



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES CICLODEXTRINA-  
TENSOACTIVOS NO IONICOS

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**I N G E N I E R O Q U I M I C O**  
P R E S E N T A  
**FEDERICO DANIEL SANDOVAL IBARRA**



MEXICO, D. F.

2009



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: PROF. JESÚS GRACIA FADRIQUE

VOCAL: PROFRA. JOSEFINA ESPERANZA VIADES TREJO

SECRETARIO: PROFRA. SILVIA DEL SOCORRO PÉREZ CASAS

1ER. SUPLENTE: PROF. JOSÉ FERNANDO BARRAGAN AROCHE

2DO. SUPLENTE: PROFRA. MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Superficies  
Departamento de Físicoquímica  
Facultad de Química  
Ciudad Universitaria

Asesor del Tema

---

Dr. Jesús Gracia Fadrique

Sustentante

---

Federico Daniel Sandoval Ibarra

Este trabajo de Tesis se desarrolló gracias al apoyo financiero del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT, DGAPA, al proyecto Diseño y Caracterización de Películas Delgadas Basadas en Complejos de Inclusión, IN100808.

Quiero agradecer profundamente a mis padres, Carmen y Federico por el apoyo brindado todos estos años y las incontables noches de desvelo que pasaron a mi lado impulsándome siempre a cumplir más que mis objetivos. A mis hermanas Luci y Magui y a mi hermano Ángel con quienes he vivido muchas alegrías y corajes que me sirvieron de apoyo día a día.

A todas las personas que considero “mi familia“(esto incluye a quienes llamo amigos, esa especie tan rara y escasa), este grupo tan especial formado por quienes me han acompañado desde que tengo memoria y que ha ido creciendo día con día, les agradezco porque contribuyeron con su grano de arena para formarme como persona y gracias a estas interacciones he tomado las decisiones que me llevaron a ser lo que soy día, un universitario.

Gracias a la Máxima Casa de Estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Química escuela tan querida en la que he crecido como ser humano y donde adquirí el conocimiento que tanto aprecio.

También agradezco a los excelentes profesores quienes compartieron su experiencia a lo largo de la carrera.

Gracias a la pandilla del SuperLab 104 a Miriam, Ximena, Carolina, Noemí, JoseLuis (agradecimiento especial por la compañía, amistad e intensa competencia además de las platicas cósmicas que siempre nos inspiraron), a Esteban, Mario, Javier y Jesús. También a Alechan y José por la compañía y amistad en estos años.

Quiero agradecer especialmente a la Ingeniera Química que me sirvió de apoyo e inspiración en el esfuerzo hecho para este trabajo, gracias Karla por tu apoyo, compañía y tu cariño. P.S. lwtlmlwy.

Gracias...

## INDICE

1	Introducción.....	1
2	Termodinámica de superficies .....	3
2.1	Potenciales termodinámicos .....	3
2.2	Ecuación de Gibbs-Duhem .....	4
2.3	Presión superficial .....	5
2.4	Ecuación de adsorción de Gibbs .....	5
2.5	Isoterma de Langmuir .....	7
3	Diagrama de fases de tensoactivos etoxilados .....	9
4	Marco Teórico	
4.1	<i>Tensión superficial</i> .....	11
4.2	Métodos de determinación de la tensión superficial .....	12
4.2.1	Método del Anillo de Du-Noüy .....	12
4.2.2	Método de la placa de Wilhelmy .....	13
4.2.3	Método de presión máxima de burbuja .....	14
4.2.4	Método de pesada o volumen de gota .....	15
4.2.5	Método de gota pendiente.....	16
4.2.6	Método de ascenso capilar .....	16
4.3	Generalidades sobre los tensoactivos empleados.....	17
4.3.1	Copolímeros de óxido de etileno – óxido de propileno.....	17
4.3.2	Nomenclatura copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno .....	18
4.3.3	Polioxietilén(n) alcoholes.....	19
4.3.4	Punto de enturbiamiento y curva de solubilidad.....	20
4.3.5	Ciclodextrina .....	21
4.4	Tensión superficial dinámica .....	23
5	Hipótesis.....	25
6	Equipo .....	26
6.1	Tensiómetro de anillo de DuNoüy .....	26
6.2	Tensiómetro LAUDA TVT Método de Volumen de gota .....	28
6.3	Tensiómetro KSV CAM 200 Método de gota pendiente.....	31
7	Materiales.....	33
8	Desarrollo experimental	
8.1	Técnica experimental .....	34
8.2	Determinación del punto de enturbiamiento .....	34
8.3	Determinación de tensión superficial, método de Anillo de DuNoüy .....	36
8.4	Determinación de tensión superficial, método de Volumen de gota .....	36
8.5	Determinación de la tensión superficial dinámico .....	39
9	Resultados experimentales y análisis.....	41
10.	Conclusiones .....	79
11.	Referencias .....	81

# INTRODUCCION

## Introducción

Las Ciclodextrinas son moléculas formadas por unidades de glucopiranosas con estructura similar a un cono truncado que pueden aceptar en su interior otras moléculas. Cuando frente a un tensoactivo haya una sustancia encapsulante como la Ciclodextrina se espera el depósito de la molécula de tensoactivo al interior de la ciclodextrina debido a las interacciones soluto-soluto.

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de las interacciones entre tensoactivos no iónicos, en particular un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno y un alcohol etoxilado con la molécula de  $\alpha$ -Ciclodextrina cuya estructura y propiedades químicas permite el depósito de moléculas en su interior, logrando incrementar la solubilidad de la sustancia hospedada. A la asociación de moléculas de  $\alpha$ -Ciclodextrina y tensoactivo, se le conoce como complejo de inclusión y es la formación de estas moléculas, de menor actividad superficial comparadas con el tensoactivo, lo que permite llevar a cabo el estudio de interacciones mediante mediciones de tensión superficial.

A continuación se describe de forma general el contenido de los capítulos que constituyen este trabajo. Capítulo 1: Termodinámica de superficies, establece los conceptos empleados para el análisis de resultados, el siguiente capítulo describe el comportamiento de la presión superficial, la concentración micelar crítica y las regiones que existen en el diagrama de fases de tensoactivos etoxilados.

El capítulo 3 Marco teórico, se establecen conceptos básicos para el desarrollo del trabajo como son tensión superficial y métodos para su medición, complejos de inclusión, punto de enturbiamiento y generalidades sobre el comportamiento de los materiales empleados. El capítulo 4. Hipótesis, señala las ideas que se pretenden demostrar en este trabajo que sirven como guía para su desarrollo. En el capítulo 5. Equipos, se describen cada uno de los equipos de laboratorio que fueron empleados en las distintas etapas del desarrollo del presente trabajo, después, el capítulo 6: Materiales, lista las sustancias empleadas, la  $\alpha$ -Ciclodextrina y los tensoactivos etoxilados. El capítulo 7: Metodología contiene una descripción detallada de las técnicas experimentales seguidas en este trabajo, indicando el equipo empleado, composición de las soluciones y forma

## INTRODUCCION

de medición. El capítulo 8: Resultados y análisis experimentales, muestra los resultados obtenidos en la experimentación, representados en forma gráfica para su comprensión adecuada, además del análisis correspondiente donde se interpretan dichos resultados que llevan a aceptar o rechazar las hipótesis planteadas. El capítulo 9: Conclusiones, presenta de forma concisa el resultado del análisis experimental que es el resultado global del presente trabajo.

**Termodinámica de superficies<sup>1, 2</sup>**

La región frontera entre dos fase A y B se conoce como interfase esta región no es homogénea y en ella se presenta un cambio de propiedades desde las características de la fase A hasta aquellas correspondientes a B, esta región tiene un espesor finito igual a unos cuantos diámetros moleculares. Esta región frontera es llamada interfase cuando las fases en contacto son dos fases fluidas y cuando están en contacto una fase líquida o sólida con un vapor recibe el nombre de superficie. Termodinámicamente la interfase es considerada un plano matemático de volumen cero. El trabajo asociado a un cambio de área en una superficie es:

$$dW = \sigma da \quad \dots 1$$

Donde  $\sigma$  es la tensión superficial y  $W$  es el trabajo requerido para el incremento de área  $da$ .

*Potenciales termodinámicos*

Los potenciales termodinámicos para un proceso reversible están definidos por las expresiones:

$$U=Q+W \quad dU=dQ+dW \quad \dots 2$$

$$H=U+PV \quad dH=dU+PdV+VdP \quad \dots 3$$

$$A=U-TS \quad dA=dU-TdS-SdT \quad \dots 4$$

$$G=H-TS \quad dG=dH-TdS-SdT \quad \dots 5$$

Desarrollando estas expresiones en forma diferencial, considerando que en un procesos reversible  $dQ=TdS$  y simplificando términos obtenemos donde el término  $PdV$  resulta de sustituir  $dW$  en la ec. 2 y esta a su vez en las ecuaciones 3 a 5.

$$dU= TdS-PdV \quad \dots 6$$

$$dH= TdS+VdP \quad \dots 7$$

$$dA= -SdT-PdV \quad \dots 8$$

$$dG= -SdT +VdP \quad \dots 9$$



## TERMODINAMICA DE SUPERFICIES

Ahora de bemos considerar el trabajo para un a su perficie plana, so metida a u n cambio de área en un proceso reversible que es igual  $\sigma da$ , considerando también el potencia químico de eq uilibrio de las especies presentes  $\sum \mu_i dn_i$ , los potenciales termodinámicos de superficie son:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad \dots 10$$

$$dH^* = TdS^* + V^*dP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad \dots 11$$

$$dA^* = -S^*dT - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad \dots 12$$

$$dG^* = -S^*dT + V^*dP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad \dots 13$$

Donde T es la temperatura, P es la presión U\*, H\*, A\* y G\* son las propiedades de superficie energía interna, en talpía, en ergía libre de Helmholtz y energía libre de Gibbs.

### *Ecuación de Gibbs-Duhem*

La ecuación (10) depende únicamente de propiedades extensivas por lo que al integrar obtenemos

$$U^* = -S^*T - PV^* + \sigma a + \sum_i \mu_i n_i \quad \dots 14$$

Diferenciando la ecuación 14

$$dU^* = -S^*dT - TdS^* - PdV^* - V^*dP + \sigma da + ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad \dots 15$$

Igualando las ecuaciones 10 y 15 se obtiene la ecuación de Gibbs-Duhem para superficies, en la cual la temperatura, presión, tensión superficial y potencial químico no varían de manera independiente

$$0 = S^*dT - V^*dP + ad\sigma + \sum_i n_i d\mu_i \quad \dots 16$$

*Presión superficial*

La presión superficial se define como la diferencia de tensión superficial de la disolución respecto al disolvente puro:

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad \dots 17$$

Donde  $\sigma^0$  es la tensión superficial de disolvente puro y  $\sigma$  es la tensión superficial de la disolución.

*Ecuación de adsorción de Gibbs*

De acuerdo con la primera convención de Gibbs el volumen de la fase superficial es  $V^s=0$  y definiendo la concentración superficial como:

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{a} \quad \dots 18$$

Donde  $n_i$  son los moles de  $i$  en la superficie y  $a$  es el área superficial. Sustituyendo lo anterior en la ecuación de Gibbs-Duhem (16) a temperatura constante obtenemos: (el subíndice 1 indica el disolvente, 2 indica el soluto)

$$d\sigma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2) \quad \dots 19$$

Ahora considerando que el cambio de una molécula de disolvente por otra de la misma especie no produce cambios en la tensión superficial aplicamos la 2ª convención de Gibbs y la expresión se reduce a

$$d\sigma = -\Gamma d\mu \quad \dots 20$$

El potencial químico de bulo es:

$$\mu^b = \mu^{b0} + RT \ln x \quad \dots 21$$

Donde  $\mu^{b0}$  es el potencial estándar de referencia,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es temperatura y  $x$  es la fracción molar de soluto en la disolución. Sustituyendo la derivada de la ecuación (21) en la ecuación (20) y reorganizando términos

## TERMODINAMICA DE SUPERFICIES

obtenemos la ecuación de la isoterma de adsorción siguiente:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln x} \quad \dots 22$$

Si derivamos la ecuación 17 que define la presión superficial

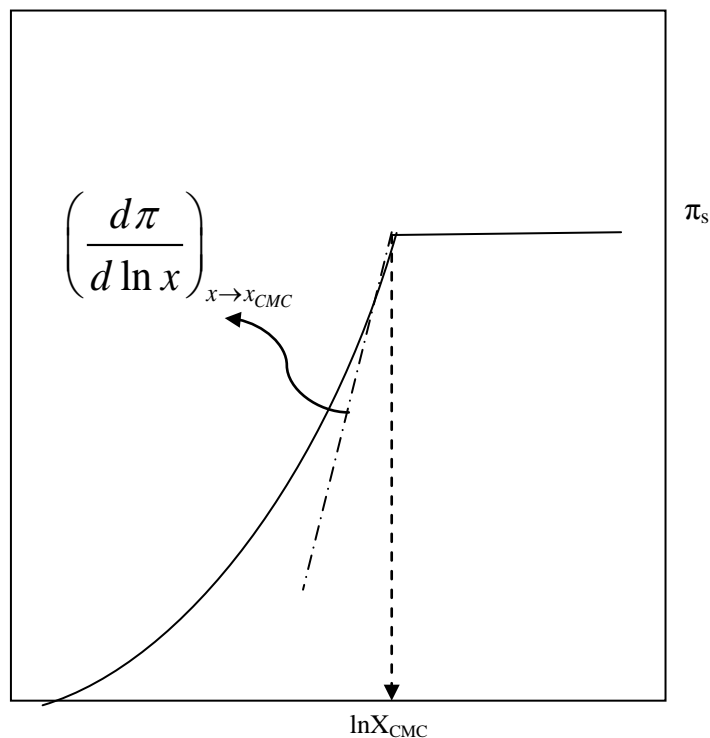
$$d\pi = -d\sigma \quad \dots 23$$

Y la sustituimos en la ecuación 22 obtenemos la isoterma de adsorción de Gibbs, en las formas en que se emplea comúnmente para soluciones concentradas y soluciones diluidas.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\pi}{d \ln x} \quad \dots 24$$

$$\Gamma = -\frac{x}{RT} \frac{d\pi}{dx} \quad \dots 25$$

El diagrama Presión superficial ( $\pi$ ) -vs-  $\ln(x)$  presenta el siguiente comportamiento general<sup>3</sup>



**Ilustración 1  $\pi$  -vs-  $\ln x$**

## TERMODINAMICA DE SUPERFICIES

El punto que marca un cambio notable en la tendencia de la presión superficial en la ilustración 1 corresponde a la concentración micelar crítica que es la concentración en la que la superficie se haya saturada de tensoactivo y las moléculas comienza a forma conglomerados conocidos como micelas, en ese punto  $x=x_{cmc}$ ,  $\pi=\pi_s$  y  $\Gamma=\Gamma_s$ .

Integrando la ecuación 25 en las cercanías de la concentración micelar crítica obtenemos:

$$\pi = \pi_s - \Gamma_s RT \ln x_{cmc} + \Gamma_s RT \ln x \quad \dots 26$$

La pendiente de la recta anterior es  $\Gamma_s RT$  y la ordenada al origen  $\Gamma_s RT \ln x_{cmc}$ , por lo que a partir de la curva de tensión superficial y la pendiente en la región lineal es posible calcular la concentración máxima de superficie  $\Gamma_s$  y  $x_{cmc}$ .

### *Isoterma de Langmuir*

La fracción de superficie cubierta  $\theta$  es el cociente de la concentración superficial presente y la concentración máxima de superficie.

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad \dots 27$$

En el proceso de modificación de la tensión superficial por el tensoactivo se presentan dos fenómenos la adsorción y la desorción del soluto.

La velocidad de adsorción ( $V_{ad}$ ) del adsorbato en la superficie es proporcional ( $k_{ad}$ ) a la concentración del soluto en el líquido y a la fracción de espacios libres.

$$V_{ad} = k_{ad} (1 - \theta) x \quad \dots 28$$

Y la velocidad de desorción ( $V_d$ ) es proporcional ( $k_{ds}$ ) a la fracción de espacios ocupados

$$V_d = k_{ds} \theta \quad \dots 29$$

En el equilibrio las velocidades se igualan y el cociente de éstas se define como el

## TERMODINAMICA DE SUPERFICIES

coeficiente de reparto  $\beta$  que indica la tendencia del soluto de migrar a la superficie  $\beta > 1$  o permanecer en el seno del líquido,  $\beta < 1$ .

$$\beta = \frac{k_{ads}(1-\theta)x}{k_{ds}\theta} \quad \dots 30$$

Despejando el valor de  $\theta$  de la ecuación anterior obtenemos la isoterma de Langmuir

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad \dots 31$$

Si se sustituye la ecuación 27 en la expresión anterior e igualamos con la ecuación de adsorción de Gibbs (ec. 25) se obtiene

$$-\frac{x}{RT} \frac{d\pi}{dx} = \Gamma_s \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad \dots 32$$

Que al ser integrada lleva a la Ecuación de Estado de Superficie de Langmuir

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad \dots 33$$

La ecuación 33 puede ser expresada en términos de la fracción cubierta de superficie, al recurrir a la isoterma de adsorción de Langmuir, ecuación 31.

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1 - \theta) \quad \dots 34$$

---

<sup>1</sup> Adamson, 2007

<sup>2</sup> Levine, 2004

<sup>3</sup> Novelo Torres y Gracia Fadrique, 2005

## DIAGRAMA DE FASES DE TENSOACTIVOS ETOXILADOS

### Diagrama de fases de tensoactivos etoxilados

La Ilustración 2 Diagrama de fases de Tensoactivos etoxilados muestra el comportamiento general observado en estos compuestos, este diagrama presenta 4 regiones, la región de una y dos fases y regiones correspondientes a estructuras de cristales líquidos.

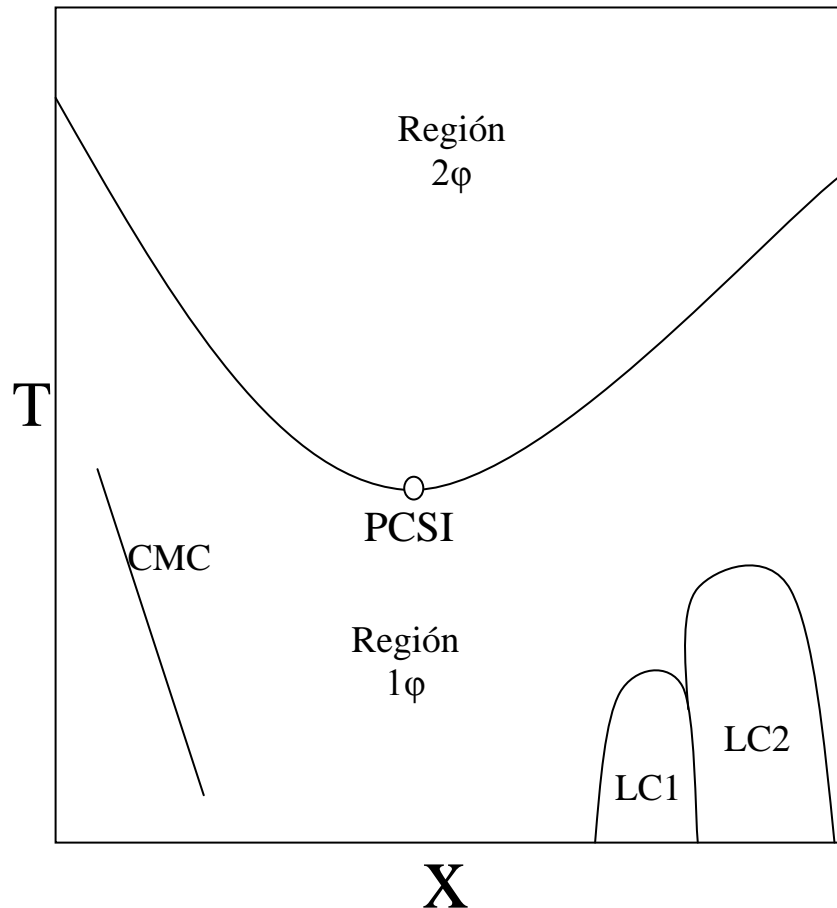


Ilustración 1 Diagrama de fases. Tensoactivos etoxilados

La línea que divide las regiones de una y dos fases se conoce como curva de enturbiamiento o curva de solubilidad e indica la temperatura a la cual un sistema homogéneo con una concentración  $x$  (fracción mol) dada se separa en dos fases, pasando de una solución homogénea translúcida a una solución turbia; la localización de la curva de enturbiamiento depende de las propiedades del tensoactivo. El mínimo de esta curva recibe el nombre de punto crítico de solubilidad inferior (PCSI) y en las vecindades de este punto el tensoactivo presenta la mayor actividad superficial

$$\sigma \rightarrow \sigma_{\min} \quad x = x_{PCSI} \quad y \quad T \rightarrow T_{PCSI}$$

## DIAGRAMA DE FASES DE TENSOACTIVOS ETOXILADOS

La línea CMC en la ilustración 2 representa el comportamiento de la concentración micelar crítica para el tensoactivo, esta línea tiene pendiente negativa debido a que al elevar la temperatura la actividad superficial del material aumenta y la concentración necesaria para saturar la superficie disminuye. El material requiere en esas condiciones formar un agregado molecular que permita disminuir su estado energético y esto se logra al formar micelas que incrementan su número de agregación conforme la temperatura aumenta hasta que se alcanza la región de dos fases. El comportamiento de la presión superficial  $\pi$  en relación a la temperatura  $T$  en los tensoactivos etoxilados se muestra en la ilustración 3 y el cuadro siguiente donde  $T_1 < T_2 < T_3$ .

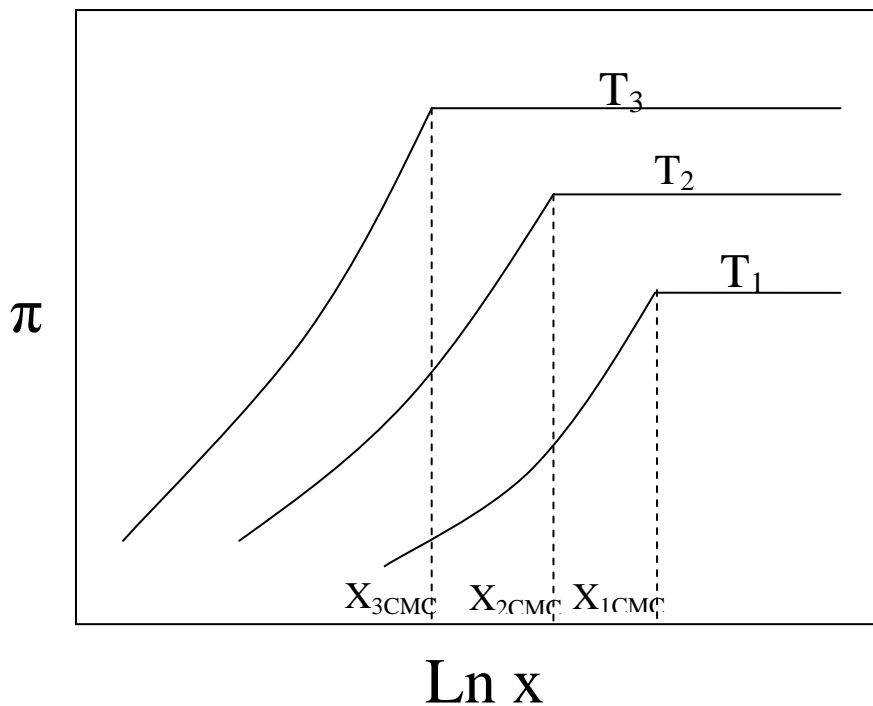


Ilustración 2  $\pi$  en función de la temperatura

$T \uparrow$ entonces	$x_{CMC} \downarrow$
$T \downarrow$ entonces	$x_{CMC} \uparrow$
$T \uparrow$ entonces	$\pi \uparrow$
$T \downarrow$ entonces	$\pi \downarrow$
$T \uparrow$ entonces	$N_{agregacion} \uparrow$

*Tensión superficial: concepto y medición*

La tensión superficial<sup>1</sup> es la energía requerida para formar una superficie por cada unidad de área creada; propiedad que se expresa comúnmente en unidades de  $[erg/cm^2]$   $[dina/cm]$  o  $[mN/m]$  las cuales son numéricamente iguales, aunque podemos apreciar que representan propiedades distintas y a que el primer caso corresponde a energía por unidad de área lo cual concuerda con la definición indicada pero las unidades siguientes expresan fuerza por unidad de longitud, esto se debe a una simplificación de unidades debida a la equivalencia de estas:

$$\frac{erg}{cm^2} = \frac{erg}{cm^2} \times \frac{dina \cdot cm}{1erg} = \frac{dina}{cm} \quad \dots 1$$

$$1 \frac{erg}{cm^2} = 1 \frac{erg}{cm^2} \times \frac{1dina \cdot cm}{1erg} \times \frac{1mN}{100dina} \times \frac{100cm}{1m} = 1 \frac{mN}{m} \quad \dots 2$$

Expresar la tensión superficial en unidades de energía por unidad de área  $[erg/cm^2]$  tiene como ventaja una interpretación física consistente con la descripción propuesta para dicha propiedad, por otro lado, la interpretación física de la tensión superficial partiendo de las unidades  $[dina/cm]$  o  $[mN/m]$  no tiene sentido físico excepto cuando el individuo que estudia esta propiedad tiene claro que está operando con unidades simplificadas. Entonces la tensión superficial debe expresarse en unidades de energía por unidad de área, a continuación se presenta una interpretación física de la relación fuerza por unidad de área.

La energía superficial es resultado del desbalance de fuerzas al que se exponen las moléculas del líquido debido a su posición y a que las moléculas en el seno se encuentran en un campo isotrópico de fuerzas repulsivas y atractivas, resultado de las interacciones con las moléculas vecinas; esto les confiere un estado de menor energía respecto a las moléculas de la superficie las cuales tienden a ir al seno del líquido como resultado del desbalance de fuerzas, ya que no están completamente rodeadas con otras moléculas con las cuales interaccionar, esto se muestra en la Ilustración 4 Interfase líquido vapor.



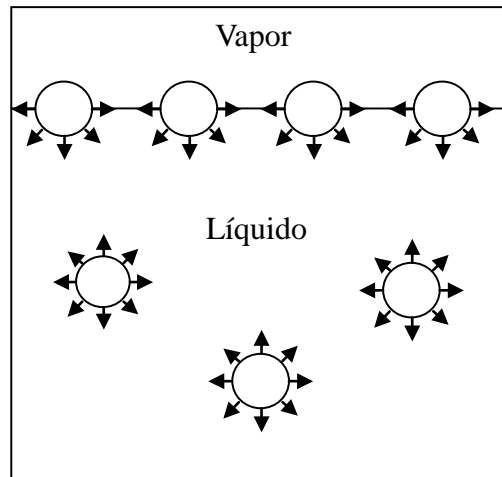


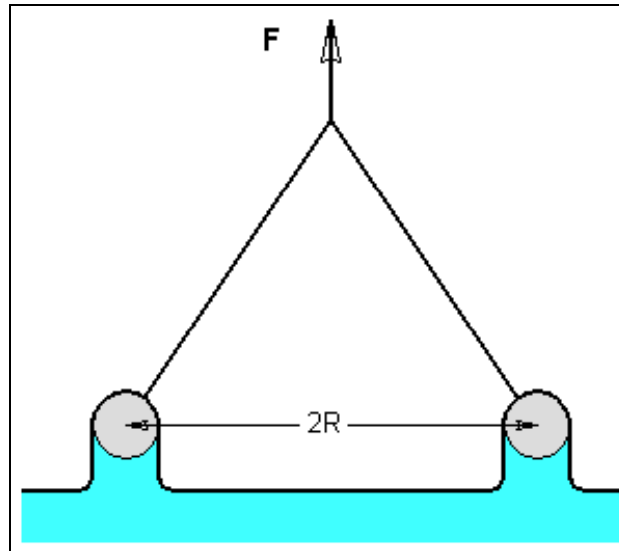
Ilustración 1 Interfase líquido vapor

Entonces para cada líquido la tensión superficial tiene un valor particular que es función de las interacciones entre sus moléculas.

#### *Métodos de determinación de la tensión superficial<sup>4,5</sup>*

Existen diversos métodos para la determinación de la tensión superficial uno s implican rompimiento de la superficie: método del anillo de DuNoüy, Placa de Wilhelmy, presión máxima de burbuja y pesada de gota. Otros métodos se basan en la forma de la superficie: gota pendiente, gota estacionaria, volumen de gota, forma de burbuja y también son comunes otros métodos como el de ascenso capilar o de gota giratoria.

**Método del Anillo de Du-Noüy:**<sup>6</sup> Consiste en colocar un anillo de dimensiones conocidas sobre la superficie del líquido y levantarlos hasta lograr su desprendimiento. La fuerza necesaria para romper la superficie se registra y luego de aplicar factores de corrección debido al líquido arrastrado en el anillo, se determina la tensión superficial de la muestra.



**Ilustración 2 Anillo de DuNoüy en contacto con la superficie**

La ilustración 5 muestra el anillo en contacto con una superficie, en la imagen F es la fuerza aplicada en forma ortogonal a la superficie para desprender el anillo.

La ecuación para calcular la tensión superficial empleando este método es:

$$\sigma = \frac{Mg}{2P} f \quad \dots 3$$

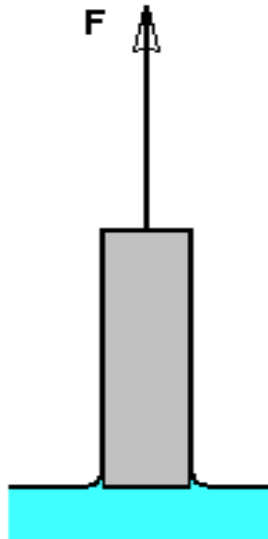
Donde M es la fuerza máxima empleada para desprender el anillo de la superficie, g es la constante de aceleración gravitacional, P es el perímetro del anillo y f es el factor de corrección.

**Método de la placa de Wilhelmy:** Se emplea una placa que se sumerge parcialmente en el líquido y se registra la fuerza necesaria para romper la superficie. Este método no requiere correcciones a la medición.

La ecuación 38 se emplea para calcular la tensión superficial con este método:

$$\sigma = \frac{W_{tot} - W_{placa}}{p} \quad \dots 4$$

Donde  $W_{tot}$  es la fuerza requerida para desprender la placa y p el perímetro de contacto entre la placa y el líquido.



**Ilustración 3 Placa de Wilhelmy**

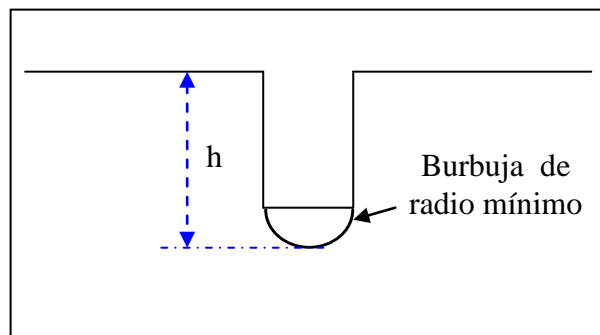
**Método de presión máxima de burbuja:** Tiene como fundamento la ecuación de Young-Laplace que establece la relación del radio y la tensión superficial de una burbuja semiesférica con la diferencia de presión.

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad \dots 5$$

Conforme aumenta el tamaño de la burbuja es menor la presión requerida para su crecimiento hasta que se alcanza una presión máxima a la cual la burbuja se desprende de la boquilla.

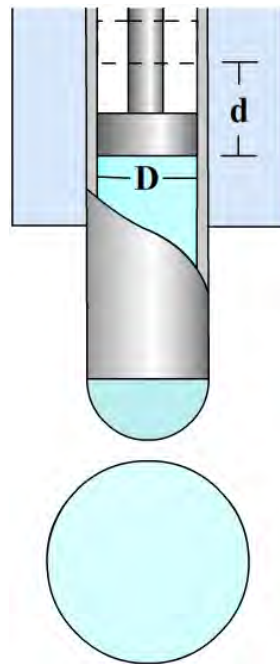
$$P_{\max} = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh \quad \dots 6$$

Cuando se determina la presión máxima necesaria para el desprendimiento de la burbuja la ecuación 40 permite calcular la tensión superficial del líquido.



**Ilustración 4**  
Burbuja de gas soplada en un líquido

**Método de pesada o volumen de gota:** Este método se fundamenta en un balance de fuerzas entre el peso de la gota y la fuerza de resistencia a su caída que actúa sobre la superficie de contacto líquido-tubo capilar y que se debe a la tensión superficial de la sustancia. Estrictamente el método de pesada de gota consiste en formar gotas de un líquido en el extremo de un tubo de radio  $r$  y cuando se tiene una cantidad suficiente de líquido se determina la masa del conjunto de gotas y posteriormente la masa individual; mientras que el método de volumen de gota requiere conocer la densidad del líquido y se mide el volumen de las gotas formadas.



**Ilustración 5 Método de volumen de gota**

La ecuación empleada para el cálculo de la tensión superficial fue propuesta por Harkins y Brown y se muestra a continuación como ecuación 41.

$$W = 2\pi r\sigma f \quad \dots 7$$

Donde  $W$  es el peso del líquido que forma la gota,  $2\pi r$  es el diámetro de contacto entre el fluido y el capilar donde se formó la gota y  $f$  es el factor de corrección que toma en cuenta el radio del tubo, la constante del capilar y el volumen de la gota.

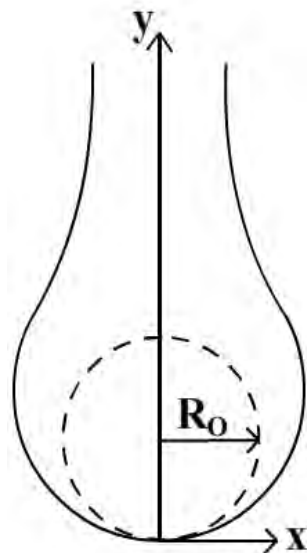
La Ilustración 8 Método de volumen de gota muestra una jeringa con tubo capilar que permite conocer el volumen desplazado por el embolo al conocer el diámetro del

## MARCO TEORICO

capilar D y la longitud desplazada d, considerando al capilar con geometría cilíndrica. Se empleó el software del tensiómetro Lauda TVT2 en este método.

**Método de gota pendiente:**<sup>7,8</sup> Se suspende una gota de líquido en una boquilla y se registra su perfil, actualmente mediante fotografía o video, la gota sufre un alargamiento debido a la presión hidrostática hasta que alcanza una forma en equilibrio. A partir del perfil de la gota y de parámetros de forma adimensionales se estima la tensión superficial.

El análisis matemático se basa en la ecuación de Young Laplace que describe el equilibrio mecánico entre dos fases separadas por una superficie curva mediante la relación de diferencia de presión entre las fases, la curvatura y la tensión superficial. Este método es la base del cálculo para la tensión superficial en el tensiómetro Cam200 KSV, utilizado en el desarrollo de este trabajo.



**Ilustración 6 Radio de curvatura**

**Método de ascenso capilar:** se coloca 1 tubo capilar dentro del líquido a examinar y se mide la distancia de ascenso del líquido, relativa a la superficie. La ecuación para el cálculo de la tensión superficial es la siguiente.

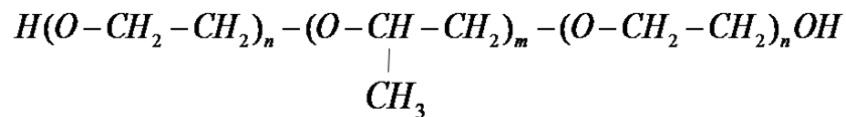
$$\sigma = \frac{rgh\Delta\rho}{2} \quad \dots 8$$

Donde r es el radio del capilar, g la aceleración gravitacional, h la altura de ascenso,  $\Delta\rho$  la diferencia de densidades del líquido y vapor.

### **Generalidades sobre los tensoactivos empleados**

*Copolímeros de óxido de etileno – óxido de propileno*<sup>9</sup>

Los copolímeros de tribloque de óxido de etileno- óxido de propileno son una familia de tensioactivos no iónicos sintéticos compuestos de cadenas hidrofóbicas y cadenas hidrofílicas con estructura general



**Ilustración 7 Copolímero de bloque**

Las cadenas terminales (extremos de la molécula) de óxido de etileno son la porción hidrofílica de la molécula mientras que el bloque central de óxido de propileno presenta un comportamiento hidrofóbico.

Existen también moléculas con un orden inverso donde los bloques terminales son de carácter hidrofóbico, bloques de óxido de propileno, y el bloque central hidrofílico, bloque de óxido de etileno. Y se les denomina polímero invertido.

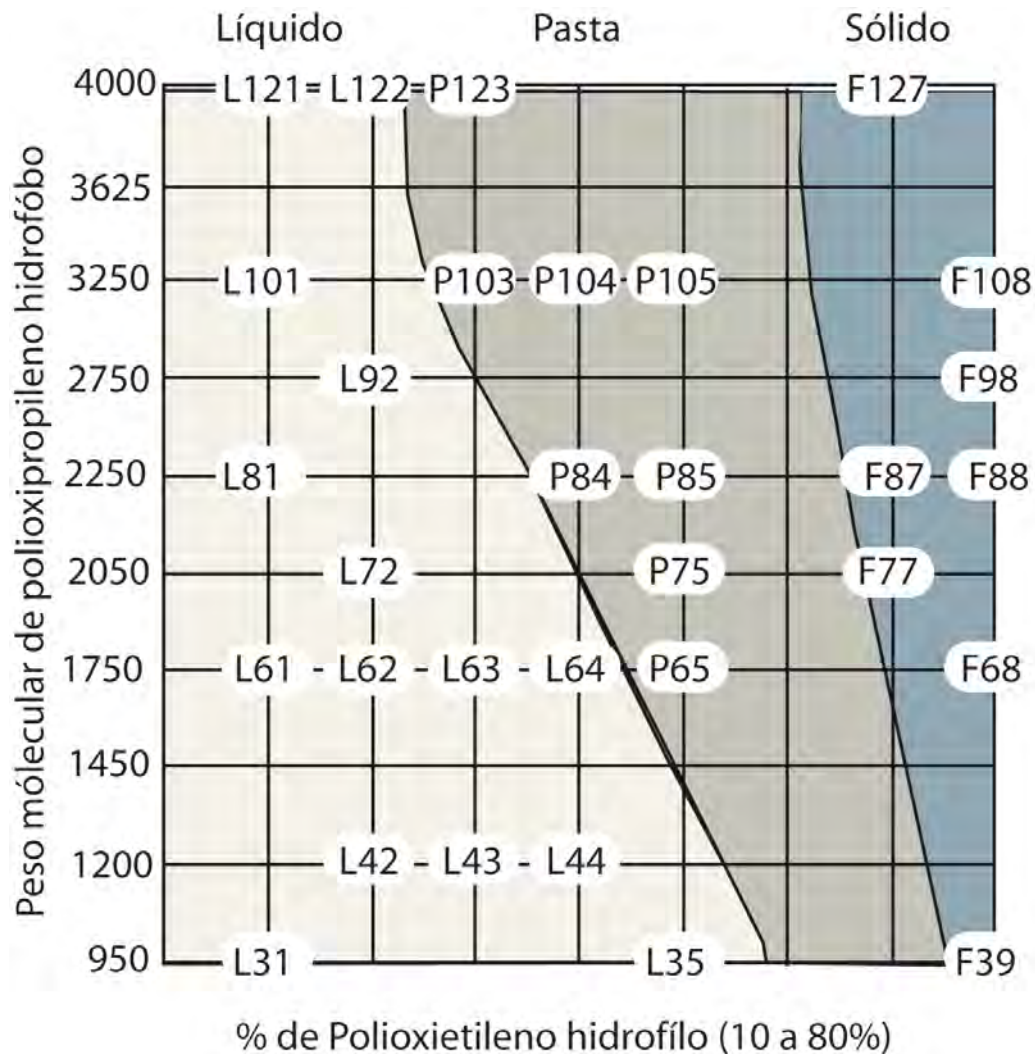
Los nombres comerciales son Pluronic (BASF), Synperonic PE (Imperial Chemical Industries), Poloxamer etcétera, en México son fabricados por Polioles, existen en estado sólido, como pastas y como líquidos, el estado de agregación depende de la masa molecular del polímero que puede ir desde 13 00 [g/mol] hasta valores mayores que 50000 [g/mol].

Como resultado de la flexibilidad en su producción y estructura existen un gran número de compuestos pertenecientes a esta familia (ilustración 10) ya que puede modificarse la longitud de los bloques tanto hidrofílicos como hidrofóbicos alterando en conjunto el comportamiento de la molécula. Esta misma versatilidad permite que existan moléculas con propiedades en solución si milares aunque su tamaño sea completamente distinto.

Es el balance hidrofílico-lipofílico de la molécula lo que permite que esta familia de tensioactivos, Pluronic tenga un amplio espectro de aplicación en muchas ramas de la industria como ejemplos tenemos: productos para el cuidado personal, blanqueado de pulpa de papel, procesamiento de fibras, limpieza de metales, aplicaciones agrícolas hasta aplicaciones novedosas que son el uso de Pluronic

## MARCO TEORICO

como matriz polimérica en formulaciones farmacéuticas antitumorales y anticancerígenas.



**Ilustración 8 Malla de copolímeros**

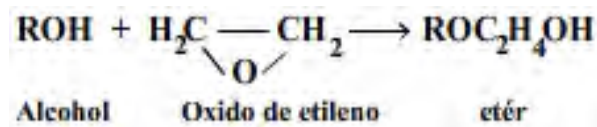
*Nomenclatura: copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno*

Se emplea la palabra Pluronic seguido de una literal L, P o F que describe el estado físico de agregación, luego se indica la masa de la porción hidrofóbica con un bloque de 1 o 2 dígitos del 3 al 12 (de 950 a 4000 [g/mol]), seguido de un dígito del 1 al 8 (10% a 80%) que indica el porcentaje en masa de la porción hidrofílica en la molécula. Los polímeros inversos contienen adicionalmente la letra R entre los bloques de dígitos. Por ejemplo Pluronic L61, es un líquido con masa molecular promedio de 2000 [g/mol].

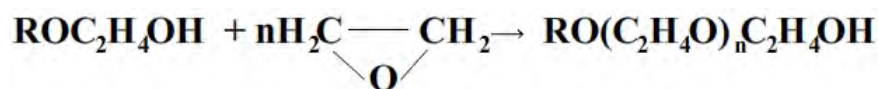
## MARCO TEORICO

### *Polioxietilen(n) alcoholes*<sup>10, 11</sup>

Los polioxietilén alcoholes son tensoactivos no iónicos que se producen a partir de alcoholes de cadena lineal o ramificada, la reacción química que genera estos tensoactivos consiste en la adición de moléculas de óxido de etileno al grupo hidroxilo del alcohol para formar un éter.



Posteriormente puede adicionarse al éter la cantidad  $n$  de moléculas que se requiera para obtener un tensoactivo con determinadas propiedades, definidas por la afectación del balance hidrofóbico-hidrofílico de la molécula.



Donde el numero  $n$  es el promedio de unidades de óxido de etileno condensadas en la molécula.

Estos tensoactivos son fabricados por distintos métodos entre ellos se encuentran<sup>12</sup>:

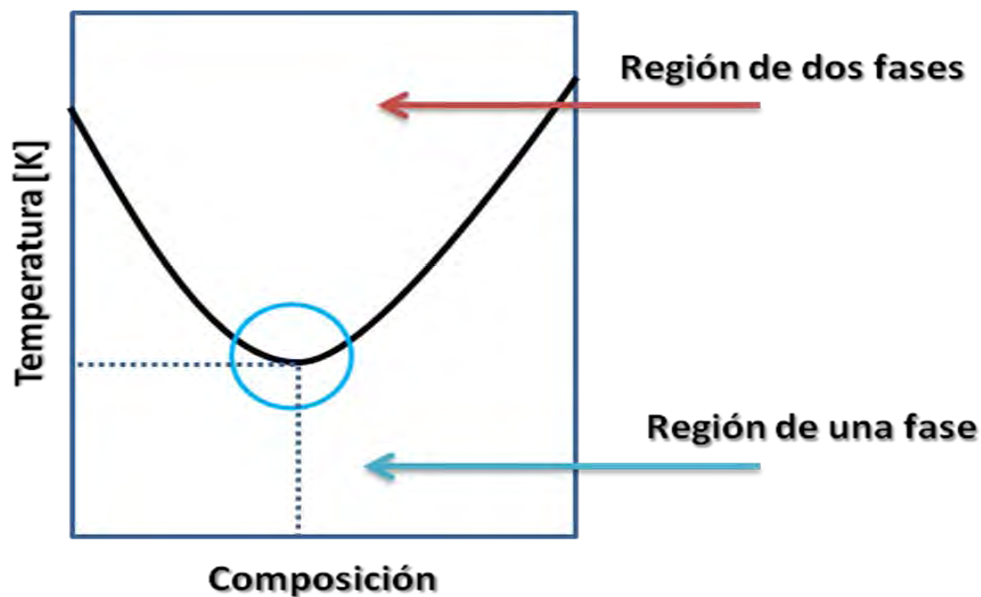
1. Síntesis de Williamson, reacción de bromuro de alquilo con sal mono sódica de polietilén glicol, para obtener el alcohol etoxilado y bromuro de sodio.
2. Eterificación por reacción de alquil-*p*-toluen sulfonato y polietilén glicol; se obtiene alcohol etóxico y *p*-toluen sulfonato.
3. Eterificación por reacción de alcohol con óxido de etileno.

Los métodos 1 y 2 se emplean para producir el alcohol etóxico con una distribución homogénea de longitud de cadena de óxido de etileno. El tercer método es usado ampliamente en la industria ya que la materia prima está disponible en el mercado y puede llevarse a cabo bajo distintas condiciones de reacción modificando el tipo de catálisis ácida o básica, la concentración de catalizador, temperatura, presión y tiempo de reacción.

### *Punto de enturbiamiento y curva de solubilidad*<sup>13</sup>



Los tensoactivos etoxilados presentan un comportamiento anómalo en solución respecto a los solutos comunes que son aquellos que al incrementarse la temperatura del disolvente incrementan la solubilidad permitiendo la adición de una cantidad extra de material a la solución; estos materiales por el contrario disminuyen su solubilidad al incrementarse la temperatura del medio, dando origen a sistemas con puntos de solubilidad crítica inferior.



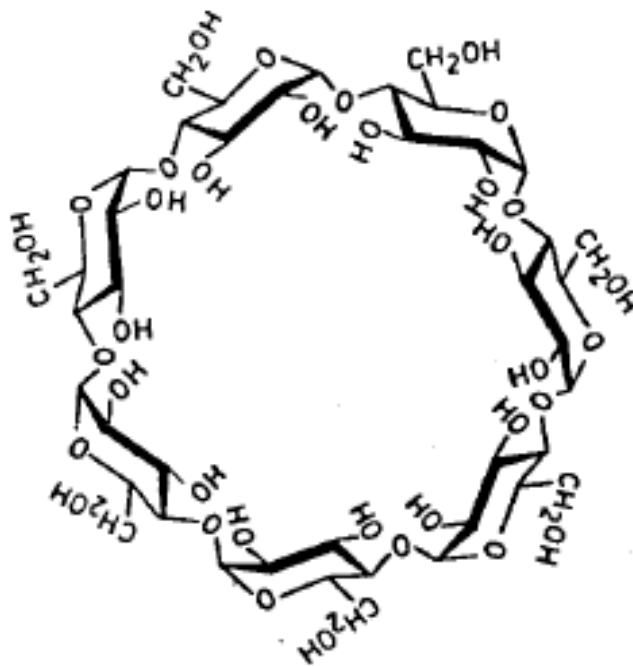
**Ilustración 9 Punto crítico de solubilidad inferior**

Una teoría para explicar este fenómeno es la deshidratación de las cadenas de óxido de etileno, porque al incrementarse la temperatura la energía cinética de las moléculas del disolvente (agua) se incrementa reduciendo la interacción por puentes de hidrógeno formados con las moléculas de óxido de etileno. Al incrementarse la temperatura del medio y deshidratarse las cadenas hidrofílicas el sistema comienza a presentar opalescencia debido a la formación de microgotas de copolímero en la solución, hasta que se alcanza el punto de turbidez máxima, segregación total en dos fases, el fenómeno de turbidez se presenta en un intervalo de temperatura porque el polímero tiene una distribución de pesos moleculares así no todas las moléculas que la componen se deshidratan simultáneamente. El rompimiento que sufre la disolución afecta sus propiedades fisicoquímicas de forma radical como son: separación en dos fases y modificación de la viscosidad; estos cambios son aprovechados por ejemplo en procesos de limpieza donde se requiere

## MARCO TEORICO

de di soluciones con baja tensión interfacial que el iminen de la superficie un contaminante a temperaturas cercanas al punto de enturbiamiento<sup>14,15</sup>. Cuando el contaminante ha sido removido hacia la disolución un incremento en la temperatura la rompe y se recuperan los componentes de esta; uno de los componentes arrastra el contaminante que luego es eliminado y la disolución puede ser regenerada, este proceso aprovecha la máxima actividad superficial del tensoactivo en las cercanías del punto crítico de solubilidad inferior.

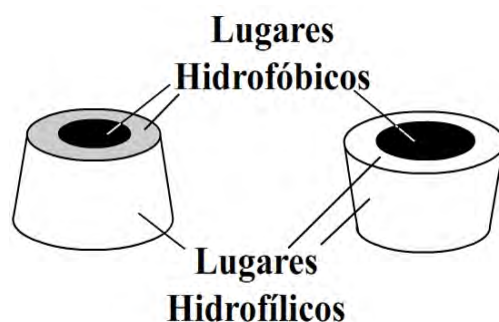
### Ciclodextrina<sup>16</sup>



**Ilustracion 6  $\beta$ -Ciclodextrina** Chemical Reviews, 1998, Vol. 98, No. 5 1745

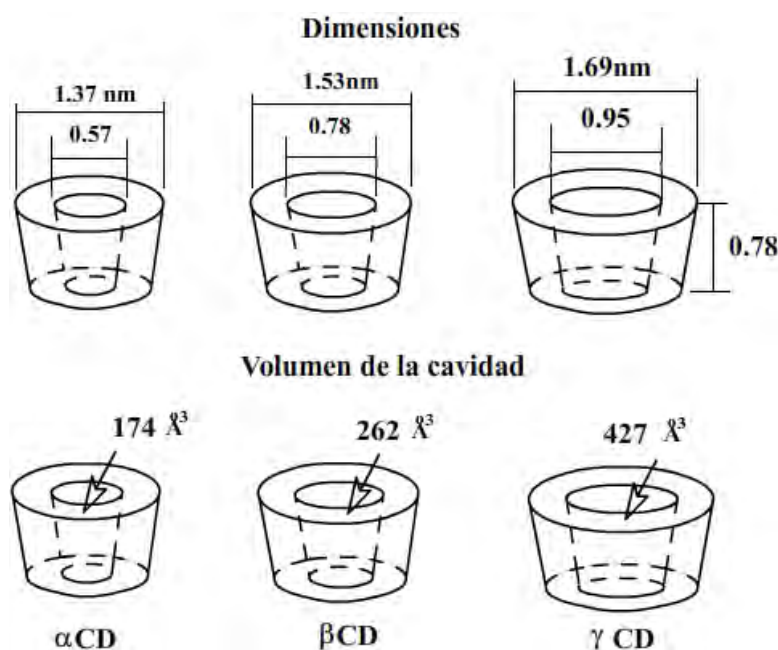
Las Ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos que tienen 6, 7 u 8 unidades de glucopiranosas unidas por enlaces glucosídicos  $\alpha$ -1,4. Reciben el nombre de  $\alpha$ ,  $\beta$ , o  $\gamma$  Ciclodextrina según el número de unidades de glucopiranosas que las conformen.

Fueron descubiertas en 1891 en un proceso de digestión de almidón con *Bacillus amylobacter*, Villier publicó sus resultados indicando que de 1000[g] de almidón se obtuvieron 3[g] de un sólido cristalino que fue llamado celulosina, posteriormente se determinó que probablemente eran  $\alpha$  y  $\beta$  Ciclodextrina. A finales de 1960 la investigación de estos materiales era tal que se conocían los métodos de producción en laboratorio, así como sus propiedades físicas y químicas.



**Ilustración 10 Estructura de las Ciclodextrinas**

Las Ciclodextrinas son moléculas con estructura similar a un cono truncado con una cavidad en el centro, como anillos cónicos, poseen regiones hidrofílicas: cara exterior de la molécula y base mayor del anillo, y regiones hidrofóbicas, interior de la molécula y base menor del anillo, este comportamiento se debe a la ubicación de los grupos hidroxilo y los átomos de oxígeno afines al agua.



**Ilustración 11 Ciclodextrinas**

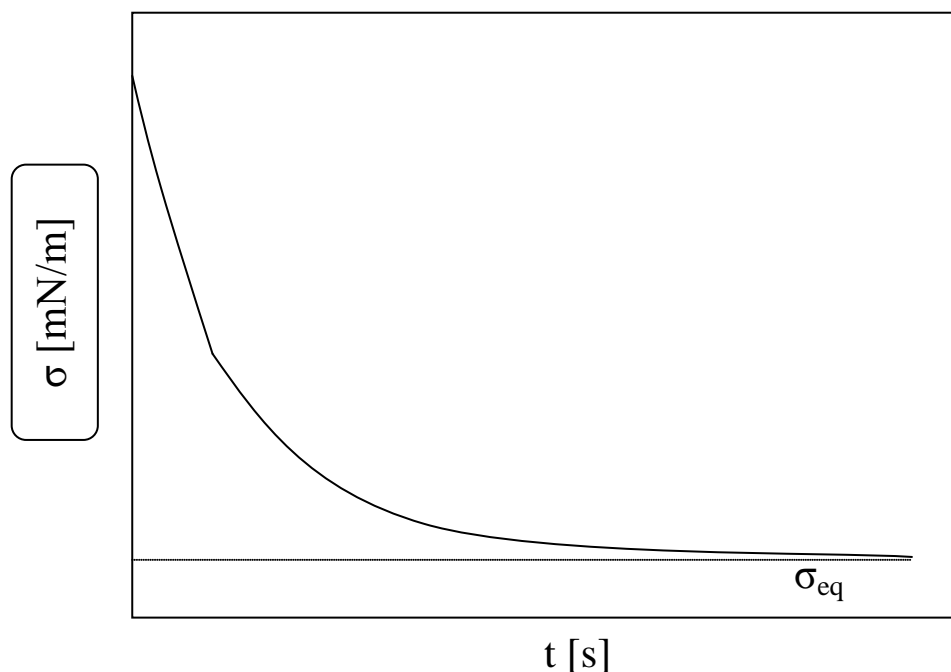
Esta estructura hace posible el potencial establecimiento de moléculas huésped con porciones hidrofóbicas en su estructura dentro de la Ciclodextrina generando así complejos de inclusión. Al estar compuestas por unidades repetitivas (glucopiranosas) el tamaño de la molécula depende del número de unidades y mientras mayor sea

## MARCO TEORICO

esté, el volumen de la cavidad interior de la Ciclodextrina (CD) también lo será. La molécula de menor volumen en la cavidad es la  $\alpha$ -CD  $174 \text{ \AA}^3$  y la de mayor volumen es la  $\gamma$ -CD  $488 \text{ \AA}^3$ .

Debido a sus características estructurales estas moléculas se emplean como agentes de formación de complejos de inclusión<sup>17,18,19</sup> propiedad que les permite incrementar la solubilidad de muchas sustancias en medio acuoso, ya que actúan como recipientes donde la molécula a solubilizar puede depositarse y permanecer en la solución. Al formar el complejo de inclusión suelen modificarse las propiedades de la molécula huésped, incrementando su estabilidad térmica y química al impedir su reacción con otras moléculas.

*Tensión superficial dinámica*<sup>20</sup>



**Ilustración 12 Tensión superficial dinámica**

La tensión superficial de un sistema depende del tiempo de envejecimiento de la superficie y de las interacciones moleculares de las sustancias que forman la disolución, porque en una superficie recién formada las moléculas de tensoactivo no están presentes, conforme transcurre el tiempo el tensoactivo se adsorbe en la interfase provocando una disminución de la tensión superficial. La velocidad con que

## MARCO TEORICO

sucede este fenómeno de disminución de la tensión superficial se ve afectado por dos mecanismos: difusión del tensoactivo del seno del líquido a la capa molecular inmediata a la interfase y la adsorción del tensoactivo en la interfase, de estos mecanismos alguno resulta ser el paso controlante.

---

<sup>4</sup> Aviña Guerrero, 1995

<sup>5</sup> Mora Pale, 2000

<sup>6</sup> Harkins y Jordan, 1930

<sup>7</sup> Viades Trejo, 2008

<sup>8</sup> Viades Trejo y Gracia Fadrique, 2006

<sup>9</sup> BASF, 1993.

<sup>10</sup> Rosen, 1989.

<sup>11</sup> Atwood, 1963

<sup>12</sup> Satkowski, et. Al.

<sup>13</sup> Inoue, 2008

<sup>14</sup> Quina Frank, et. Al., 1988

<sup>15</sup> Paleogos Evangelos, et. Al., 2005

<sup>16</sup> Szejtli, 1988.

<sup>17</sup> Pérez Casas, et. Al., 2007

<sup>18</sup> Tovar Morales, 2004

<sup>19</sup> Piñeiro Angel et. Al. 2007

<sup>20</sup> Ward y Tordai, 1946

## HIPOTESIS

### Hipótesis

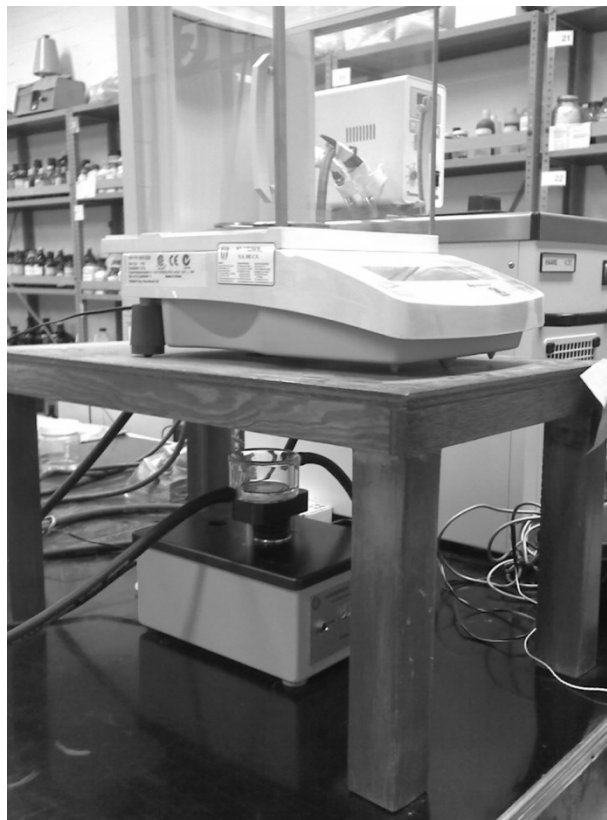
- La formación de complejos de inclusión entre tensoactivos y la molécula de  $\alpha$ -Ciclodextrina puede ser determinada mediante mediciones de tensión superficial ya que luego de adicionar la Ciclodextrina y formarse el complejo de inclusión la concentración de tensoactivo libre en la disolución se verá reducida y el efecto macroscópico será un incremento en la tensión superficial del sistema respecto de la disolución de tensoactivo puro.
- El Synperonic PE/L61 interactuará con la molécula de Ciclodextrina, cuando el sistema se encuentre en la vecindad inferior del punto de enturbiamiento pues la molécula de copolímero se deshidrata y las cadenas laterales, formadas por óxido de etileno, adquieren un carácter parcial hidrofóbico permitiendo que la cadena ingrese en la Ciclodextrina, formando así el complejo de inclusión; se observará en consecuencia un incremento en la tensión superficial de la disolución.
- La molécula de polioxietilén(8) monooctadecil éter formará complejos de inclusión con la  $\alpha$ -Ciclodextrina, ya que posee una cadena hidrocarbonada hidrofóbica capaz de interactuar con el interior hidrofóbico de la  $\alpha$ -Ciclodextrina, micro-ambiente por el que presentará preferencia, se observará entonces un incremento en la tensión superficial al adicionar  $\alpha$ -Ciclodextrina a la disolución de tensoactivo puro.

## EQUIPO

### Equipo

#### Tensiómetro de Anillo de Du Noüy

El tensiómetro de anillo de Du Noüy utilizado para las mediciones de tensión superficial es un equipo construido en el Laboratorio de Superficies formado por una balanza digital marca HOAUS Modelo Adventurer con resolución de 0.001[g], un anillo de Du Noüy de platino-iridio, CSC Scientific Company (Perímetro del anillo= 5.992cm,  $R/r= 53.6$ ) suspendido en la parte inferior de la balanza con un gancho metálico.



**Ilustración 1 Tensiómetro de anillo**

## EQUIPO



**Ilustración 2 Detalle del sistema de elevación y celda de medición**

La celda de medición de tensión superficial consiste de un recipiente de vidrio de 50[mL] de capacidad con doble pared que permite el flujo de líquido refrigerante (MEG) para mantener constante la temperatura del sistema; para este fin se empleó un baño térmico marca HAAKE modelo K20 con la unidad de control de temperatura DC 30 con variaciones de  $\pm 0.1[^\circ\text{C}]$ .



**Ilustración 3 Celda de medición**



## EQUIPO

La celda de medición es soportada y desplazada verticalmente a una velocidad aproximada de 0.05[cm/s] empleando un elevador mecánico.

### Tensiómetro LAUDA TVT 2: Método de Volumen de gota<sup>21,18</sup>

Las mediciones con la técnica de volumen de gota se llevaron a cabo con un Tensiómetro LAUDA TVT 2.



**Ilustración 4 Tensiómetro Lauda TVT 2**

El equipo TVT 2 esta compuesto por:

**Unidad de control** que permite la operación y control de la barrera móvil del equipo de medición, que desplaza el embolo de la jeringa. Esta unidad funciona de forma independiente a la unidad de procesamiento de información ( PC) contiene los circuitos de detección de la celda fotoeléctrica así como indicadores luminosos de operación.



**Ilustración 5 Unidad de control TVT 2 Lauda**

## EQUIPO

**Unidad Termoestabilizadora** marca HAAKE modelo B5 con la unidad de control de temperatura C10



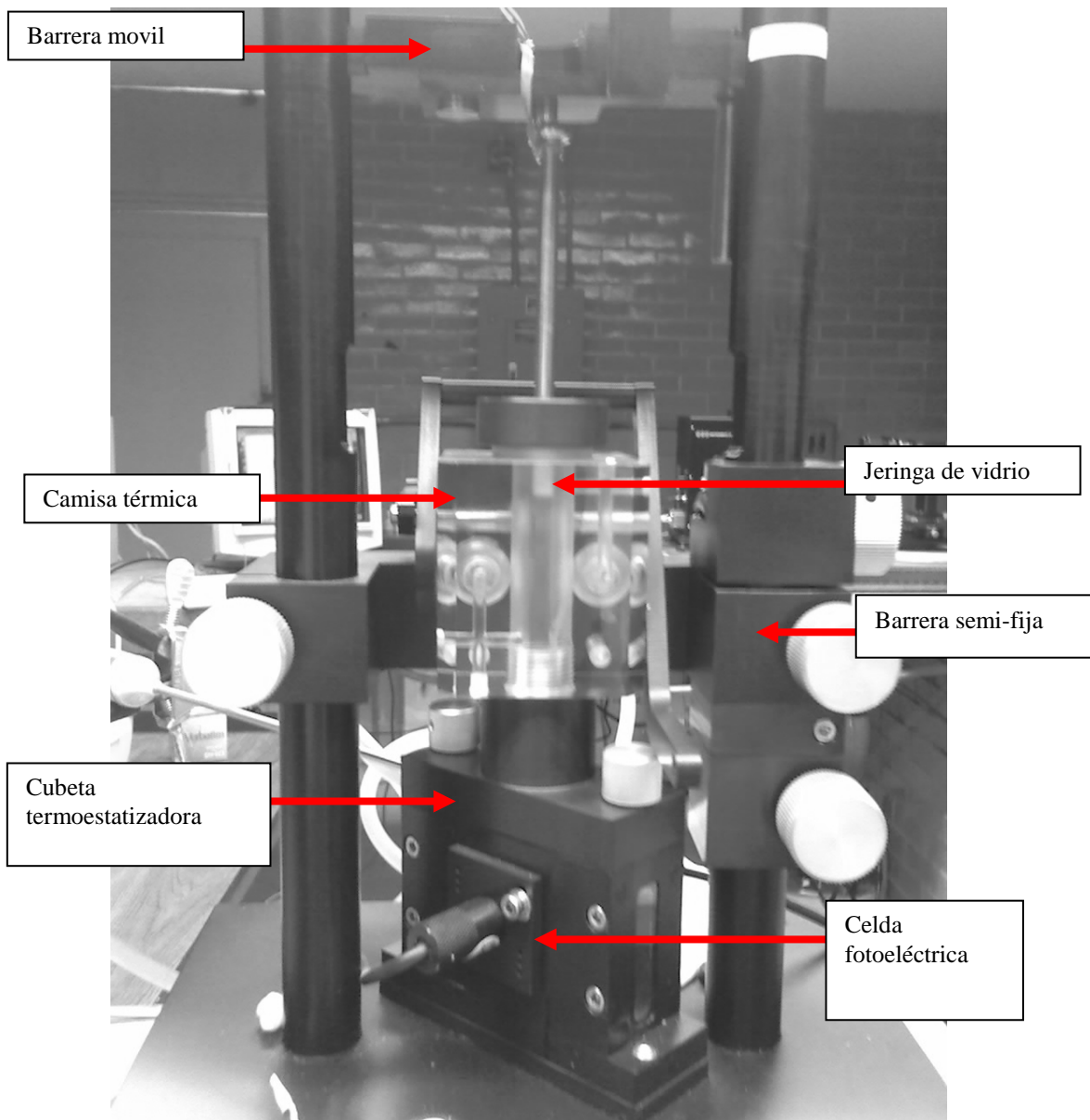
Ilustración 6 Unidad Termostabilizadora Haake B5

**Unidad de medición** conformada por una jeringa de vidrio de 2.5 [ml] de capacidad, camisa térmica de PMMA que posee internamente un canal de paso para fluido térmico, proveyendo así al sistema de temperatura constante; celda termoestabilizadora que al ser traslúcida permite ver el líquido dentro de la jeringa para asegurar la ausencia de burbujas en el interior y una cánula de acero inoxidable Kanüle SK ½ EGZ 005 con radio interno,  $r_i=1.08[\text{mm}]$  y radio externo  $r_e=1.39[\text{mm}]$

Una celda de medición con control de temperatura, cubeta, donde se coloca el recipiente de cuarzo encargado de recibir el líquido expulsado de la jeringa, aquí se ubica también la celda fotoeléctrica que detecta el paso de la gota de líquido cuando se interrumpe la señal luminosa.

Un soporte con barrera semi-fija de operación manual, que sirve como punto de montaje para la jeringa y permite su posicionamiento en la celda de medición y una barrera móvil de operación automática, que desplaza el émbolo de la jeringa, expulsando el líquido del interior para formar gotas.

## EQUIPO



**Ilustración 7 Unidad de medición Lauda TVT 2**

**Unidad de procesamiento de datos:** es un equipo de computo con la instalación del software Lauda TVT2. Esta interfaz permite seleccionar diversos modos de medición de la tensión superficial de una sustancia, entre ellos: método Estático, Dinámico y Quasi-estático, cuya principal variante es el perfil de rapidez de avance del embolo de la jeringa que se ve reflejado como una velocidad de flujo distinta en cada caso; en el método Quasi estático se controla el volumen desplazado por el embolo (distinto en cada medición) a un velocidad de flujo constante.

## EQUIPO

### **Tensiómetro KSV CAM 200.<sup>71</sup> Método de gota pendiente**

El equipo empleado para estas determinaciones de tensión superficial es un tensiómetro de gota pendiente y ángulo de contacto de la empresa KSV INSTRUMENTS modelo CAM 200 que consta de los siguientes elementos:

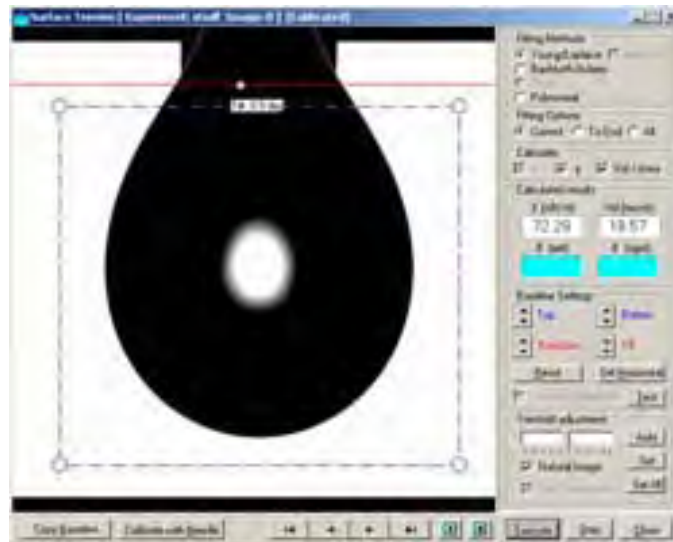
Video cámara CCD, registro de imagen, soporte de muestra ajustable, soporte de celda de medición ajustable, fuente de luz monocromática y software interfaz CAM200. La video cámara CCD cuenta con un módulo de video monocromático Jai CV-M50 con sensor CCD de imagen de estado sólido, cuya resolución de imagen es de 512x512 pixeles además de un lente objetivo telecéntrico con 55 mm de longitud de foco y registrador de imágenes Matrox Meteor II con velocidad de captura ajustable. El sistema tiene un soporte de posición ajustable (vertical y horizontal) para la celda de medición con control eléctrico de temperatura integrado en la base, que emplea la unidad OMRON E5GN para tal fin y como dispensador manual de muestra, una micro jeringa Hamilton de 10 $\mu$ L con aguja de acero inoxidable.



**Ilustración 8 Tensiómetro CAM200 KSV Instruments**

El software interfase CAM200 instalado en la unidad de procesamiento PC, permite la captura de datos a partir de la imagen registrada y su procesamiento para el cálculo de tensión superficial así como ángulo de contacto, el ambiente de trabajo se muestra a continuación.

## EQUIPO



**Ilustración 9 Ambiente de Trabajo CAM200**

La captura de información es configurable en velocidad de captura de imagen, número de cuadros a registrar, tipo de imagen (imagen blanco y negro o imagen natural) y las características seleccionadas dependen de las propiedades de la sustancia en estudio. El software posee dos métodos de ajuste de ecuaciones al perfil de la gota para el procesamiento de los datos, ajuste mediante la ecuación de Young-Laplace y mediante la ecuación de Bashford-Adams

---

<sup>21</sup> Hernández Pascacio, 2006

## MATERIALES

### **Materiales**

En este trabajo se empleó:

Copolímeros de tribloque de óxido de etileno- óxido de propileno

Pluronic L61, P olioles, con m asa m olecular promedio de 20 00[g/mol], no presenta información sobre la pureza del compuesto.

Synperonic PE/L61, Imperial C hemical I ndustries (ICI), masa m olecular promedio de 20 00[g/mol], no pr esenta i nformación s obre l a pureza del compuesto.

Alcoholes etoxilados

Polioxietilén (8) mono octadecil éter  $C_{34}H_{70}O_9$ , CAS: [13149-87-6], Fluka Bio Chemika, masa molecular de 622.91 [g/mol], y pureza > 98% (TLC).

Ciclodextrina

$\alpha$ -Ciclodextrina, Sigma-Aldrich, CAS: [10016-20-3 ] con pureza > 98%, masa molecular de 972.84[g/mol], formula molecular:  $C_{36}H_{60}O_{30}$ .

### Técnicas experimentales

La tensión superficial es una propiedad que presenta alta sensibilidad a la composición de una disolución (debido a las propiedades de los anfífilos que tienen preferencia por la superficie porque es allí donde estas moléculas presentan el estado de menor energía en cuanto a las interacciones con las moléculas de disolvente) trabajando en la región adecuada de concentración que se identifica en el diagrama Tensión superficial-vs-Composición y depende de las propiedades de cada molécula, por ello es conveniente su utilización como técnica experimental que permite determinar la existencia de interacciones entre las sustancias que se encuentran presentes en una disolución y a que pueden detectarse cambios muy pequeños en la concentración de las disoluciones.

Las interacciones a nivel molecular que se presentan entre las sustancias de la disolución se ven entonces reflejadas a nivel macroscópico como cambios en una propiedad de superficie que es fácilmente mensurable con una gran cantidad de técnicas experimentales disponibles, cuya selección depende finalmente de las propiedades de las sustancias que conformen el sistema.

Las interacciones Ciclodextrina-tensoactivo no iónicos fueron estudiadas a través de mediciones de tensión superficial con las técnicas de anillo de DuNoüy y Volumen de gota, ambos equipos se encuentran disponibles en el laboratorio de Superficies de la Facultad de Química.

Los materiales fueron empleados sin tratamiento previo.



Ilustración 1 Estudio del punto de enturbiamiento.

#### ***Determinación del punto de enturbiamiento.***<sup>13</sup>

La masa empleada de las sustancias se determinó en una balanza digital marca SHIMADZU modelo AW220 con resolución de 0.0001[g].

Las disoluciones de Pluronic L61 se prepararon de la siguiente forma:

Se adiciona aproximadamente 10[mL] de agua destilada en un matraz de masa

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

conocida, (previamente pesada y registrada esta información) posteriormente se agrega Pluronic L61, gota a gota al agua contenida en el matraz (se prepararon disoluciones de 0.01% hasta 3% peso), esto para evitar la formación de geles pues la adición de agua al copolímero puede conducir a la formación de geles de difícil disolución. En este momento de la experimentación el Pluronic comienza a hidratarse y adquiere un color blanquecino. Una vez agregado el Pluronic se adiciona agua hasta llegar a 100[g] de disolución y se mantiene el sistema en agitación vigorosa por 2[h], este material al ser más denso que el agua  $1.01[\text{gcm}^{-3}]$  se deposita en el fondo del matraz y se adhiere a este, complicando el proceso de disolución pues disminuye la superficie de material expuesta al disolvente, por ello el sistema se agita vigorosamente una vez que ha sido agregado el Pluronic. Después de este periodo la disolución se mantiene en refrigeración por 3[h] y posteriormente se agita por 2[h]. Esto es necesario para asegurar la disolución completa del copolímero<sup>22</sup>, que presenta una solubilidad mayor a menor temperatura. Para determinar el intervalo de enturbiamiento se colocan 20[mL] de disolución de copolímero de concentración conocida en un tubo de ensayo con tapón para evitar la pérdida de disolvente por evaporación, se coloca también un termómetro de inmersión con resolución de  $0.5[^\circ\text{C}]$  para conocer la temperatura del sistema, y se mantiene en agitación para asegurar la homogeneidad del sistema en concentración y temperatura.

El dispositivo, se monta en un soporte universal sobre una parrilla de agitación con calentamiento. La disolución en el tubo es calentada en un baño térmico (formado con un vaso de precipitados con capacidad para 250[mL] lleno de agua destilada para asegurar una correcta inspección visual del sistema, evitando la formación de burbujas en la pared exterior del tubo que contiene la muestra. La temperatura se incrementa a razón de  $0.5[^\circ\text{C}/\text{min}]$  registrando la temperatura de inicio de la opalescencia y la temperatura de turbidez declarada, hasta alcanzar  $65[^\circ\text{C}]$  (debido a observaciones experimentales) una vez alcanzada esta última temperatura el tubo es retirado del baño de calentamiento y se permite su enfriamiento hasta temperatura ambiente registrando nuevamente las temperaturas de interés. Las mediciones son hechas por triplicado. La información colectada es representada en forma gráfica (Punto de enturbiamiento en función de la concentración) para construir el gráfico de puntos de enturbiamiento o curva de solubilidad del copolímero.



### **Determinación de tensión superficial método de Anillo de Dü Noüy**

La muestra de disolución de S ynperonic PE/L61 ó P luronid L61, estudiada en el tensiómetro de Anillo de Du Noüy, se coloca en la celda de medición y transcurridos 30 minutos se realiza la medición de tensión superficial, el tiempo de reposo previo a la medición fue establecido debido a las propiedades de las moléculas de este tensoactivo polimérico, que tienen movilidad limitada en la disolución por ser cadenas de gran tamaño, (y de acuerdo a la teoría, por la existencia de 2 fenómenos de transporte que controlan el proceso de migración de la molécula del seno del líquido hacia la superficie,) y en consecuencia el valor de tensión superficial del sistema se modifica constantemente conforme ingresan moléculas del tensoactivo a la superficie, hasta que se alcanza un valor de tensión superficial de equilibrio cuando las velocidades de adsorción y desorción de las moléculas de tensoactivo en la superficie se igualan, es decir cuando se llega al equilibrio dinámico.

El tiempo de reposo es el resultado de diversas mediciones en las que se encontró que el valor de la tensión superficial cambiaba para tiempos de reposo menores a 30 minutos, mientras que a tiempos mayores a este los valores de tensión superficial registrados eran prácticamente constantes.

Los resultados en este equipo se obtienen como valores de masa (fuerza máxima requerida para desprender el anillo de la superficie) en la pantalla de la balanza digital, estos datos de ben entonces se reportados con las ecuaciones correspondientes a la técnica de anillo de DuNoüy de acuerdo a las condiciones ambientales del laboratorio donde se realiza la medición y se obtiene finalmente un valor de tensión superficial correspondiente para la disolución.

### **Determinación de tensión superficial, método de Volumen de gota**

Se realizó en el tensiómetro Lauda TVT 2, equipo que se basa en el volumen de la gota que se forma al desplazar el embolo de la jeringa provocando que el líquido expulsando, al caer interrumpa la señal del fotodetector y se registra entonces el paso de la gota. Con la distancia recorrida por el embolo, necesaria para formar la gota, y las dimensiones de esta se determina el volumen de líquido que formaba la gota este dato permite calcular un valor de tensión superficial ya que es la tensión

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

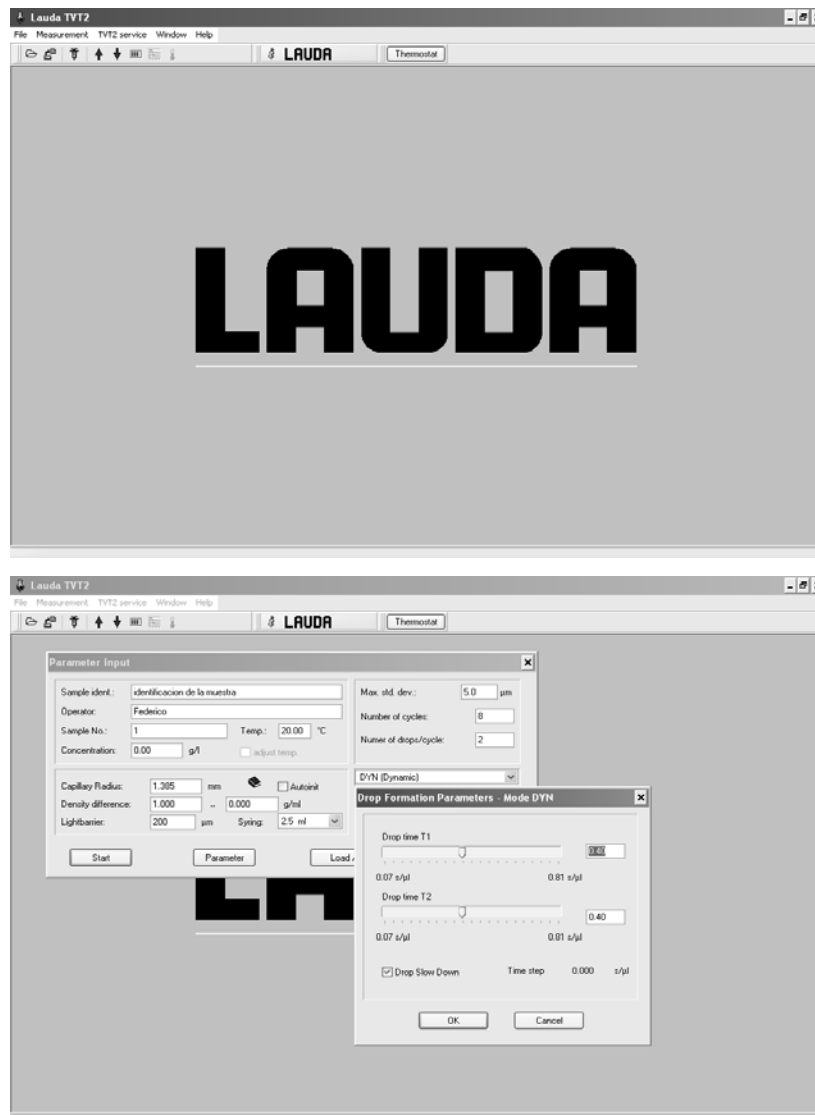
superficial la que permite retener una cantidad de material antes de ser vencida y formarse una gota de líquido.

El proceso de medición de tensión superficial en este equipo se llevó a cabo de la siguiente manera: Se coloca una celda de cuarzo dentro en la celda de medición para contener las gotas de líquido que son expulsadas de la jeringa, antes de realizar la medición se ponen unas gotas de líquido en la celda para evitar efectos de evaporación de la gota que pende en la jeringa y favorecer el equilibrio líquido-vapor. Luego la jeringa enchaquetada se llena con la solución de interés cuidando que no existan burbujas en el interior de ésta, de ser así deben eliminarse ya que el aire al ser compresible modifica gravemente las mediciones de tensión superficial que se basan en el avance del émbolo; entonces la jeringa se fija en el equipo y se coloca en posición empleando las perillas de desplazamiento, en este momento la celda de medición esta aislada y se deja reposar por alrededor de 20 minutos para que se alcancen condiciones de equilibrio térmico.



**Ilustración 2 Unidad de Medición Tensiómetro Lauda TVT 2**

La selección de las condiciones en que se conducirán las mediciones de tensión superficial en este equipo se realizan empleando el software Lauda TVT2 cuyo ambiente de trabajo se muestra en las siguientes imágenes.



**Ilustración 3 Ambiente de trabajo Lauda TVT2**

En la imagen anterior se muestra el cuadro que permite configurar las velocidades de medición de la tensión superficial empleando el método dinámico que requiere los valores extremos de rapidez de flujo y considerando el número de ciclos requerido para el experimento selecciona de forma automática los valores de rapidez de flujo restantes.

Para determinar la tensión superficial de las disoluciones de copolímero de tribloque y la  $\alpha$ -Ciclodextrina (preparadas a partir de una disolución madre de copolímero de concentración 0.06% y adición de  $\alpha$ -Ciclodextrina sólida) se llevaron a cabo estudios iniciales empleando el método de formación dinámica de gota con un intervalo de rapidez de flujo de líquido de 0.40 – 0.80 [s/ $\mu$ l] con estos ensayos se obtuvo un perfil de tensión superficial como función del tiempo y esto permitió escoger la rapidez

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

optima de flujo igual a  $60[s/\mu l]$  con la que se obtiene el valor de tensión superficial de equilibrio (valor de tensión superficial que se alcanza cuando se presentan condiciones de equilibrio entre la superficie y el bulbo).

En este equipo también se estudiaron las disoluciones de polioxietilén(8) mono octadecil éter +  $\alpha$ -Ciclodextrina las cuales se preparan a partir de una disolución madre del alcohol etoxilado.

La disolución madre se preparó agregando el alcohol en estado sólido, a un matraz con agua destilada hasta una concentración de  $0.05[mM]$  el sistema se somete a calentamiento hasta una temperatura de  $40[^\circ C]$ <sup>7</sup> y vigorosa agitación magnética durante 6 horas posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se afora el matraz.

Las disoluciones de alcohol y  $\alpha$ -Ciclodextrina se preparan en matraces aforados donde primero se agrega la Ciclodextrina en estado sólido registrando la masa empleada; cada matraz contiene una cantidad distinta de este material (Tabla 10). Luego se agrega la solución madre en cada uno de los matraces hasta alcanzar la marca de aforo entonces se selló el recipiente, para evitar la pérdida de líquido; para finalizar se agitó la disolución al mismo tiempo que se somete a calentamiento  $40[^\circ C]$  por 3[h] y concluido esto se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Las mediciones de tensión superficial para estos sistemas fueron estudiadas empleando el método quasi estático con distintos parámetros de reducción de volumen de gota (10% a 5%) para obtener el perfil de tensión superficial dinámica de cada disolución, que permite estimar el valor de tensión superficial de equilibrio.

### ***Determinación de la tensión superficial dinámica***<sup>5,7</sup> (Método de gota pendiente)

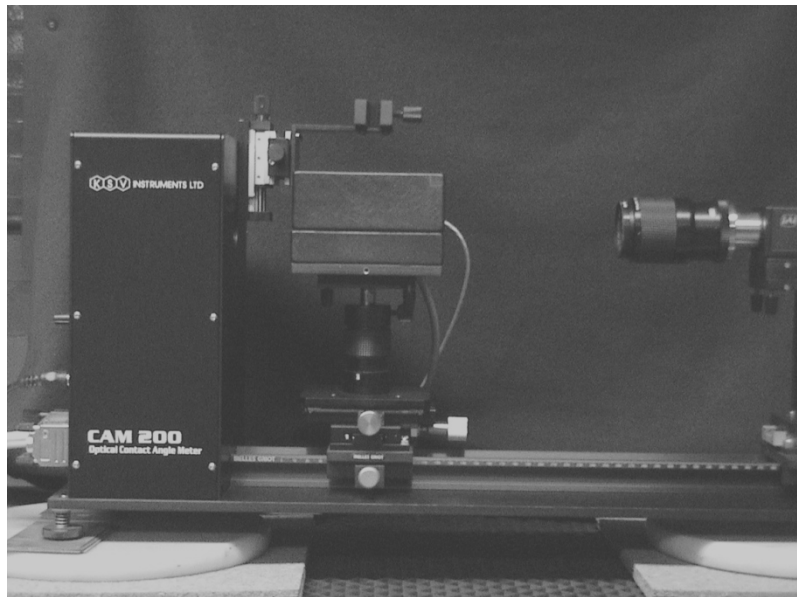
Se preparó una disolución de concentración conocida de Synperonic PE/L61 (0.05% w/w) a partir de esta solución se prepararon las disoluciones restantes que contienen además Ciclodextrina en cantidad conocida 0.01% peso.

El equipo fue calibrado antes de comenzar las mediciones para obtener una lectura veraz de la tensión superficial del líquido estudiado empleando para ello un balín de calibración proporcionado por el fabricante del equipo.

Las soluciones son colocadas en el sistema de inyección de muestra al tensiómetro

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAM200 de la compañía KSV Instruments que basado en el perfil de la gota determina y registra la tensión superficial del líquido en estudio siguiendo un patrón de intervalos de tiempo el cual es indicado mediante el Software del sistema.



**Ilustración 4 Detalle de celda de medición**

Los valores de tensión superficial registrados se grafican y con base en esta información se determinó el valor de tensión superficial de equilibrio como el promedio de los valores de tensión superficial registrados en la región de menor pendiente del gráfico tensión superficial-vs-tiempo.



**Ilustración 5 Gota de solución de Synperonic L61**

---

<sup>22</sup> Mortensen, 2001

**Resultados experimentales y análisis**

Los resultados correspondientes a la curva de solubilidad del copolímero de tribloque Pluronic PE/L61 se presentan en la Tabla 1. Se presenta el punto de enturbiamiento determinado para 14 disoluciones de concentración distinta de copolímero, preparadas según se explica en la sección de metodología experimental.

**Tabla 1**

**Punto de Enturbiamiento de Pluronic L61**

C %(W/W)	T [°C] (inicio)	T [°C] (declarada)	T [°C] (media)
0.01	36.5	57.8	47.1
0.02	31.0	49.0	40.0
0.03	27.5	41.5	34.5
0.04	28.0	38.5	33.2
0.05	25.5	34.0	29.8
0.06	24.5	32.0	28.2
0.07	24.0	32.0	28.0
0.1	23.0	32.5	27.8
0.4	20.0	32.0	26.0
0.6	18.5	26.0	22.2
0.8	18.7	27.0	22.8
1	17.8	25.0	21.4
2	15.0	20.0	17.5
3	15.0	19.5	17.2

El enturbiamiento del sistema copolímero + agua se presenta como un intervalo de temperaturas pues la muestra de copolímero utilizada tiene una distribución de pesos moleculares, donde cada una de las moléculas disgrega de la solución en

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

condiciones distintas de temperatura.

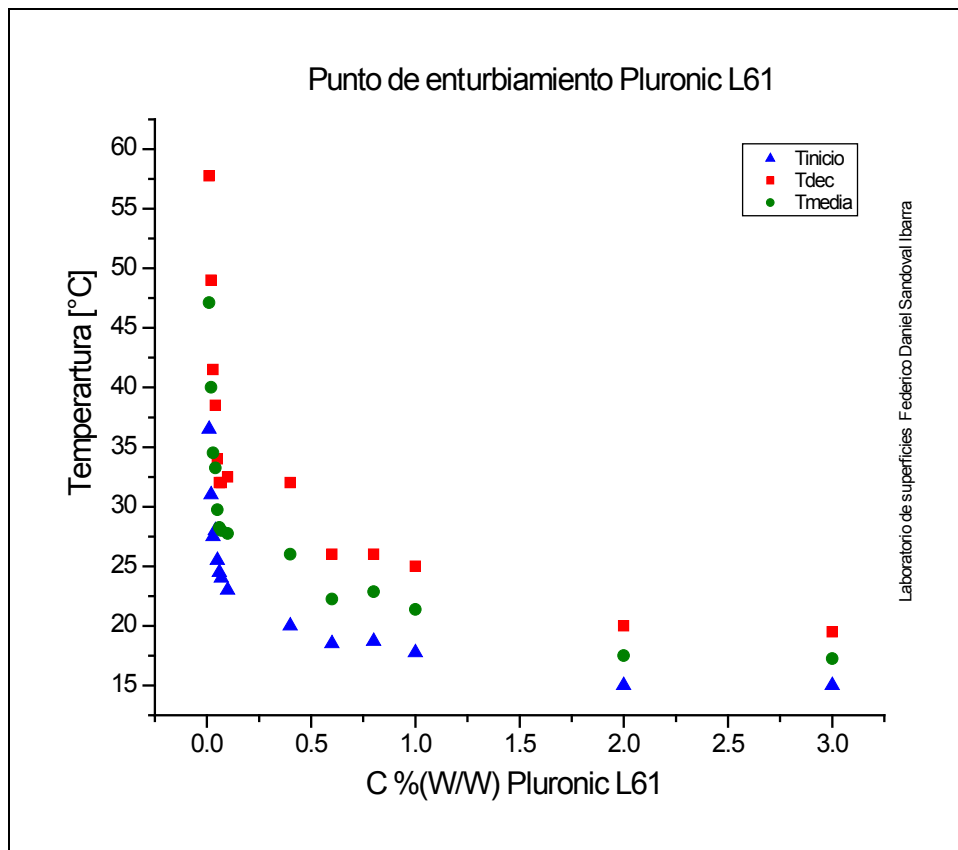
La Tabla 1 muestra 3 columnas identificadas como temperatura de inicio, temperatura declarada y temperatura media es to co rresponde a 2 momentos distintos registrados durante el proceso de estudio del punto de enturbiamiento de cada di solución. C uando se presentó o palescencia en la muestra se registró la temperatura co rrespondiente c omo t emperatura de inicio del pun to d e enturbiamiento, al continuar el calentamiento del sistema se nota el incremento en la turbidez de la solución la cual adquiere una apariencia lechosa, cuando se alcanzó una temperatura tal que la turbidez del sistema ya no presenta cambios, entonces se registró la temperatura de turbidez declarada es decir la separación en 2 fases del sistema. Las mediciones fueron realizadas por triplicado.

La tercer columna es el valor promedio de la columnas uno y dos que sirve para localizar un pu nto q ue se denomina punto de enturbiamiento y q ue pr etende caracterizar a la región de enturbiamiento del sistema, brindando valores puntuales en temperatura de enturbiamiento para cada concentración.

La información de la Tabla 1 se representa en el Gráfica 1 que indica las regiones en las que el sistema es homogéneo, región de u na fase localizada debajo de l os puntos graficados y la región de dos fases que incluye cualquier composición e n que el sistema se encuentre a una temperatura mayor que la temperatura media de turbidez indicada con las marcas "O".

El estudio de s olubilidad del co polímero fue d esarrollado hasta co ncentraciones iguales a 3% peso debido a que para esta concentración no se observaron cambios significativos en el punto de e nturbiamiento r especto a l as co ncentraciones inmediatas inferiores además q ue el estudio está enfocado e n l a r egión de baja concentración. Donde se presento un efecto importante respecto a la concentración del copolímero sobre la tensión superficial del sistema. La obtención de esta curva de so lubilidad fue el primer obj etivo pl anteado p ues con es ta i nformación co mo referencia s e se lecciono l a t emperatura de op eración para l as mediciones posteriores de tensión superficial que debían desarrollarse en la región de una fase del sistema Pluronic L61+ agua.

Gráfica 1



Debido a que el sistema alcanza fácilmente la región de dos fases para cualquier concentración mayor a 0.25%(w/w) donde la insolubilidad se presenta a temperaturas tan bajas como 20[°C] condiciones que son normalmente superadas en el lugar de experimentación, se decidió que la temperatura de operación para la determinación de la curva de tensión superficial fuese 15[°C] evitando así la formación de dos fases en el sistema y asegurando además que las mediciones de tensión superficial fueran lo más cercanas posible al valor real de esta propiedad para el sistema. Así mismo se decidió que el estudio de tensión superficial para los sistemas ternarios copolímero + agua +  $\alpha$ -Ciclodextrina se llevaría a cabo a 20[°C] pues al emplear concentraciones alrededor de 0.005%(w/w) de copolímero se evita el problema de segregación del sistema debido a la insolubilidad que presenta el copolímero por la deshidratación de las cadenas de poli-óxido de propileno. Se estudio el Synperonic PE/L61 además de Pluronic L61 ya que la muestra de este fue contaminada.



**Tensión superficial Pluronic L61**

La información generada de tensión superficial para el sistema Pluronic L61 + agua, a 15°C se muestra en la Tabla 2. Los valores reportados corresponden al promedio de tres mediciones realizadas en el Tensiómetro de anillo. Con esta información se construyo la curva de tensión superficial del Pluronic L61.

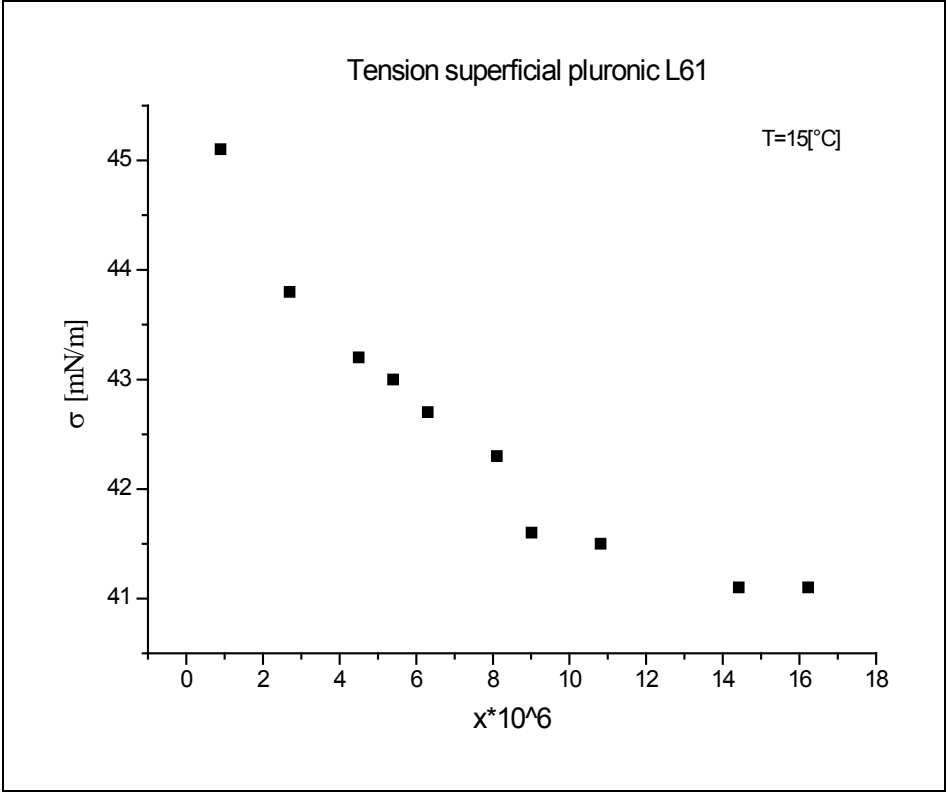
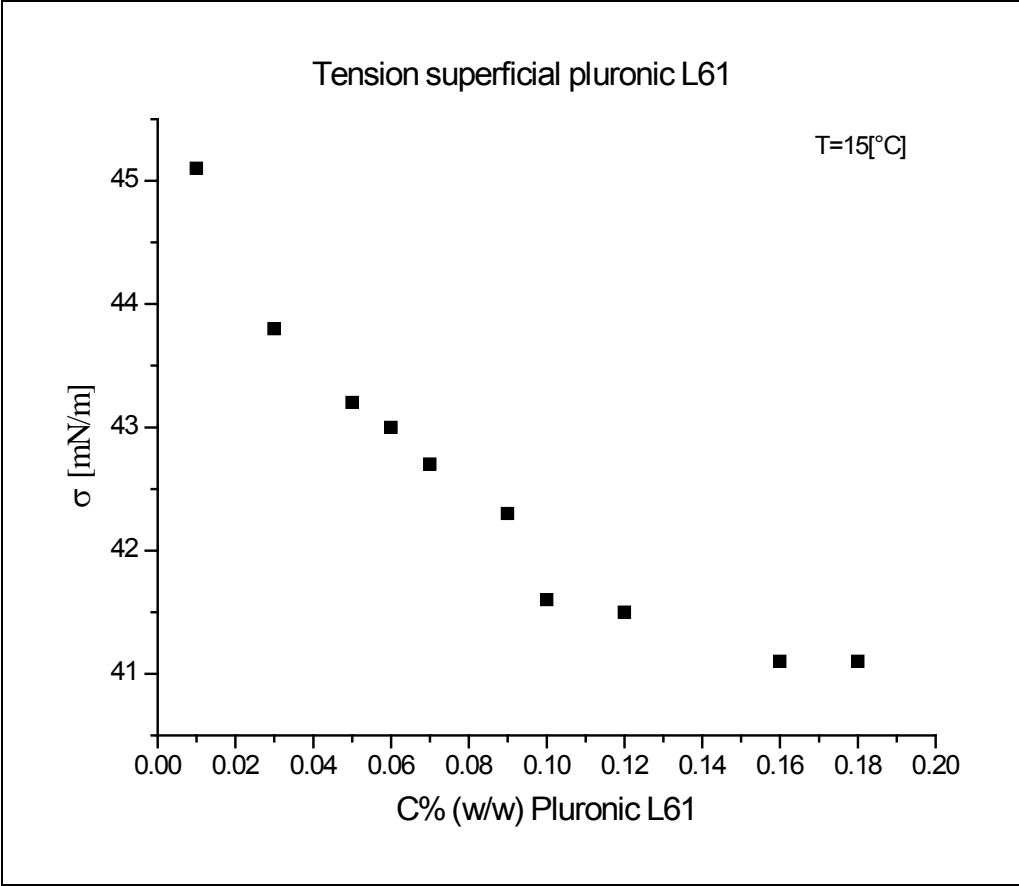
**Tabla 2**

**Tension superficial Pluronic L61 @ 15°C**

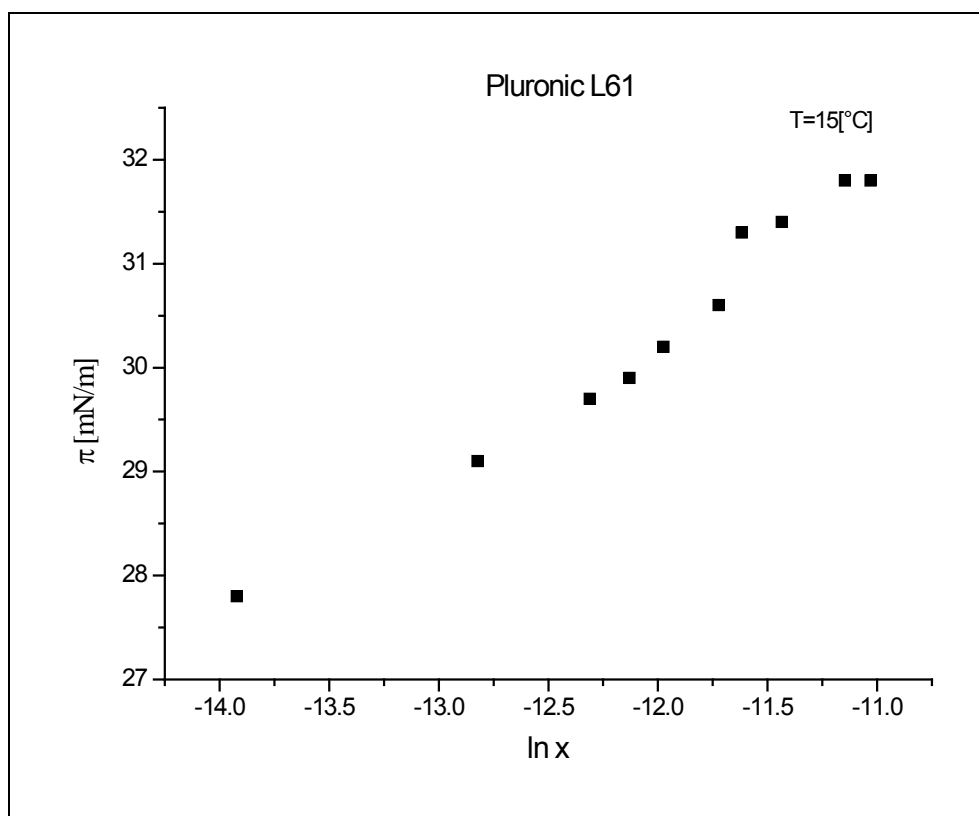
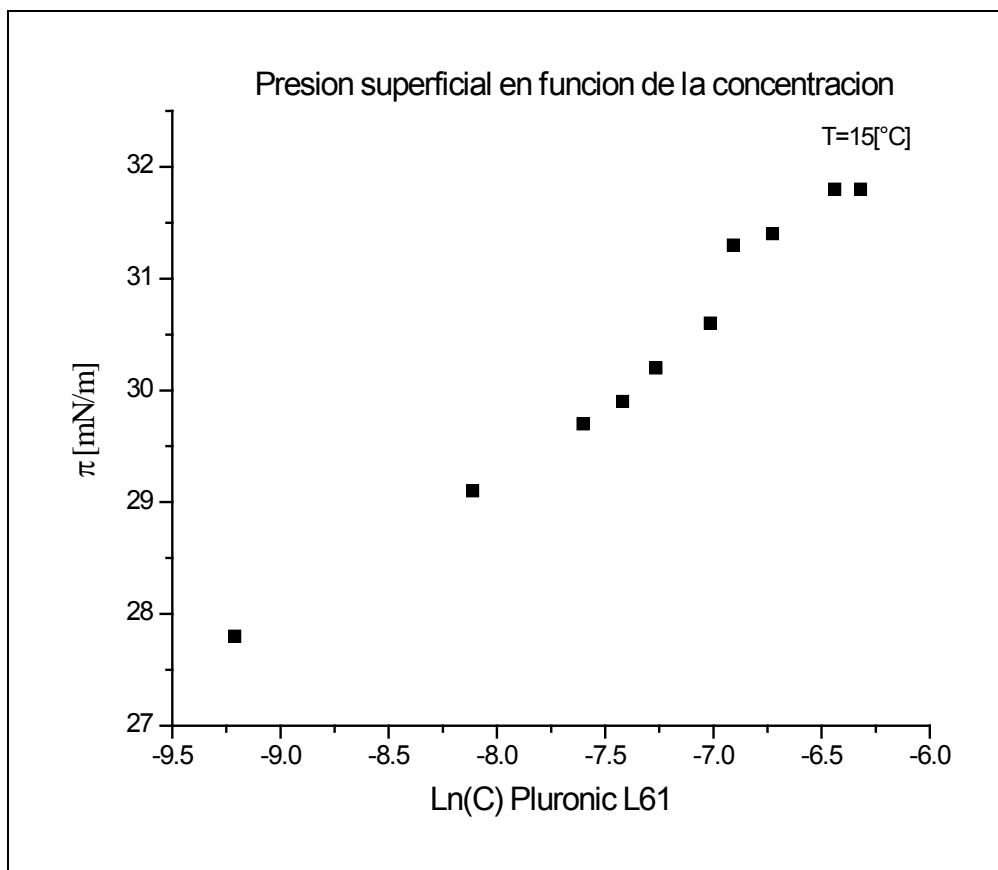
C (%W/W)	$\sigma$ [mN/m]	Desviación Estandar [mN/m]
0.01	45.1	0.00
0.03	43.8	0.09
0.05	43.2	0.07
0.06	43.0	0.11
0.07	42.7	0.04
0.08	41.7	0.04
0.09	42.3	0.00
0.10	41.6	0.04
0.12	41.5	0.11
0.16	41.1	0.09
0.18	41.1	0.12

La Gráfica 2 muestra la curva de tensión superficial del copolímero de tribloque Pluronic L61 en función de la concentración.

Gráfica 2



**Gráfica 3**



## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

La información representada en la Gráfica 2, permitió seleccionar la región de concentración en la que se estudiarían las interacciones del copolímero y la  $\alpha$ -Ciclodextrina, que es la región de baja concentración, menor a 0.04% pues es en esta zona donde se presenta una alta sensibilidad en la tensión superficial del sistema respecto a la concentración del copolímero; una pequeña cantidad de copolímero reduce drásticamente la tensión superficial.

En este punto de la investigación se presentó un inconveniente que impidió continuar el estudio con el Pluronic L61 como copolímero de tribloque, pues la muestra de este material se contaminó, entonces se recurrió al Synperonic PE/L61 que es el mismo compuesto, copolímero de tribloque, aunque es fabricado por otra empresa. Estas sustancias al ser polímeros podemos esperar variación en las propiedades debido a que la distribución de pesos moleculares es distinta, incluso en diversos lotes del mismo fabricante, por ello fue estudiado nuevamente el perfil de tensión superficial del sistema agua+copolímero de tribloque, empleando a hora Synperonic PE/L61.

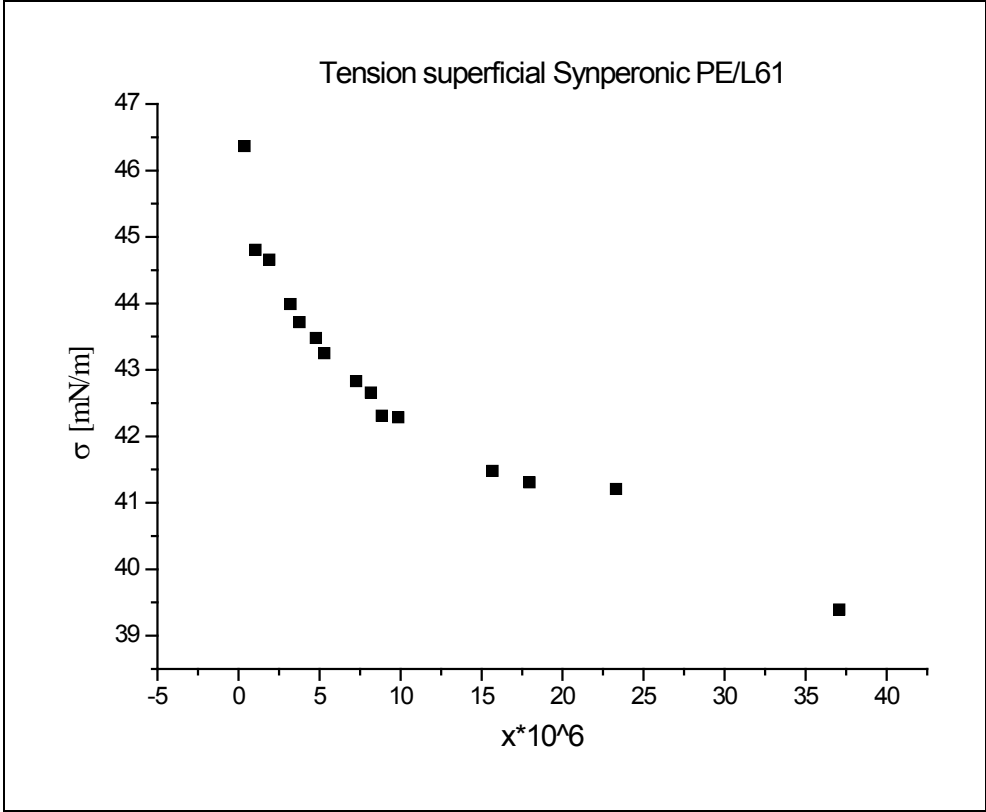
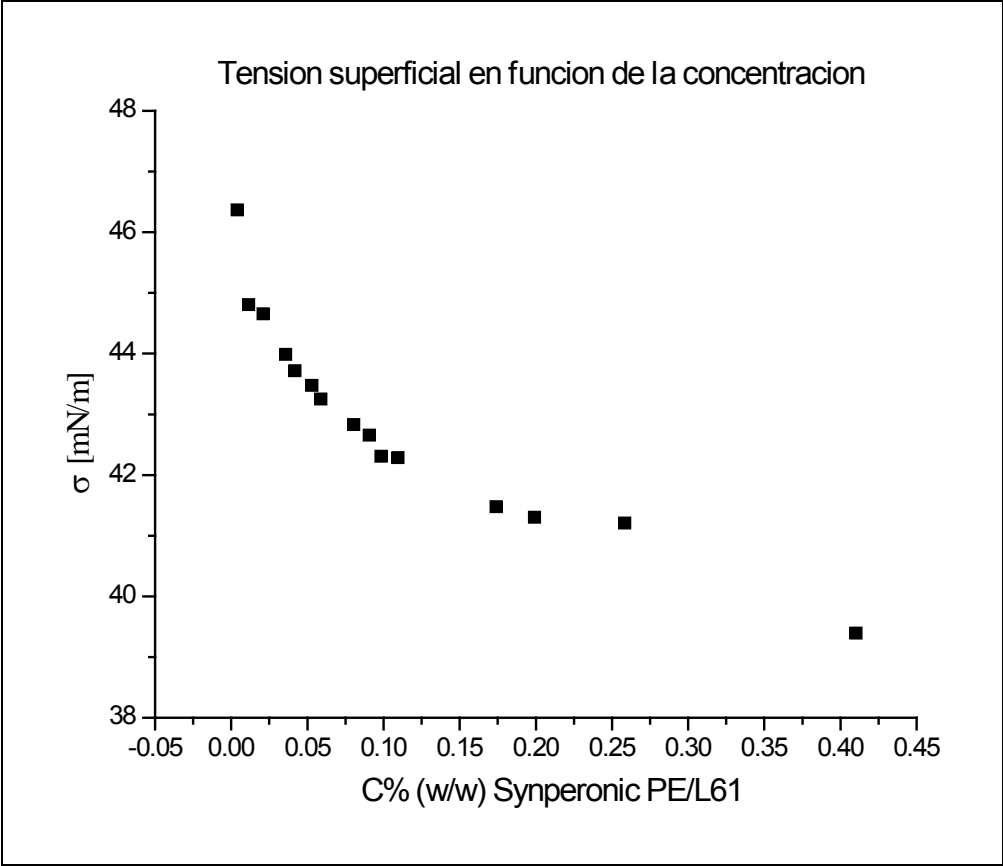
**Tabla 3**

Synperonic PE/L61 @ 20°C

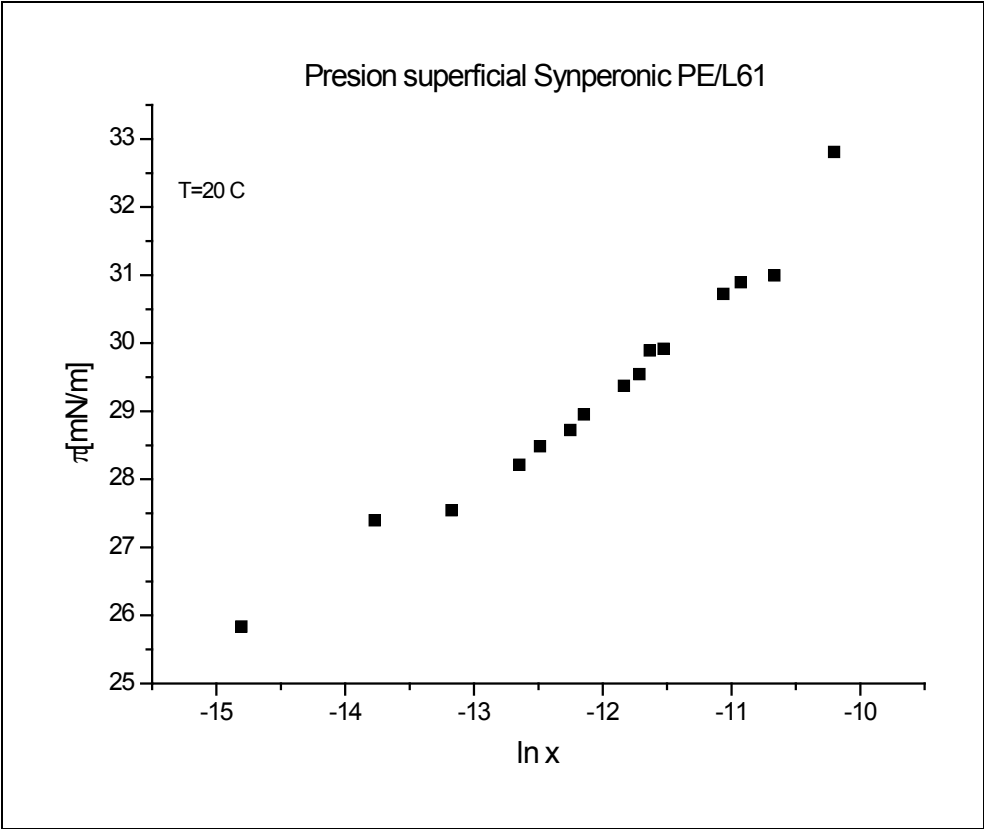
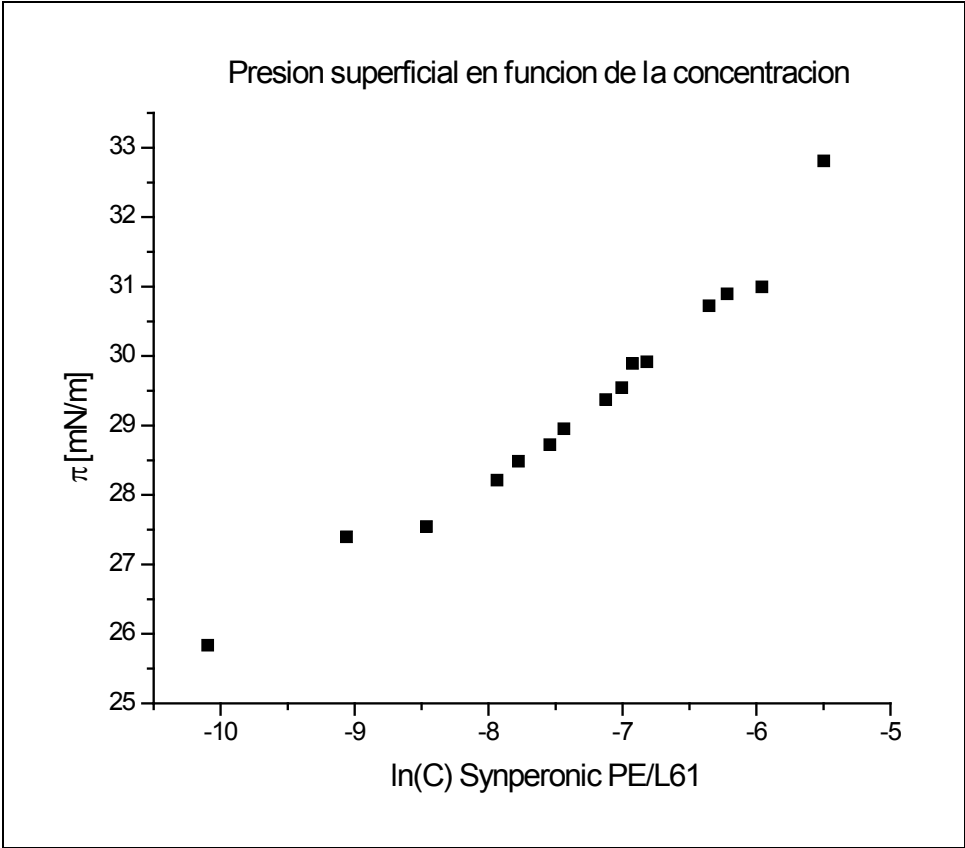
C % (w/w)	$\sigma$ [mN/m]	$\pi$ [mN/m]
0	72.2	0
0.004	46.4	25.8
0.012	44.8	27.4
0.021	44.7	27.5
0.036	44.0	28.2
0.042	43.7	28.5
0.053	43.5	28.7
0.059	43.2	29.0
0.081	42.8	29.4
0.091	42.7	29.5
0.098	42.3	29.9
0.109	42.3	29.9
0.174	41.5	30.7
0.199	41.3	30.9
0.258	41.2	31.0
0.410	39.4	32.8

Con la información de las Tabla 3 se construyó la curva de tensión superficial para Synperonic PE/L61 que se presenta en la Gráfica 4

Gráfica 4



Gráfica 5



## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

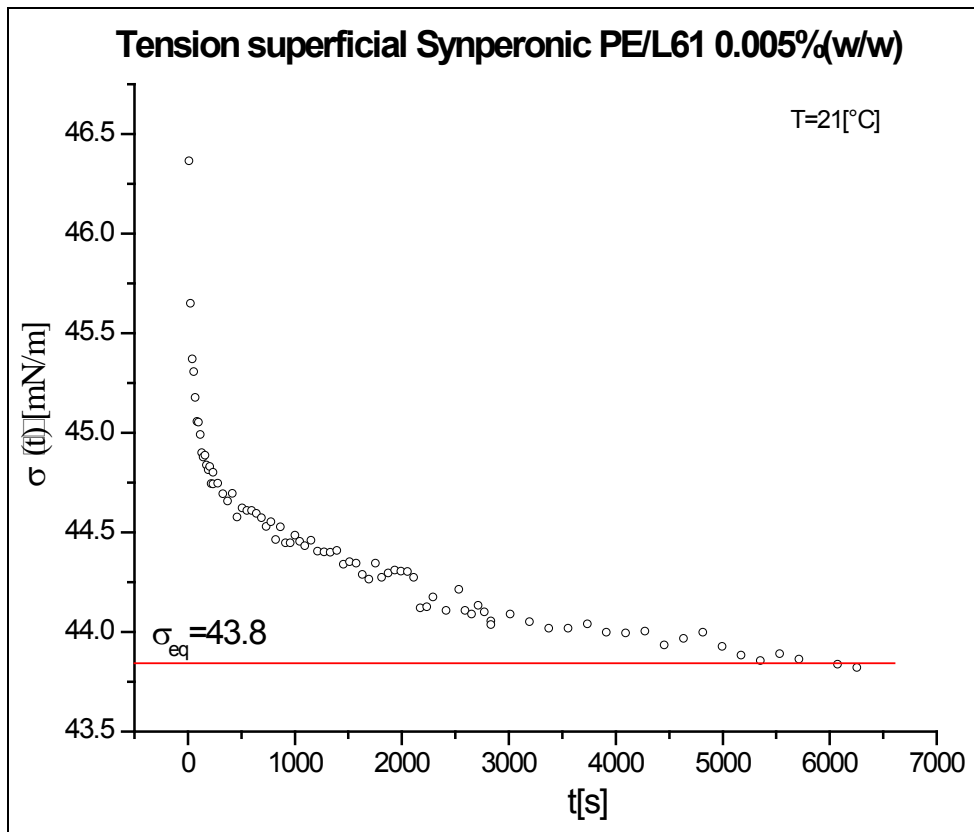
Las graficas 2 y 4 son comparables al tratarse de la misma sustancia por ello los valores de tensión superficial para ambos compuestos son similares y las variaciones observadas en el valor de tensión superficial para estos compuestos se deben a la diferencia de temperaturas en que se llevaron a cabo los experimentos, el Pluronic L61 se estudio a 15°C y el Synperonic PE/L61 a 20°C además de que se asocian las variaciones a diferencias en la distribución de pesos moleculares. La experimentación continuó empleando Synperonic PE/L61.

### **Estudio de la tensión superficial dinámica para el sistema de copolímero de tribloque + agua +Ciclodextrina**

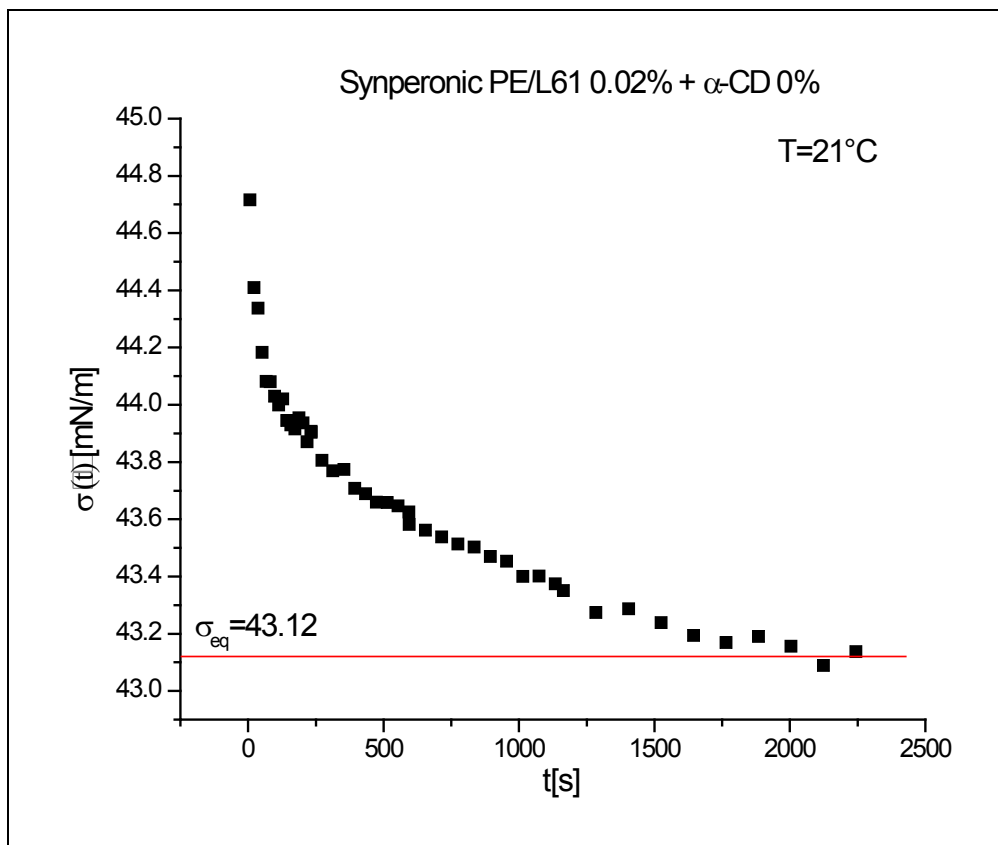
Para estudiar el cambio de tensión superficial del sistema Synperonic PE/L61+ $\alpha$ -Ciclodextrina como función del tiempo de envejecimiento de la superficie y determinar el valor de la tensión superficial de equilibrio a distintas concentraciones de Ciclodextrina, se empleó el tensiómetro de gota pendiente CAM200 esto permitió corroborar que el sistema llega a un valor de equilibrio de la tensión superficial (bulto-superficie) después de un periodo de tiempo mayor a 30 minutos, como se ve en la Gráfica 6 donde la tensión superficial de una gota de la disolución de interés disminuye desde el momento de su formación hasta un valor constante que recibe el nombre de tensión superficial de equilibrio de aproximadamente 43.80 [mN/m] para una concentración de 0.005% de copolímero y los valores de tensión superficial distintos a éste son llamados tensión superficial dinámica, pues su valor cambia con el tiempo.

Este efecto de variación de la tensión superficial en función del tiempo se debe al acomodo de las moléculas de copolímero en la superficie las cuales originalmente se encuentran en el seno del líquido pero tienden a desplazarse a la superficie debido a las repulsiones con el medio, siendo este proceso controlado por un mecanismo de difusión en el medio líquido o adsorción en la superficie<sup>19</sup>.

Gráfica 6

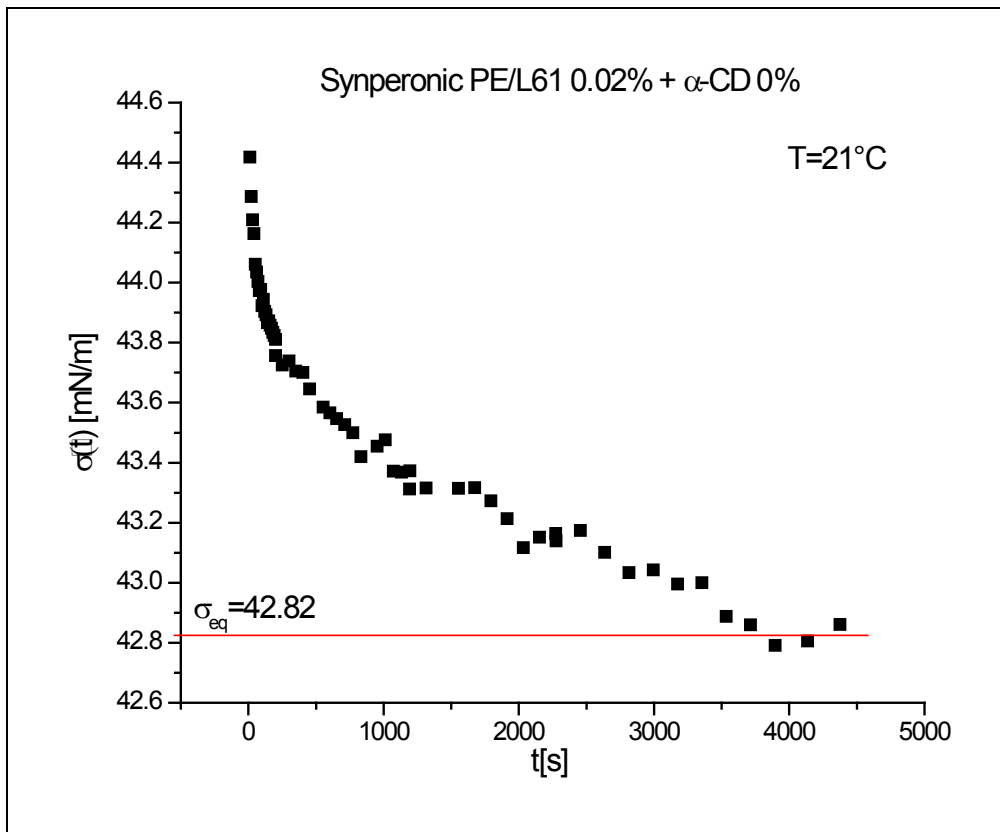


Gráfica 7

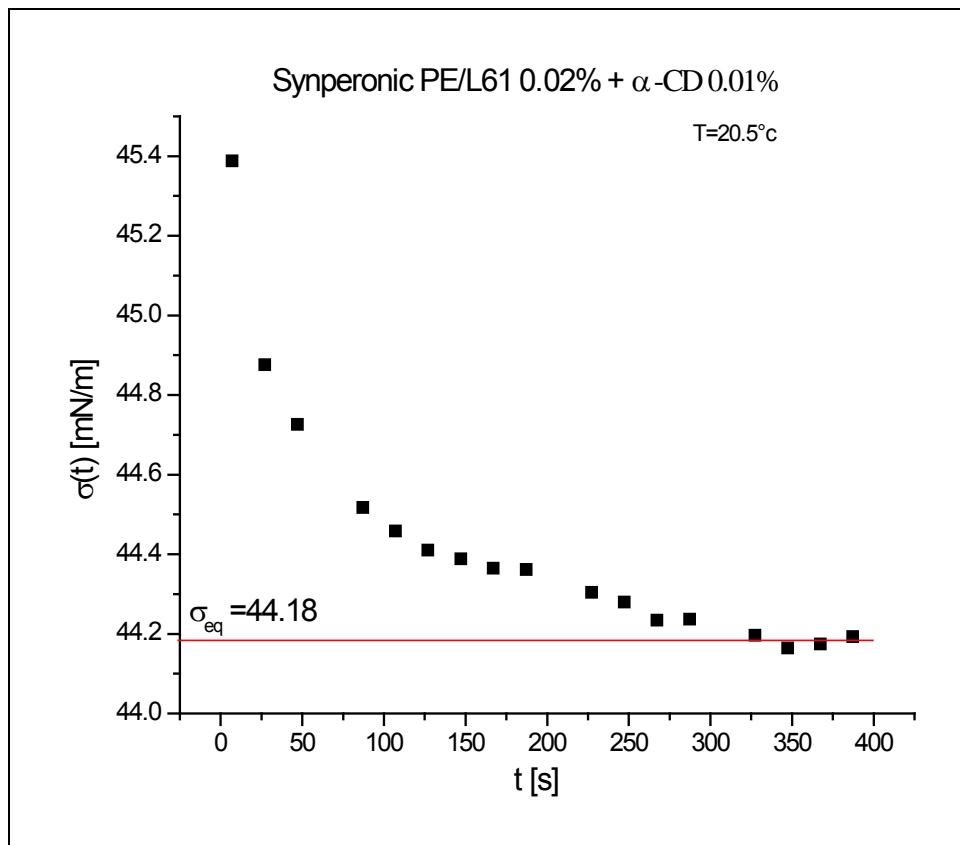




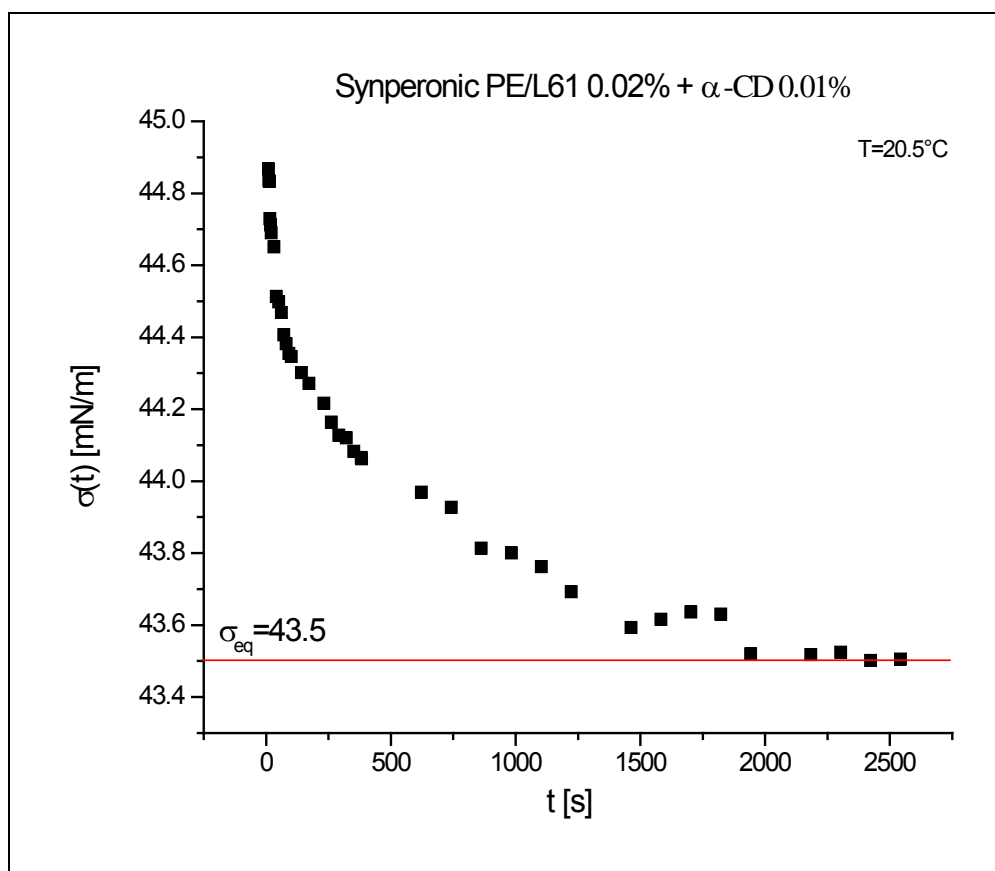
Gráfica 8



Gráfica 9



Gráfica 10



Los pares de gráficos 7-8 y 9-10 muestran la evolución de la interfase líquido aire para dos sistemas estudiados, el primer sistema contiene Synperonic PE/L61 en una concentración 0.02% (w/w) y el valor alcanzado de tensión superficial cambia de 43.12 [mN/m], Gráfica 7, alrededor de los 2200[s] hasta un valor de 42.82[mN/m] a los 3700[s] como observamos en la Gráfica 8.

Las graficas 9 y 10 corresponden al sistema ternario agua +  $\alpha$ -CD 0.01%+ Synperonic PE/L61 0.02% en estos experimentos también se observa una caída de tensión superficial en función del tiempo que va de 44.18[mN/m] a los 400 [s] a 43.50[mN/m] a los 2300[s].

Al comparar el valor de tensión superficial de equilibrio para los sistemas reportados en los gráficos 8 ( $\sigma_{eq}=42.82$ [mN/m]) y 10 ( $\sigma_{eq}=43.50$ [mN/m]) se nota un incremento en la tensión superficial de aproximadamente 0.7[mN/m]; ambos sistemas presentan la misma concentración de Synperonic PE/L61 la diferencia entre disoluciones es la concentración de  $\alpha$ -Ciclodextrina. El aumento de tensión superficial se creyó

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

inicialmente que era debido a la interacción entre estas sustancias, pero en estos experimentos el aumento en tensión superficial fue mínimo lo que impide asegurar la interacción Ciclodextrina-copolímero.

En estos experimentos un problema persistente fue la variación del volumen de la gota provocado por evaporación y la dificultad que este equipo presenta para determinar la tensión superficial cuando los periodos de estudio son largos y las condiciones ambientales no son estables ya que la celda de medición no tiene cierre hermético y la unidad de control de temperatura solo permite calentamiento por lo que la experimentación depende de forma importante de las condiciones ambientales, que no son estables en el lugar de experimentación; a ello se deben los cambios registrados en la tensión superficial.

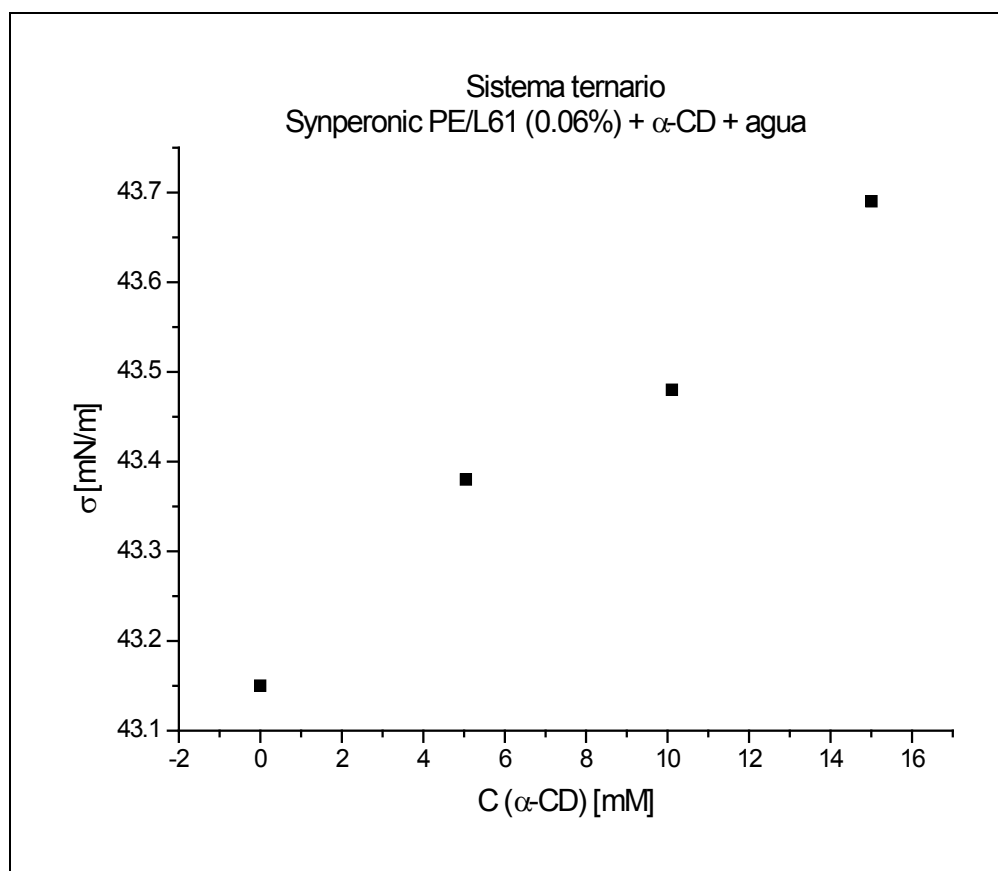
Entonces se estudió la tensión superficial de los sistemas ternarios en el tensiómetro de anillo. Para ello fueron preparadas disoluciones que contuvieran Synperonic PE/L61 con una concentración de 0.06% concentraciones variables de  $\alpha$ -CD, ubicando el sistema en una región de mayor sensibilidad respecto a la concentración del tensioactivo que el caso anterior, la información obtenida de estas experimentaciones se muestra en la Tabla 4 y la Gráfica 11.

**Tabla 4**

Sistema Synperonic PE/L61 0.06%+  $\alpha$ -CD

M	C $\alpha$ -CD [mM]	$\sigma$ [mN/m]	$\pi$ [mN/m]
1	0.00	43.15	29.05
2	5.05	43.38	28.82
3	10.11	43.48	28.72
4	15.01	43.69	28.51

Gráfica 11



La Gráfica 11 muestra cambios mínimos de tensión superficial que presentan el comportamiento esperado pues al incrementarse la cantidad de Ciclodextrina presente en el sistema la tensión superficial del sistema aumenta. Se debe recordar que la Ciclodextrina tiene actividad superficial baja y modifica la tensión superficial del sistema provocando un decaimiento de 1 a 2 [mN/m] según se reporta en la literatura<sup>20,23</sup>. Así de acuerdo a la hipótesis planteada el aumento de tensión superficial indicaría la formación de complejos de inclusión pues los complejos de inclusión encapsulan tensoactivo provocando una aparente disminución del material en el seno del líquido esto equivale a tener un sistema con menor concentración de tensoactivo pues las moléculas capturadas disminuyen su tendencia a migrar hacia la interfase de forma que no son superficialmente activas, en este experimento los cambios en tensión superficial medidos son tan pequeños que se decidió corroborar dicha información con otro equipo para determinación de tensión superficial, se seleccionó el tensiómetro de volumen de gota Lauda TVT 2 cuyo funcionamiento se describe en la sección de equipo experimental.

### Tensión superficial de DSS y $\alpha$ -CD

Se llevó a cabo un estudio breve sobre la interacción de dodecilsulfato de sodio con Ciclodextrina empleando el tensiómetro Lauda TVT 2 del laboratorio de su perfiles esto para corroborar que las sustancias empleadas no representaran un factor de error o impedimento en el estudio de la tensión superficial de las disoluciones de copolímero de tribloque con  $\alpha$ -CD.

La literatura reporta datos de tensión superficial para este sistema<sup>20, 23</sup> dicho estudio se emplea como referencia, los valores de tensión superficial obtenidos se muestran en la Tabla 5.

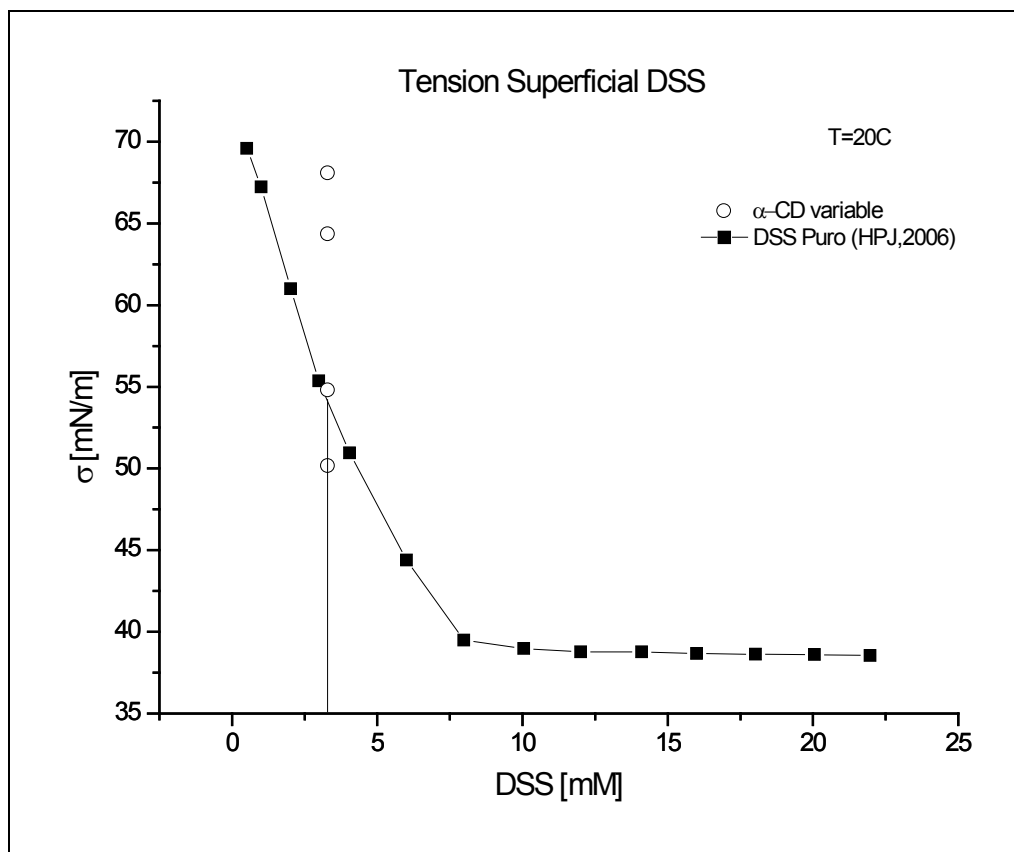
**Tabla 5**  
Tension superficial sistema DSS+  $\alpha$ -CD @ 20.4°C

DSS [mM]	$\alpha$ -CD [mM]	ST [mN/m]
3.29	0.00	50.2
3.29	2.06	54.8
3.29	5.06	64.4
3.29	5.90	68.1

Vemos que la tensión superficial se incrementa drásticamente en el sistema al incrementar la concentración de Ciclodextrina, como indica la Gráfica 12, las marcas circulares corresponden a los resultados experimentales la concentración de Ciclodextrina aumenta de forma vertical ascendente.

En la literatura<sup>20</sup> se reporta que cuando la concentración de Dodecil Sulfato de Sodio es 3.3[mM] la tensión superficial del sistema es aproximadamente 54[mN/m] a una temperatura de 20°C mientras que el valor medido fue 50.2[mN/m], a una temperatura ligeramente mayor, esta similitud en los resultados muestra que la experimentación fue realizada adecuadamente.

Gráfica 12



Al adicionar  $\alpha$ -CD la tensión superficial del sistema aumenta hasta 68.1[mN/m] a una concentración de 5.90[mM] con concentración constante de DSS, estos resultados corresponden con los valores reportados, en particular al experimento cuya concentración de DSS es igual a 6[mM]<sup>20</sup> y al adicionar una concentración variable de  $\alpha$ -CD de 0 a 6[mM] la tensión superficial del sistema varía de 55 a 70[mN/m] respectivamente. Esto corrobora la formación de complejos de inclusión entre estas sustancias e indica que la ciclodextrina de que disponemos es apta para realizar esta experimentación.

### Tensión superficial Pluronic L61 empleando el tensiómetro LAUDA TVT 2

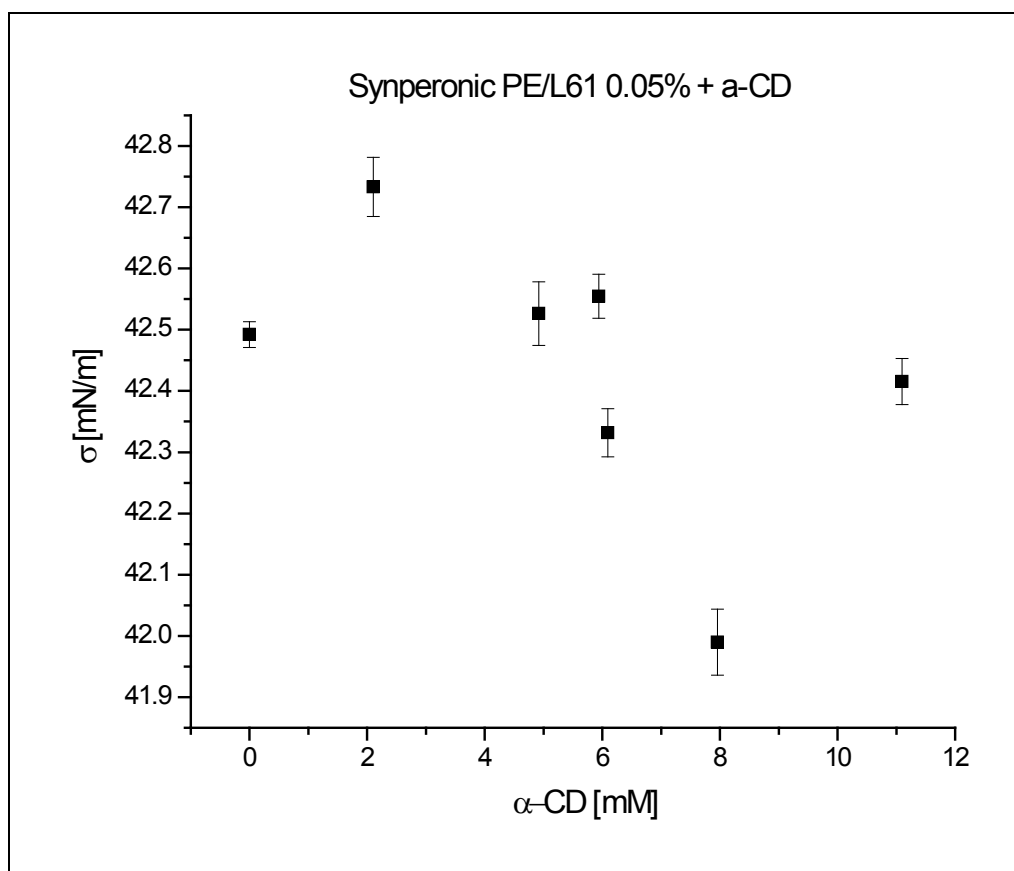
Las muestras se analizaron en el tensiómetro Lauda TVT 2 con programa de velocidad estándar de formación de gota y una rapidez de flujo de 0.60[s/ $\mu$ L], que se determinó considerando un estudio de tensión superficial realizado previamente a la disolución madre (Synperonic 0.05%) donde se empleó el programa de rapidez variable de formación de gota que muestra que la velocidad de flujo antes seleccionada permite determinar la tensión superficial de equilibrio del sistema.

**Tabla 6**  
Tension superficial Synperonic PE/L61 0.05% +  $\alpha$ -CD @ T=20°C

solución	$\alpha$ -CD	Tension superficial
#	[mM]	[mN/m]
0	0.0000	42.49 $\pm$ 0.02
1	2.1052	42.73 $\pm$ 0.05
2	4.9217	42.53 $\pm$ 0.05
3	6.0935	42.33 $\pm$ 0.04
4	5.9414	42.55 $\pm$ 0.04
5	7.9602	41.99 $\pm$ 0.05
6	11.0974	42.42 $\pm$ 0.04

La Tabla 6 se representa gráficamente a continuación (Gráfica 13) :

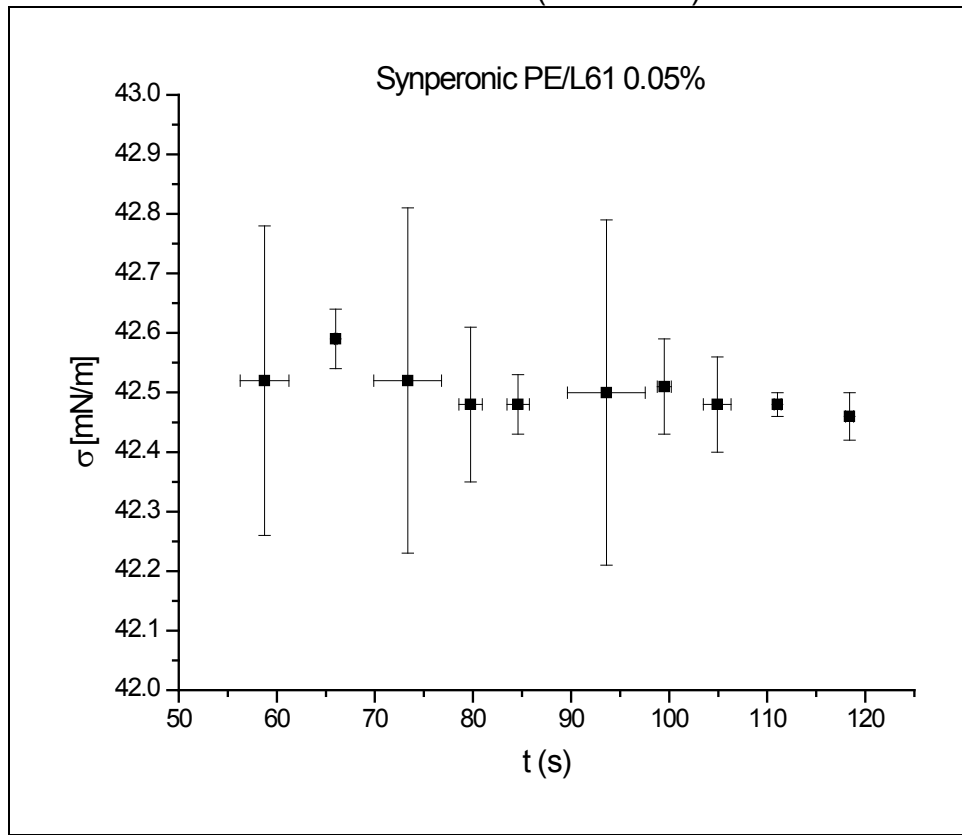
**Gráfica 13**



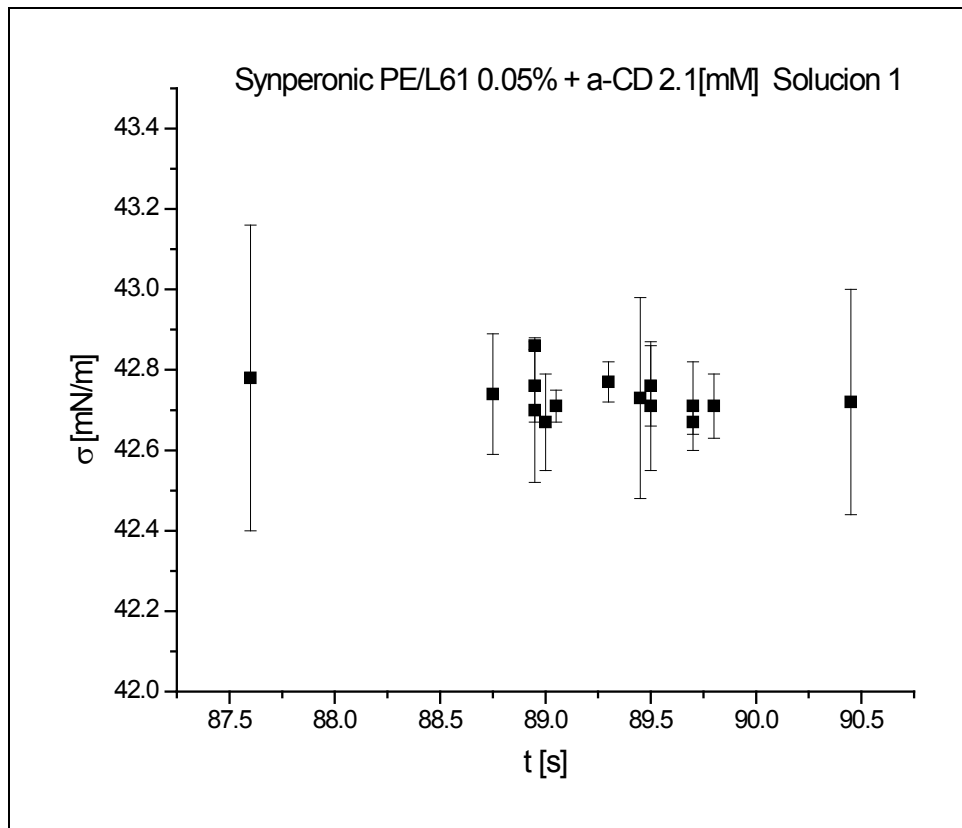
Los valores de tensión superficial medidos en cada una de las disoluciones estudiadas (0 a 6) de muestran en las gráficas Gráfica 14 a Gráfica 20.

**Gráfica 14**

Disolución madre (solución 0)

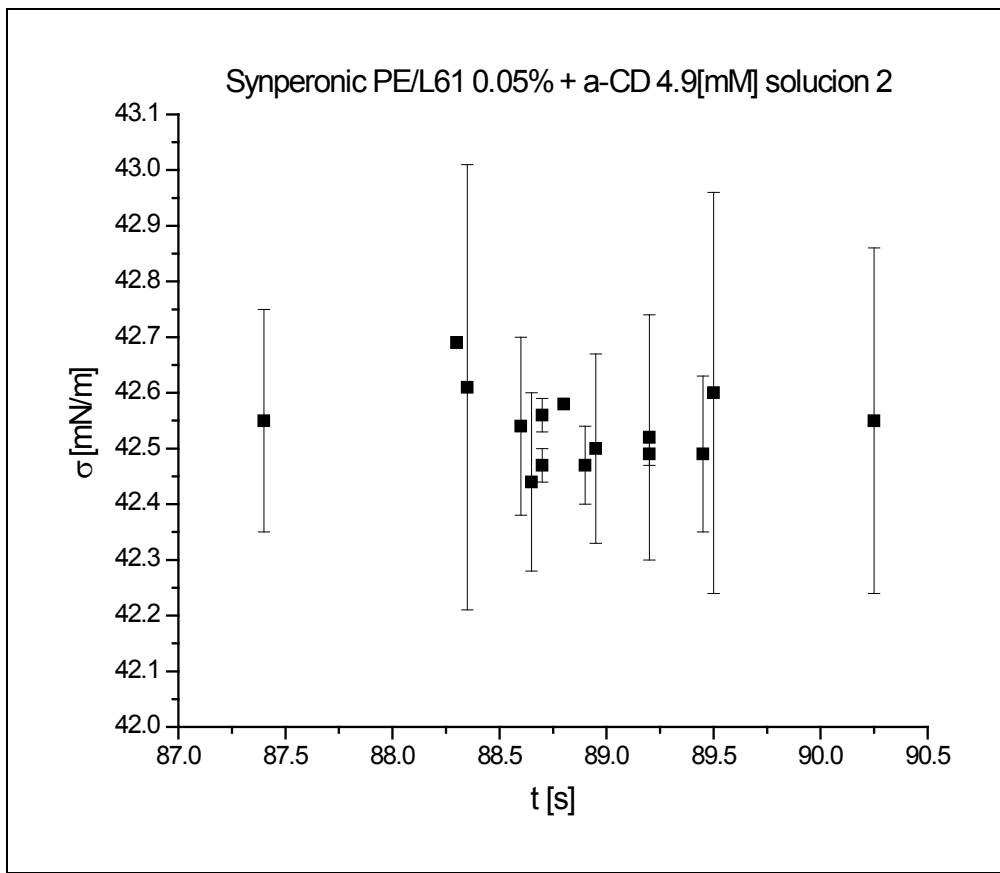


**Gráfica 15**

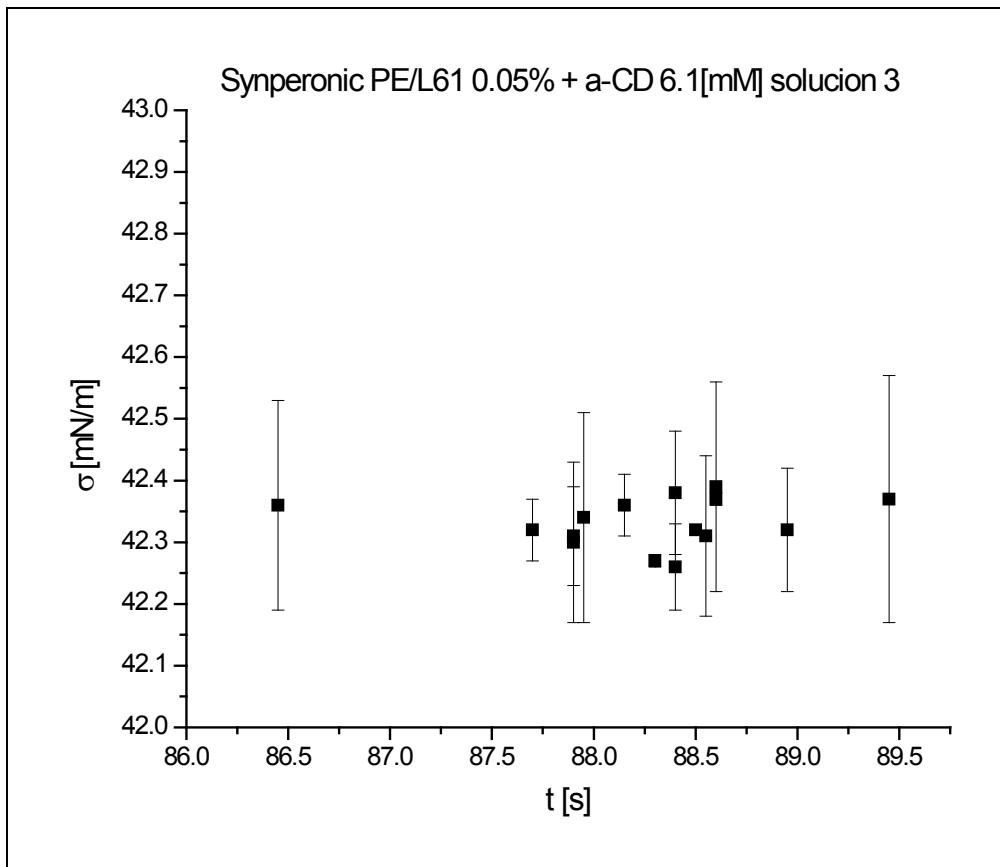




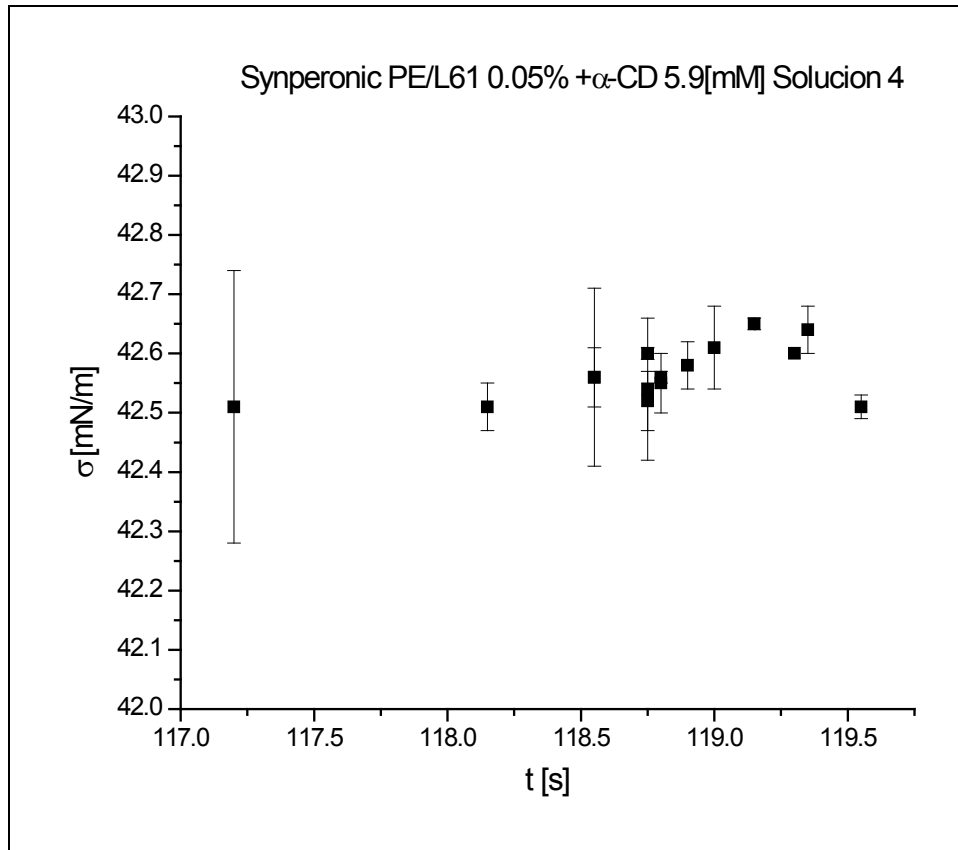
**Gráfica 16**



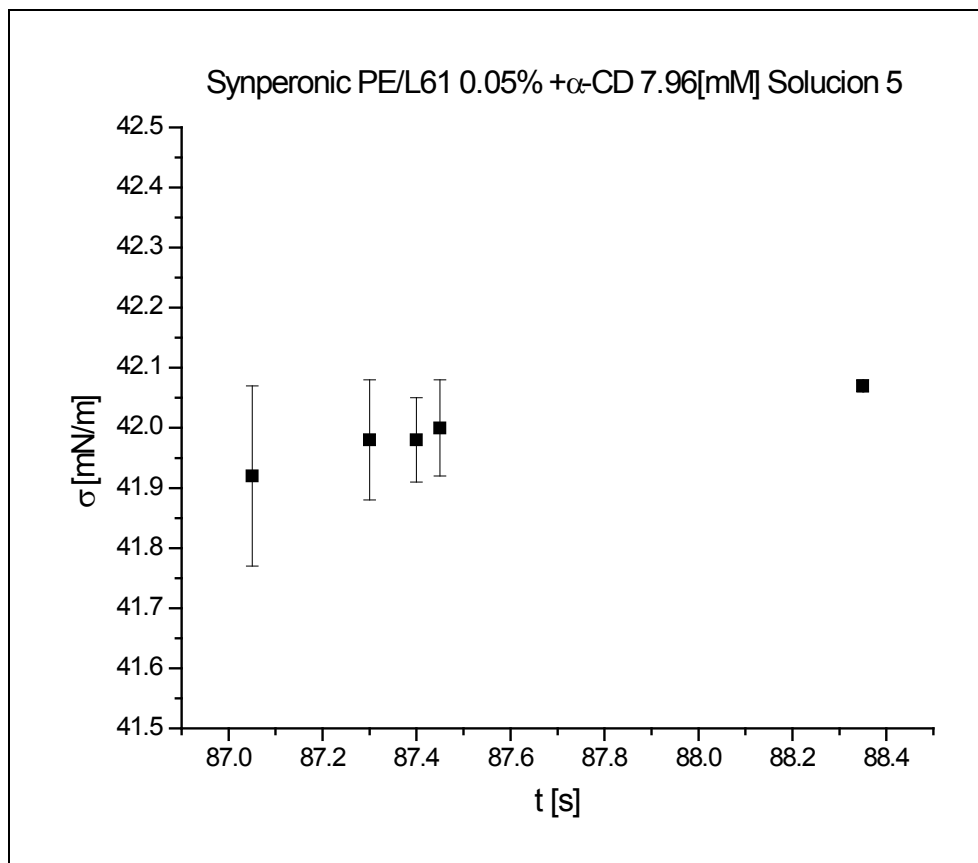
**Gráfica 17**



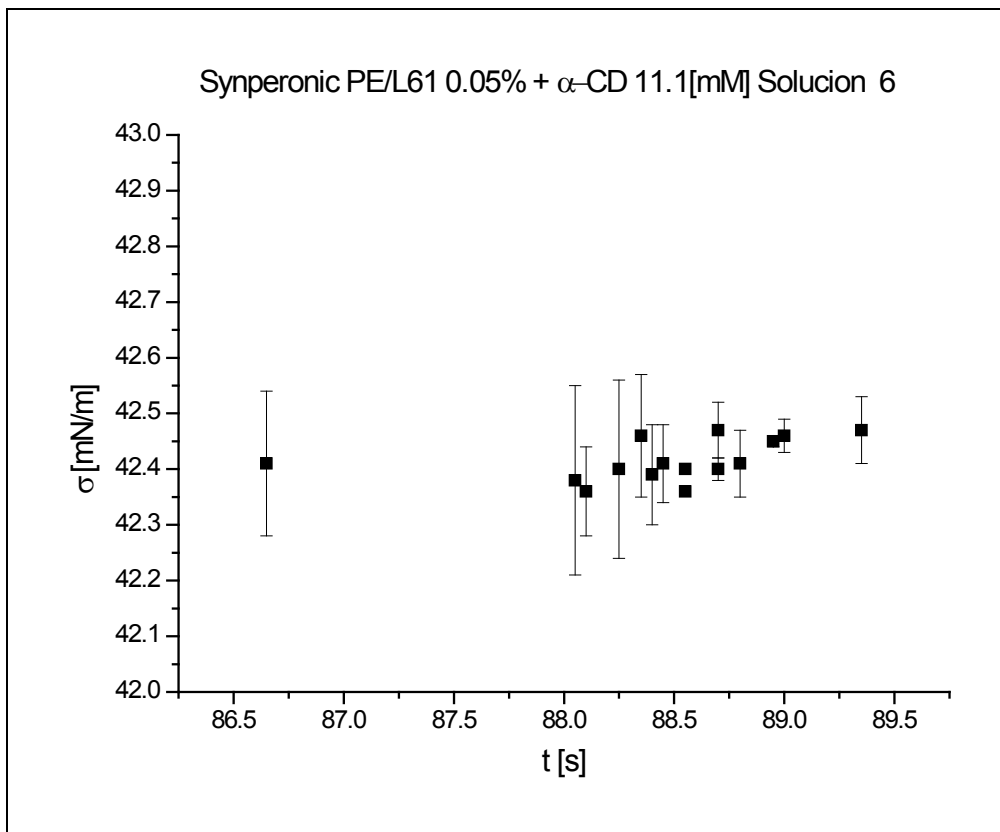
**Gráfica 18**



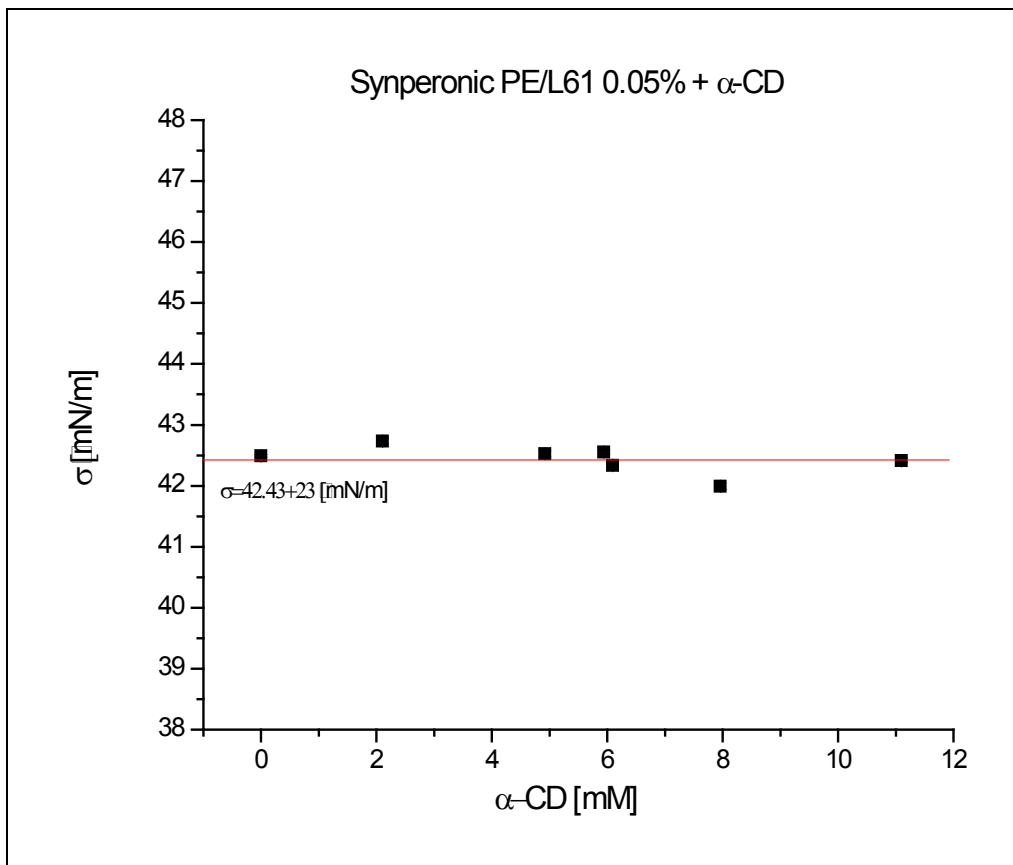
**Gráfica 19**



**Gráfica 20**



**Gráfica 21 Resultados**



## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

Las gráficas 13 y 21 muestran que las variaciones en la tensión superficial determinada para los distintos sistemas son mínimos y los valores no presentan una tendencia definida por lo que no es posible atribuir estos cambios a interacciones copolímero-Ciclodextrina y se cree que son debido a posibles variaciones en la temperatura del sistema. Al comparar la tensión superficial determinada para la solución madre 42.5 [mN/m] con la obtenida en estudios previos, Gráfica 4, se observa una variación de aproximadamente 1 [mN/m]. Cabe recordar que la determinación de la curva de tensión superficial fue realizado en un tensiómetro distinto (tensiómetro de anillo de DuNoüy) en el cual las condiciones ambientales a las que se encuentra expuesta la muestra en estudio son distintas, pero la semejanza de resultados indica que ambos experimentos fueron realizados de forma adecuada.

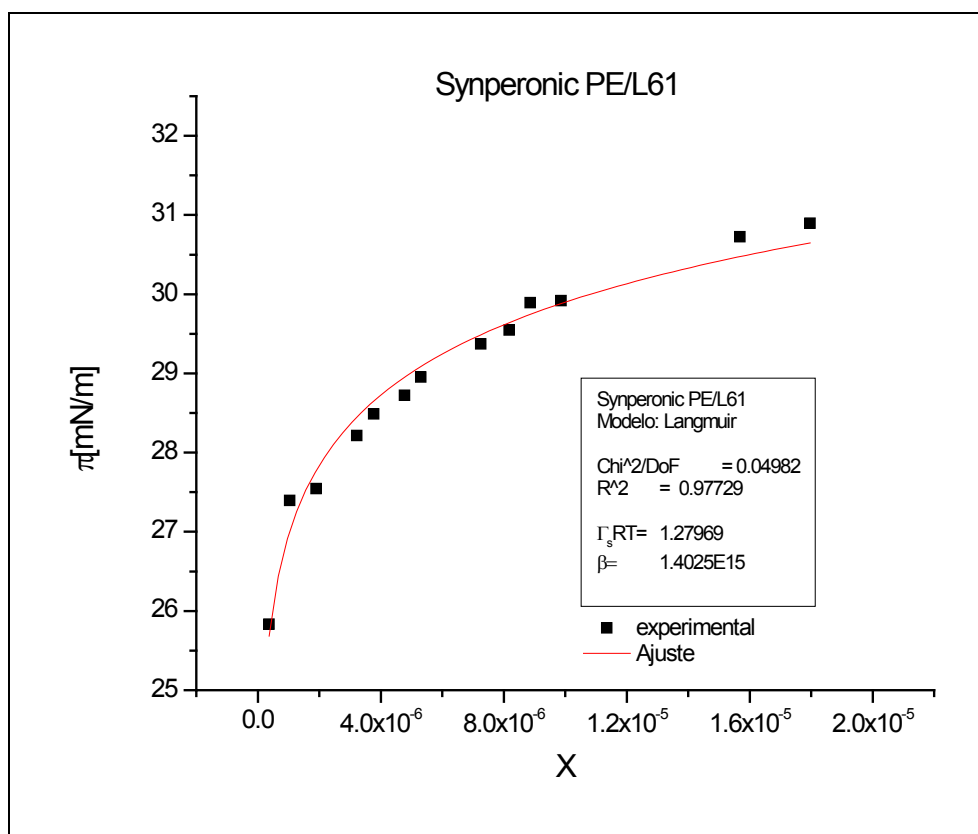
Los resultados obtenidos, gráfica 21, para este sistema evidencian que no existe interacción entre la  $\alpha$ -Ciclodextrina y el copolímero de tribloque, Synperonic PE/L61, eliminando las dudas que se tenían al respecto cuando se realizó el estudio de tensión superficial con el método de anillo y gota pendiente.

Otra forma de analizar los resultados experimentales es mediante la aplicación de la ecuación de estado de Langmuir y a que las medidas experimentales de presión superficial en función de la concentración, para los tensoactivos estudiados fueron representadas por la ecuación superficial de estado de Langmuir (ec.33).

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad \dots 33$$

Que permite calcular la concentración de tensoactivo en la disolución a partir de la presión superficial medida para las disoluciones de tensoactivo + Ciclodextrina. La Ciclodextrina no presenta actividad superficial, pudiendo así de terminar de forma confiable los cambios en composición que se presentaron respecto a la disolución de tensoactivo puro.

Gráfica 22



Empleando datos de tensión superficial obtenidos en el tensiómetro de anillo de DuNoüy (Tabla 3) correspondientes a la región de Langmuir ( $x < x_{cmc}$ ), se obtuvo el ajuste con la ecuación de estado de Langmuir que es:

$$\pi = 1.28 * \ln(1 + 1.4025 \times 10^{15} * x) \quad \dots 1$$

Ahora para el sistema Synperonic PE/L6 + Ciclodextrina para una concentración de 0.06%(w/w) ( $5.40 \times 10^{-6}$  fracción mol) de copolímero los cambios de presión superficial y de concentración calculados con la ec. 43 (copolímero puro) son:

**Tabla 7**

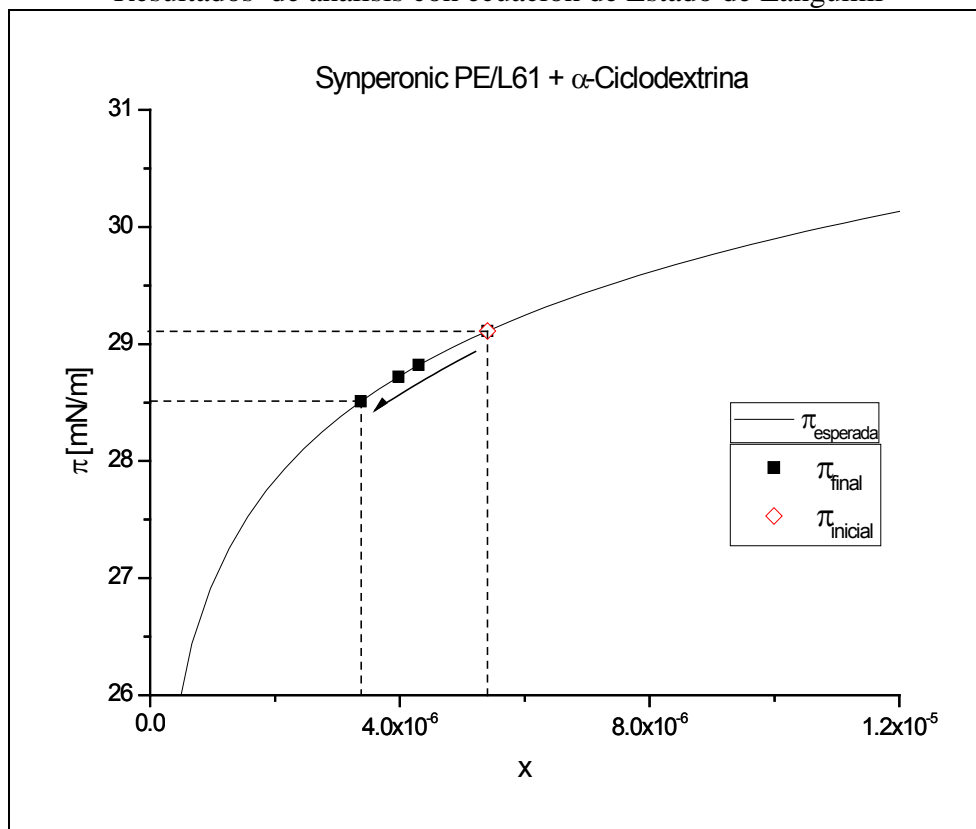
Cambio de concentración Synperonic PE/L61 (método del anillo de DuNoüy)

$\alpha$ -CD	concentracion Synperonic		$\pi$ inicial [mN/m]	$\pi$ final [mN/m]	$\Delta\pi$ [mN/m]	$\Delta x$
	x inicial	x final				
0.00	5.40E-06	5.40E-06	29.11	29.11	0.00	0.00
5.05	5.40E-06	4.30E-06	29.11	28.82	0.29	1.10E-06
10.11	5.40E-06	3.98E-06	29.11	28.72	0.39	1.42E-06
15.01	5.40E-06	3.38E-06	29.11	28.51	0.60	2.03E-06

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

Donde  $x_{inicial}$  es la concentración en fracción mol del Synperonic PE/L61,  $x_{final}$  es la concentración en fracción mol de copolímero luego de adicionar Ciclodextrina,  $\Delta\pi$  y  $\Delta x$  representan la sustracción valor inicial menos valor final.

**Gráfica 23**  
Resultados de análisis con ecuación de Estado de Languir



Los cambios en la presión superficial y la fracción mol son mínimos y atribuibles al error experimental. El mismo análisis se aplicó a las mediciones obtenidas en el tensiómetro LAUDA TVT2 para la disolución de solución 0.05% peso (  $4.05 \times 10^{-6}$  fracción mol) del copolímero.

**Tabla 8**  
Synperonic PE/L61 (Tensiómetro Lauda TVT 2)

$\alpha$ -CD	Concentración Synperonic		$\pi$ inicial	$\pi$ final	$\Delta\pi$	$\Delta x$
	$x$ inicial	$x$ final				
[mM]			[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	
0.0000	4.50E-06	4.50E-06	28.88	28.88	0.00	0.00
2.1052	4.50E-06	7.15E-06	28.88	29.47	-0.59	-2.65E-06
4.9217	4.50E-06	8.36E-06	28.88	29.67	-0.79	-3.86E-06
6.0935	4.50E-06	9.78E-06	28.88	29.87	-0.99	-5.28E-06
5.9414	4.50E-06	8.23E-06	28.88	29.65	-0.77	-3.73E-06
7.9602	4.50E-06	1.28E-05	28.88	30.21	-1.33	-8.25E-06
11.0974	4.50E-06	9.11E-06	28.88	29.78	-0.90	-4.61E-06

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

Los cambios en composición y presión superficial son mínimos y no presentan una tendencia definida esto permite decir que no se presenta interacción soluto-soluto en este experimento.

La no interacción copolímero-Ciclodextrina se debe que los extremos de la molécula de Synperonic PE/L61 son cadenas poliméricas de óxido de etileno condensado, de carácter hidrofílico, por el contrario la parte interna de la molécula de  $\alpha$ -Ciclodextrina es hidrofóbica. Conociendo esto se esperaba que las moléculas fueran capaces de interactuar pues de acuerdo con la teoría al encontrarse el sistema en una temperatura cercana al punto de enturbiamiento las cadenas laterales de la molécula de copolímero pierden las moléculas de agua de hidratación tornando su carácter hidrofílico e hidrofóbico, por lo que se esperaba la interacción con la molécula de Ciclodextrina en estas condiciones; sin embargo no se observó la formación del complejo de inclusión pues no se vencieron las repulsiones entre el interior hidrofóbico de la Ciclodextrina y las cadenas laterales del Synperonic PE/L61.

### Resultados del estudio de las interacciones $\alpha$ -CD con polioxietilén(8) mono octadecil éter

La disolución de polioxietilén(8) mono octadecil éter, base para la preparación de las disoluciones restantes se preparó con las características que se indican en la Tabla 9

**Tabla 9**  
Solución madre polioxietilén(8) mono octadecil éter

Masa	C	$C \cdot 10^4$
[g]	[mM]	[M]
0.0171	0.05	0.55

Se midió la tensión superficial a 7 días soluciones de alcohol etoxilado y  $\alpha$ -Ciclodextrina, S0: solo polioxietilén(8) mono octadecil éter, y S1 a S6: tanto alcohol como  $\alpha$ -CD

**Tabla 10**  
Disoluciones alcohol etoxilado 0.05[mM]+  $\alpha$ -CD

Solución	$\alpha$ -CD	$\alpha$ -CD	X
#	[g]	[mM]	$\alpha$ -CD
0	0	0.00	0.00
1	0.0026	0.11	1.93E-06
2	0.0047	0.19	3.48E-06
3	0.0103	0.42	7.64E-06
4	0.0165	0.68	1.22E-05
5	0.0201	0.83	1.49E-05
6	0.0247	1.02	1.83E-05

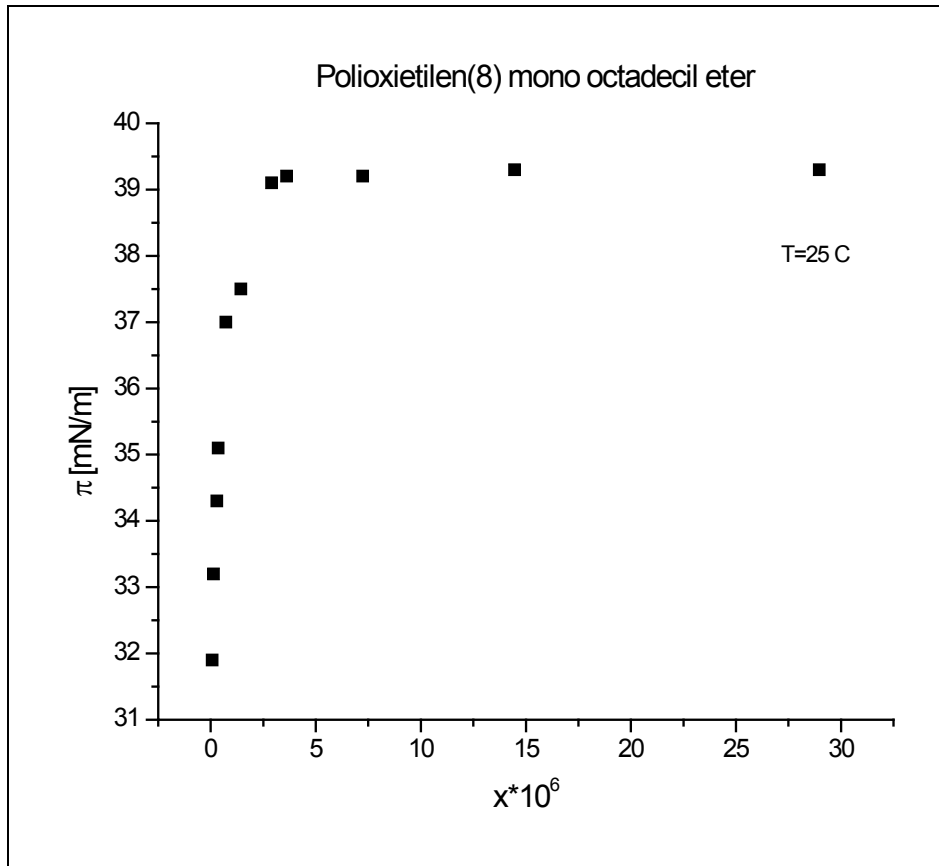
Se estudiaron estos sistemas en el tensiómetro TVT 2 LAUDA empleando el método quasi-estático que permite obtener tiempos de formación de gota adecuados para la experimentación según se comprobó experimentalmente pues la técnica de formación dinámica no permitió el estudio de los sistemas. La concentración en que se estudió el sistema alcohol etoxilado +  $\alpha$ -Ciclodextrina se seleccionó con base en el diagrama de tensión superficial para este tensioactivo que fue obtenido de un trabajo experimental realizado previamente en el Laboratorio de Superficies<sup>7</sup>, cuya información se muestra en la tabla 11 y las graficas 24 y 25.

**Tabla 11**  
 $\pi_{eq}$  Polioxietilen(8) mono octadecil éter<sup>7</sup>

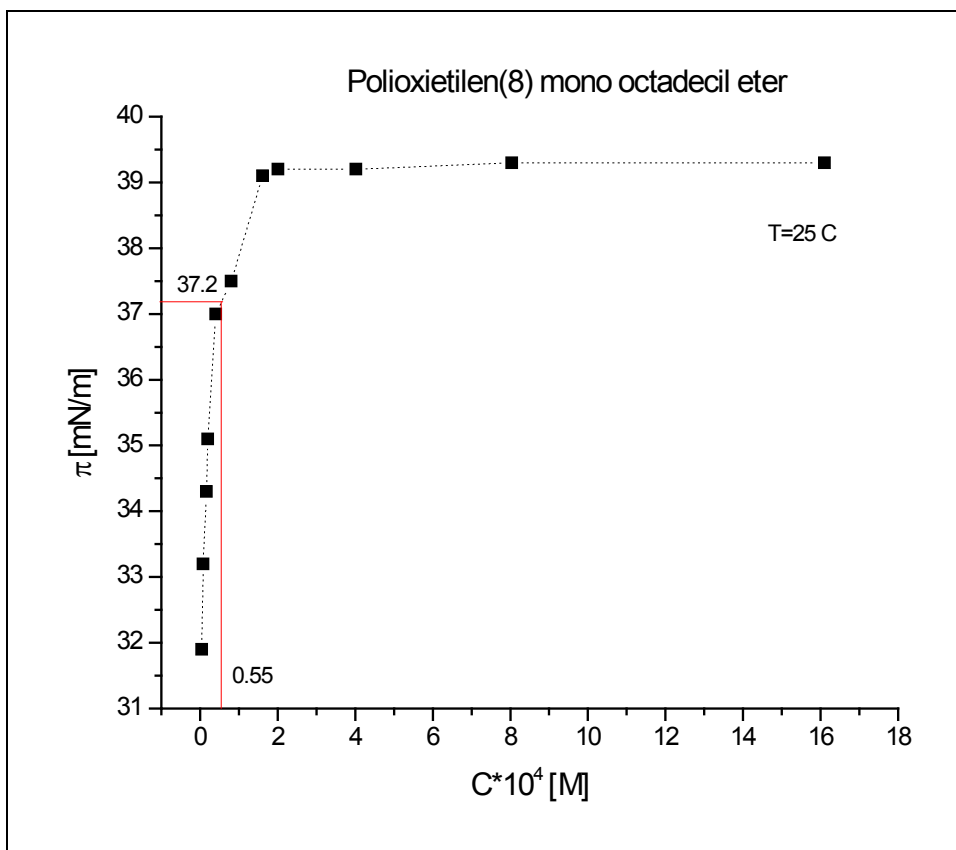
C	C [M]	x	$\pi$
g/L	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	[mN/m]
1	16.1	28.98	39.3
0.5	8.04	14.47	39.3
0.25	4.02	7.24	39.2
0.125	2.01	3.62	39.2
0.1	1.61	2.898	39.1
0.05	0.804	1.447	37.5
0.025	0.402	0.724	37
0.0125	0.201	0.362	35.1
0.01	0.161	0.2898	34.3
0.005	0.0804	0.1447	33.2
0.0025	0.0402	0.0724	31.9



Gráfica 24



Gráfica 25

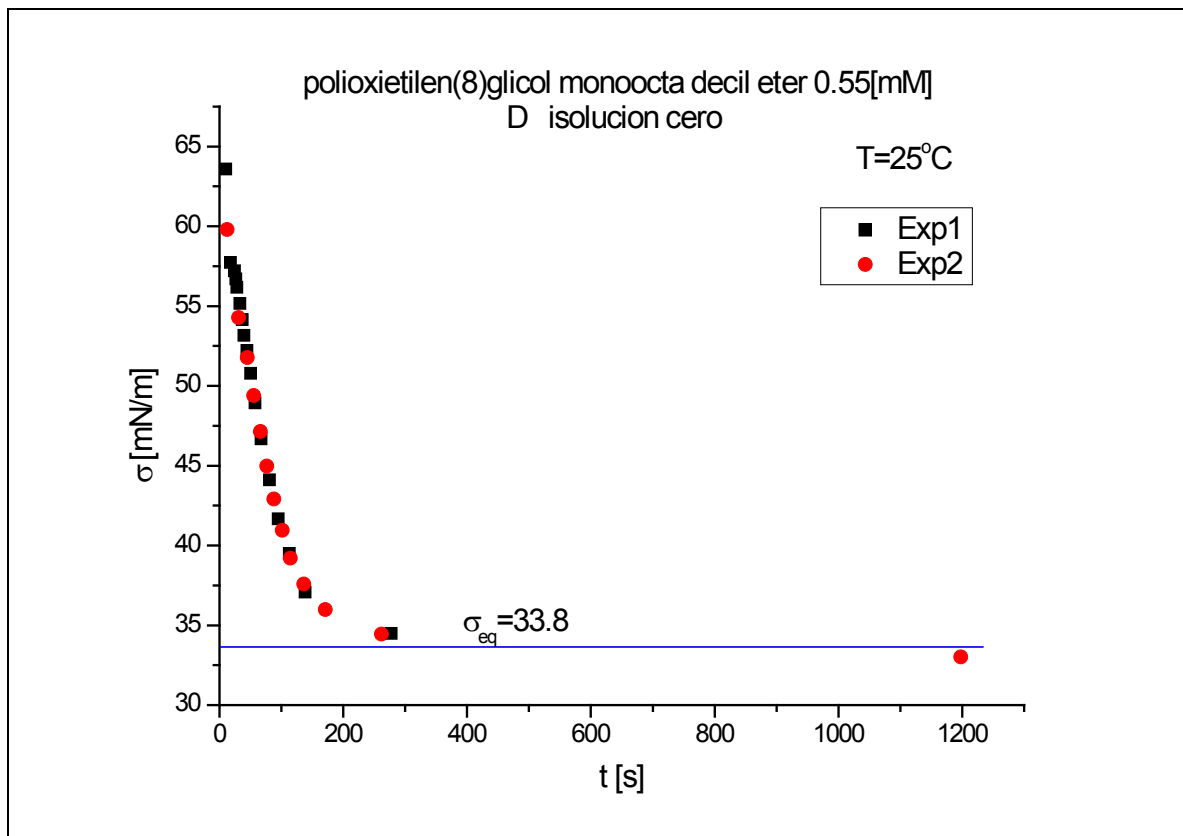


## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

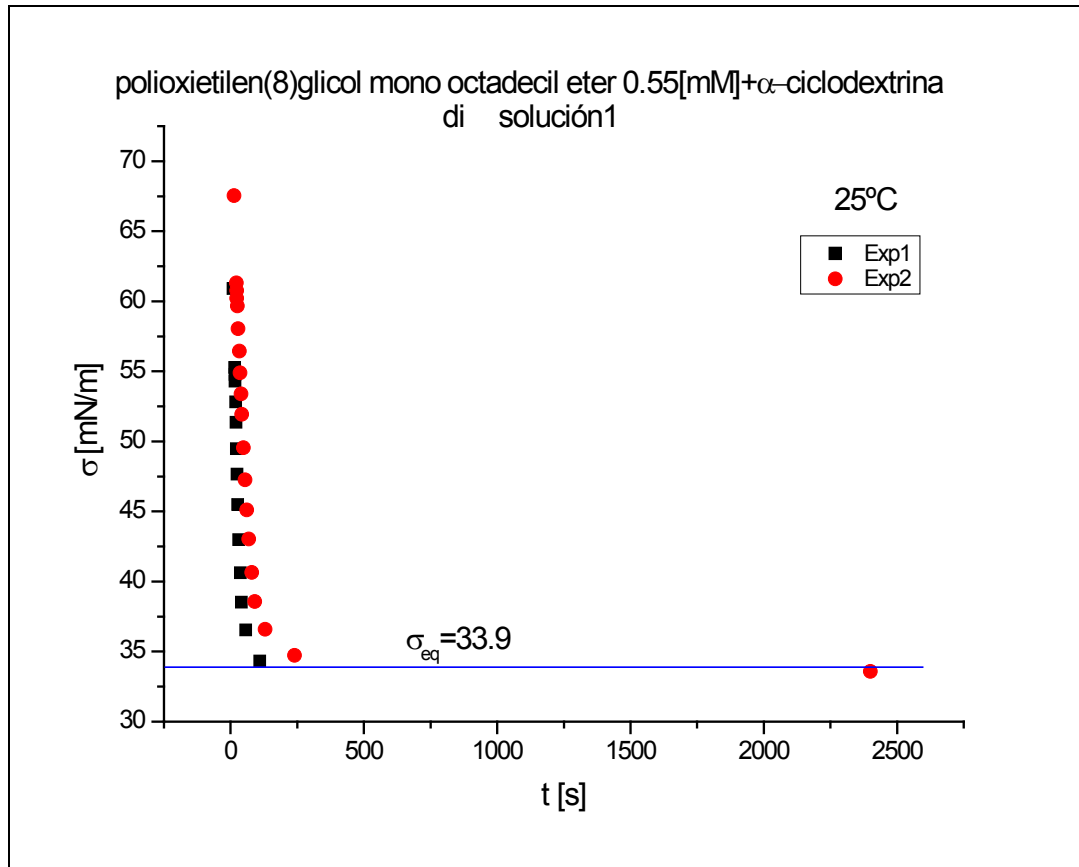
El valor de tensión superficial esperado para el sistema alcohol etoxilado-agua se indica en la gráfica 25 con la línea continua y corresponde a 34.5[mN/m] calculado empleando que la tensión superficial del agua igual a 71.7[mN/m] de acuerdo al valor empleado en el trabajo utilizado como referencia<sup>7</sup>.

Los valores de tensión superficial en función del tiempo de envejecimiento de la superficie de la disolución 0.55[mM] de alcohol etoxilado con concentración variable de ciclodextrina se muestran a continuación en forma de gráficas (Gráfica 26 a Gráfica 32).

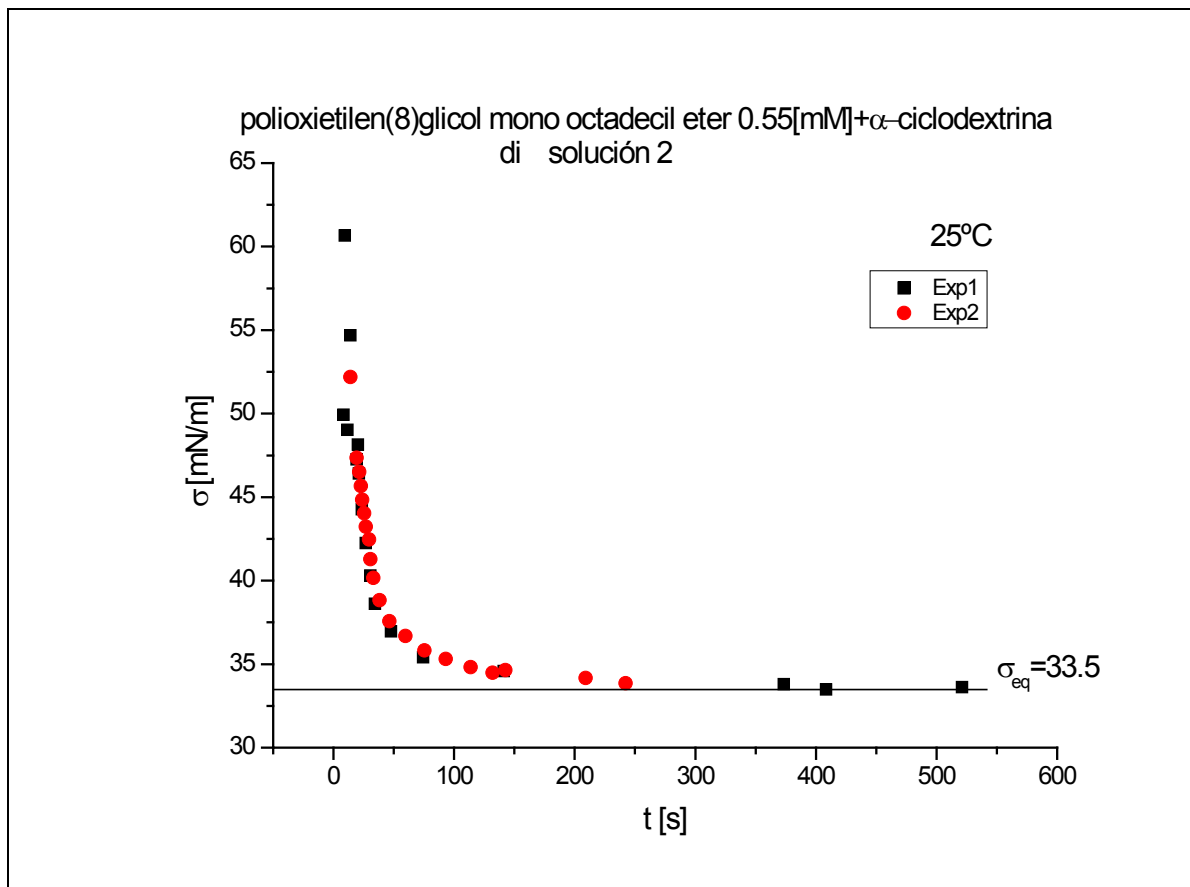
**Gráfica 26**



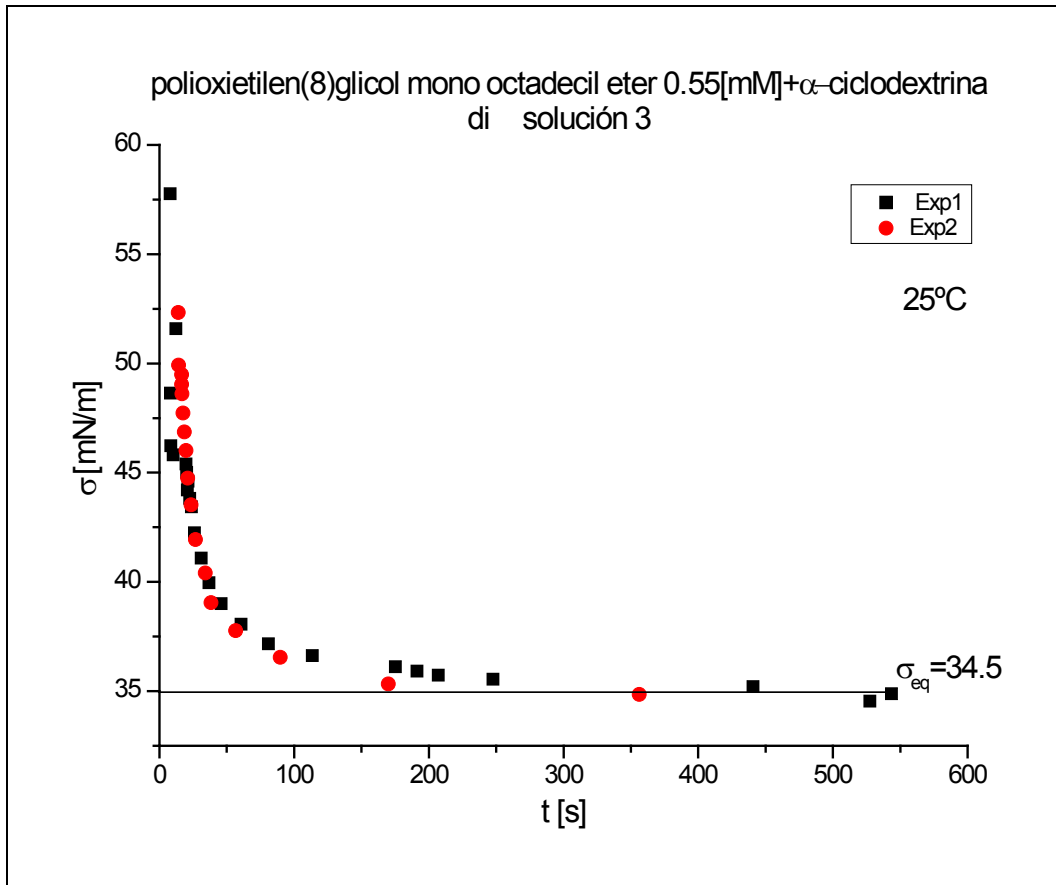
Gráfica 27



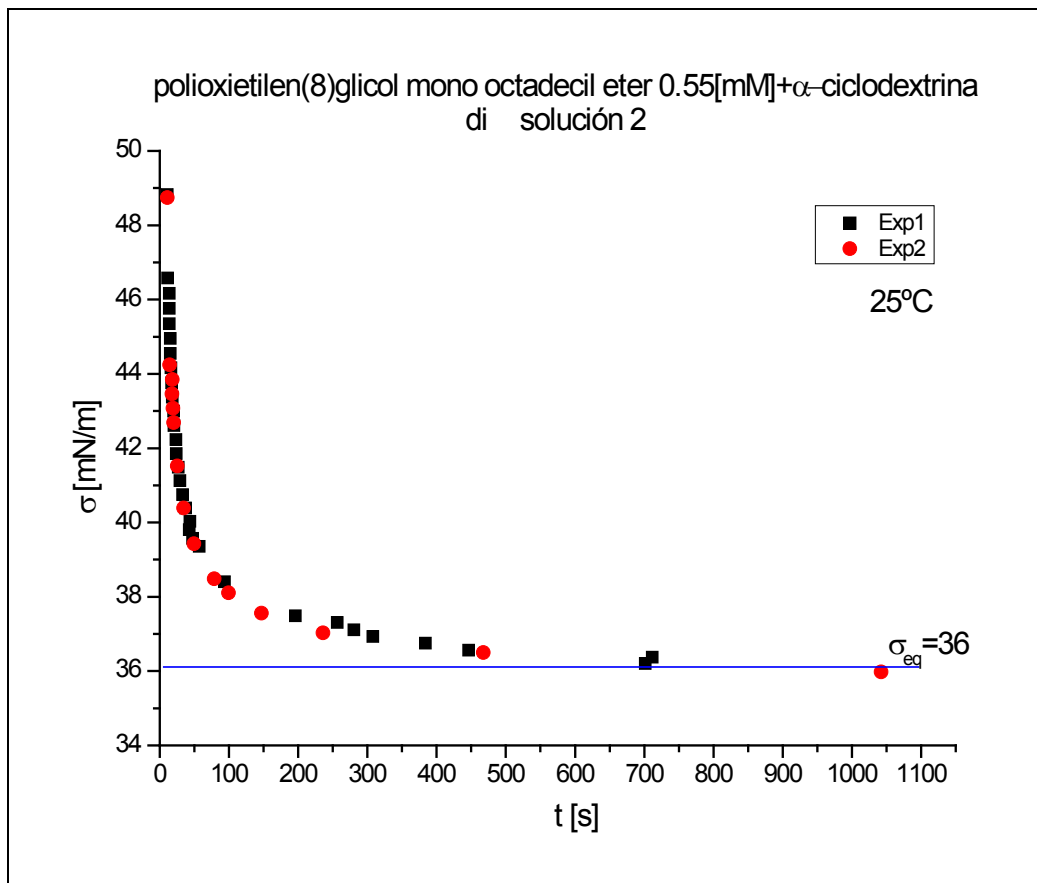
Gráfica 28



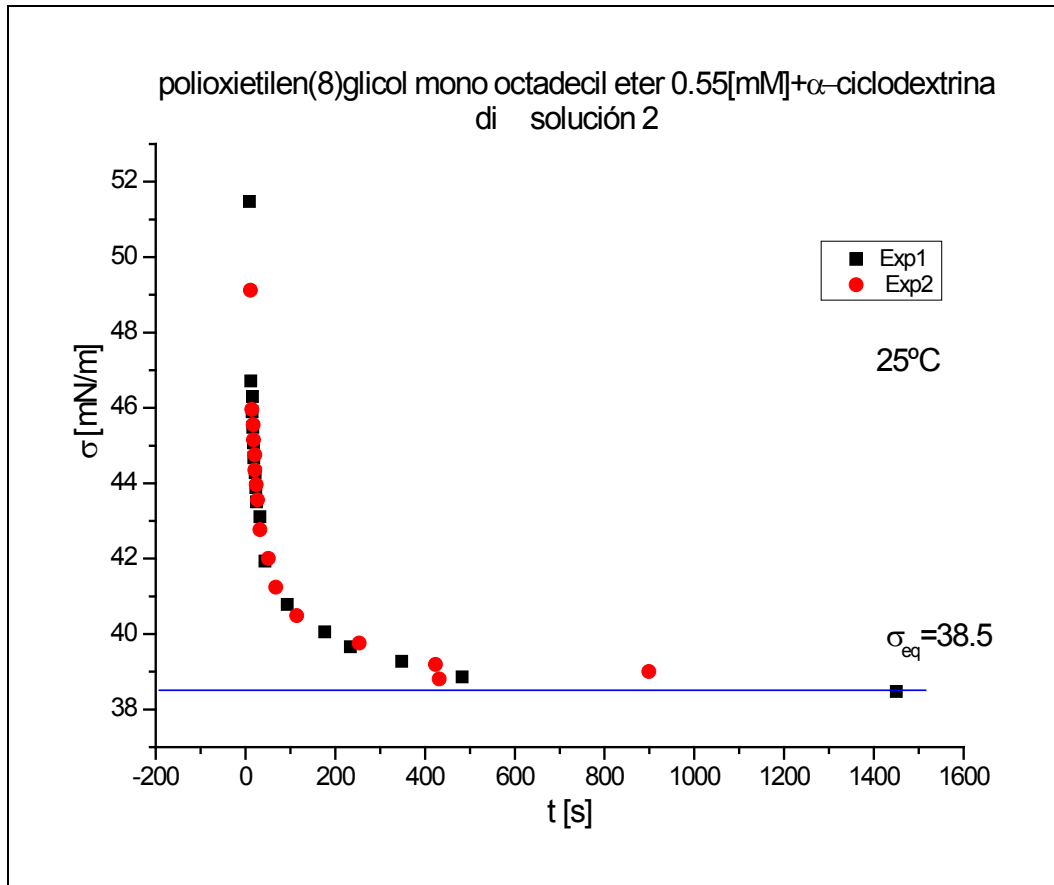
**Gráfica 29**



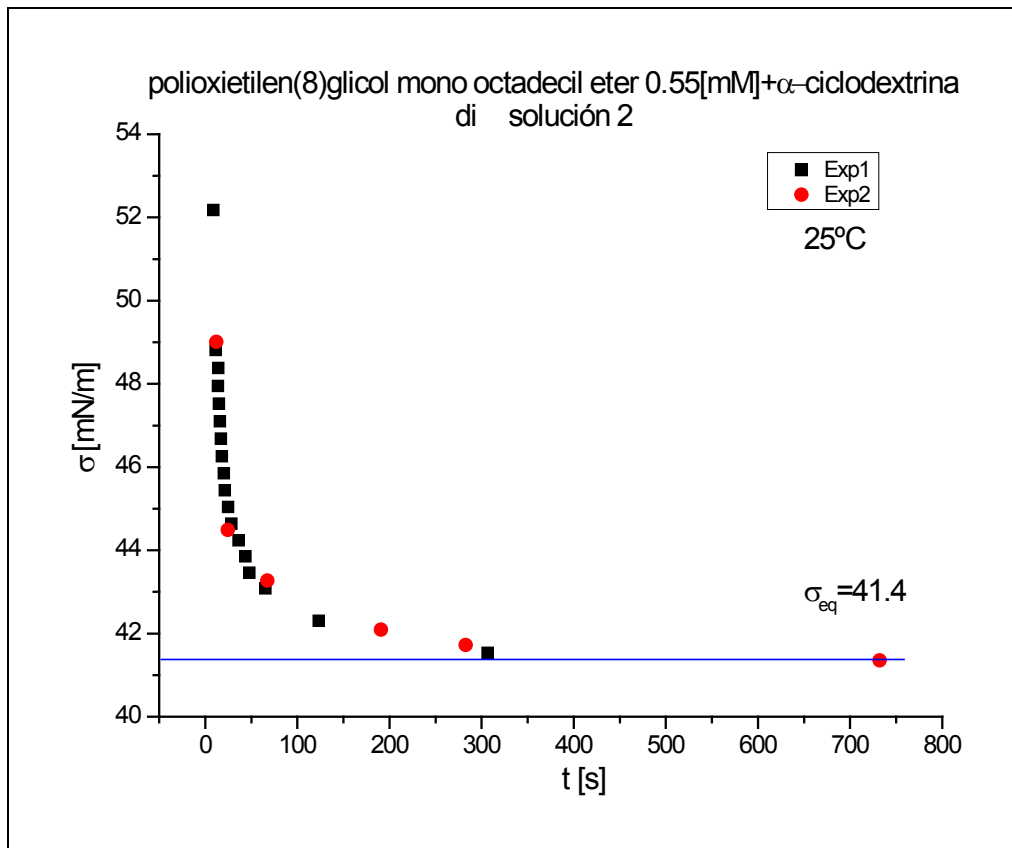
**Gráfica 30**



Gráfica 31



Gráfica 32



La información generada para el sistema se muestra a continuación (Tabla 12) se

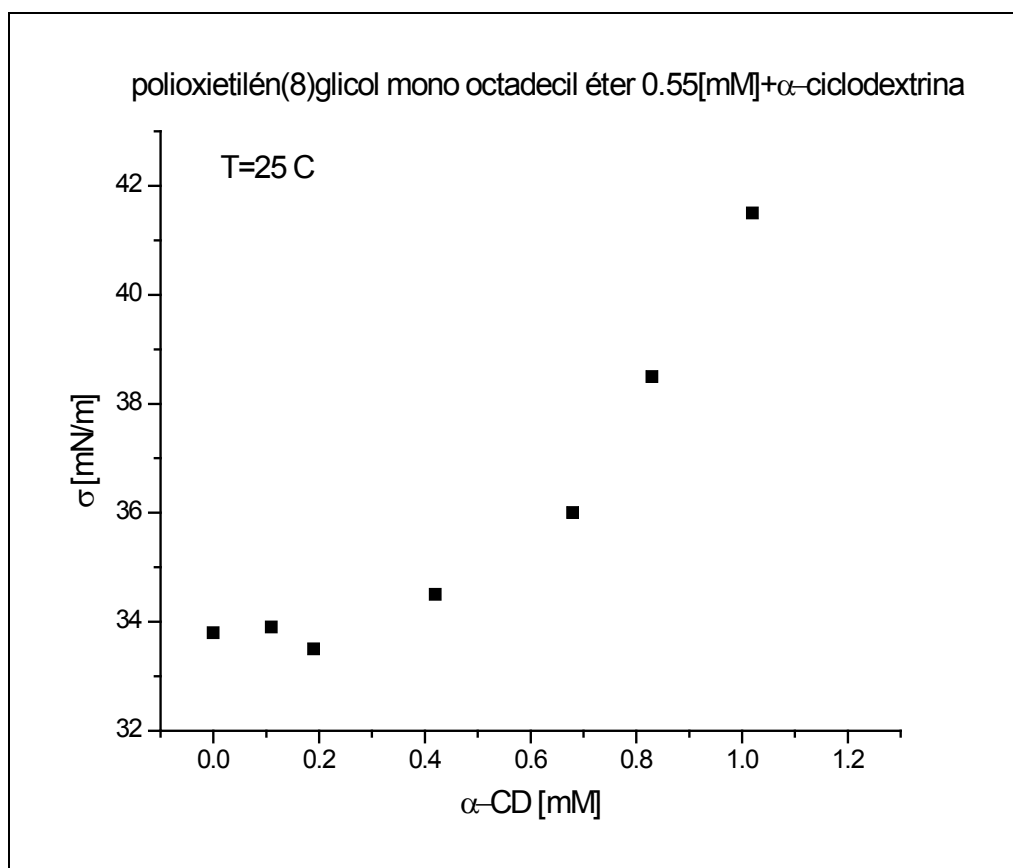
## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

empleó la tensión superficial del agua como referencia para el cálculo de la tensión superficial de equilibrio en esta consideración permitiendo comparar el sistema de tres componentes agua, Ciclodextrina y alcohol etoxilado con el sistema binario agua+alcohol etoxilado, de esta manera se estudia el efecto de la Ciclodextrina.

**Tabla 12**  
Tensión superficial sistema  $\alpha$ -CD + alcohol etoxilado

Solucion	$\alpha$ -CD [g]/25ml	$\alpha$ -CD [mM]	$\sigma_{eq}$ [mN/m]	$\pi_{eq}$ [mN/m]
0	0	0.00	33.8	37.5
1	0.0026	0.11	33.9	37.4
2	0.0047	0.19	33.5	37.8
3	0.0103	0.42	34.5	36.8
4	0.0165	0.68	36.0	35.3
5	0.0201	0.83	38.5	32.8
6	0.0247	1.02	41.5	29.8

**Gráfica 33**



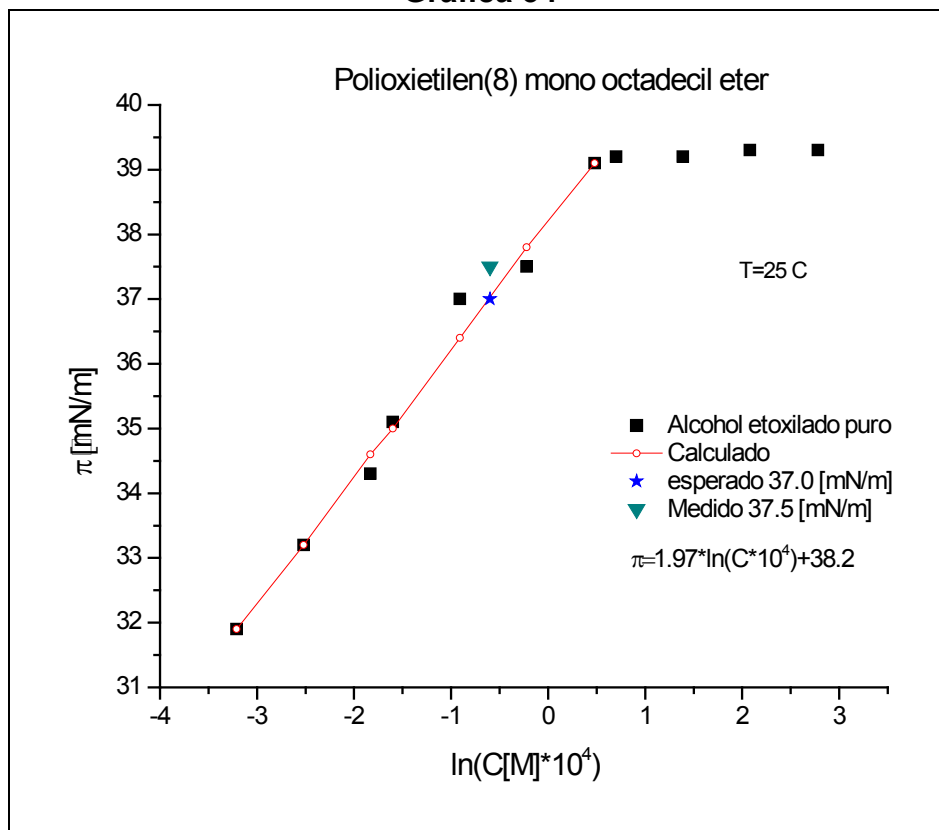
En la Gráfica 33 se presentan los resultados experimentales, allí muestra que el

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

segundo y tercer puntos correspondientes a disoluciones que contienen la Ciclodextrina (Gráfica 27 y Gráfica 28) no presentan un cambio significativo, no así los últimos 4 puntos (Gráficas 29 a 32) de tendencia creciente, esto implica que la interacción entre el tensoactivo y la Ciclodextrina tiene efectos superficiales importantes en esa región de concentraciones como se esperaba, ya que la tensión superficial del sistema se incrementa al disminuir la actividad superficial de las moléculas de tensoactivo por la formación de complejos de inclusión.

El valor de tensión superficial medido para la solución S0 (alcohol etoxilado puro) fue corroborado como correcto al representar los datos de la tabla 11 en la forma  $\pi$  vs  $-\ln(C)$ , empleando el modelo de Langmuir se realizó una regresión lineal a los datos cuya concentración es menor a  $C_{MC}$  y con la ecuación de la recta ajustada,  $\pi=1.97*\ln(C*10^4)+38.2$  [mN/m], se calculó el valor de presión superficial esperado para la concentración de la disolución estudiada que es  $\pi_{Cal}=37.0$ [mN/m] para la concentración de  $C_{S0}=0.55*10^{-4}$  [M]; la presión superficial calculada con la medición experimental es  $\pi_{S0}=37.5$ [mN/m] como se indica en la Gráfica 34.

Gráfica 34

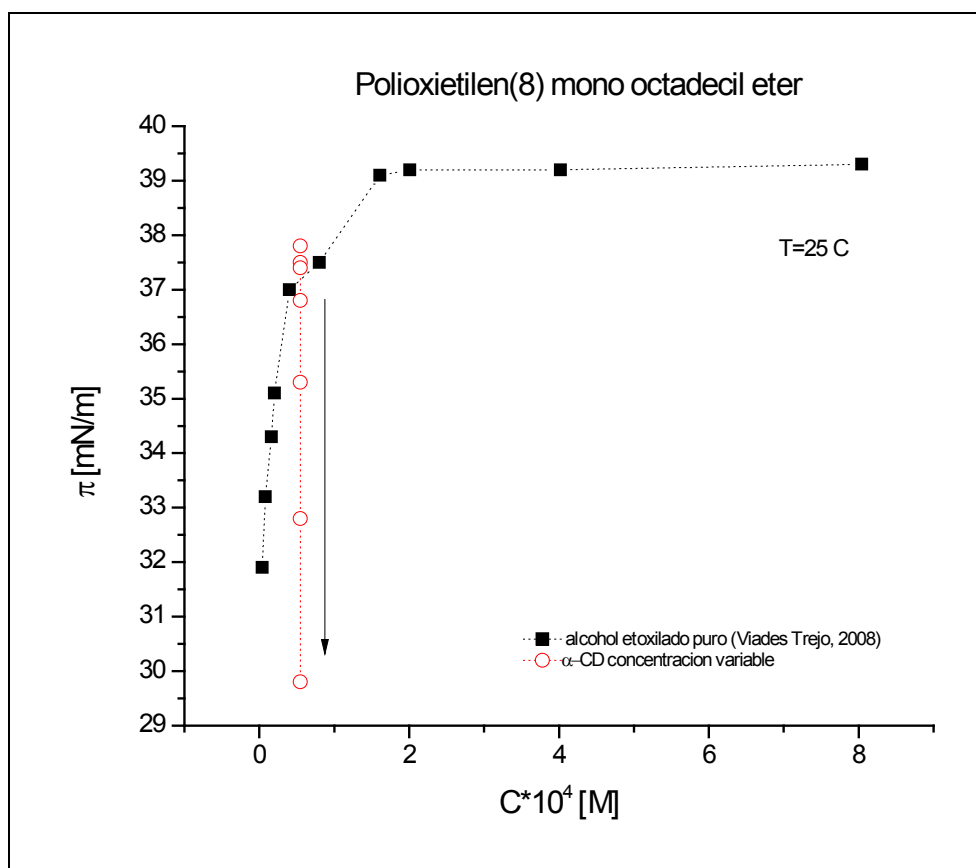


La grafica 35 permite comparar los valores de tensión superficial medidos, marcas

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

circulares, con la información presente en el trabajo experimental empleado como referencia; **Error! Marcador no definido.** marca de cuadro sólido. La concentración de Ciclodextrina presente en el sistema aumenta como lo indica la flecha provocando decrementos en la presión superficial llegando a un valor de 29.8[mN/m] cuando la concentración de Ciclodextrina es 1.02[mM] y la relación molar Ciclodextrina/alcohol etoxilado es 20.3, provocando un incremento 7.7[mN/m] en la tensión superficial del sistema. El mismo gráfico permite ver que el valor de presión superficial medido para la disolución 6 corresponde a un sistema donde la concentración de tensoactivo sea menor a  $4 \cdot 10^{-6}$  [M] porque la actividad superficial de las moléculas de alcohol etoxilado que forman complejos de inclusión se reduce drásticamente.

**Gráfica 35**  
Resultados experimentales alcohol etoxilado +  $\alpha$ -Ciclodextrina





**Tabla 13**

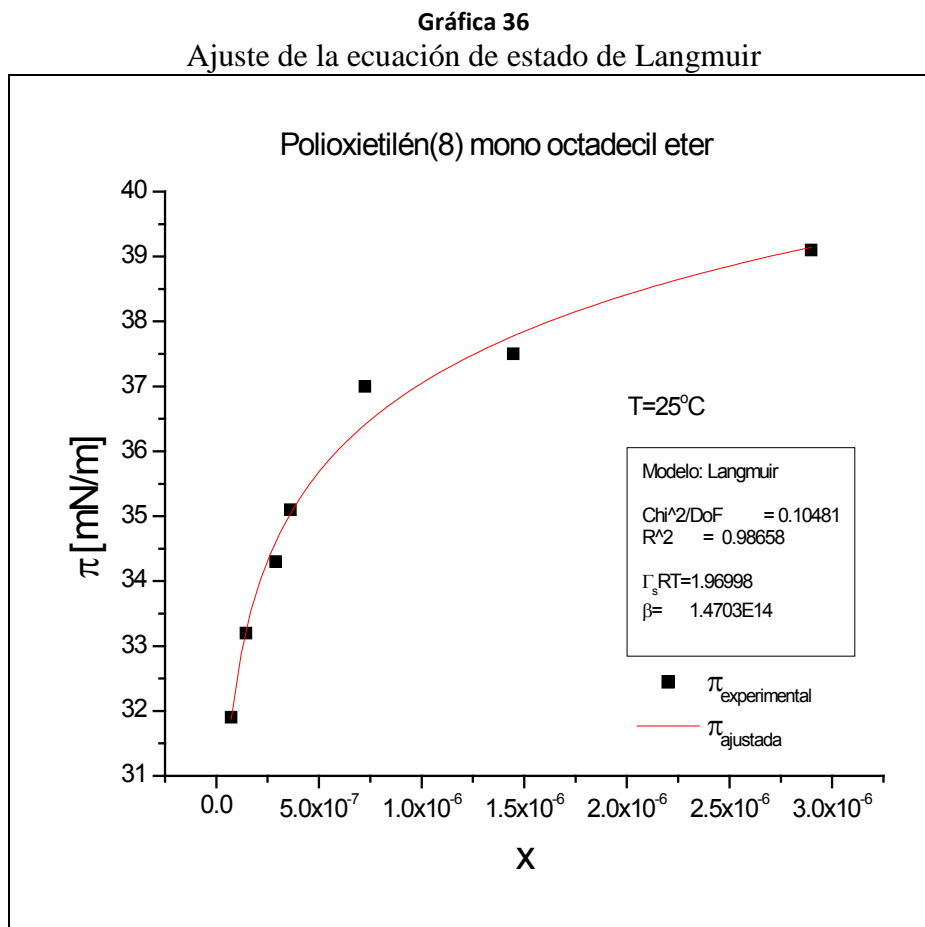
Relación Molar estudiada	
$\alpha$ -CD:alcohol	Efecto en la superficie
0.0:1	no
2.1:1	no
3.9:1	no
8.5:1	si
13.6:1	si
16.5:1	si
20.3:1	si

La tabla 13 muestra en que disoluciones la interacción entre la molécula huésped y receptora provoca efectos importantes en la superficie, esto ocurre cuando la relación molar Ciclodextrina/alcohol etoxilado es mayor a 8.

Las disoluciones 1 y 2 presentan seguramente interacciones entre la Ciclodextrina y el alcohol pero los efectos de solvatación del tensoactivo son mínimos respecto a su condición original y por ello no presenta cambios sensibles en las propiedades de superficie.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

Análisis empleando la ecuación de estado de Langmuir a los datos reportados en la literatura<sup>7</sup> y experimentales sobre el alcohol etoxilado.



La ecuación de estado ajustada a los datos reportados<sup>7</sup> (Gráfica 36) es:

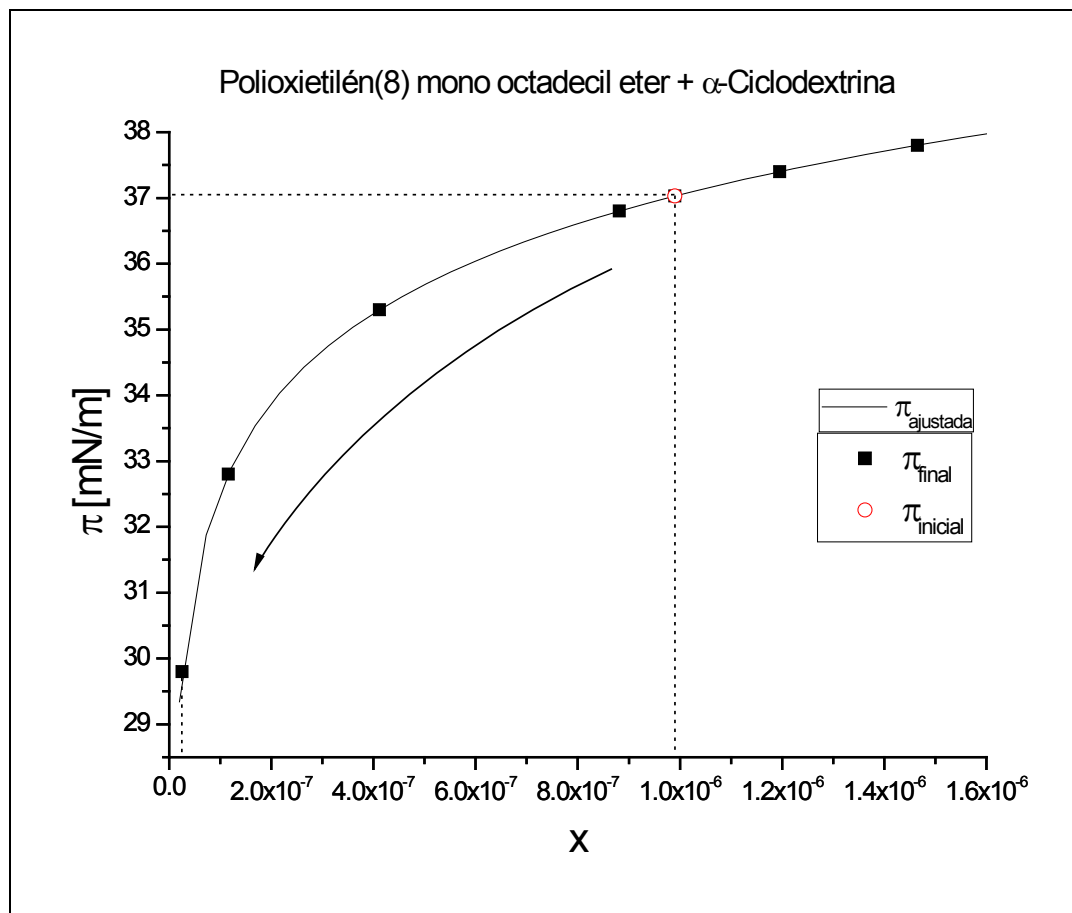
$$\pi = 1.97 * \ln(1 + 1.47 \times 10^{14} x)$$

Que se empleó para calcular la fracción mól final de alcohol etoxilado en la disolución.

**Tabla 14**  
Cambio de concentración Polioxietilén (8) mono octadecil éter

a-CD [mM]	concentración alcohol etoxilado		π inicial [mN/m]	π final [mN/m]	Δπ [mN/m]	Δx
	x inicial	x final				
0	9.90E-07	9.90E-07	37.03	37.03	0.00	0.00E+00
0.11	9.90E-07	1.20E-06	37.03	37.4	-0.37	-2.06E-07
0.19	9.90E-07	1.47E-06	37.03	37.8	-0.77	-4.75E-07
0.42	9.90E-07	8.82E-07	37.03	36.8	0.23	1.08E-07
0.68	9.90E-07	4.12E-07	37.03	35.3	1.73	5.78E-07
0.83	9.90E-07	1.16E-07	37.03	32.8	4.23	8.74E-07
1.02	9.90E-07	2.52E-08	37.03	29.8	7.23	9.65E-07

Gráfica 37



La  $x_{final}$  es mayor a la  $x_{inicial}$  en las disoluciones con concentraciones 0.11 y 0.19 [mM] de Ciclodextrina, esto es resultado de las variaciones experimentales durante la medición de la tensión superficial de estas disoluciones. En las disoluciones restantes la concentración final de tensioactivo disminuye gradualmente hasta alcanzar el valor de  $2.5 \times 10^{-8}$  cuando la concentración de Ciclodextrina es 1.02 [mM] y la presión superficial disminuye 7.23 [mN/m] mostrando interacción entre el alcohol etoxilado y la Ciclodextrina y por lo tanto la formación del complejo de inclusión. En este experimento se presenta la formación del complejo de inclusión por la afinidad de la porción hidrofóbica de la molécula del alcohol etoxilado (cadena de mono octadecil éter) con el micro-ambiente al interior de la Ciclodextrina que presenta el mismo carácter. La cadena hidrofóbica del tensioactivo ingresa en la molécula de Ciclodextrina formando un complejo de inclusión tipo collar, al cual no se determinó la estequiometría

<sup>23</sup> Hernandez Pascacio, et. Al., 2008.

## CONCLUSIONES

### Conclusiones

Las mediciones del punto de enturbiamiento del sistema copolímero (Pluronic L61) + agua, a diversas concentraciones permitieron construir el perfil de solubilidad para este tensoactivo; diagrama que permitió seleccionar la temperatura para el estudio de la tensión superficial. La temperatura seleccionada corresponde a la cercanía del punto de enturbiamiento; región donde se presenta un sistema homogéneo y la máxima actividad superficial del copolímero.

Las curvas de tensión superficial para el copolímero (Pluronic L61 y Synperonic PE/L61) se midieron a 15[ °C] y 20[ °C] respectivamente. El perfil de tensión superficial permitió la selección del intervalo de concentración en el que se efectuaron las medidas de tensión superficial para evaluar la interacción del copolímero con la Ciclodextrina.

El primer estudio de tensión superficial (método del anillo de DuNoüy) del sistema  $\alpha$ -Ciclodextrina + copolímero (Synperonic PE/L61) mostró incrementos menores a 1[mN/m], los cuales no fueron contundentes para asegurar o negar la interacción entre solutos por lo que se empleó el Tensiómetro Lauda TVT 2 para estudiar el sistema, los resultados obtenidos en este equipo indican que no existe interacción entre el copolímero de bloque y la  $\alpha$ -Ciclodextrina, pues aunque la molécula de copolímero se deshidrata en la cercanías del punto de enturbiamiento tomando un carácter parcial hidrofóbico, no fue capaz de colocarse en el interior hidrofóbico de la Ciclodextrina a pesar de que ese micro-ambiente resulta favorable a la molécula en tales condiciones.

El sistema compuesto por polioxietilén(8) mono octadecil eter + la  $\alpha$ -Ciclodextrina en medio acuoso, presenta interacción evidente entre los solutos cuando la relación molar es superior a 8:1 (Ciclodextrina:alcohol etoxilado) situación que se reflejó como un incremento sensible de la tensión superficial de 7.7[mN/m]. La interacción se presenta como formación de complejos de inclusión donde la molécula huésped es el alcohol etoxilado y la molécula receptora es la Ciclodextrina, y a que existe afinidad entre la cadena de mono octadecil éter de la molécula del alcohol etoxilado

## CONCLUSIONES

y el interior de la Ciclodextrina que presenta el mismo carácter. Así la cadena hidrofóbica del tensioactivo ingresa en la molécula de Ciclodextrina formando un complejo de inclusión tipo collar. La estequiometría del complejo de inclusión no fue determinada.

## REFERENCIAS

### Obras consultadas

[1] Adamson Arthur y Gast Alice, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6a edición, Wiley Interscience, EUA, 1997.

[2] Levine Ira, *Fisicoquímica*, Vol.1, 5ª edición, Mc Graw Hill, México, 2004.

[3] Novelo Torres A. M. y Gracia Fadrique J., Concentración Micelar Crítica Mediante la Ecuación de Adsorción de Gibbs, *Educación Química*, Volumen 16, Numero 1, 2005, pp.63-67

[4] Aviña Guerrero, Cristóbal A., (1995), Tesis *Ecuaciones de estado no empíricas en superficies fluidas*, Facultad de Química, UNAM, pp. 3-9.

[5] Mora Pale, Juan M., (2000), Tesis *Tensión superficial dinámica: mecanismos*, Facultad de Química, UNAM, pp.27-51.

[6] Harkins, Williams y Jordan, Hubert, *A method for determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring*. J. Am. Chem. Soc., 1930, 52 (5), pp 1751–1772 .

[7] Viades Trejo, Josefina E. (2008), Tesis doctoral *Coefficientes De Actividad A Dilución Infinita De Tensioactivos, Polímeros Y Proteínas*, UNAM

[8] Viades Trejo, Josefina, Gracia Fadrique, Jesus, *Curvatura y Termodinámica*, *Educación Química*, 2006, Vol. 18, Numero 2.

[9] BASF Wyandotte Corporation, Industrial Chemical Groups, Pluronics, *Catálogo de Productos*.

[10] Rosen Milton, *Surfactants and interfacial phenomena*, 2ª edición, Wiley Interscience, EUA, 1989, pp. 4-28, 358,91,195.

## REFERENCIAS

- [11] Atwood Mark, *The Chemistry of "Alfol" Alcohols*, Continental Oil Company, The Journal of the American Oil Chemist, Febrero 1963, pp. 64-66
- [12] Satkowski W. B., Huang S. K., Liss R. L., *Polyoxyethylene Alcohols*, Monsanto Company Inorganic Chemicals Division, pp. 86-97
- [13] Inoue, Tohru. Et.Al. (2008), *Cloud point temperature of Polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 258, pp.374-382.
- [14] Quina Frank and Hinze Willie, *Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, Vol. 38, pp. 4150-4168.
- [15] Paleogos Evangelos, Giokas Dimosthenis, Karayannis Miltiades, *Microcellar-mediated Separation and cloud-point extraction*, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 24, No. 5, 2005, pp. 426-436
- [16] Szejtli, József. (1998), *Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry*, Vol. 98, No.5, Chemical Reviews, pp.1743-1750.
- [17] Pérez Casas Silvia, et al., *On the Characterization of Host-Guest Complexes: Surface Tension, Colorimetry, and Molecular Dynamics of Cyclodextrins with a Non-ionic Surfactant*, Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111, 4383-4392.
- [18] Tovar Morales Edgar A. (2004), Tesis Licenciatura Calculo de constantes de equilibrio de formación de complejos Ciclodextrina-tensoactivo a partir de medidas de tensión superficial, Facultad de Química, UNAM, pp. 1-18
- [19] Piñeiro Angel, et al., (2007), *On the Characterization of Host-Guest complexes: Surface Tension, Colorimetry, and Molecular Dynamics of Cyclodextrins with a Non-ionic Surfactant*, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 111, No. 17, pp. 4383-4392

## REFERENCIAS

[20] Ward y Tordai, *Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions: I. The Role of Diffusions in Time Effects*, The Journal of Chemical Physics, Vol. 14, Numero 7, July 1946, pp.454-461.

[21] Hernández Pascacio Jorge, (2006), Tesis *Validación del Modelo KFST para Cálculo de Constantes de Equilibrio a Partir de Medidas de Tensión Superficial*, Facultad de Química, UNAM.

[22] Mortensen Kell, *PEO-related block copolymer surfactants*, Journal of Colloids and Surfaces A, 183–185 (2001) pp. 277–292.

[23] Hernández-Pascacio, X. Banquy, S. Pérez-Casas, M. Costas, A. Amigo, Á. Piñeiro, *A sm all molecular size system giving unexpected surface effects:  $\alpha$ -Cyclodextrin + Sodium Dodecyl Sulfate in water*, Journal of Colloid and Interface Science, 2008



## INDICE DE ILUSTRACIONES

	Pagina
Ilustración 1 $\pi$ -vs- $\ln x$	6
Ilustración 2 Diagrama de fases. Tensoactivos etoxilados	9
Ilustración 3 $\pi$ en función de la temperatura	10
Ilustración 4 Interfase liquido vapor	12
Ilustración 5 Anillo de DuNoüy en contacto con la superficie	13
Ilustración 6 Placa de Wilhelmy	14
Ilustración 7 Burbuja de gas soplada en un líquido	14
Ilustración 8 Método de volumen de gota	15
Ilustración 9 Radio de curvatura	16
Ilustración 10 Copolímero de bloque	17
Ilustración 11 Malla de copolímeros	18
Ilustración 12 Punto crítico de solubilidad inferior	20
Ilustración 14 Ciclodextrinas	22
Ilustración 13 Estructura de las Ciclodextrinas	22
Ilustración 15 Tensión superficial dinámica	23
Ilustración 16 Tensiómetro de anillo	26
Ilustración 17 Detalle del sistema de elevación y celda de medición	27
Ilustración 18 Celda de medición	27
Ilustración 19 Tensiómetro Lauda TVT 2	28
Ilustración 20 Unidad de control TVT 2 Lauda	28
Ilustración 21 Unidad Termostatzadora Haake B5	29
Ilustración 22 Unidad de medición Lauda TVT 2	30
Ilustración 23 Tensiómetro CAM200 KSV Instruments	31
Ilustración 24 Ambiente de Trabajo CAM200	32
Ilustración 25 Estudio del punto de enturbiamiento.	34
Ilustración 26 Unidad de Medición Tensiómetro Lauda TVT 2	37
Ilustración 27 Ambiente de trabajo Lauda TVT2	38
Ilustración 28 Detalle de celda de medición	40
Ilustración 29 Gota de solución de Synperonic L61	40

	Pagina
Gráfica 1 Punto de enturbiamiento de Pluronic L61	43
Gráfica 2 $\sigma$ -vs-x Pluronic L61	45
Gráfica 3 $\pi$ -vs-ln x Pluronic L61	46
Gráfica 4 $\sigma$ -vs-x Synperonic PE/L61	48
Gráfica 5 $\pi$ -vs-ln x Synperonic PE/L61	49
Gráfica 6 $\sigma(t)$ Synperonic PE/L61 0.005%	51
Gráfica 7 $\sigma(t)$ Synperonic PE/L61 0.02%+ $\alpha$ -CD 0%, 1	51
Gráfica 8 $\sigma(t)$ Synperonic PE/L61 0.02%+ $\alpha$ -CD 0%, 2	52
Gráfica 9 $\sigma(t)$ Synperonic PE/L61 0.02%+ $\alpha$ -CD 0.01% 1	52
Gráfica 10 $\sigma(t)$ Synperonic PE/L61 0.02%+ $\alpha$ -CD 0.01% 2	53
Gráfica 11 $\sigma$ -vs- $[\alpha$ -CD] Synperonic PE/L61 0.06%	55
Gráfica 12 $\sigma$ -vs-[DSS]	57
Gráfica 13 $\sigma$ -vs- $[\alpha$ -CD] Synperonic PE/L61 0.05%	58
Gráfica 14 $\sigma_{eq}$ Synperonic 0.05% + $\alpha$ -CD Solución Madre	59
Gráfica 15 $\sigma_{eq}$ Synperonic 0.05% + $\alpha$ -CD Solución 1	59
Gráfica 16 $\sigma_{eq}$ Synperonic 0.05% + $\alpha$ -CD Solución 2	60
Gráfica 17 $\sigma_{eq}$ Synperonic 0.05% + $\alpha$ -CD Solución 3	60
Gráfica 18 $\sigma_{eq}$ Synperonic 0.05% + $\alpha$ -CD Solución 4	61
Gráfica 19 $\sigma_{eq}$ Synperonic 0.05% + $\alpha$ -CD Solución 5	61
Gráfica 20 $\sigma_{eq}$ Synperonic 0.05% + $\alpha$ -CD Solución 6	62
Gráfica 21 $\sigma$ -vs- $[\alpha$ -CD], Synperonic PE/L61 0.05%	62
Gráfica 22 Ajuste modelo de Langmuir, Synperonic PE/L61	64
Gráfica 23 Cambio de x empleando moledo de Langmuir Synperonic	65
Gráfica 24 $\pi$ -vs-x Alcohol etoxilado	68
Gráfica 25 $\pi$ -vs-C[M] Alcohol etoxilado	68
Gráfica 26 $\sigma_{eq}$ Alcohol etoxilado 0.55[mM]	69
Gráfica 27 $\sigma_{eq}$ Alcohol etoxilado 0.55[mM] + $\alpha$ -CD Solución 1	70
Gráfica 28 $\sigma_{eq}$ Alcohol etoxilado 0.55[mM] + $\alpha$ -CD Solución 2	70
Gráfica 29 $\sigma_{eq}$ Alcohol etoxilado 0.55[mM] + $\alpha$ -CD Solución 3	71
Gráfica 30 $\sigma_{eq}$ Alcohol etoxilado 0.55[mM] + $\alpha$ -CD Solución 4	71
Gráfica 31 $\sigma_{eq}$ Alcohol etoxilado 0.55[mM] + $\alpha$ -CD Solución 5	72
Gráfica 32 $\sigma_{eq}$ Alcohol etoxilado 0.55[mM] + $\alpha$ -CD Solución 6	72

## INDICE DE GRAFICAS

Gráfica 33 $\sigma$ -vs- $[\alpha\text{-CD}]$ , Alcohol etoxilado 0.55[mM]	73
Gráfica 34 Alcohol etoxilado ajuste $\pi$ -vs- $\ln x$	74
Gráfica 35 Resultados Alcohol etoxilado + $\alpha\text{-CD}$	75
Gráfica 36 Ajuste modelo de Langmuir Alcohol etoxilado	77
Gráfica 37 Cambio de $x$ empleando moledo de Langmuir, Alcohol etoxilado	78

## INDICE DE TABLAS

	Pagina
Tabla 1 Punto de Enturbiamiento de Pluronic L61	41
Tabla 2 Tensión superficial Pluronic L61	44
Tabla 3 Synperonic PE/L61	47
Tabla 4 Sistema Synperonic PE/L61 + $\alpha$ -CD	54
Tabla 5 Tensión superficial sistema DSS + $\alpha$ -CD	56
Tabla 6 Tensión superficial Synperonic PE/L61 0.05% + $\alpha$ -CD	58
Tabla 7 Cambio de concentracion Synperonic Tensiómetro de Anillo	64
Tabla 8 Cambio de concentracion Synperonic Tensiómetro LAUDA TVT 2	65
Tabla 9 Solución madre Alcohol etoxilado	66
Tabla 10 Disoluciones Alcohol etoxilado + $\alpha$ -CD	67
Tabla 11 $\pi_{eq}$ Alcohol etoxilado	67
Tabla 12 Tensión superficial sistema Alcohol etoxilado + $\alpha$ -CD	73
Tabla 13 Relacion molar estudiada $\alpha$ -CD:Alcohol etoxilado	76
Tabla 14 Cambio de concentración Alcohol etoxilado + $\alpha$ -CD	77

Synperonic PE/L61 0.005%. (Gráfica 6) Tensiometro CAM200

t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]
9.67	46.365	189.77	44.814	596.49	44.609	1152.78	44.459	1872.74	44.296	2712.66	44.134	4453.47	43.934
24.66	45.65	204.82	44.83	641.53	44.594	1212.75	44.406	1932.72	44.31	2772.64	44.101	4633.4	43.968
39.71	45.371	219.81	44.745	686.62	44.573	1272.79	44.402	1992.75	44.304	2832.62	44.054	4813.4	43.998
54.71	45.307	234.86	44.801	731.66	44.53	1332.77	44.399	2052.68	44.303	2833.55	44.037	4993.39	43.927
69.7	45.177	236.29	44.742	776.7	44.553	1392.75	44.408	2112.71	44.274	3013.49	44.09	5173.38	43.884
84.7	45.057	281.27	44.746	821.74	44.464	1452.78	44.339	2172.69	44.121	3193.53	44.052	5353.37	43.856
99.74	45.053	326.26	44.693	866.78	44.527	1512.76	44.352	2232.72	44.126	3373.52	44.018	5533.36	43.891
114.74	44.991	371.35	44.657	911.76	44.447	1572.74	44.344	2292.64	44.176	3553.46	44.018	5713.35	43.864
129.73	44.899	416.39	44.696	956.8	44.447	1632.72	44.289	2412.66	44.108	3733.51	44.041	6073.33	43.838
144.78	44.877	461.43	44.577	1001.84	44.486	1692.75	44.265	2532.67	44.213	3913.5	43.999	6253.32	43.822
159.78	44.887	506.47	44.622	1046.93	44.455	1752.73	44.344	2592.65	44.107	4093.43	43.994	4453.47	43.934
174.77	44.837	551.51	44.609	1091.97	44.432	1812.71	44.274	2652.68	44.089	4273.42	44.003	4633.4	43.968

Anexo A Datos obtenidos en el tensiómetro CAM200

Synperonic PE/L61 0.02% +  $\alpha$ -Ciclodextrina 0 % (Gráfica 7) Tensiometro CAM200

t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]
7.59	44.716	187.69	43.954	553.77	43.646	1164.76	43.35
22.59	44.409	202.74	43.937	593.81	43.625	1284.72	43.274
37.58	44.337	217.74	43.87	594.63	43.582	1404.73	43.287
52.63	44.183	232.73	43.903	654.67	43.562	1524.69	43.238
67.62	44.081	233.55	43.907	714.65	43.538	1644.7	43.194
82.62	44.08	273.54	43.806	774.62	43.513	1764.71	43.169
97.67	44.03	313.58	43.769	834.66	43.502	1884.72	43.19
112.66	43.999	353.62	43.774	894.64	43.47	2004.68	43.156
127.66	44.02	393.66	43.708	954.62	43.453	2124.69	43.089
142.65	43.945	433.7	43.689	1014.65	43.400	2244.65	43.137
157.7	43.929	473.74	43.659	1074.63	43.401		
172.7	43.915	513.78	43.658	1134.61	43.374		

Anexo A Datos obtenidos en el tensiómetro CAM200

Synperonic PE/L61 0.02% +  $\alpha$ -Ciclodextrina 0 % (Gráfica 8) Tensiometro CAM200

t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]
11.4	44.418	131.47	43.892	402.52	43.701	1133.36	43.368	2454.92	43.174
21.4	44.287	141.46	43.867	452.56	43.646	1193.34	43.312	2634.92	43.101
31.39	44.209	151.51	43.872	552.58	43.585	1194.38	43.373	2814.96	43.034
41.44	44.163	161.51	43.858	602.67	43.566	1314.34	43.315	2994.9	43.042
51.44	44.061	171.51	43.848	652.71	43.547	1554.31	43.314	3174.89	42.995
61.44	44.035	181.5	43.834	653.37	43.547	1674.32	43.317	3354.88	43.011
71.43	44.004	191.56	43.824	713.4	43.526	1794.34	43.273	3534.87	42.888
81.43	43.973	201.55	43.757	773.33	43.5	1914.35	43.213	3714.86	42.859
91.48	43.977	202.38	43.811	833.36	43.42	2034.31	43.117	3896.66	42.791
101.48	43.923	252.36	43.725	953.37	43.455	2154.32	43.151	4136.63	42.805
111.47	43.944	302.39	43.739	1013.35	43.476	2274.27	43.164	4376.6	42.861
121.47	43.904	352.49	43.705	1073.33	43.371	2274.99	43.139		

Anexo A Datos obtenidos en el tensiómetro CAM200

Synperonic PE/L61 0.02% +  $\alpha$ -Ciclodextrina 0.1 % (Gráfica 9 y 10) Tensiometro CAM200

t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]	t [s]	$\sigma$ [mN/m]
7.00	45.388	287.23	44.237	10	44.867	91.51	44.355	743.15	43.927	2423.04	43.501
27.05	44.876	327.27	44.196	12.03	44.835	101.51	44.346	863.16	43.814	2543.06	43.505
47.05	44.726	347.32	44.164	14.07	44.833	142.26	44.301	983.12	43.80		
87.09	44.517	367.32	44.174	16.10	44.729	172.31	44.272	1103.13	43.762		
107.08	44.458	387.31	44.193	18.13	44.712	232.34	44.216	1223.09	43.692		
127.07	44.41			21.43	44.69	262.38	44.164	1463.11	43.593		
147.12	44.388			31.48	44.651	292.37	44.128	1583.12	43.616		
167.11	44.365			41.47	44.513	322.42	44.12	1703.08	43.636		
187.16	44.361			51.47	44.498	352.41	44.083	1823.09	43.63		
227.2	44.304			61.47	44.468	382.45	44.066	1943.05	43.52		
247.25	44.28			71.46	44.406	383.16	44.062	2183.02	43.518		
267.24	44.234			81.46	44.381	623.19	43.969	2303.03	43.524		