuido en ambas fases y ya no es posible distinguir entre fase continua y fase dispersa. Mas allá de esto, las emulsiones a las que Winsor se refería en el momento de afirmar que la regla de Bancroft se cumplía para sistemas termodinámicos en equilibrio eran un tipo particular de emulsiones conocidas como micro emulsiones.

Hay más criterios que solo la proporción de fases para caracterizar una emulsión y uno de ellos es mediante la caracterización del tamaño de las gotas contenidas en una emulsión. Han surgido múltiples definiciones para poder agrupar a las emulsiones de acuerdo con su tamaño predominante en el sistema. Una emulsión la cual posee un tamaño de gota lo suficientemente grande para que el campo gravitatorio las sedimente se llaman macro emulsiones o emulsiones, aunque hay que tomar en cuenta que su tamaño de gota puede estar cerca de 1 micra. Este tipo de emulsiones son cinéticamente estables pero inestables termodinámicamente. El tamaño límite de 1 micra no es arbitrario, proviene del límite visible de un microscopio óptico y de la Ley de Stokes como el límite para que ocurra la sedimentación por gravedad. Mas allá de esto, el termino micro emulsión es erróneo ya que en una micro emulsión no hay dos fases presentes en el sistema, sino solo una con una estructura final. Las micro emulsiones presentan además estabilidad termodinámica en comparación de los otros tipos de emulsiones. Por otra parte, los sistemas compuestos de dos líquidos inmiscibles dispersos entre si con un agente con actividad superficial y que poseen un tamaño de gota inferior a 0.5 micras han sido denominadas de diversas formas: micro emulsiones inestables, mini emulsiones y nano emulsiones. El termino más empleado es el de nano emulsión, aunque

este es incorrecto ya que el tamaño de gota presente en estos sistemas discontinuos está lejos de ser de 1 nano metro. Las nano emulsiones presentan tamaños de gotas submicrométricos les brinda la cualidad de ser transparentes o por lo menos translucidas. Sin embargo, la distribución de tamaño de estas gotas y el contenido de la fase interna definirá los cambios en su aspecto [1,9].

El rompimiento de estos sistemas se debe principalmente a dos factores; uno llamado coalescencia el cual consiste en el contacto entre dos gotas adyacentes de la fase dispersa, formando gotas de mayor tamaño que desencadenan en dos fases inmiscibles y por lo tanto el rompimiento de la emulsión. Por otra parte, el segundo fenómeno se debe a la difusión de la fase dispersa con la fase continua, este proceso llamado maduración de Ostwald no involucra el rompimiento de estas gotas. Ambos procesos mencionados anteriormente son disminuidos con la aplicación de materiales con actividad superficial, ya que estos materiales viajan hacia la interfaz formada entre la fase dispersa y continúa demorando el rompimiento de la emulsión [1,9].

La producción de las emulsiones a nivel industrial para sus diversas aplicaciones sigue siendo uno de los aspectos más importantes. La habilidad de poder predecir y controlar el tamaño de gotas, la dispersión de tamaño de estas, la reología del sistema sin depender del estudio de sistemas experimentales representa un avance importante en materia de el estudio de emulsiones.

La fabricación de emulsiones consiste en la dispersión de una fase inmiscible en otra con la creación de una interfaz. Las propiedades de una emulsión al igual que sus usos industriales estarán gobernados no solo por variables como temperatura y composición sino por la distribución de tamaños de gota que se encuentre en el sistema. En términos de control, una emulsión mono dispersa es aquella en la que en el sistema hay un tamaño de gota predominante. Para un sistema mono disperso la distribución de tamaños será estrecha mientras que para un sistema poli disperso la distribución de tamaños del sistema es ancha lo que implica tener gotas de distintos tamaños en la emulsión. El poder generar una emulsión con una media designada y una distribución mono dispersa implica la formación de sistemas más estables y de su aplicación en más sectores [1,2,9].

La fabricación de emulsiones consiste en la dispersión de una fase inmiscible en otra con la creación de una interfaz. Las propiedades de una emulsión al igual que sus usos industriales

estarán gobernados no solo por variables como temperatura y composición sino por la distribución de tamaños de gota que se encuentre en el sistema. En términos de control, una emulsión mono dispersa es aquella en la que en el sistema hay un tamaño de gota predominante. Para un sistema mono disperso la distribución de tamaños será estrecha mientras que para un sistema poli disperso la distribución de tamaños del sistema es ancha lo que implica tener gotas de distintos tamaños en la emulsión. El poder generar una emulsión con una media designada y una distribución mono dispersa implica la formación de sistemas más estables y de su aplicación en más sectores [1,2,9].

En la primera sección se habló de que al ser sistemas termodinámicamente inestables necesitan la aplicación de energía, o mejor dicho de un esfuerzo aplicado por una cantidad determinada de tiempo. Los diversos métodos de aplicación de este esfuerzo también tendrán repercusiones importantes en el resultado final, por lo que a continuación se mencionarán los métodos más comunes para la fabricación de una emulsión.

La micro fluidización o también llamada homogenización a presiones altas es uno de los métodos más comúnmente usados en la industria de los alimentos y los lácteos. El proceso a grandes rasgos consiste en la introducción con el contacto forzado de dos líquidos a una cámara de mezclado. Los fluidos experimentan elongaciones, cavitaciones y esfuerzos de corte considerables. Los tamaños generados mediante este método rondan entre los 50 nano metros y las 5 micras. Estos tamaños se logran debido al equilibrio dinámico creado por la deformación de las gotas y las colisiones entre las mismas originadas por las altas velocidades y presiones [1,9].

Por otra parte, está la emulsificación por membrana, la cual consiste en forzar la fase dispersa por una membrana con poros del mismo tamaño. La introducción de la fase dispersa es perpendicular al flujo de la fase continua, en este tipo de método el tamaño de gota es proporcional al tamaño de poro. En este método un factor determinante será las características de los poros en la membrana, ya que si los poros de esta membrana son muy pequeños se generarán altas coalescencias y por lo tanto una emulsión con una alta poli dispersión lo que resultara en una segregación de fases.

La emulsificación por micro canal es eficiente para la producción de emulsiones mono dispersas con un tamaño de gota entre 10 y 100 micras. Este método es semejante a la utilización de membranas, ya que este método consiste en la introducción de la fase dispersa

a través de micro canales hechos con fotolitografía. La geometría del plato donde se encuentran los canales al igual que la longitud y diámetro de los canales serán factores importantes en el momento de la fabricación de una emulsión.

En los casos anteriores se necesita el proporcionar trabajo externo para hacer fluir la fase a través de un canal o membrana mientras que, para la emulsificación espontánea, no. En este caso dos sistemas inmiscibles se ponen uno en contacto con el otro y ocurre un proceso de emulsificación. El factor determinante en estos sistemas es la tensión interfacial baja que presentan los fluidos. El proceso de emulsificación espontánea o también llamada auto emulsificación es un proceso que ha sido tratado de ser descrito a través de varios mecanismos. La principal diferencia entre los mecanismos con los que se trata de explicar el proceso de auto emulsificación consiste en que unos recaen en la inestabilidad mecánica del sistema mientras que otros lo justifican a través de un fenómeno químico. La inestabilidad mecánica del sistema se puede deber a la distribución no uniforme de moléculas de tensoactivo en la interfaz, lo que origina un gradiente de tensión superficial y termina ocasionando el rompimiento de las gotas en gotas más pequeñas [1,43]. Por otra parte, otra posible explicación a este fenómeno es la adsorción de moléculas de distintos tensoactivos, algunos de estos actúan como tensoactivos para los tensoactivos, llamados co-tensoactivos (“cosurfactants”) lo que ocasiona tensiones interfaciales bajas permitiendo el aumento del área en la interfaz y generando el rompimiento de las gotas en gotas más pequeñas [1,43]. En comparación con las explicaciones que se fundamentan en el eventual rompimiento de las gotas de mayor tamaño, la siguiente explicación se fundamenta en el proceso de difusión. En este caso la formación de la emulsión de forma espontánea no se debe a las tensiones interfaciales bajas, sino a la presencia de un cosolvente. El cosolvente presenta solubilidad en la fase continua y dispersa lo que ocasiona. La ejemplificación de lo mencionado anteriormente es cuando uno tiene una mezcla de aceite y alcohol, esta mezcla se pondrá en contacto con agua por lo que el alcohol se difundirá hacia el agua arrastrando pequeñas cantidades de aceite. Sin embargo, estas gotas permanecerán como gotas aisladas en el momento que el agua se sature del aceite [37,43].

En los métodos de baja demanda energética se encuentran los métodos de inversión de fase. Este tipo de procesos al igual que los anteriores son considerados métodos de emulsificación espontánea. Sin embargo, estos métodos no son del todo espontáneos, aunque se les considera así por su baja demanda energética. El proceso de auto emulsificación es de alto

interés industrial debido a su baja demanda energética y los tamaños de gota resultantes que son inferiores a 1 micra con un sistema mono disperso [1]. El proceso ocurre cuando la estructura de la emulsión cambia y la fase dispersa se convierte en la fase continua. Entre los métodos de inversión de fase, el método PIT de sus siglas en inglés temperatura de inversión de fases es el que predomina. Este método sucede debido a una disminución drástica en la temperatura (proceso quench). El método está descrito para el uso únicamente de tensoactivos del tipo no iónico. Esto se debe a la dependencia de la solubilidad del tensoactivo empleado, a bajas temperaturas será preferentemente soluble en la fase acuosa mientras que a altas temperaturas el tensoactivo será preferentemente soluble en la fase oleosa. El resultado es una emulsión del tipo o/w a temperaturas bajas y una emulsión del tipo w/o a temperaturas altas. El método PIT resalta un concepto importante dentro de la tecnología de emulsiones, hay múltiples parámetros físico químicos que dictaminarán el comportamiento de una emulsión [1].

El tomar en cuenta estos parámetros para la formulación de emulsiones ha sido un reto que comenzó con tratar de ser descrito por Griffin [23] con el HLB (de sus siglas en inglés balance hidrófilo hidrófobo). Sin embargo, este criterio no tomaba en cuenta otros de los parámetros fundamentales del sistema como lo son la salinidad, pH y temperatura. Como respuesta a una necesidad de un mejor criterio para poder fabricar emulsiones tomando en cuenta otros factores surgió SAD (diferencia de afinidad del tensoactivo) o también conocida por HLD (diferencia hidrófila lipófila) [1].

Entender las fuerzas dentro de una emulsión es fundamental, ya que las emulsiones necesitan de fuerzas superficiales repulsivas para poder llegar a un estado metaestable. La coalescencia puede ocurrir cuando las delgadas películas que separan a las gotas se rompen. Este fenómeno había sido observado por Bancroft:

*“Es bien sabido que las gelatinas se contraen con el tiempo y exuden líquido o incluso se deshacen. Si la película en la superficie de las gotas se comporta de esta manera, es claro que la emulsión no será estable.” (Bancroft, W.D. “The Theory of Emulsification, J. Physical Chemistry 1913, 17, 518)*

Si las fuerzas resultantes a corta distancia entre las gotas de la emulsión son negativas, esto resulta en que la coalescencia está inhibida y el sistema puede perdurar estable. Si la fuerza resultante entre las gotas es positiva, esto resulta en una agregación de las gotas y en el

rompimiento de la emulsión. La floculación por ejemplo se origina cuando las interacciones entre las partículas resultan atractivas, sin embargo, las gotas entran en contacto una con otra y no se rompen, formando bloques de gotas grandes que tenderán a sedimentarse o flotar. Por otra parte, El madurado de Ostwald es causado por la diferencia de las presiones de Laplace entre las distintas gotas con radios diferentes. La fase dispersa se transfiere de las gotas pequeñas a las gotas grandes. La rapidez del proceso dependerá de la difusividad molecular de la fase dispersa en la continua y la rapidez de permeación de la fase dispersa a través de la membrana creada por el tensoactivo. El rompimiento de una emulsión se debe a ambos fenómenos, sin embargo, se puede diferenciar uno del otro ya que el madurado de Ostwald genera emulsiones mono dispersas mientras que la coalescencia genera emulsiones poli dispersas. En términos generales, entender la meta estabilidad de una emulsión depende de dos tipos distintos de información. El primero depende los mecanismos microscópicos que desencadenan una inestabilidad. Por otra parte, el segundo tipo hace referencia al momento de la destrucción de una emulsión que es desencadenada por el juego entre la maduración de Ostwald y la coalescencia [1].

El proceso de maduración de Ostwald se caracteriza por un proceso de difusión de la fase dispersa de las gotas pequeñas a las gotas grandes, sin embargo, esta se puede dar de dos formas distintas principalmente: mediante un proceso controlado por la difusión o por un proceso controlado por la superficie. Este fenómeno se caracteriza por una constante  $\Omega$  que representa la frecuencia de maduración y está dada por la siguiente expresión de acuerdo con la teoría de Lifshitz y Slyozov, ecuación 5.5 [39,40]:

$$\frac{dD}{dt} = \Omega = 64 \left( \sigma_{int} Diff S \frac{V_m}{9RT} \right) \quad (5.5)$$

En esta expresión  $S$  representa la solubilidad molar de la especie,  $D$  el tamaño de las gotas,  $V_m$  el volumen molar,  $Diff$  es el coeficiente de difusión molecular de la fase dispersa en la continua,  $\sigma_{int}$  es la tensión interfacial entre la fase continua y las gotas y  $R$  la constante de los gases. Esta representación para la contante de maduración funciona para emulsiones diluidas, sin embargo, da un panorama claro de los factores que dependen en la estabilidad y el rompimiento de una emulsión.

El fenómeno de Ostwald y la coalescencia se pueden diferenciar debido a que la coalescencia resulta en el rompimiento de una interfaz, para formar una gota de mayor tamaño. El

rompimiento de la gota en la coalescencia se debe a un fenómeno llamado nucleación, que ocurre cuando se hace un hoyo en la superficie de una gota. Este fenómeno se ha visto que es influenciado por la elasticidad de estas gotas, que es mejorada con el uso de tensoactivos los cuales viajan a la interfaz. Una interfaz más elástica, evitara coalescencia y su elasticidad puede ser caracterizada a través de la energía de elasticidad de dilatación de Gibbs  $\varepsilon$  a través de la ecuación 5.6 [45]:

$$\varepsilon = -\Gamma \frac{d\sigma_{int}}{d\Gamma} \quad (5.6)$$

En esta ecuación observamos como  $\sigma_{int}$  es la tensión interfacial, y  $\Gamma$  es la concentración de monómero (tensoactivo) en la superficie de la gota. La frecuencia de coalescencia para un sistema puede ser expresado con  $w$  que representa la frecuencia de coalescencia. En un sistema donde  $n$  es el número de gotas dispersas en una región característica del sistema, y estas gotas tienen un tamaño  $D$ , de acuerdo con Diminiere et al, la frecuencia de coalescencia estará determinada por el siguiente mecanismo que queda descrito a través de la ecuación 5.7:

$$\varphi = \frac{n\pi D^3}{6} \quad (5.7)$$

Donde  $\varphi$  es la fracción volumétrica de la fase dispersa en la fase continua, por lo tanto:

$$-\frac{dn}{dt} = wA = wn\pi D^2 \quad (5.7.1)$$

En la ecuación 5.7.1,  $A$  es el área total de la superficie de las gotas, y por lo tanto la frecuencia esta definida como la frecuencia de coalescencia por superficie de gotas. En esta ecuación al igual que la que describe el comportamiento de la maduración de Ostwald, las ecuaciones suponen estos valores de frecuencia constantes, por lo que funcionan en sistemas poco concentrados. Sin embargo, dan una descripción adecuada del fenómeno que se presenta. Estos mecanismos de ruptura se presentan en tiempos característicos en un sistema disperso. Al tomar en cuenta esto se tiene que el sistema a grandes rasgos presenta los siguientes mecanismos en los cuales se puede definir el cambio en el tamaño de gota con respecto al tiempo como:



$$\frac{dD_s}{dt} = \text{coalescencia o maduracion de Ostwald} \quad (5.7.2)$$

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\Omega}{\alpha(D)^2} = \text{maduracion de Ostwald} \quad (5.7.3)$$

$$\frac{dD}{dt} = w \frac{\pi}{3} (D)^3 = \text{Coalescencia} \quad (5.7.4)$$

$$w = \frac{m^2}{s} = \text{frecuencia de coalescencia} \quad (5.7.5)$$

$$\Omega = \frac{m^3}{s} = \text{frecuencia de maduracion de Ostwald} \quad (5.7.6)$$

En la figura 5.8 se ejemplifica el comportamiento que siguen los sistemas en cuanto al mecanismo de ruptura que domina representado como una función de cambio en el tamaño de la partícula en el tiempo  $D/t$  en función del diámetro de la partícula en micras. En el sistema a continuación no se contempla una poli dispersión en el sistema, más allá de esto se toma la densidad de la fase continua como 1 y la de la fase dispersa (partícula de tensoactivo) como 3. A través de las ecuaciones 5.7.7 y 5.7.8 se genera la figura 5.8 en la cual se ilustran los fenómenos de coalescencia y Ostwald Rippening conforme el tamaño de la partícula aumenta [42,45].

$$\text{Ostwald Rippening} = 2 * \left( \frac{D_{particula}}{2} \right)^2 * \frac{\rho_{particula} - \rho_{fase\ continua}}{9 * \mu} * 10^2 \quad (5.7.7)$$

$$\text{Coalscencia} = \frac{(k_b * T)}{6 * \pi * \frac{D_{particula}}{2} * \mu * 10^4} \quad (5.7.7)$$

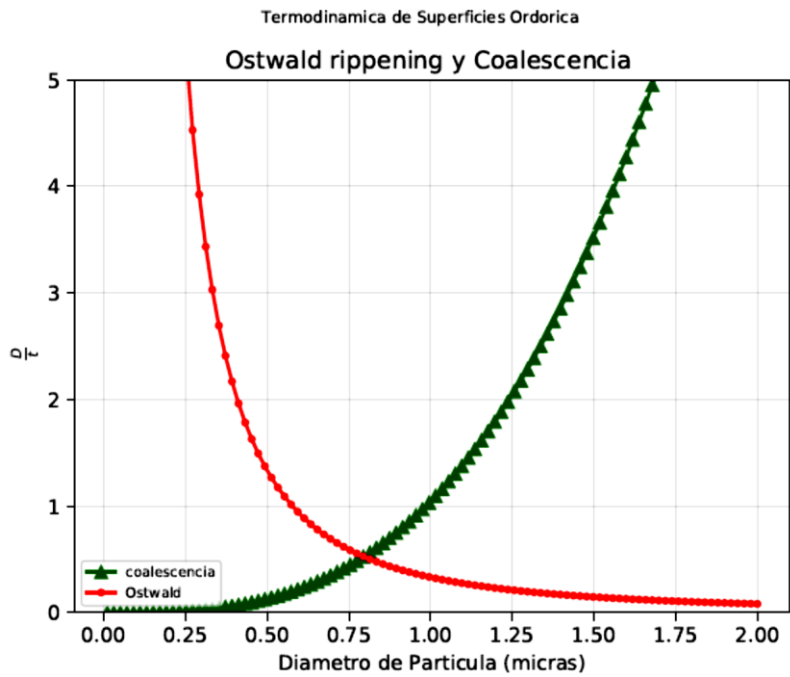
Donde:

$T = 298\text{ K}$  y es la temperatura

$k_b = 1.38064852 e^{-23}$  la constante de Boltzmann

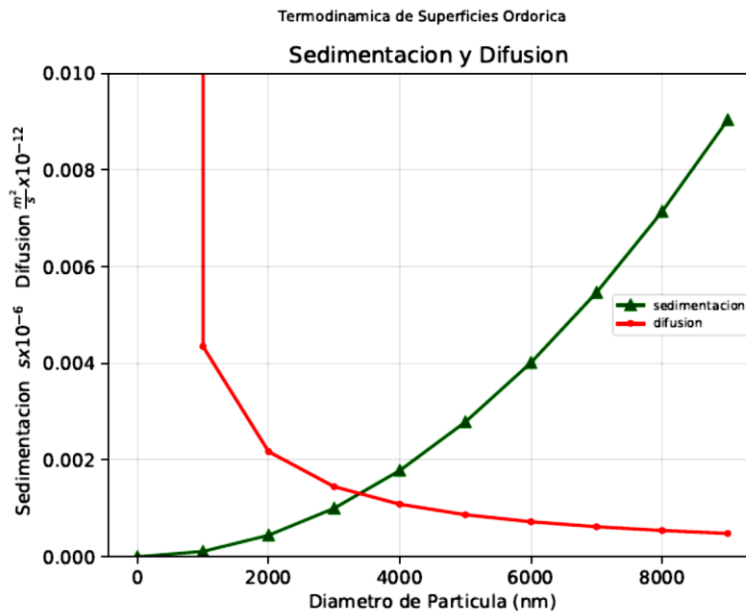
$\rho_{particula} = 3$  y es la densidad de la partícula

$\rho_{fase\ continua} = 1$  y es la densidad del agua



*Figura 5.8. Se muestra el fenómeno de coalescencia y Ostwald ripening en función del diámetro de partícula.*

La grafica 5.8 se puede comparar con la gráfica 5.9, que se muestra a continuación, la cual ejemplifica la tendencia de un sistema a que el proceso este controlado por un fenómeno de cremación o sedimentación. Por lo tanto, las ecuaciones 5.7.3 y 5.7.4 para una frecuencia de coalescencia y una frecuencia de maduración de uno ( $W = \Omega = 1$ ) se ven representadas de forma gráfica en la figura 5.9:



*Figura 5.9. Se muestra el fenómeno de sedimentación y difusión en función del diámetro de partícula.*

El resultado del comportamiento teórico de los sistemas dispersos es congruente con el proceso en la realidad. Las gotas de un sistema no son sujetas a procesos de sedimentación o cremación cuando el tamaño de estas gotas es pequeño, además de que se puede ver como el proceso difusivo gobierna en el sistema. La dominancia del proceso difusivo en sistemas con gotas pequeñas es congruente con la tendencia que sigue el proceso de rompimiento de estos sistemas descrito por la maduración de Ostwald. A medida que el tamaño de partícula aumenta en un sistema, el fenómeno de rompimiento por coalescencia domina el proceso de rompimiento de una emulsión. Esta coalescencia entre las gotas origina que se generen gotas de mayor tamaño las cuales son sujetas ahora a fuerzas gravitacionales en las cuales la diferencia de densidades entre la fase continua y la fase dispersa son suficientes para que se lleven a cabo los procesos de sedimentación o cremado. Los fenómenos mencionados anteriormente, se vuelven perceptibles a simple vista cuando el tamaño de estas gotas llega a un tamaño determinado. Los fenómenos de rompimiento de un sistema disperso cómo es posible observar en las gráficas anteriores están presentes en todos los tamaños de partícula encontrados en un sistema, sin embargo, los cambios no son perceptibles a la vista humana hasta llegar a un determinado tamaño de partícula. La turbidez que presentan los sistemas

dispersos líquido-líquido, es consecuencia del tamaño de gota del sistema y de un fenómeno óptico. De acuerdo con la teoría de Rayleigh, la intensidad de la luz dispersada por cada gota depende de su tamaño (diámetro o radio), forma y en la diferencia de índices de refracción entre la fase continua y la fase dispersa. En una emulsión cada gota dispersara la luz incidente con una intensidad característica llamada  $I_d$  a una distancia  $x$  de otra gota, esta relación queda expresada en la ecuación 5.10.

$$\frac{I_d}{I_0} \propto \frac{r^6}{x^2 \lambda^4} \quad (5.10)$$

En la ecuación 5.10,  $r$  representa el radio de la gota,  $I_0$  la luz incidente a las gotas y  $\lambda$  la longitud de onda. Al cociente  $\frac{I_d}{I_0}$  se le denomina la intensidad de dispersión de luz, y por lo tanto la intensidad de dispersión de luz de un sistema será proporcional a  $\frac{1}{\lambda^4}$ . Con lo previamente mencionado, se puede concluir que la luz azul ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ) es dispersada con mayor intensidad que la luz roja ( $\lambda = 650$ ). Mas allá de esto, si se conoce un diámetro o un tamaño promedio en la dispersión líquido- líquido de las gotas, y conocer el tipo de luz incidente en el sistema (usualmente es luz blanca) es posible conocer la longitud de onda de la luz que será dispersada o remanente. Para los sistemas con tamaños de gota inferiores a 1 micra, una luz blanca incidente será dispersada en un color azul claro ligeramente visible. Sin embargo, a partir de la siguiente ecuación es posible acertar que si las gotas de un sistema poseen un tamaño menor a 50 nm el sistema se verá como transparente.

Como se ha presentado anteriormente la fabricación de una emulsión busca generar sistemas con una dispersión de tamaños cerrada, es decir sistemas prácticamente mono dispersos para evitar por el mayor tiempo posible el rompimiento de esta emulsión debido a la diferencia de presiones. Esto se busca generar creando los menores tamaños de gota, con la menor energía posible, por lo que se busca sistemas con tensiones interfaciales bajas para facilitar así la dispersión de una fase en otra obteniendo sistemas de tamaño de gota pequeño con distribuciones de tamaños estrechas. Sin embargo, al generar un sistema con una dispersión estrecha con tamaños de gota muy pequeños, esto genera un área interfacial entre la fase dispersa y la continua grande generando así mayores frecuencias de coalescencia. El uso de materiales tensoactivos los cuales funjan como una barrera entre las gotas para evitar el fenómeno de nucleación, así como la disminución en la tensión interfacial crean que tanto la frecuencia de coalescencia como la maduración de Ostwald disminuyan. Mas allá de esto, con

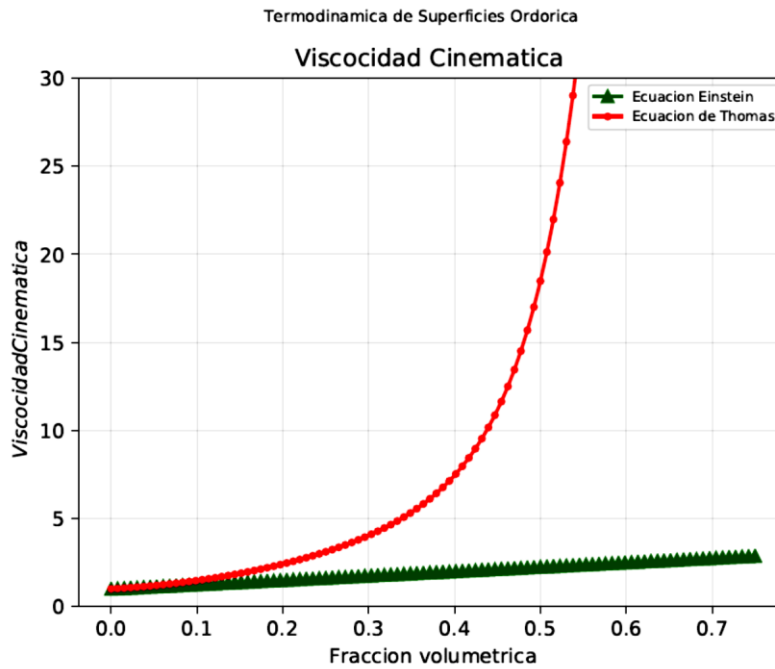
base en las ecuaciones anteriormente presentadas surgen otros mecanismos para estabilizar una emulsión, como lo pueden ser agentes que aumenten la viscosidad de la fase continua, ya que con esto la difusividad disminuirá y por lo tanto la maduración de Ostwald. Las emulsiones presentan comportamiento reológicos particulares, desde la dispersión de pequeñas cantidades de aceite en una fase continua, la formación de gotas en el sistema genera un aumento en la viscosidad cinemática del sistema denotada por una  $\eta_0$ . A un número mayor de gotas con el incremento de la fase dispersa, representada como un incremento en la fracción volumétrica del sistema  $\phi$ . El incremento en la fracción volumétrica de la fase dispersa se refleja en un aumento en la viscosidad del sistema y esta puede ser representada a través de las siguientes ecuaciones. Por un lado, se tiene la ecuación de Einstein para sistemas coloidales (5.7.8), y por otro lado se tiene la ecuación de Thomas (5.7.9) [1], el comportamiento de estas ecuaciones queda representado en la figura 5.11.

$$\text{Viscosidad Einstein} = \eta_0 * (1 + 2.5 * D_{particula}) \quad (5.7.8)$$

*Viscosidad de Thomas:*

$$\eta_0 * (1 + 2.5 * D_{particula}) + 2 * (10.5 * (D_{particula})^2) + (0.00273e^{(16.6 * D_{particula})}) \quad (5.7.9)$$

Donde para ambas ecuaciones  $\eta_0$  es la viscosidad de la fase continua (agua).



*Figura 5.10. Se muestran las viscosidades de las emulsiones en función del modelo de Einstein y Thomas.*

Por un lado, la ecuación de Einstein es una línea recta, mientras que la ecuación de Thomas que representa de manera más adecuada el comportamiento de los sistemas dispersos líquido-líquido tiene un comportamiento exponencial. Estas ecuaciones sin embargo tienen limitaciones; en ocasiones los sistemas dispersos adquieren estructuras particulares a cada sistema que los convierten en fluidos no newtonianos, por otro lado, por encima de una  $\phi > 0.75$ , el sistema se invierte. Un sistema disperso se invierte cuando la fase dispersa, por más pequeñas que sean las gotas, se vuelve la fase continua, y la fase continua se dispersa en forma de gotas. El tamaño de gotas, independientemente de la fracción volumétrica de la fase dispersa, se ha visto que aumenta la viscosidad del sistema. Por lo que, a un tamaño de gota menor, la viscosidad del sistema aumentará.

Los criterios expuestos anteriormente buscan caracterizar el comportamiento de una emulsión a partir de su tamaño de gota. Sin embargo, un factor determinante que no se ha mencionado es la solubilidad del material tensoactivo que disminuye la tensión interfacial, impide la coalescencia al actuar como una barrera de la gota y disminuye la maduración de Ostwald.

## Capítulo 6. Emulsificación Espontánea o Auto- Emulsificación

La formación espontánea de gotas de aceite en agua o agua en aceite, mejor conocido por el nombre de emulsificación espontánea o auto emulsificación es un fenómeno el cual se le ha atribuido a diferentes causas. La emulsificación espontánea en un sistema se les atribuye a tres causas diferentes, tensiones interfaciales ultra bajas, gradientes de tensión interfacial que originan flujos entre las gotas y a un proceso de difusión [38,4143]. La primera observación de este fenómeno ocurrió en 1878 en la cual Gad [43] observo como al poner en contacto una solución alcalina con una solución de ácido láurico, la mezcla reaccionaba produciendo un detergente. La formación del detergente resulto en una disminución en la tensión interfacial promoviendo así la formación de gotas que desencadeno en la formación de una emulsión. La emulsificación espontánea que observo Gad se le atribuyo a tensiones interfaciales ultra bajas. La formación espontánea de una emulsión debido a las tensiones interfaciales ultra bajas surge con base en la ecuación de Gibbs en dos dimensiones. Con base en la ecuación 6.1, que representa la energía de formación de una emulsión:

$$\Delta G^{form} = \Delta A\gamma_{12} - T\Delta S \quad (6.1)$$

Un proceso que ocurre de manera espontánea debe de tener una energía de Gibbs negativa, para el caso de una emulsión que ocurre de manera espontánea, hay una contribución energética al momento de mezclar los líquidos que constituirán las fases, por lo que se puede aproximar a que la energía de Gibbs para la formación espontánea de una emulsión debe de ser cercana a cero, pero positiva.

$$\Delta G_{espontanea}^{form} \sim 0 \cap \Delta G_{espontanea}^{form} > 0 \quad (6.2)$$

Por lo tanto, la diferencia de la contribución debido al incremento de área y la contribución entrópica por la formación de las gotas debe ser cercana a cero, pero positiva como se muestra en la ecuación (6.3).

$$\Delta A\gamma_{12} - T\Delta S \sim 0 \quad (6.3)$$

En la ecuación (6.3) el termino  $\Delta A\gamma_{12} \gg T\Delta S$ , sin embargo, para que la diferencia sea cercana a cero, el termino que debe disminuir es el de tensión interfacial. El termino de tensión interfacial,  $\gamma_{12}$ , debe hacerse ultra bajo (tensión interfacial ultra baja) para poder permitir que

el proceso se lleve de forma espontánea. Con base en este criterio termodinámico se atribuyó la tensión interfacial ultra baja a la formación espontánea de una emulsión. A pesar de esto, la formación espontánea de una emulsión se ha visto en sistemas los cuales poseen tensiones interfaciales lejos de poder considerarse ultra bajas, como señala Silva [45]. Silva observó que en un sistema constituido por keroseno, agua y tensoactivo (SPAN-80) el sistema se auto emulsificaba en la ausencia de tensiones interfaciales ultra bajas. Por otra parte, Quincke [46], señaló que la emulsión obtenida por Gad fue producto de gradientes de tensión interfacial creados por la distribución no homogénea del tensoactivo en la interfase y no por la formación de tensiones interfaciales ultra bajas. En estos sistemas la adsorción de no uniforme del tensoactivo en la interfase genera un gradiente de tensión interfacial el cual genera flujos entre las interfases. El flujo generado es capaz de inducir la formación de gotas en el sistema. El fenómeno al que hizo mención Quincke es llamado turbulencia interfacial, nombrado así por Sternling [51]. La turbulencia surge como consecuencia del efecto Marangoni resultado de gradientes de tensión interfacial locales producto de una distribución no homogénea del tensoactivo en la interfase. El flujo generado por este gradiente de tensión interfacial es de una magnitud suficiente para formar gotas en el sistema. Por otra parte, el fenómeno de difusión y abandono (Diffusion and Stranding), llamado así por Davies y Rideal [48] surge cuando uno de los componentes del sistema posee una gran afinidad a alguna de las fases, ocasionando que viaje de forma rápida a esa fase arrastrando la fase no afín y dejándola varada en la fase en la cual el compuesto con alta afinidad se trasladó. Este fenómeno es tratado por Gurwitsch [47] en el cual el señala cuando inclusive en ausencia de un tensoactivo en una mezcla ternaria de agua-alcohol-aceite, al adicionar el alcohol al aceite y después poner en contacto esta mezcla con el agua, la gran afinidad del alcohol al agua hará que este componente viaje de la fase orgánica a la fase acuosa arrastrando así a la fase dispersa. La fase dispersa que ha sido arrastrada a la fase acuosa presenta una hidrofobicidad, la cual origina que la fase oleosa forme gotas para contrarrestar este efecto, creando una emulsión del tipo aceite en agua. En contraste con la explicación de tensiones interfaciales ultra bajas o de turbulencia interfacial, que dependen de factores mecánicos para la formación de estos sistemas, el fenómeno de difusión y abandono depende de una inestabilidad química. Ruschak y Miller [49,50] llaman a estas gotas de fase dispersa en la fase continua como regiones de super saturación. Ruschak observó que en un sistema ternario (Tolueno-etanol-agua) se forman estas regiones de super



saturación cerca de la interfaz debido a este fenómeno difusivo, se generaba una emulsión, la cual determinaron de forma visual como un sistema con una turbidez uniforme.

### **6.1 Emulsificación espontánea en el NF-6**

El fenómeno de emulsificación espontánea ha sido tratado de diversas formas para sistemas ternarios compuestos por agua, aceite y tensoactivo. Sin embargo, este criterio no se puede aplicar de manera directa a un sistema binario, compuesto por tensoactivo y agua, el cual forma una emulsión de forma espontánea. El nonil fenol con seis moles de óxido de etileno (NF-6) en agua, es catalogado de manera errónea como un sistema binario del tipo tensoactivo en agua. La distribución de pesos moleculares del NF-6 (capítulo 2) origina que el tensoactivo contenga especies de menor solubilidad, las cuales pueden ser catalogadas por su alta hidrofobicidad como aceites. La presencia de una fase oleosa en el sistema origina que el sistema NF-6 y agua sea en realidad un sistema ternario. La auto emulsificación presentada por estos sistemas, erróneamente catalogados como binarios, son llamadas emulsiones del tipo tensoactivo en agua (Shinoda [29]).

## Capítulo 7. Resultados Experimentales

### 7.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica (AFM) o microscopia de escaneado atómico (SFM) es un método de alta resolución de análisis de sonda. La AFM es un método utilizado para un análisis cuantitativo y cualitativo basado en datos de morfología, tamaño, rugosidad y textura. Es utilizado para la caracterización en tres dimensiones de superficies y nano partículas [57]. Además de brindar un análisis en tres dimensiones, es capaz de proveer un análisis de las distintas geometrías presentes en la muestra a analizar [57]. La técnica AFM consiste en una sonda a la cual se le acopla un cantiléver el cual emite una luz, la deflexión de la luz con respecto a la superficie de análisis genera el mapa topográfico de la muestra el cual será representado como una serie de picos y distintos colores (rojo, naranja, verde etc) [52].

A partir de los resultados de microscopia de fuerza atómica (realizados con un microscopio PARK NX10 en las instalaciones de la USAII facultad de química UNAM), fue posible determinar que el sistema NF-6 en agua a una concentración en peso de 1% es una emulsión. La emulsión se puede percibir al ver que el sistema no se comporta como una disolución y presenta discontinuidades, en forma de agregados que a su vez forman gotas. Mas allá de esta presencia de agregados moleculares formados por los tensoactivos, la distribución de tamaños que presenta el sistema es grande. Al decir que el sistema tiene una distribución grande de tamaños de agregados es al igual posible ver en la figura 7.1.1.

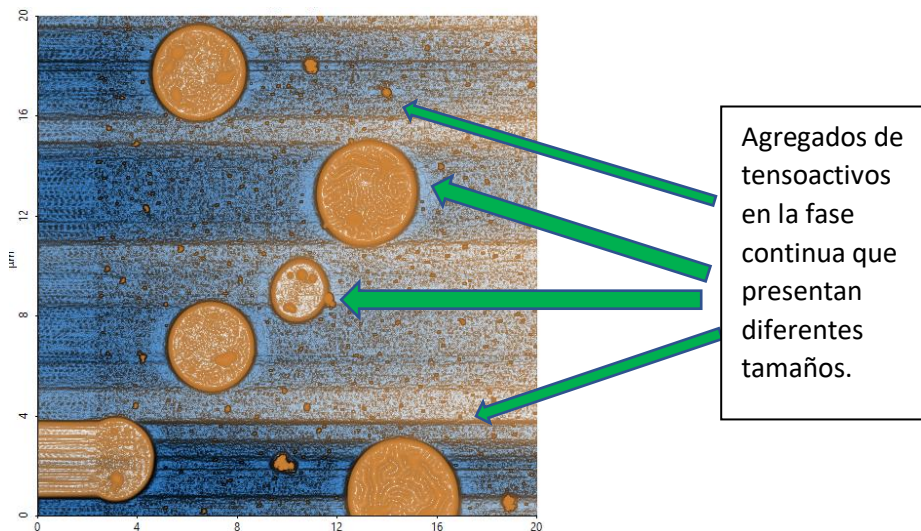
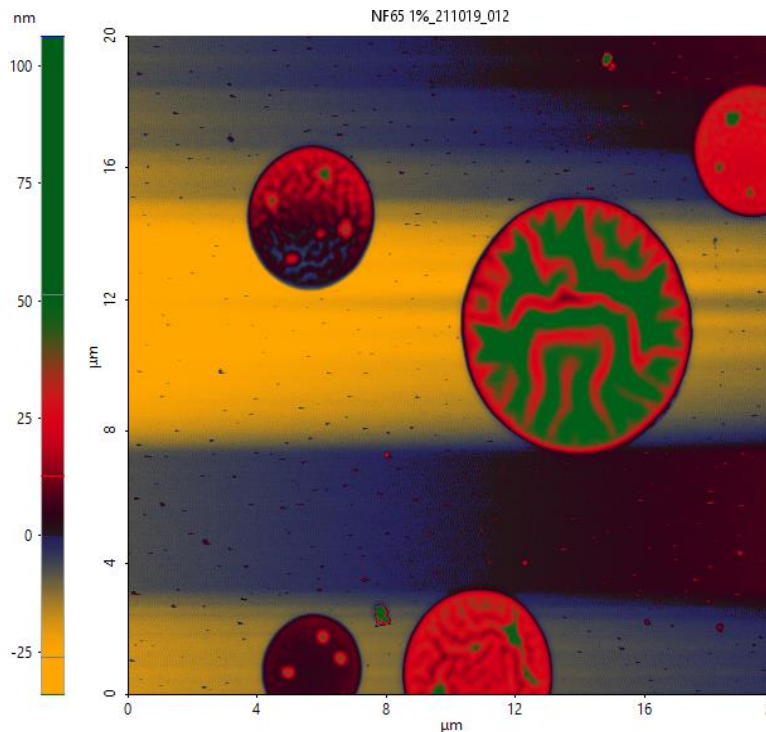


Figura 7.1.1. Se muestra los agregados formados por el NF-6 a 1% en disolución acuosa.

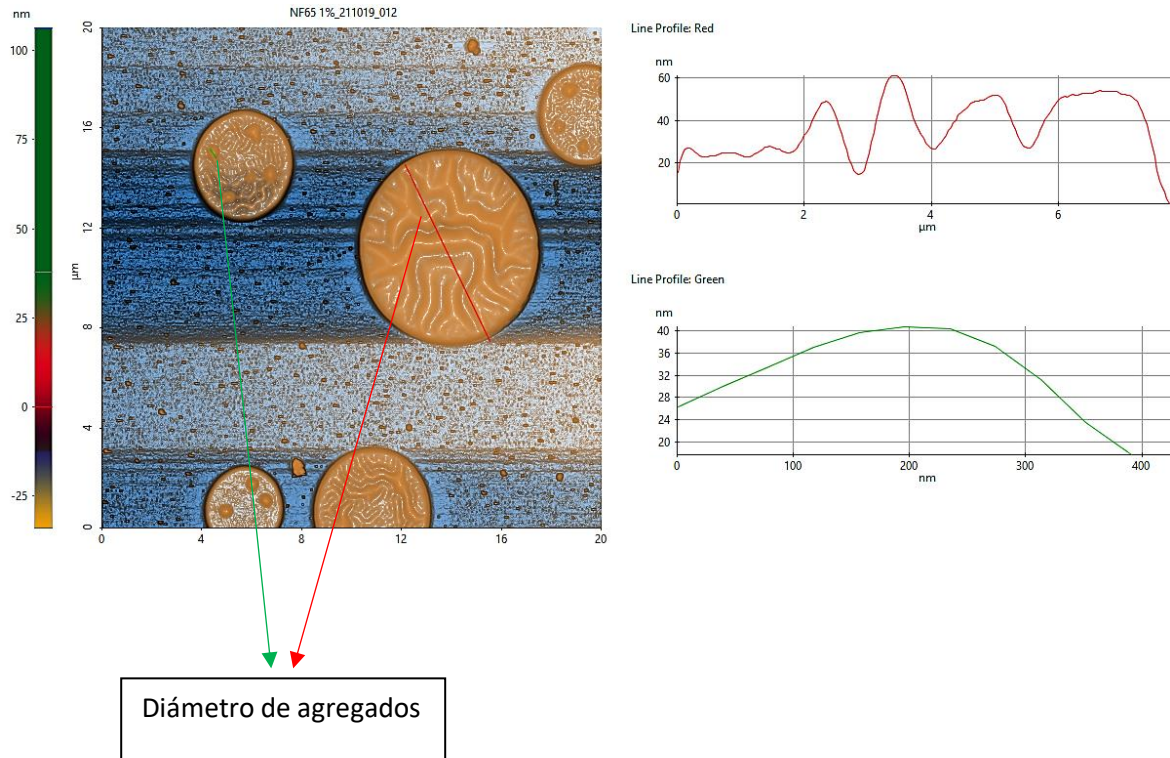
En la figura 7.1.1 se puede observar que existen agregados grandes, los cuales son fáciles de ver a simple vista. Sin embargo, hay unos muy pequeños que no se alcanzan a percibir con claridad. Para poder determinar los diferentes tamaños que están presentes en la disolución se utilizó una técnica de contrastes en la cual dependiendo el tamaño que presente se le asigna un color.



*Figura 7.1.2. Se observan los agregados en la fase continua, dependiendo el tamaño de los agregados o los componentes presentes en estos, se les asigna un color. En la barra de la izquierda se observa que las especies que posean un tamaño mayor a 50 nanómetros aproximadamente se representan de color verde. Mientras que las especies con un tamaño de entre 15 y 25 nanómetros se tiñen de rojo. Las especies que presentan por otra parte un color morado/azul oscuro, poseen tamaños que van de cercano a los 0 a los 14 nanómetros.*

A partir de la figura 7.1.1 se puede observar como las especies que se percibían como manchas en la figura 7.1.2 anterior, en realidad eran gotas sumamente pequeñas que no se alcanzaban a distinguir. Además, los agregados de mayor tamaño están a su vez conformados por agregados más pequeños como es posible ver en la figura 7.1.2. La diferencia de tamaños de los agregados es considerable, lo que hace posible que un agregado a su vez pueda contener agregados de menor tamaño. Esto es posible de observar en la figura 7.1.3, en la

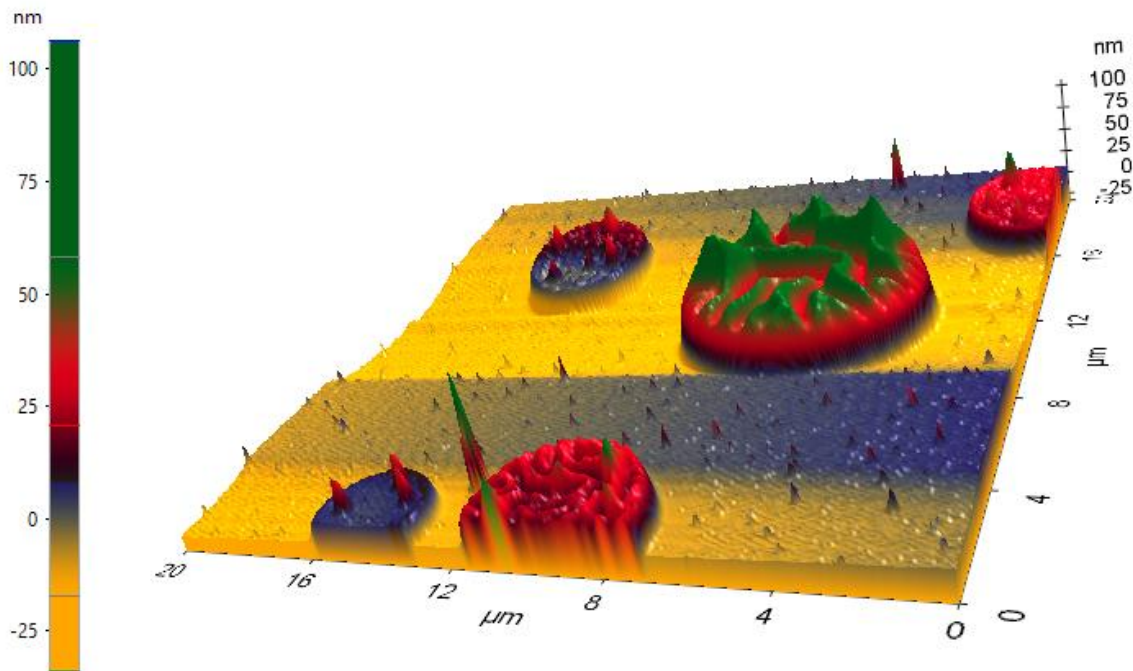
cual con una línea verde se marcó el diámetro aproximado del agregado que está presente dentro de otro agregado. Por otra parte, se marcó con una línea roja el radio del agregado más grande en esa misma foto. Estos tamaños de diámetro están señalados en las gráficas a la derecha de la imagen.



*Figura 7.1.3. Se muestra la diferencia en el diámetro para cada agregado, señalado en las gráficas de la derecha. El agregado de mayor tamaño (rojo) posee un diámetro de alrededor de 7 micras, mientras que el agregado de menor tamaño, contenido dentro de otro agregado (verde) posee un diámetro de aproximadamente 400 nanómetros.*

La diferencia de tamaño es significativa, sin embargo, la diferencia en rugosidades es considerable. Por un lado, el agregado pequeño (verde), presenta una superficie prácticamente semi esférica, mientras que la gota de mayor tamaño presenta rugosidades. Estas rugosidades se pueden observar en las gráficas de la figura 7.1.3, en la cual la verde es cóncava, mientras que la roja presenta protuberancias, producto de las estructuras que han formado los agregados dentro de este. Estas estructuras que forman los agregados son considerables ya que le otorgan una rugosidad a la superficie de este agregado. En la siguiente figura se

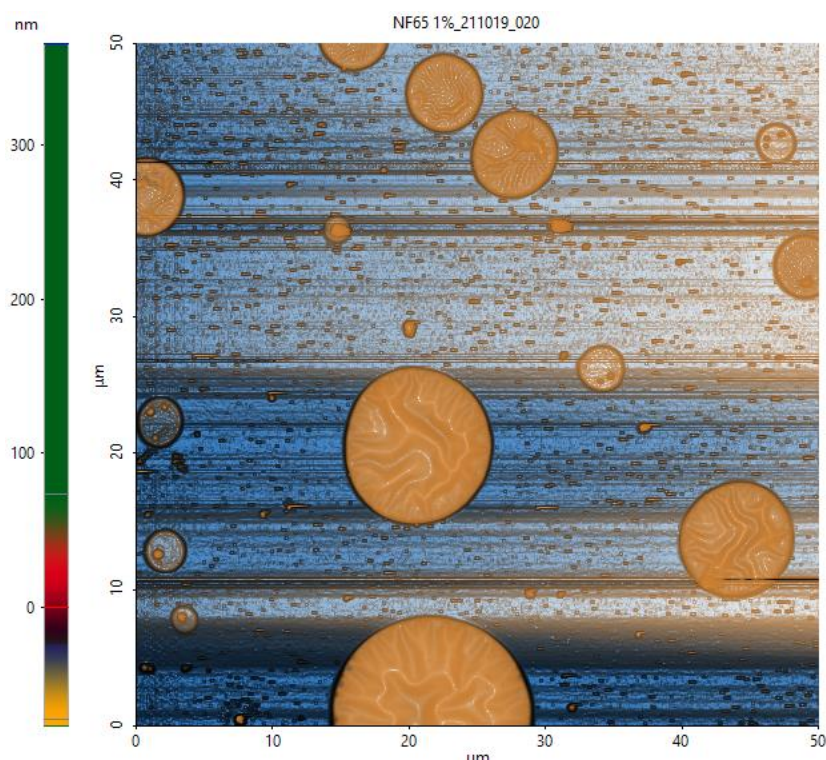
representa en un plano tridimensional la misma imagen, la diferencia es que las protuberancias se vuelven más evidentes.



*Figura 7.1.4. Se representa la imagen en un plano tridimensional.*

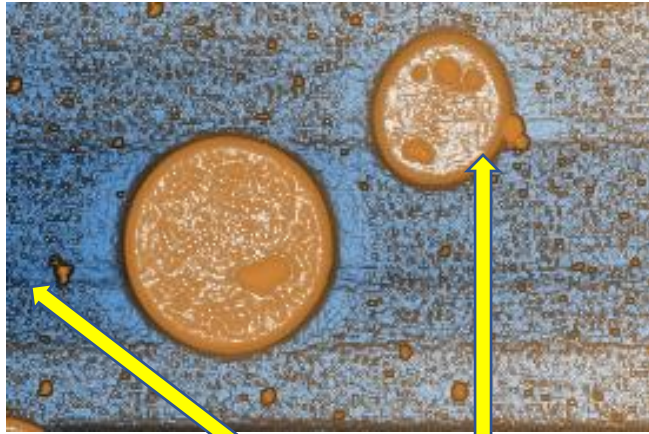
En la figura 7.1.4, se puede ahora observar que en el agregado de mayor tamaño los agregados que estaban contenido dentro de este formaron estructuras las cuales se asemejan a cordilleras. Por otra parte, en los agregados de menor tamaño estos agregados contenidos dentro aun no forman estructuras, simplemente coexisten dentro del agregado. A partir de esta representación en el plano x,y,z es posible percibir de manera más sencilla los agregados que poseían un tamaño demasiado pequeño como para poder distinguirlos del medio continuo. En la figura 7.1.4 estos agregados están representados en las zonas con un tono azul claro/azul oscuro y se muestran como diminutas protuberancias en la superficie. La figura 7.1.4, da a pensar que los agregados dentro de los agregados de mayor tamaño eventualmente pasan de ser agregados individuales coexistiendo dentro, a formar estructuras de mayor tamaño (se puede percibir en el contraste de la figura 7.1.2, por un lado, las estructuras poseen una tonalidad verde mientras que los agregados dentro del de menor tamaño son rojos y azules). Esta evolución que desencadena en la formación de estructuras también es la responsable de la formación de los agregados de un tamaño mayor

al resto. En la figura 7.1.5 se muestra la evolución de tamaño que se presenta en la emulsión de NF-6 al 1 % en agua.



*Figura 7.1.5. Evolución de tamaños dentro del sistema NF-6 1% y agua.*

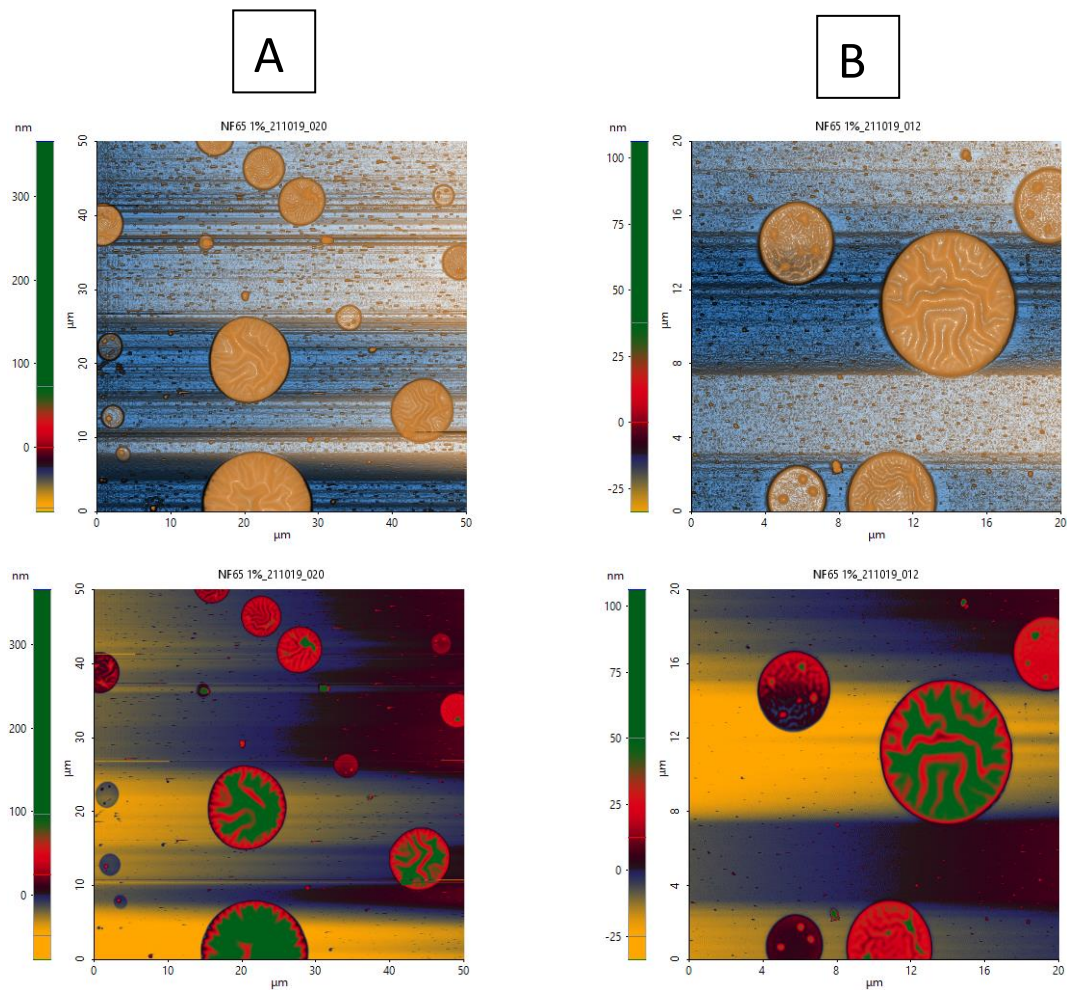
En la imagen 7.1.6 se observa como los agregados pequeños que están presentes en el sistema, terminar por formar agregados de mayor tamaño.



El fenómeno de coalescencia  
ocurriendo, generando la formación  
de agregados de mayor tamaño.

*Figura 7.1.6. Se muestra en la imagen el fenómeno de coalescencia que desencadena el proceso de formación de agregados de mayor tamaño.*

La formación de agregados de mayor tamaño ocurre, sin embargo, a partir de la información obtenida de la figura 7.1.6.



*Figura 7.1.6. En la figura se representan dos imágenes de la muestra (A y B) estas imágenes son mostradas con y sin contraste para observar los tamaños.*

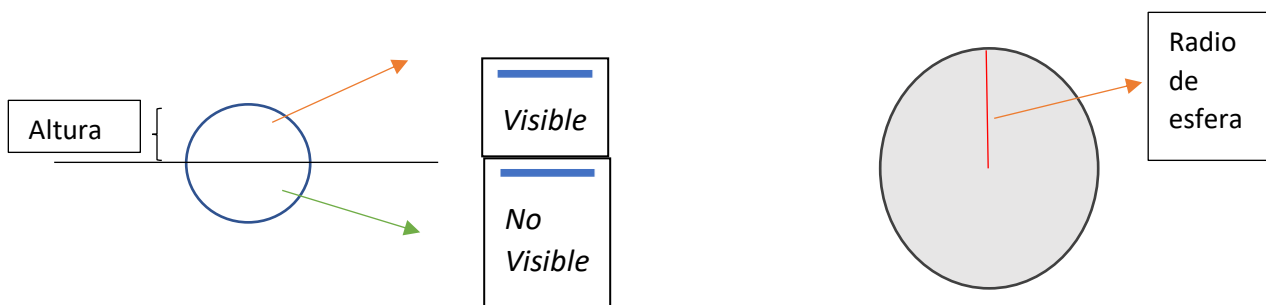
A partir de la imagen 7.1.6 se obtiene que para la imagen A, posee una distribución de tamaños descrita por el siguiente histograma.

A partir de los resultados obtenidos experimentalmente, es posible afirmar que el nonil fenol de 6 mol de óxido de etileno en agua forma una emulsión. Además, esta emulsión estará caracterizada por una distribución de tamaño de agregados grande con la presencia de estructuras formadas por el tensoactivo dentro de estos agregados.



## 7.2 Distribución de tamaño de los agregados

A partir de las imágenes capturas por AFM, es posible determinar un radio aproximado de estos agregados. La técnica AFM permite hacer un análisis tridimensional de la superficie de la muestra que se está analizando, por lo que si se analiza la diferencia de alturas de la imagen es posible determinar un radio aproximado de estos agregados. La estimación del radio de estos agregados se tiene que hacer bajo a la consideración de que estos tengan una forma esférica. El concepto detrás de este análisis se muestra en la figura 7.2.1 a continuación.



*Figura 7.2.1. La consideración de la semi esfera visible de acuerdo con la rugosidad del análisis de AFM y el radio de la esfera del agregado.*

Como se muestra en la figura 7.2.1, a partir de la altura (componente del análisis de rugosidad de AFM) se puede estimar el radio que tendrán los agregados en la muestra y por lo tanto a partir del análisis que se da de frecuencia con base en la altura, determinar el radio de agregado que predomina en la muestra al igual que la distribución de tamaños que tiene la muestra al tomar estas distribuciones para un número de imágenes determinado.

A continuación, se muestran las imágenes sobre las cual se realizó el análisis estadístico para determinar la distribución de radios de agregados en la muestra, al igual que la desviación estándar y la media promedio para las imágenes.

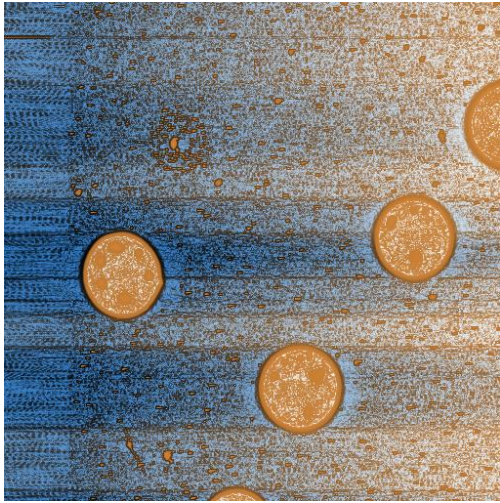


Figura 1

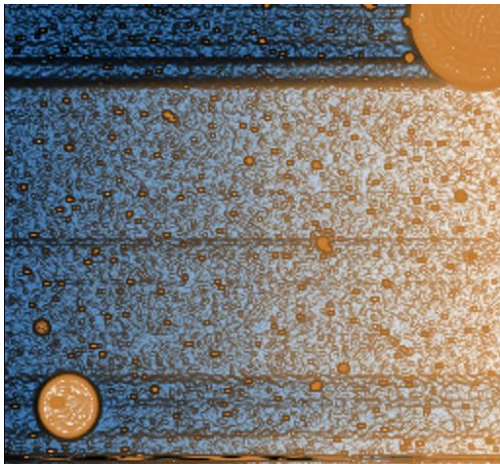
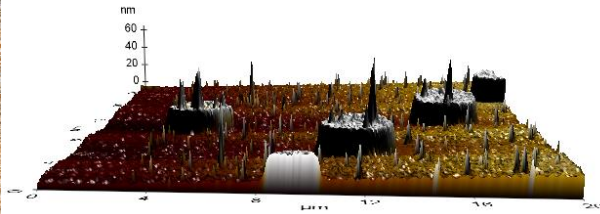


Figura 2

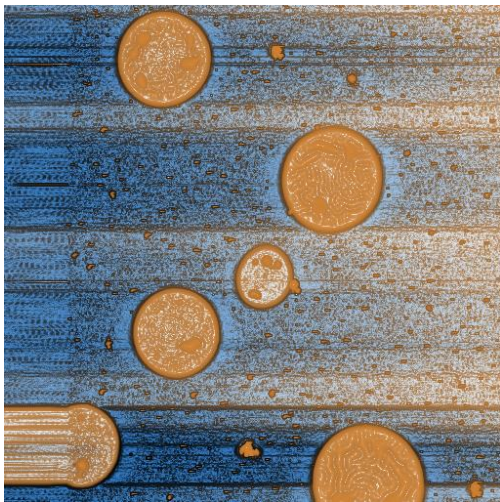
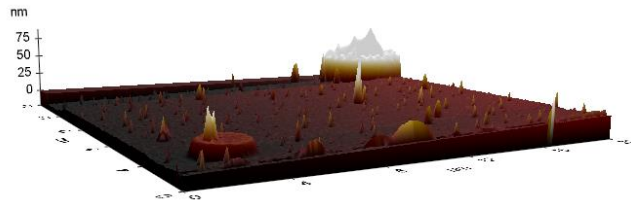
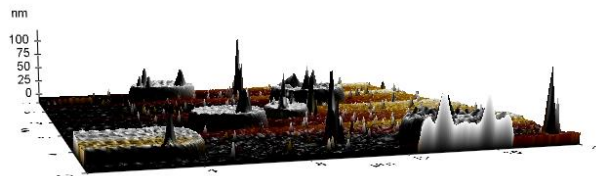


Figura 3



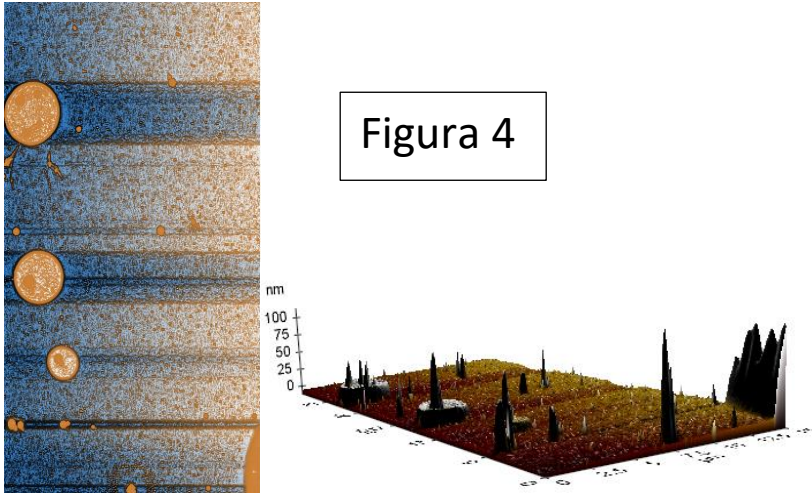


Figura 4

Figura 7.2.2. Se muestra la figura 1,2,3 y 4 las cuales corresponden a las imágenes captadas por AFM con su respectiva representación en 3D para mostrar la rugosidad de cada muestra.

A partir del análisis de rugosidad se obtiene un histograma de frecuencias, el análisis está hecho con base a una intensidad de pixel en función de la altura del pico (rugosidad). Esta altura del pico, se considera el radio del agregado, asumiendo que estos poseen una forma esférica. A partir de este análisis se genera un histograma para cada muestra en el cual se denota la intensidad de pixel normalizada en función del radio de agregación en nm. La normalización de los píxeles se hizo a través de la ecuación 7.2.1.

$$\text{Pixel normalizado} = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} \text{intensidad de pixel}}{\text{numero de muestras}} \quad (7.2.1)$$

Donde el número de muestras corresponde a la suma de todos los distintos radios presentes en la muestra imagen y  $n$  corresponde a la intensidad de pixel para cada radio presente en la muestra. Para la determinación del radio promedio para los agregados se multiplica cada radio presente por su intensidad de pixel normalizado. La intensidad de pixel normalizada funciona como el peso para cada radio de agregación, por lo que el radio promedio fue la suma de cada radio multiplicado por su peso. El cálculo del radio queda expresado a través de la ecuación 7.2.2.

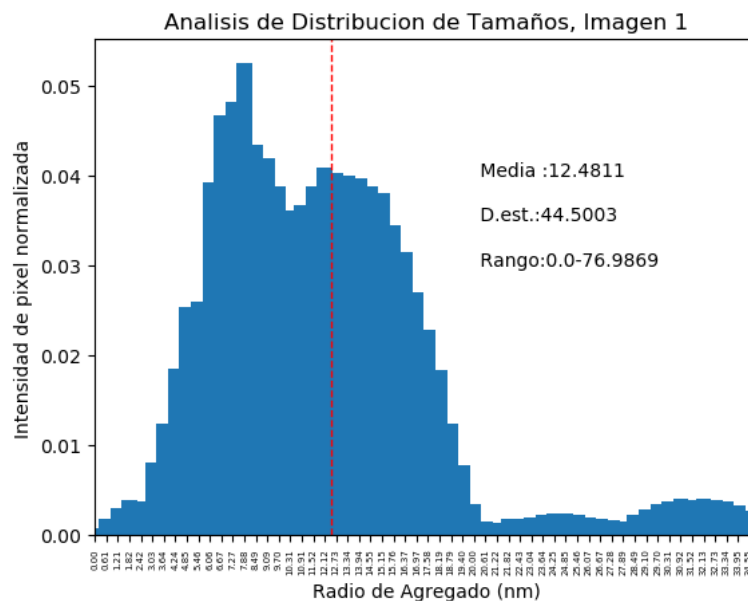
$$R_{agregado}^{promedio} = \sum_i^{i=n} IPN_i * R_i \quad (7.2.2)$$

En la ecuacion 7.2.2,  $IPN$  significa intensidad de pixel normalizada y  $R$  el radio del agregado (en nm), y el subindice  $i$  representa la especie con un radio  $R$  y una  $IPN$  . Por lo tanto el numero de muestras es igual a  $i$ . Mas alla de esto, se determino la desviacion estandar ( $Sd$ ) para cada histograma. La desviacion estandar se determino a partir de la ecuacion 7.2.3.

$$Sd = \sqrt{\frac{\sum_i^{i=n} (R_i - R_{promedio})^2}{numero\ de\ muestras}} \quad (7.2.3)$$

La desviacion estandar es una medida que ayuda a determinar que tan estrecha es la distribucion de tamanos para cada figura. La magnitud de la desviacion estandar es congruente con el maximo y el minimo ( maximo tamaño de radio y minimo tamaño de radio ) radio de agregado en la muestra.

A continuacion en las figuras 7.2.3,7.2.4,7.2.5 y 7.2.6 se muestran los histogramas de frecuencia para las figuras correspondientes.



*Figura 7.2.3. Se muestra el histograma de frecuencias de intensidad de pixel nomralizada en funcion del radio del agregado esferico (nm) para la figura 1 (7.2.2)*

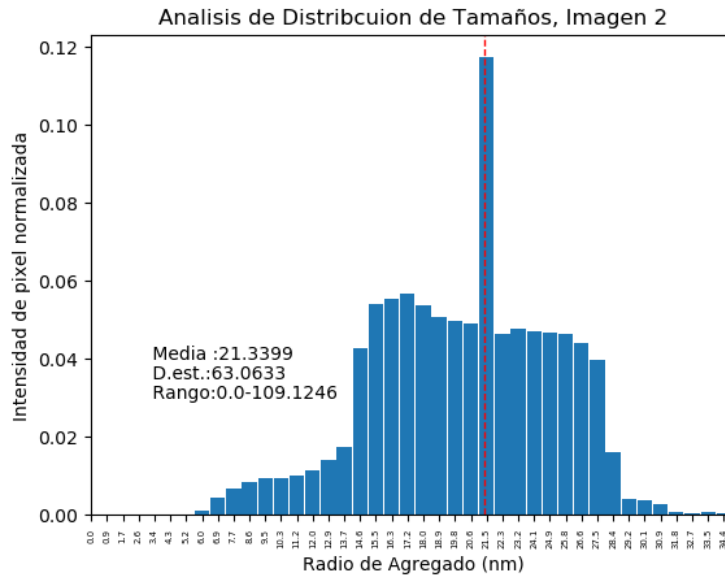


Figura 7.2.4. Se muestra el histograma de frecuencias de intensidad de pixel normalizada en función del radio del agregado esférico (nm) para la figura 2 (7.2.2)

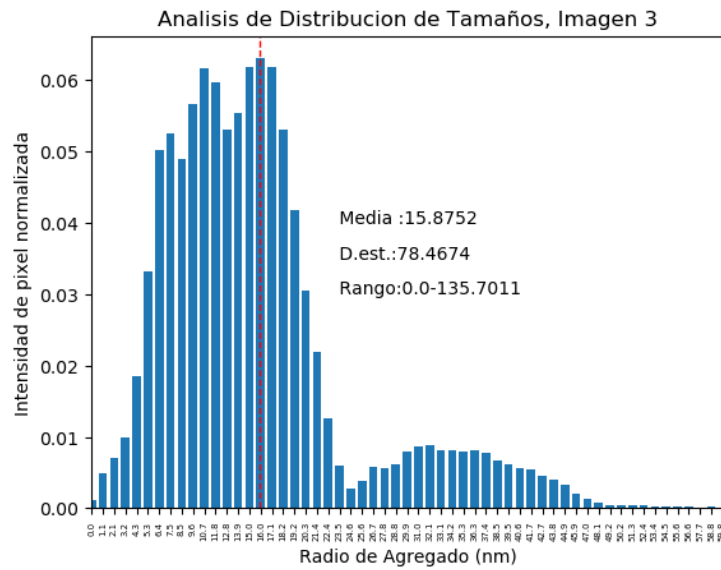


Figura 7.2.5. Se muestra el histograma de frecuencias de intensidad de pixel normalizada en función del radio del agregado esférico (nm) para la figura 3 (7.2.2)

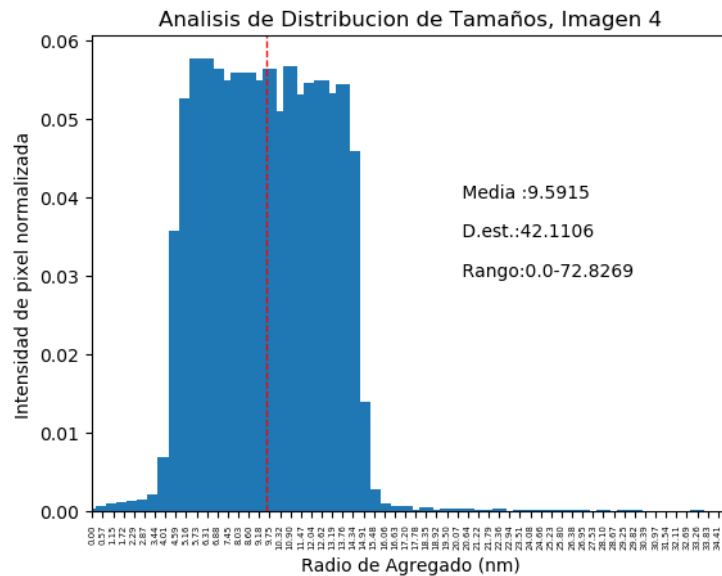


Figura 7.2.6. Se muestra el histograma de frecuencias de intensidad de pixel normalizada en función del radio del agregado esférico (nm) para la figura 4 (7.2.2)

A partir de las imágenes presentadas anteriormente se puede obtener el promedio global de radio de agregado, con una magnitud.

$$\text{radio agregado promedio (nm)} = 14.8219$$

Al tratar de ajustar una distribución normal a las distribuciones, fue posible ajustar únicamente 3 de las 4 distribuciones. La tercera figura no pudo ser ajustada debido a que es multimodal.

A partir de las imágenes obtenidas de AFM, fue posible determinar además de que el sistema era efectivamente una emulsión, se pudo determinar un tamaño de partícula promedio. Además, se puede observar que la distribución de tamaños no puede ser descrita a través de una distribución normal. Las imágenes de AFM también son capaces de mostrar que dentro de las gotas de mayor tamaño se forman estructuras que asimilan a las de una cordillera. Estas estructuras que se forman parecieran ser regiones ricas en tensoactivo lo que llevaría a pensar que estas regiones se están formando geles.

## Capítulo 8. Simulaciones Moleculares Químicas

Las simulaciones moleculares son un método computacional que estudia los procesos dinámicos de sistemas moleculares con a un nivel atomístico o molecular [53]. Las simulaciones se llevan a cabo para entender el comportamiento estructural basado en interacciones entre o en las moléculas con el fin de complementar el trabajo experimental [53]. Alder y Wainwright realizaron la primera simulación molecular computacional para estudiar la transición de fase para un sistema de esfera rígido en 1957 [54]. Por otra parte, en 1964 Rahman realizó simulaciones moleculares con el fin de estudiar la correlación en movimientos entre átomos en argón líquido [55]. A partir de Rahman, las simulaciones moleculares se han convertido en una herramienta precisa y versátil para analizar e interpretar sistemas los cuales son demasiado complejos analizar por técnicas experimentales. Recientemente a través de la simulación molecular dinámica, se ha podido estudiar el plegamiento de proteínas, agregación, catálisis, transporte de partículas a través de membranas, particionamiento y difusión. [56-57] Las simulaciones moleculares dinámicas o MDS (Molecular Dynamics Simulations) se han vuelto una herramienta para determinar y comprender estructuras macromoleculares [56]. Los tiempos de simulación actuales, están cerca de los tiempos relevantes [57]. La información resultante de una SMD (Simulación Molecular Dinámica) contiene propiedades dinámicas de las especies (moléculas, átomos, etc.) y es lo suficiente detallada para estudiar ensambles y agrupaciones de estas especies presentes y no solo sus estructuras [59].

A fin de explicar el comportamiento de agregación que presentan los tensoactivos no iónicos en disolución en presencia de agua y el impacto que tiene la temperatura en las estructuras que forman estos sistemas como criterio para determinar un proceso de auto emulsificación y distinguirlo de una segregación, se realizaron simulaciones moleculares dinámicas utilizando el paquete Gromacs [59-63] para el NF-6 en agua a 298 y 358 K, una mezcla de tensoactivos representando la distribución binomial de pesos moleculares del NF-6 en agua a 298 K, una para el NF-10 a 298 K y una para el NF-6 a 298 K. Se utilizó un campo de fuerza de átomos unidos (United-Atoms) creado por De Nicola et al [64] para alquilfenoles, con el fin de lograr una representación adecuada de las estructuras de los tensoactivos al mismo tiempo de disminuir la carga computacional comparada con la de utilizar un campo de fuerza todos átomos (All-Atoms). La visualización de las simulaciones se hizo con la herramienta VMD

(Visual Molecular Dynamics) [73] . Las simulaciones se llevaron a cabo con un tamaño de paso fijo ( $dt = 2fs$ ) para generar una simulación de 20 ns. En la simulación se utilizó la ley de movimiento de Newton para determinar la posición y la velocidad de los átomos. La ecuación de Newton queda expresada a través de la ecuación 8.0.1:

$$F_i = m_i a_i \quad (8.0.1)$$

En esta ecuación la  $F_i$  representa a la fuerza actuando sobre el átomo  $i$ , y esta es determinada a través de  $m_i$ , la masa del átomo  $i$  multiplicada por la aceleración del mismo átomo  $a_i$ . La ecuación 8.0.1 puede ser representada a través de la ecuación 8.0.2 [71]:

$$a_i = \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad (8.0.2)$$

En la ecuación 8.0.2  $r_i$  representa la posición en un espacio tridimensional del átomo  $i$ ,  $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ . A través del negativo de la derivada de esta ecuación se puede determinar la fuerza. Esta ecuación queda representada en la ecuación 8.0.3:

$$F_i = - \frac{\partial V}{\partial r_i} = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad (8.0.3)$$

La ecuación de Newton señala la relación existente entre la energía potencial y la posición de las partículas como función del tiempo. Al conocer la fuerza actuando sobre la molécula, la posición y velocidad de un átomo a un tiempo  $t$  puede ser determinado, sucesivamente al conocer este tiempo, posición y velocidad son utilizados para conocer la siguiente posición y velocidad a un tiempo  $t + dt$ . La integración del total de estos pasos de tiempo infinitesimales ( $dt$ ) es posible determinar una trayectoria. Estos tamaños de paso son repetidos las veces deseadas para poder generar una trayectoria de nanosegundos [71]. La integración de estos pasos en la simulación es determinada a través de un algoritmo de integración. Algunos de los algoritmos de integración más utilizados son Verlet y Leap-Frog [68].



## 8.1 Descripción de las etapas de la simulación

La simulación molecular puede ser generalmente resumida en una serie de etapas, estas etapas son esquematizadas en la figura 8.1.1 a continuación.

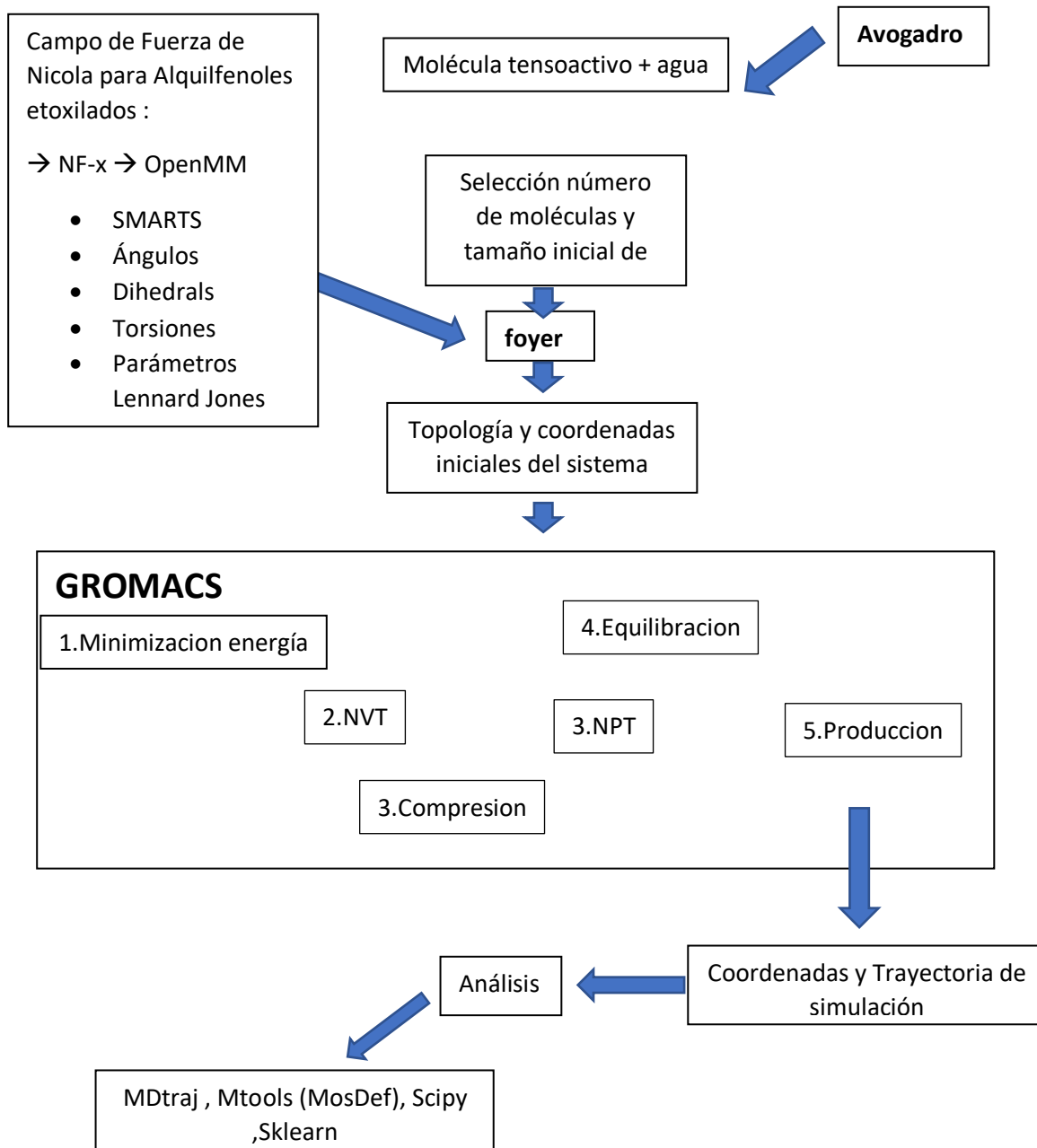


Figura 8.1.1. Esquema de etapas de una simulación molecular dinámica.

Las etapas de una simulación consisten en obtener un archivo que represente la estructura de la o las moléculas. La obtención de la estructura de las moléculas para este trabajo fue a través del software Avogadro [75]. Al tener la estructura de las moléculas estas se posición de forma aleatoria o predefinida dentro de una caja la cual tendrá un tamaño definido. En este trabajo se llenaron cajas cubicas de manera aleatoria con agua y tensoactivo para la generación de la caja de simulación se utilizó la herramienta Mbuild [72] del grupo MosDef. Al tener el sistema preparado (caja con moléculas) a estas se les aplica el o los campos de fuerza deseados. En este trabajo se aplicó el campo de fuerza con el uso de foyer [72] del grupo MosDef. Al aplicar el campo de fuerza se obtienen dos archivos uno de coordenadas y otro que corresponde a la topología, ambos del sistema. Las coordenadas del sistema representan la posición en un espacio tridimensional de cada elemento que está en la caja (posición de componentes o átomos de las moléculas). Al tener esta información del sistema, se considera que el sistema esta inicializado. Una vez que se cuenta con el sistema inicializado, se procede a realizar las etapas de equilibracion que anteceden a la simulación. Las etapas de equilibracion y la simulación se realizan en un simulador molecular, en este trabajo se utilizó el simulador Gromacs. Se realizaron 4 etapas de equilibracion, 1 minimización de energía y finalmente una producción (corresponde a la simulación). Una vez llevada a cabo la simulación, se obtienen las trayectorias del sistema, a estas trayectorias se les hace un análisis para poder determinar y analizar los resultados de la simulación. El análisis de las simulaciones de este trabajo se realizó con las herramientas MDTraj [74], Mtools [ref], Scipy y SKlearn .

## **8.1.2 Detalles de las simulaciones**

### **8.1.1 Parametrización del Campo de Fuerza**

La función del campo de fuerza en una simulación molecular dinámica es el de representar la función de energía potencial del sistema para poder predecir las interacciones intermoleculares (fuerzas de Van der Waals y fuerzas electrostáticas o coulombicas) al mismo tiempo de mantener los parámetros estructurales de las moléculas individuales (ángulos, torsiones propias, torsiones impropias, ángulos diedrales, cargas parciales, y la longitud de enlaces [71]). Un campo de fuerza logra representar la energía potencial de un sistema basado en la posición de las partículas y la interacción entre estas (o los átomos) [71]. Un campo de fuerza puede ser representado a través de la siguiente ecuación 8.1.1.1, en la que se suman términos que representan la energía potencial del sistema.

$$U_{total} = U_{angulos} + U_{enlaces} + U_{propios} + U_{impropios} + U_{vdW} + U_{electrostaticas} \quad (8.1.1.1)$$

En un campo de fuerza se contarán todos los elementos mostrados en la ecuación más la masa de los átomos o componentes del sistema, al igual del tipo de átomos.

Los campos de fuerza pueden estar parametrizados para representar a una molécula a nivel atómico o en porciones. Esta capacidad de representar de forma diferente una misma estructura genera que hay tres variantes con respecto a los campos de fuerza. Campos de fuerza AA (todos átomos), átomos unidos (UA) y coarse-grained (CG).

En este trabajo el campo de fuerza que se tomó ya había sido previamente parametrizado por De Nicola et al [64] para su aplicación a la representación de alquifenoles en agua, con su aplicación para octil fenoles con 10 moles de óxido de etileno (Triton-X 100) y en este trabajo se utiliza para los nonil fenol etoxilados.

### 8.2.2 Etapas de la simulación

Al obtener el sistema inicializado, la primera etapa realizada en el motor de simulación Gromacs fue la minimización de energía del sistema. Esta minimización se realiza para poder modificar los posicionamientos no favorables en el momento de generar la caja de simulación. Además, de posicionar las moléculas de la forma energéticamente más estable (La mínima energía en el sistema). La minimización de energía se realizó con un integrador Steep para un total de 100 ps con un tamaño de paso de 0.002 fs hasta converger a un sistema con una energía total menor a 10 kJ/mol. Al obtener un sistema con la energía mínima se procedió a realizar la primera etapa de equilibración en el ensamble canónico o isocórico-isotérmico (NVT). El conjunto de todos los estados termodinámicos y cinéticos del sistema se le conoce como ensambles y son estudiados con relaciones Newtonianas [71]. En el ensamble NVT, la cantidad de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T) se mantienen fijas. En este ensamble lo que permite es obtener una temperatura estable del sistema (temperatura a la cual se desea llevar a cabo la simulación). Detalles NVT. Posteriormente, se lleva a cabo una equilibración en el ensamble isobárico-isotérmico (NPT) donde se mantiene constante la temperatura, la presión y la cantidad de partículas en el sistema. En este ensamble se busca estabilizar la presión y la densidad del sistema. Detalles NPT. Al finalizar las equilibraciones se procedió a realizar la etapa de producción (simulación). La producción se llevó a cabo a una temperatura de 298 K y 1 bar de presión para todas las especies. Los resultados de esta etapa son los cuales van a ser referidos en el análisis. Para todas las etapas de equilibración,

minimización de energía y la producción se utilizó el algoritmo LINCS [69] o Linear Constraint Solver que permite aplicar la restricción de la longitud de enlace entre componentes o átomos de una molécula, el algoritmo de particula Mesh Ewald [68] para determinar las interacciones electrostáticas de largo alcance y el algoritmo SETTLE [69-70] utilizado para restringir el alargamiento y la torsión de los enlaces.

La simulación molecular dinámica de la formación espontánea de agregados se llevó a cabo en el paquete para simulación molecular Gromacs (versión 5.1) [59-62]. Gromacs o Groningen Machine for Chemical Simulations es un software dedicado a las simulaciones moleculares químicas y el subsecuente análisis de las trayectorias generadas en la misma. Los códigos de Gromacs son compilados en C y el compilador ANSI C, además de utilizar software externo como FFTW (Fast Fourier Transform in the West). Sin embargo, el simulador no tiene campos de fuerza, y por lo tanto utiliza campos de fuerza externos como lo son GROMOS 96 [61] OPLS-AA, Encad y AMBER. La visualización de la simulación molecular se llevó a cabo en el visualizador VMD (Visual Molecular Dynamics). El sistema fue simulado utilizando un tamaño de paso constante ( $dt = 0.002$  ps) para generar una trayectoria de 10 ns (10,000 ps). El campo de fuerza utilizado, tomado de la literatura de Nicola et al [64], los cuales parametrizaron del campo de fuerza para alquilfenol etoxilados. Este campo de fuerza fue tomado de la literatura y escrito en formato OpenMM. Al ser un campo de fuerza UA, los átomos quedan representados en dijes o secciones para disminuir el costo computacional. En la siguiente figura se muestra la diferencia entre un campo de fuerza todos átomos (AA) y un campo de fuerza de átomos unidos (UA) en la representación de una molécula de NF-6

La estructura de los tensoactivos fue creada en el software para diseño molecular AVOGADRO [82].

Los tensoactivos se colocaron en una caja cubica aleatoriamente al igual que las moléculas de agua y se les aplico el campo de fuerza con la herramienta foyer de MosDef at Vanderbilt. A través de foyer, se obtuvo la topología y las coordenadas iniciales del sistema. Posteriormente, se llevaron a cabo las etapas de minimización de energía y equilibracion del sistema. El algoritmo LINCS (Linear Constatint Solver) fue utilizado para aplicar las restricciones de la longitud de los átomos de las moléculas, y fue seleccionado por su estabilidad y efectividad al

poder restablecer la longitud de los enlaces después de cada actualización. El método de partícula Mesh Ewald fue utilizado para determinar las fuerzas electrostáticas de largo alcance. La temperatura se mantuvo constante con un termostato Berendsen y acoplamiento de Parinello Rahman. Se utilizó un radio de Van der Waals (VdW) de 1.1 nanómetros al igual que De Nicola et al. Se hicieron Las etapas del proceso se esquematizan en la siguiente figura.

### 8.3 Análisis estructurales y dinámicos de las simulaciones

A continuación, se muestran en la tabla 8.3.1 la descripción de las simulaciones realizadas para cada especie donde se señala el número de partículas, concentración de tensoactivo en peso, características de la caja, para un tiempo de simulación 10 ns, una temperatura de 298 K y presión de 1 bar.

Compuesto	Numero NF-x	Numero agua	Concentración %wt	Arista de la caja (nm)
NF-4	252	105555	5%	15.03
NF-6	206	105555	5%	15.03
NF-6 (m)*	*209	105555	5%	15.04
NF-10	152	105555	5%	15.02
NF-6	206	50410	10%	15.03
NF-6	206	13046	30%	15.03

\*NF-6 representado por la distribución binomial de sus componentes mostrada en la siguiente tabla.

*Tabla 8.3.1 Condiciones de los sistemas de simulación.*

A continuación, se muestran en la tabla 8.3.1.1 las condiciones de la simulación, para el sistema de NF-6 y agua a una mayor temperatura (343K)

NF-6	206	105555	5%	15.03	343 K
------	-----	--------	----	-------	-------

*Tabla 8.3.1.1 Condiciones de los sistemas de simulación para simulación a una mayor temperatura.*

En la tabla 8.3.1.2 se muestran el número de moléculas al igual que el tipo de moléculas utilizadas en la simulación del NP-6 representando su distribución de pesos moleculares a partir de una distribución binomial teórica.

NP-6 mezcla	NP-x	NP- 1	NP- 2	NP- 3	NP- 4	NP- 5	NP- 6	NP- 7	NP- 8	NP- 9	NP- 10	NP- 11
209	numero	1	2	8	21	37	48	43	29	15	4	1

*Tabla 8.3.1.2 Numero de moléculas que representan la distribución binomial del nonil fenol con seis moles de óxido de etileno.*

Para cada simulación se realizaron análisis para poder determinar las agrupaciones formadas por los tensoactivos en agua, al igual que el tamaño de estos agregados. Y con base en propiedades de las moléculas del sistema explicar las diferencias entre los agregados formados.

### **8.3.2 Análisis de Clúster para determinar agregados y sus características**

Los resultados de las simulaciones moleculares dinámicas para los diferentes sistemas formados por agua y un nonil fenol etoxilado mostraban agrupaciones. Sin embargo, esto no permitía cuantificar ni comparar entre los diferentes sistemas ya que era un criterio meramente visual. A continuación, se muestran los resultados visuales obtenidos mediante el visualizador de imágenes VMD para los sistemas al terminar la simulación de producción, las imágenes se muestran en ausencia de agua y únicamente se muestran los tensoactivos en la caja de simulación.

A partir de esto se decidió utilizar un método estadístico que permitiera seleccionar especies consideradas similares definiendo el criterio de similitud, este tipo de análisis estadístico recibe el nombre de análisis de clúster. En el caso de este trabajo la técnica utilizada fue el algoritmo DBSCAN el cual permite agrupar miembros en un sistema los cuales el criterio de similitud sea la distancia que existe entre ellos. En el caso de la formación de agrupados el criterio a seguir es el cual permita agrupar a las especies similares con una distancia máxima entre ellas definida, esta distancia entre moléculas o miembros es el parámetro  $\epsilon$  del algoritmo, el cual es

determinado como distancia de corte. El método también cuenta con una constante  $k$ , el cual es el segundo criterio del algoritmo. El algoritmo funciona de la siguiente forma, si encuentras  $x$  número de especies las cuales su distancia es menor a  $\varepsilon$  entonces verifica que  $x$  de especies sea mayor o igual a  $k$ , en caso de que  $x$  sea mayor a  $k$  asigna este punto (molécula) a un clúster (agregado), en caso de que no lo sea no asignar a ningún clúster (agregado). El parámetro  $k$  permite tener un discriminante frente a situaciones en las que, aplicado a este trabajo, dos especies se encuentren dentro de la distancia de corte, mas no considerarlas una agrupación ya que únicamente son 2 moléculas. Para el análisis de los sistemas se seleccionó una  $\varepsilon = 1.8$  y una  $k = 8$ . Mas allá de esto, para evitar que el algoritmo asignara a una misma agrupación la misma molécula, esto porque la molécula cuenta con más de un átomo o componente en su cadena, se representó a cada molécula de tensoactivo como un punto en el plano  $x,y,z$ . El criterio utilizado para representar una molécula como un punto fue el de seleccionar el centro de masa de la molécula como la representación en el espacio tridimensional. El análisis de clúster se realizó para los sistemas al tiempo inicial de la simulación  $t = 0$  (etapa de producción) y para el tiempo final de la simulación  $t = 10 \text{ ns}$ . En las siguientes figuras a, b, c, d se muestran los resultados del análisis en cuatro etapas representado en imágenes, etapa a) coordenadas del sistema para  $t=0$ , etapa b) sistema en  $t=0$  con los clústeres (agregados) determinados, etapa c) coordenadas del sistema  $t=10 \text{ ns}$  y d) sistema  $t=10 \text{ ns}$  con los clústeres (agregados) determinados. Dentro de los anexos se muestran los análisis de clúster con los que se obtuvieron los números de agregación para la sección 8.4. A continuación en la figura 8.3.3.1, 8.3.3.2 y 8.3.3.3, se muestran las imágenes obtenidas al realizar el análisis de clúster para el NF-6 mol de óxido de etileno a 5%, 10% y 30 % en peso al inicio y al final de la simulación.

### Análisis de Clúster NF-6 al 5% wt

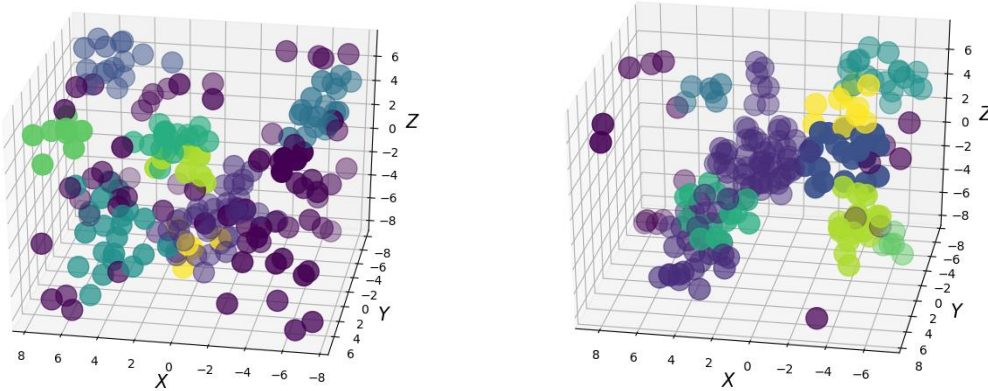


Figura 8.3.3.1. Análisis de clúster para la simulación molecular dinámica del NF-6 a 5% wt, a la izquierda se muestra el análisis para el primer cuadro (tiempo cero de la simulación) y a la derecha el análisis de clúster para el último cuadro (tiempo 10 ns)

### Análisis de Clúster NF-6 al 10% wt

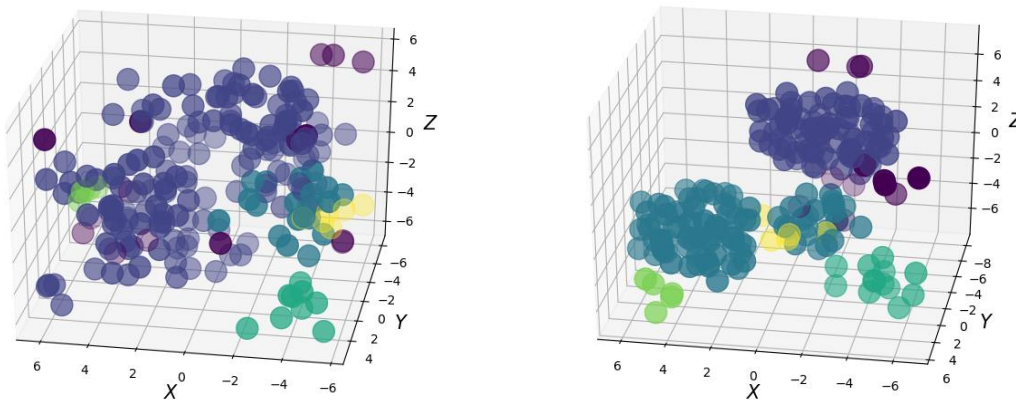


Figura 8.3.3.2. Análisis de clúster para la simulación molecular dinámica del NF-6 a 10% wt, a la izquierda se muestra el análisis para el primer cuadro (tiempo cero de la simulación) y a la derecha el análisis de clúster para el último cuadro (tiempo 10 ns)



### Análisis de Clúster NF-6 al 30% wt

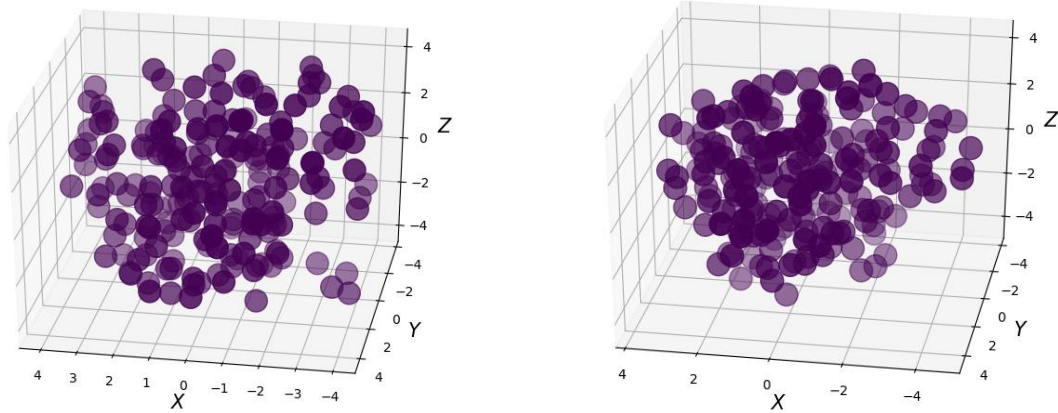


Figura 8.3.3.3. Análisis de clúster para la simulación molecular dinámica del NF-6 a 30% wt, a la izquierda se muestra el análisis para el primer cuadro (tiempo cero de la simulación) y a la derecha el análisis de clúster para el ultimo cuadro (tiempo 10 ns)

A partir de los resultados del análisis de clúster para el NF-6 a 5, 10 y 30 por ciento en masa, se realizaron simulaciones moleculares dinámicas para el NF-4 y NF-10 para observar si las simulaciones eran capaces de reproducir la tendencia esperada para los nonil fenol etoxilados. En la figura 8.3.3.4 y 8.3.3.5 se muestran los análisis de clúster realizados para el NF-4 y NF-10 a 5% wt.

### Análisis de Clúster NF-4 al 5% wt

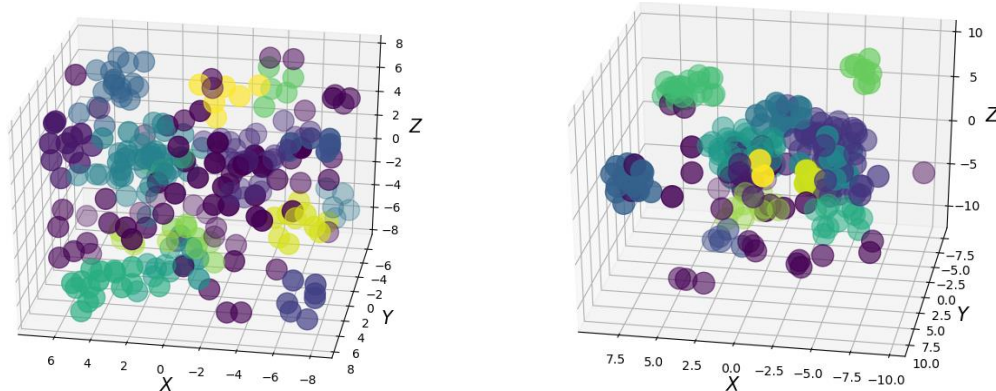


Figura 8.3.3.4. Análisis de clúster para la simulación molecular dinámica del NF-4 a 5% wt, a la izquierda se muestra el análisis para el primer cuadro (tiempo cero de la simulación) y a la derecha el análisis de clúster para el ultimo cuadro (tiempo 10 ns)

### Análisis de Clúster NF-10 al 5% wt

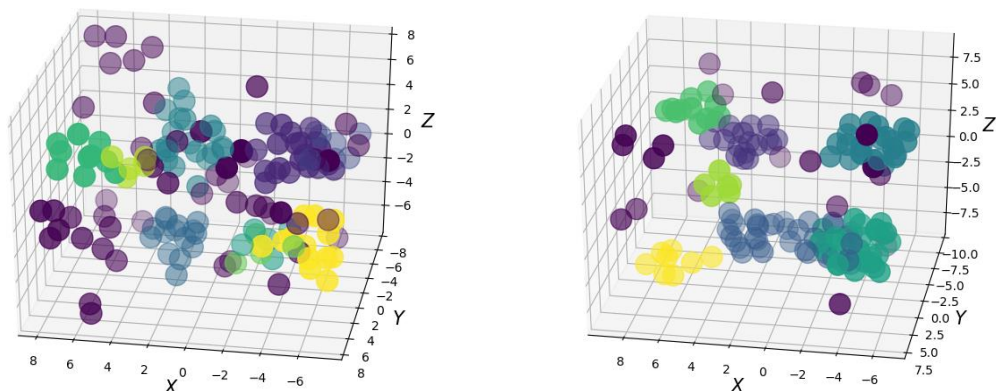


Figura 8.3.3.5. Análisis de clúster para la simulación molecular dinámica del NF-10 a 5% wt, a la izquierda se muestra el análisis para el primer cuadro (tiempo cero de la simulación) y a la derecha el análisis de clúster para el ultimo cuadro (tiempo 10 ns)

## 8.2 Resultados de las Simulaciones

En la tabla 8.2.1 se muestran los resultados para las difusividades y densidades en cada simulación.

Compuesto	Difusividad Tensoactivo $\frac{m^2}{s}$	Difusividad agua $\frac{m^2}{s}$	Densidad sistema $\frac{kg}{m^3}$
NF-4	2.24e-10	3.26 e-9	958.6
NF-6	2.79e-10	3.3e-9	954.42
NF-6 (m)*	2.24e-10	3.29e-9	952.89
NF-10	2.44e-10	3.32e-9	948.945

\*mezcla de NF's en función de la distribución binomial del NF-6

Tabla 8.4.1 Difusividades y Densidad.

En la tabla 8.4.2.1 se muestran los resultados para los agregados en cada sistema.

Compuesto	Tiempo = 0 ns			Tiempo = 10 ns		
	Numero de Agregados	Número de especies en agregado	Número de especies libres	Numero de Agregados	Número de especies en agregado	Número de especies libres
NF-4	16	116	69	13	181	31
NF-6	8	79	74	8	152	19
NF-6 (m)*	14	99	52	9	133	44
NF-10	9	52	51	7	99	22

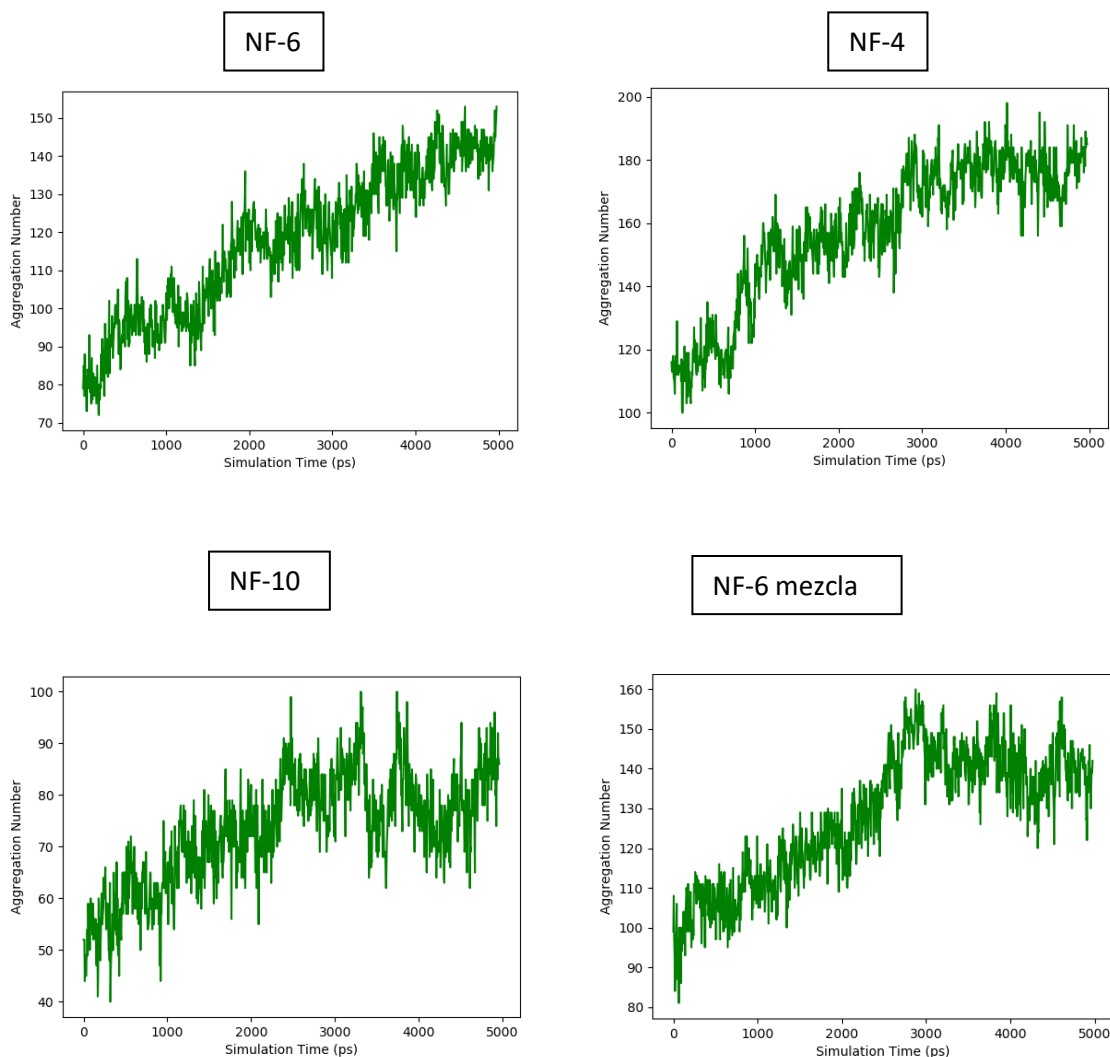
Tabla 8.4.2.1 Resultados agregación

A continuación, en la tabla 8.4.2.2 se muestra la transformación en los agregados para cada sistema al inicio y al final de la simulación.

Compuesto	Tiempo = 0 ns			Tiempo = 10 ns		
	Numero de Agregados	Número de especies en agregado	Número de especies libres	Numero de Agregados	Número de especies en agregado	Número de especies libres
NF-6 5%	8	79	74	8	152	19
NF-6 10%	5	154	15	5	176	12
Nf-6 30%	1	202	4	1	205	0
NF-6 (m)*	14	99	52	9	133	44
NF-6 5% 343 K	12	118	39	10	138	27

Tabla 8.4.2.1 Resultados agregación para NF-6.

A partir de los resultados de agregación, es posible observar cómo hay una tendencia la cual es congruente ya que se observa la tendencia que se esperaría. A mayor número de óxido de etileno, presenta un menor número de agregación el tensoactivo en agua a la misma concentración debido a que su repulsión al agua es menor, y por lo tanto puede presentar una mayor superficie de interacción con el solvente. En la tabla 8.4.2.1 es posible observar como con el incremento en la concentración el número de agregación aumenta, hasta llegar a un punto (30% wt) que únicamente se forma un agregado, esto da indicios de que este sistema ya está segregando por completo a diferencia de los demás en los que hay múltiples agregados. Mas allá de esto, en las simulaciones del NF-6 a 298 y 343 K, es posible observar como con el incremento en la temperatura el número de agregación pasa de 152-138, y el número de agregados aumenta para el NF-6. Estos resultados, van en contra de lo que uno esperaría para un sistema de tensoactivo iónico en agua, sin embargo, los resultados experimentales son consistentes con esto, ya que a temperaturas por debajo de los 70 centígrados el sistema sigue presentando una dispersión sin segregarse en dos fases. Esta formación de agregados no ocurre de la misma forma para los distintos nonil fenol etoxilados, en la figura 8.4.0 se muestra la variación de numero de agregación en función del tiempo de simulación para el NF con 4,6 y 10 mol de óxido de etileno a 5 % wt.



*Figura 8.4.0. Evolución número de agregación para tensoactivos con diferente número de óxido de etileno.*

En la figura 8.4.0 se puede observar como para el NF-10 la evolución en el número de agregación es pequeña e inclusive después de 2 ns permanece constante. Por otra parte, el NF-4 tiene un aumento drástico en el que para 2 ns el número de agregación está cerca de triplicar a su valor inicial, indicando que todas las especies de tensoactivo se agrupan y se segregan. Sin embargo, al observar el comportamiento para el NF-6 puro, se observa como el sistema no llega a un número de agregación constante y se observa una tendencia prácticamente lineal en el aumento de número de agregación con el tiempo, lo que daría una visión clara de que el sistema segregara. Por otra parte, el sistema de la mezcla de NF-6 llega

a un número de agregación en el que se mantendrá constante a los 3 ns, un comportamiento que asimila al del NF-10, y que no indica que el sistema segregue.

Al hablar de número de agregación surge otra herramienta para visualizar la disminución del área de contacto con el solvente para disminuir el efecto hidrofóbico, y por lo tanto la formación de estos agregados. El SASA o área superficial accesible del solvente, es el área de contacto que existe entre el tensoactivo y el solvente. Al observar la tendencia del SASA frente al tiempo de simulación, es posible ver como la disminución de área y la formación de agregados son proporcionales. La magnitud de la disminución del área superficial accesible al solvente es además propia para cada sistema y es mayor para tensoactivo más hidrofóbicos (menor número de óxidos de etileno). En la siguiente figura (8.4.1) se presenta el SASA para el NF con 4,6 y 10 óxidos de etileno a 298 K y 5 % wt.

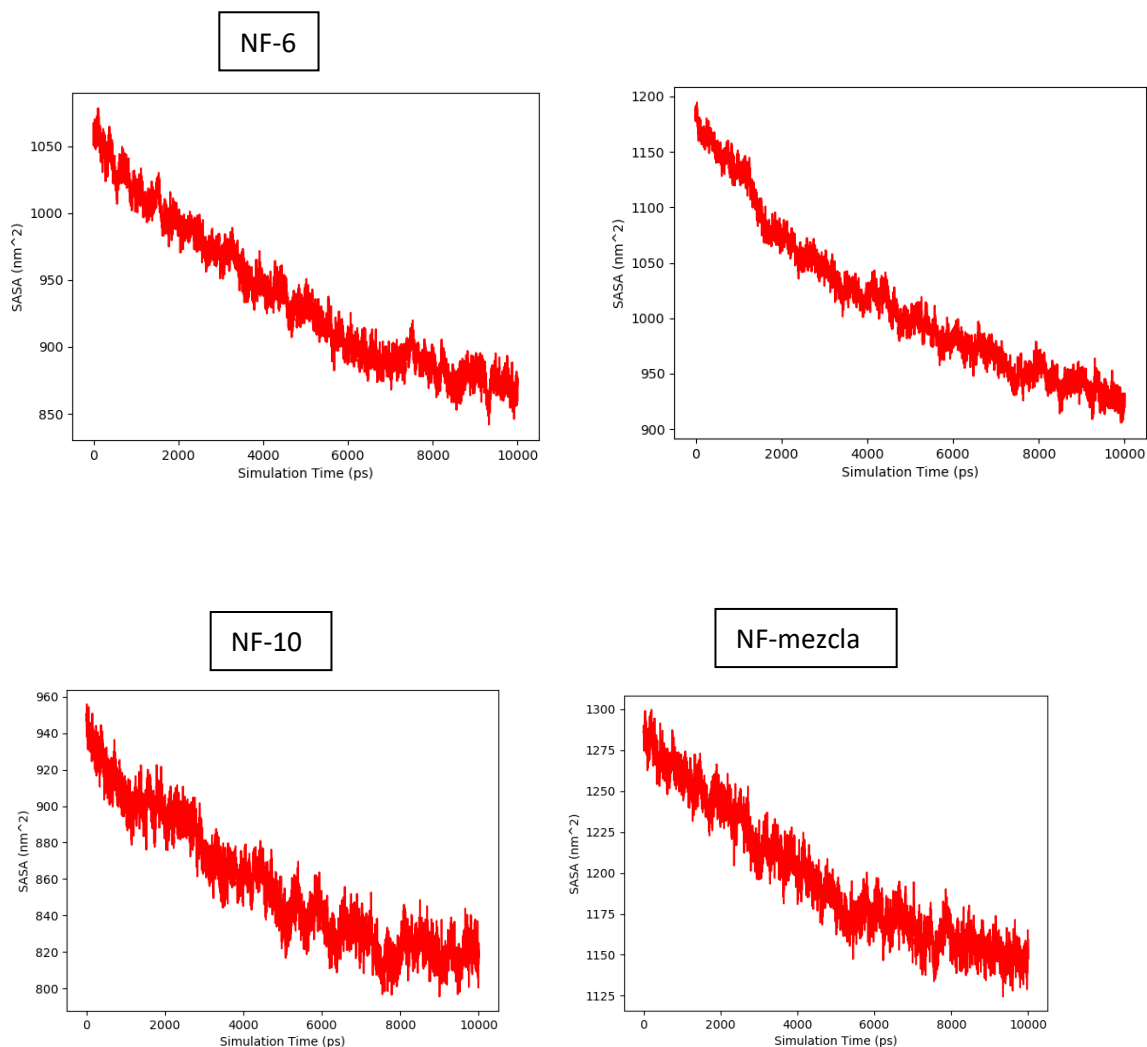


Figura 8.4.1. SASA para tensoactivos con diferente número de óxido de etileno.

En la figura 8.4.1 se puede observar que el área superficial mínima del solvente frente al tensoactivo la presenta el NF-10, mientras que la mayor la presenta el NF-4. Al observar estas figuras y compararlas con las siguientes en las que se muestra el radio de giro para los tensoactivos a partir del cual se determinó el radio estimado del agregado, a partir de la ecuación 8.4.1.

$$R_{agregado} = R_{giro} \quad (8.4.1)$$

Donde el radio de giro está definido a través de la ecuación 8.4.2:

$$Rg_{promedio} = \frac{\sqrt[2]{\frac{I_x}{m_{total}}} + \sqrt[2]{\frac{I_y}{m_{total}}} + \sqrt[2]{\frac{I_z}{m_{total}}}}{3} \quad (8.4.2)$$

En la ecuación 8.4.2,  $I_a$  representa la inercia de las moléculas en cada eje ( x,y o z).

A continuación, en la tabla 8.4.3.1 se muestran los radios de agregados determinados a partir del radio de giro determinado para e agregado representativo en cada simulación a 5% wt.

Compuesto	Tiempo = 10 ns	
	Radio de Agregado (nm)	
NF-4	10.244	
NF-6	10.059	
NF-6 (m)*	10.1	
NF-10	9.656	

Tabla 8.4.3.1. Radio de agregado (nm) determinado a partir del radio de giro en las simulaciones dinámicas moleculares para los diferentes nonil fenol etoxilados.

A partir de la figura 8.4.0 es posible ver que el cambio en el número de agregación es constante para todas las especies de nonil fenol etoxilados ya que estos forman agregados, sin embargo, el número de agregación al final de la simulación es diferente para cada especie de nonil fenol. El número de agregación final para cada especie depende de la cantidad de óxido de etileno que presenten las moléculas. Mas allá de esto, es posible ver en la figura 4.0 que el cambio en el número de agregación con respecto al avance de la simulación es diferente para cada tensoactivo. Al suavizar los datos de numero de agregación en función del tiempo

(representados gráficamente en la figura 8.4.0) y ajustarles polinomios para poder determinar una ecuación que represente el comportamiento para cada tensoactivo en la simulación. A partir del ajuste polinomial obtenido para cada simulación, fue posible derivar la ecuación obtenida para calcular la rapidez de agregación para los distintos tipos de nonil fenol etoxilados y se obtuvieron las gráficas representadas en las figuras 8.4.5.1-8.4.5.4.

#### NF-6 a 5% wt

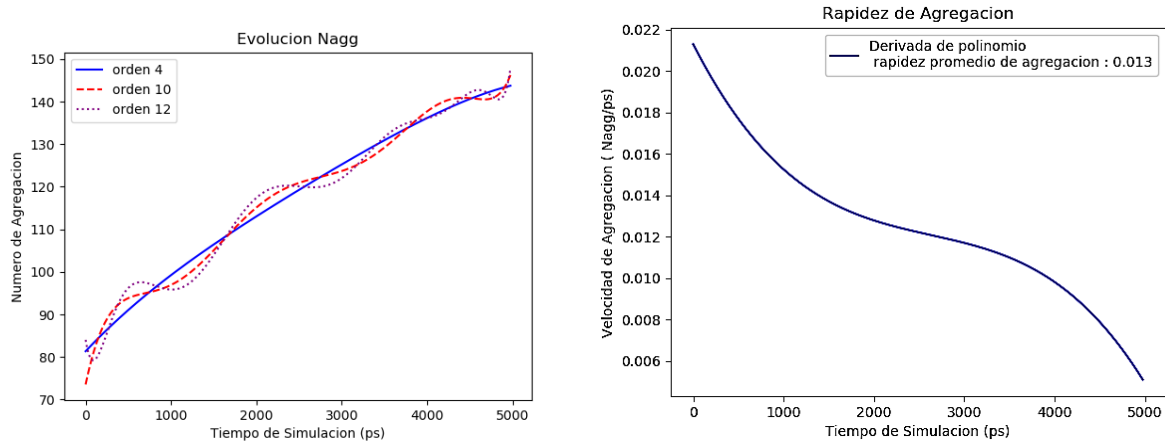


Figura 8.4.5.1. Ajuste polinomial de orden 4,10 y 12 para el cambio en agregación en función del tiempo (izquierda) y rapidez de agregación obtenida al derivar el polinomio de orden 4 (derecha) para el NF-6 a 5%wt.



### NF-4 a 5% wt

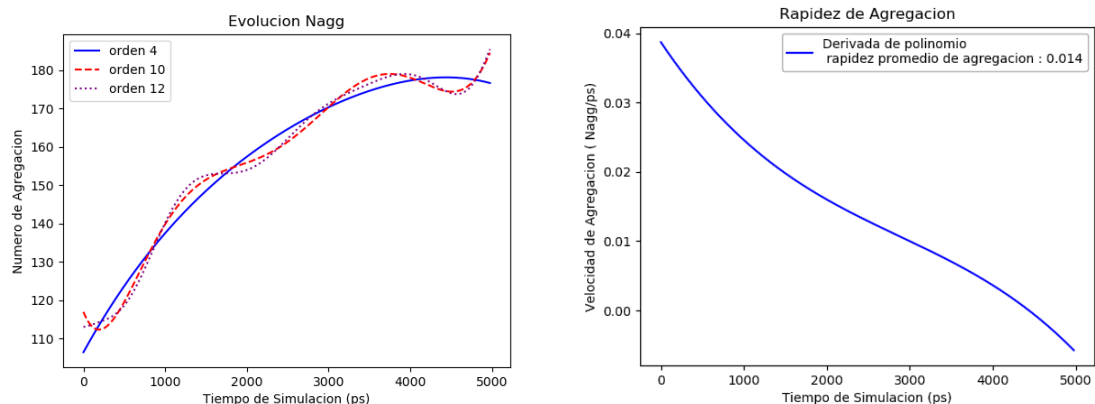


Figura 8.4.5.2. Ajuste polinomial de orden 4,10 y 12 para el cambio en agregación en función del tiempo (izquierda) y rapidez de agregación obtenida al derivar el polinomio de orden 12 (derecha) para el NF-4 a 5%wt.

### NF-10 a 5% wt

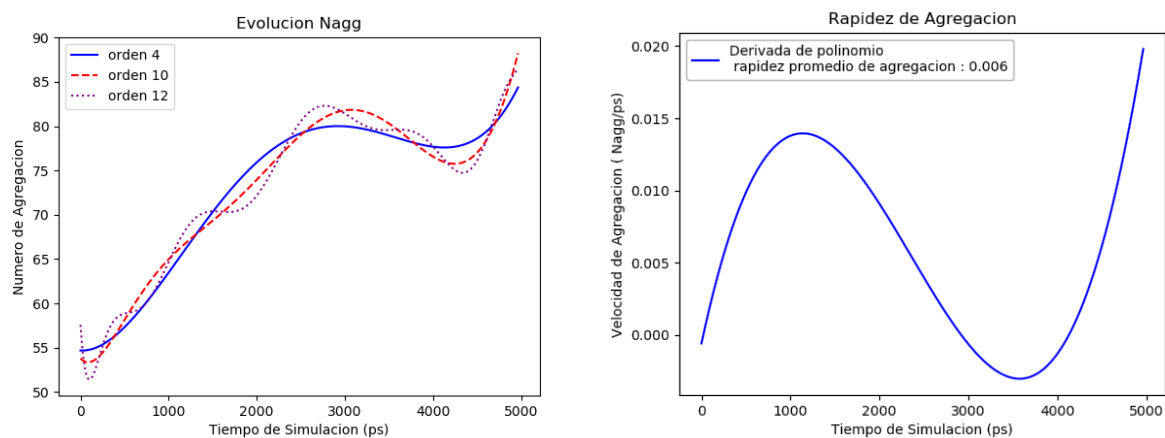


Figura 8.4.5.3. Ajuste polinomial de orden 4,10 y 12 para el cambio en agregación en función del tiempo (izquierda) y rapidez de agregación obtenida al derivar el polinomio de orden 12 (derecha) para el NF-10 a 5%wt.

### NF-6 mezcla a 5% wt

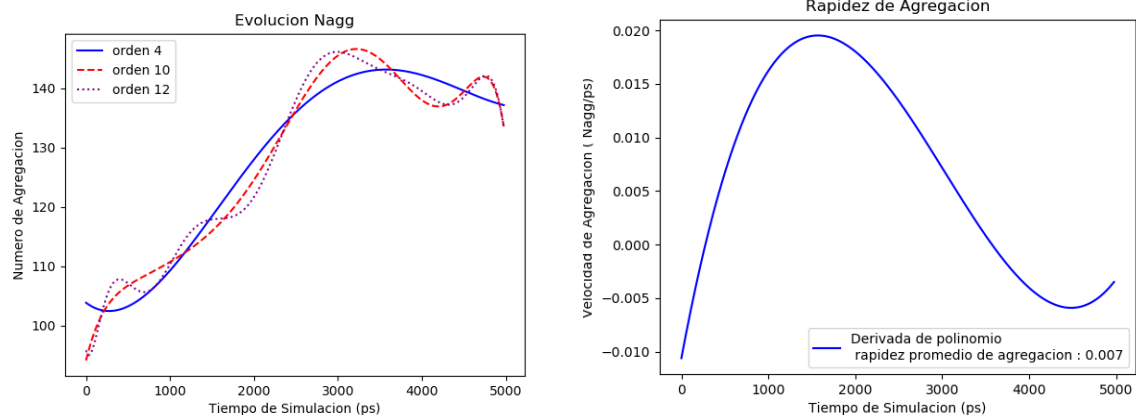


Figura 8.4.5.4. Ajuste polinomial de orden 4,10 y 12 para el cambio en agregación en función del tiempo (izquierda) y rapidez de agregación obtenida al derivar el polinomio de orden 12 (derecha) para el NF-6 mezcla a 5%wt.

A partir de las rapidezces de agregación obtenidas y representadas en las figuras 8.4.5.1-8.4.5.4, se determinó una rapidez de agregación promedio para cada simulación (cada tensoactivo a una concentración en peso definida) estos resultados se muestran a continuación en la tabla 8.4.6.

Compuesto	Concentración(%wt)	Tiempo = 0-10 ns
		Rapidez de Agregación (Nagg/ps)
NF-4	5%	0.014
NF-6	5%	0.013
NF-6 (m)*	5%	0.007
NF-10	5%	0.005

Tabla 8.4.6. Resultados para la rapidez de agregación promedio para NF-4, NF-6, NF-10 y NF-6 mezcla (\*).

A partir de los resultados de rapidez de agregación se puede observar como con el incremento en el número de óxido de etileno, la rapidez con la que se agregan los tensoactivos disminuye. Por otra parte, la mezcla de tensoactivos etoxilados que representa la distribución binomial del NF-6 tiene un impacto en un abatimiento de la rapidez de agregación frente al NF-6 puro. Al tomar en cuenta que el NF-4 es una especie insoluble en agua, es posible afirmar que una rapidez de agregación alta implica que el sistema segregara (NF-4 – 0.014) mientras que una rapidez de agregación baja (NF-10 0.005) es característica de un sistema homogéneo. Lo previamente mencionado implica que la distribución de pesos moleculares en el NF-6 producto de su origen, provee un sistema que tendrá una rapidez de agregación menor, y por lo tanto un sistema que no segregará en dos fases.

## 9.0 Conclusiones

El NF-6 es un tensoactivo que presenta el fenómeno de emulsificación espontánea a concentraciones bajas en disolución. Por una parte, se trató de describir el fenómeno a través de funciones en exceso, sin embargo, los resultados muestran que las funciones en exceso describen al sistema de NF-6 y agua como un sistema el cual presenta segregación y esto es consistente ya que una emulsión es un sistema el cual presenta segregación parcial. A pesar de la obtención exitosa del CADI del agua en el tensoactivo, los modelos están limitados por la diferencia que existe en los volúmenes molares de las especies puras en el sistema nonil fenol etoxilado-agua. En el capítulo 4 se señala la importancia de utilizar el volumen de la estructura que formara la molécula de agua con el tensoactivo (molécula solvatada), ya que la estabilidad del sistema depende de la formación de estructuras entre las cadenas etoxiladas del tensoactivo y el agua. Adicionalmente, el uso de funciones en exceso describe el sistema de una forma estática, ya que únicamente señala si el sistema segrega o perdura como una única fase, pero en caso de que el sistema presente segregación no describe como ocurre este proceso de segregación. Esta conclusión fue la que llevo a emplear la simulación molecular dinámica, una herramienta la cual permite estudiar las características, el cómo del proceso de segregación que se está llevando a cabo. El análisis de la rapidez de segregación a partir de la de la evolución de los agregados del tensoactivo en las simulaciones moleculares llevado a cabo para los diferentes tipos de nonil fenol etoxilado en agua complementan la información obtenida de las funciones en exceso al describir como en sistemas que presentan indicios de segregación la rapidez en la cual segregan son determinantes en la formación de una emulsión que podrá ser caracterizada como estable. La distribución de pesos moleculares que posee el NF-6 juega un papel importante en evitar que el sistema segregue, de acuerdo con los resultados de las simulaciones moleculares el NF-6 puro presenta una rapidez de agregación mayor que el NF-6 representado por una mezcla de tensoactivos. El NF-6 puro posee una rapidez de agregación más parecida a la del NF-4, un tensoactivo que es insoluble y segrega formando dos fases al 5% concentración en peso, mientras que el NF-6 (mezcla) posee una rapidez de agregación más similar a la del NF-10, el cual a 5% wt es soluble en agua y forma un sistema homogéneo. Con base en estos resultados, la segregación de un sistema tensoactivo-agua, puede ser descrita con dos criterios principalmente: el número de agregación y la rapidez de agregación. Estos dos criterios pueden describir que tipo de sistema se formara. A pesar de que estas herramientas ayuden a determinar si el sistema segregara o

no, la formación de una emulsión no puede ser descrita en su totalidad por estos dos criterios ya que a partir de las funciones en exceso y las simulaciones moleculares uno puede analizar e interpretar el proceso de formación de una emulsión estable, sin embargo la estabilidad de esta emulsión (cuanto tiempo perdurara antes de que segregue por completo en dos o más fases) va mas allá de los tiempos de simulación posibles, ya que necesitaría tiempos de simulación de días, inclusive años. Como se observó en el capítulo 4, la energía de mezclado utilizando como funciones de exceso Margules y Van Laar falla en predecir el comportamiento de estos sistemas. La falla de estas funciones recae en el hecho de que estos modelos no contemplan el fenómeno de hidratación (debido a la formación de puentes de hidrógeno) y únicamente están considerando la diferencia de tamaños que presentan estos materiales y su solubilidad. La simulación molecular dinámica se presenta como una alternativa practica y concisa para el estudio de sistemas dispersos, ya que la predicción del tamaño de agregados es consistente con lo visto experimentalmente a través de AFM como se representa en la tabla 9.1

Herramienta	Radio promedio de Agregado (nm)
Simulación Molecular Dinámica (SMD)	10.1
AFM	14.8

*Tabla 9.1. Se muestran los radios promedios de agregación obtenidos a través del análisis de las imágenes de AFM frente a los resultados obtenidos a través de SMD.*

Mas allá de los resultados de las simulaciones moleculares frente a los datos de AFM, las funciones en exceso describen los puntos finales del sistema, es decir los sistemas que forman emulsiones están destinados a segregarse debido a que son termodinámicamente inestables, y las funciones en exceso describen este fenómeno sin embargo no describen el producto intermedio que es la emulsión. Sin embargo, con la rapidez de segregación obtenida a través de simulaciones moleculares se puede buscar caracterizar y explicar estos productos intermediarios llamados emulsión.

## 10. Bibliografía

1. "Emulsion Science, Basic Principles" Fernando Leal-Calderon, Veronique Schmitt, Jerome, Bibette 2<sup>nd</sup> Edition, Springer. 2007.
2. "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution" Krister Holmberg, Bjorn Jonsson, Bengt Kronberg, Bjorn Lindman, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons. 2002.
3. "Surfactant Flooding. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery" James J. Sheng, 1<sup>st</sup> Edition, Chapter 3, p239–335. 2011.
4. "Green analytical chemistry – the use of surfactants as a replacement of organic solvents in spectroscopy" D. Pharr, Physical Sciences Reviews, vol 2(7). 2017.
5. "The Alchemy of Air: A Jewish Genius, a Doomed Tycoon, and the Scientific Discovery That Fed the World but Fueled the Rise of Hitler" Thomas Hager, Broadway Books. 2008.
6. "Detergent Components Become Increasingly Diverse, Complex" Bruce F. Greek, Chemical & Engineering News Archive 66, p 21-53. 1988.
7. "Nonylphenol (NP) and Nonylphenol Ethoxylates (NPEs) Action Plan [RIN 2070-ZA09]" EPA
8. "Toxicity of non-ionic surfactant 4-nonylphenol an endocrine disruptor: A review" Mashu Sharma, Pooja Chadha, International Journal of Fisheries and Aquatic Studies 6(2). 2018.
9. "Emulsion Science and Technology" Tharwat F. Tadros, chapter: "The Physical Chemistry of Emulsions", "The Interface (Gibbs Dividing Line). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2009.
10. "Criteria for Spontaneous Processes Derived from the Global Point of View" Eric A. Gislason, Norman C. Craig, Journal of Chemical Education, vol 90(5) p 584-590. 2013.
11. "Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics" Carl S. Helrich, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2009.
12. "Physical Chemistry: a molecular approach" John A. McQuarrie, John D. Simon, University Science Books. 1997.
13. "On the demonstration of the Young-Laplace equation in introductory physics courses" V. Pellicer, M. J. Hernandez Physics Education, vol 35. 2000.
14. "Thermodynamic derivations of the mechanical equilibrium conditions for fluid surfaces: Young's and Laplace's equations" P. Roura, American Journal of Physics - AMER J PHYS. 73. 1139-1147. 2005.

15. "Aqueous Solubility of Alkylphenols and Alkylphenols Polyethoxylates" Marijan Ahel, Walter Giger, *Chemosphere*, vol 26(8), p 1461-1470 1992.
16. "Activity Coefficients at infinite dilution for surfactants" Josefina Viades Trejo, Alfredo Amigo, J. Gracia Fadrique, *Langmuir*, vol 18(9), p 3604-3608.2006.
17. "Isothermal titration calorimetric studies of alkyl phenol ethoxylates surfactants in aqueous solutions" S. Dai, K.C. Tam, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 229(1-3), p 157-168. 2003.
18. "A new surface equation of state Hydrophobic-hydrophilic contributions to the activity coefficient" Josefina Viades-Trejo, Jesus Gracia-Fadrique, *Fluid Phase Equilibria*, vol 264(1-2), p 12-17 .2007
19. "Clouding of non-ionic Surfactants" Bjorn Lindman, Bruno Medronho, Gunnar Karlstrom, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol 22, p 23-29.2016.
20. "Termodinámica molecular de los equilibrios de fase" John.M.Prousnitz , Rudiger N.Lichtentaler , Edmundo Gomes de Asevedo.
21. "Liquid—liquid phase splitting—I analytical models for critical mixing and azeotropy" Jaime Wisniak, *Chem Eng Sci.* 38 (6), p 969–978.1983.
22. "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection" J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, P. Grenzhenser, *Chemistry Data Series, Volume 1*, Dechema.
23. "Classification of Surface-Active Agents by (HLB" Griffin, W.C., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1: p 311–326.1949.
24. "The Theory of Emulsification part V" Bancroft, W.D. (1913) *J. Phys. Chem.*, 17(6), p 501–519.1913.
25. "The Theory of Emulsification part V1" Bancroft, W.D.J., *Phys. Chem.*, 19, p 275–309.1915.
26. "The Term Regular Solution" Joel H. Hildebrand, *Nature*, vol 168, p 868. 1951.
27. "Nonionic polymers and surfactants: Temperature anomalies revisited" Bjorn Lindman, Bruno Medronho, Gunnar Karlstrom, *Physical Chemistry and Theoretical Chemistry*, Lund University, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol 22, p 23-29.2016.
28. "Colloid Chemical Studies of Phase Diagrams of Binary Polyoxyethylene Nonylphenyl Ether - Water Systems" Kenjo Kazutoshi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 39(4), p 685-694.1966

29. "Symposium on Colloid Chem" T. Nakagawa, K. Kuriyama, H. Inoue, Chem. Soc. Japan 12th symposium, p. 29.1959.
30. "Effect of chemical structure on the cloud point of some new non-ionic surfactants based on bisphenol in relation to their surface-active properties" Egyptian Journal of Petroleum, vol 20 (2), Page: 59-66.2011.
31. "The Cloud Point of Alkyl Ethoxylates and Its Prediction with the Hydrophilic–Lipophilic Difference (HLD) Framework" Silivia Zarate Muñoz, Americo Boza Troncoso, Edgar Acosta, Langmuir 31 (44), 12000-12008.2015.
32. "STAND: Surface Tension for Aggregation Number Determination" Pablo F. Garrido, Pilar Brocos, Alfredo Amigo, Luis García-Río, Jesús Gracia-Fadrique, Ángel Piñeiro Langmuir 32 (16), p 3917-3925.2016.
33. "Nonionic surfactant mixtures. I. Phase equilibria in  $C_{10}E_4-H_2O$  and closed-loop coexistence" John C. Lang and R. D. Morgan, The Journal of Chemical Physics 73(11), p 5849-5861.1980.
34. "Rheological behaviors of the hexagonal and lamellar phases of glucopone (APG) surfactant", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol 276(1), p 15-21.2006
35. "Predicting Solubility/Miscibility in Amorphous Dispersions: It Is Time to Move Beyond Regular Solution Theories" Bradley D. Anderson, Journal of Pharmaceutical Sciences, vol 107(1), p 24-33.2018.
36. "On the Application of the Three-Dimensional Solubility Parameter to the Prediction of Mutual Solubility and Compatibility" G. Hansen, C. M, Fiirg och Lack, 13(6), p 1-32.1967.
37. "Cell Growth in a 3d Cellular System Undergoing Coalescence." B. Deminiere, A. Colin, F. Leal-Calderon, J.F. Muzy, and J. Bibette, Phys. Rev. Lett. 82, p 229.1999.
38. "Disjoining Pressures and Film Stability of Alkyltrimethylammonium Bromide Foam Films." V. Bergeron, Langmuir, vol 13, p 34-74.1997.
39. "Kinetics of Diffuse Decomposition of Supersaturated Solid Solutions" I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, Soviet Physics JETP, vol 35, p 331.1959.
40. "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions" I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids, vol 19, p 35.1961.



41. "Petroleum Emulsions" Lauriel L. Schramm, American Chemical Society, Chapter 1, p 1-49.1992.
42. "Emulsions and Emulsion Stability" Johan Sjoblom, Second Edition, Surfactant Science Series, 2<sup>nd</sup> Edition.2005.
43. "Auto-Emulsification of Water at the Crude Oil/Water Interface: A Mechanism Driven by Osmotic Gradient" J. Duboué, M. Bourrel, E. Santanach Carreras, A. Klimenko, N. Agenet, N. Passade-Boupat, and F. Lequeux , Energy & Fuels 33 (8),p 7020-7027.2019.
44. Gad, J. ZurLehre von der Blutrache. Arch. Anat. Physiol., p 181–192. 1878.
45. "Spontaneous emulsification of water in oil at appreciable interfacial tensions" Silva, Pedro T. Santos; Zhdanov, Sergey; Starov, Victor; Holdich, Richard, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol 521, p 141-146.2017.
46. "Emulsionbildung und den Einfluss der Galle bei der Verdauung." Quincke, G. Ueber, Pfluegers Arch. 19 (1), 129–144.1879.
47. "Wissenschaftliche Grundlagen der Erdöle Bearbeitung" L. Gurwitsch, Chapman and Hall, Ltd: London, p 200, translation by Moore, H., 430.1913.
48. "Interfacial Phenomena" Davies, J. T.; Rideal. J. Electrochem. Soc. 1962, 109 (7), 175C.1962.
49. "Spontaneous Emulsification in Ternary Systems with Mass Transfer" Ruschak, K. J.; Miller, C. A, Ind. Eng. Chem. Fundam. 11 (4), p 534– 540.1972.
50. "Dynamics of Spontaneous Emulsification" Granek, R.; Ball, R. C.; Cates, M. E, J. Phys. II 3, p 829– 849.1993.
51. "Interfacial Turbulence:Hydrodynamic Instability and the Marangoni Effect" Sternling, C. V.; Scriven, L. E., AIChE J. ,vol 5, 514–523.1959.
52. "Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. An Introduction to Green Nanotechnology" Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajjadi, S. M., & Issaabadi, Z., vol 28, p 199–322.2019.

53. "Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins" Norbert Attig, Kurt Binder, Helmut Grubmuller, Kurt Kremer Lecture Notes, (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, " NIC Series, Vol. 23, p. 1-28, 2004.
54. "Studies in Molecular Dynamics.1. General Method" Alder, B. J.; Wainwright, T. E. J. Chem. Phys., vol 27, p 459-1208.1957.
55. "Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon" Rahman, A. Phys. Rev., 136, 405-410.1964.
56. Bruce, C. D.; Berkowitz, M. L.; Perera, L.; Forbes, M. D. E. J. Phys. Chem. B, 106, 3788-3793. 133.2002.
57. "Activity coefficients in polymer solutions. Progress in Organic Coatings" Holten-Andersen, J., & Eng, K, 16(1), p 77-97.1989.



58. "Biomolecular simulation: a computational microscope for molecular biology" Dror, R. O.; Dirks, R. M.; Grossman, J. P.; Xu, H. F.; Shaw, D. E. *Annu. Rev. Biophys.*, vol 41, 429-452.2012.

59. "Molecular dynamics simulations: advances and applications. Advances and applications in bioinformatics and chemistry" Hospital, A., Goñi, J. R., Orozco, M., & Gelpí, J. L. *AABC*, 8, 37–47.2015.
60. "GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation" Lindahl, E.; Hess, B.; Van Der Spoel, J *Chem Theory Comput*, vol 4(3), p 47-437.2008.
61. "Definition and testing of the GROMOS force-field" Schmid, N.; Eichenberger, A. P.; Choutko, A.; Riniker, S.; Winger, M.; Mark, A. E.; van Gunsteren, W. F. *Eur. Biophys. J. Biophys*, vol 40(7), p 843-856.2011.
62. "VMD: visual molecular dynamics" Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K., *J Mol Graph*, vol 14(1), p 33-8, 27-8.1996
63. "GROMACS user manual" van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B., version 4.6.5 2013.
64. "Molecular Modelling Principles and Applications" A. R. Leach, 2<sup>nd</sup> Edition, Pearson Education Limited, 2001.
65. "Self-Assembly of Triton X-100 in Water Solutions: A Multiscale Simulation Study Linking Mesoscale to Atomistic Models" Antonio De Nicola, Toshihiro Kawakatsu, Camillo Rosano, Massimo Celino, Mattia Rocco, and Giuseppe Milano, *Journal of Chemical Theory and Computation* 11 (10), 4959-4971.2015.
66. Robson, R. J.; Dennis, E. A. *J. Phys. Chem.* 1977, 81, 1075.
67. "GROMACS- a message passing parallel molecular dynamics implementation" Berendsen, et al., *Comp. Phys. Comm.*, vol 91(1-3), p 43-56.1995.
68. "GROMACS 4: Algorithms for Highly efficient, load-balanced, and scalable Molecular-Simulation" Hess, et al., *J. Chem. Theory Comput*, vol 4(3), p 435-447.2008.
69. "GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation tool" Pronk, et al., *Bioinformatics*, vol 29(7), p 845-854.2013.
70. "Tackling Exascale Software Challenges in Molecular Dynamics Simulations with Gromacs" Páll, et al., arXiv, Proc. of EASC 2015 LNCS, 8759 3-27.

71. "GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers" Abraham, et al., *SoftwareX*, vol 1-2, p 19-25.2015.
72. "Understanding Molecular Simulations. From Algorithm to Applications" Frenkel, D.; Smit, B., Academic Press: San Diego, CA, 2002.
73. "Formalizing atom-typing and the dissemination of force fields with foyer" Klein C., Summers A.Z., Thompson M.W., Gilmer J.B., McCabe C., Cummings P.T., Sallai J., Iacovella C.R. *Computational Materials Science*, 167, pp. 215-227.2019.
74. "VMD - Visual Molecular Dynamics" Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., J. *Molec. Graphics*, vol. 14, pp. 33-38.1996.
75. "MDTraj: A Modern Open Library for the Analysis of Molecular Dynamics Trajectories" McGibbon, Robert T. et al. *Biophysical Journal*, Volume 109, Issue 8, 1528 – 1532
76. "Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform" Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek, Geoffrey R Hutchison, *Journal of Cheminformatics*, vol 4( 17).2012.
77. "Iceberg Formation and Solubility" Shinoda, Kozo, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.81, N0.13,1977