



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TEÓRICO EXPERIMENTAL DEL EFECTO SINÉRGICO DE
UNA MEZCLA DE TENSOACTIVOS ANIÓNICO Y CATIÓNICO SOBRE
LA INTERFASE LÍQUIDO-GAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

DAMIÁN CASTILLO DOMÍNGUEZ



CIUDAD DE MÉXICO

AÑO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JESÚS GRACIA FADRIQUE
VOCAL: Profesor: CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA
SECRETARIO: Profesor: SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ
1er. SUPLENTE: Profesor: LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS
2° SUPLENTE: Profesor: MA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

EDIFICIO F2 LABORATORIO L-103

ASESOR DEL TEMA:

SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ

SUPERVISOR TÉCNICO:

CECILIA DE LOS ANGELES DURAN VALENCIA

SUSTENTANTE:

DAMIÁN CASTILLO DOMÍNGUEZ

| | | |
|------|---|-----|
| I | Objetivo | 13 |
| II | Resumen | 13 |
| III | Antecedentes | |
| | III.I Comportamiento de los tensoactivos en solución | 15 |
| | III.II Interacción entre tensoactivos | 30 |
| | III.III Espumas | 40 |
| | III.IV Química Computacional | 44 |
| IV | Desarrollo | 48 |
| | IV.I medición de CMC | 51 |
| | IV.II Determinación de estabilidad de espumas | |
| | IV.IIa Construcción de un equipo experimental | 53 |
| | IV.IIb Procedimiento para determinar la altura de la espuma | 65 |
| | IV.III Análisis de la interacción molecular | 72 |
| V | Resultados | |
| | V.I medición de CMC | 75 |
| | V.II Espumas | 89 |
| | V.III Calculo de los parámetros de interacción molecular | 99 |
| | V.IV Química Computacional | 105 |
| VI | Análisis de resultados | 124 |
| VII | Conclusiones | 130 |
| VIII | Bibliografía | 131 |

Índice de imágenes

| | | | |
|----|-----------|---|----|
| 1 | Figura 1 | Fuerzas de cohesión | 16 |
| 2 | Figura 2 | Descripción de las partes de un tensoactivo | 18 |
| 3 | Figura 3 | Forma de una micela | 19 |
| 4 | Figura 4 | Equilibrio de Tensoactivos | 19 |
| 5 | Figura 5 | Zonas en la gráfica de presión superficial contra fracción mol de tensoactivo | 24 |
| 6 | Figura 6 | Gráfica de la disminución de tensión contra concentración de tensoactivo | 26 |
| 7 | Figura 7 | Gráfica de la presión superficial contra el logaritmo natural de la fracción mol de tensoactivo | 27 |
| 8 | Figura 8 | Significado de la ecuación de la recta en la zona proxima a la CMC | 28 |
| 9 | Figura 9 | Distribución superficial alternada | 31 |
| 10 | Figura 10 | Efecto sinergico y antagonico | 32 |
| 11 | Figura 11 | Obtención de las concentraciones para $\beta\sigma$ y βM | 36 |
| 12 | Figura 12 | Extrapolación de las gráficas de tensión | 37 |
| 13 | Figura 13 | Sinergia en la eficiencia en la reducción de la tensión | 38 |
| 14 | Figura 14 | Sinergia en la reducción de la CMC | 39 |
| 15 | Figura 15 | Sinergia en la eficacia en la reducción de tensión | 39 |
| 16 | Figura 16 | Composición de una espuma | 40 |
| 17 | Figura 17 | comparación de espumas a distintas relaciones | 43 |
| 18 | Figura 18 | Métodos utilizados en la química computacional | 44 |
| 19 | Figura 19 | Modelo simple y modelo real de distribución de cargas | 46 |

| | | | |
|----|-----------|--|----|
| 20 | Figura 20 | Procedimiento para la medición de CMC | 50 |
| 21 | Figura 21 | DCAT 11, Equipo para medición de tensión superficial | 51 |
| 22 | Figura 22 | Placa de Wilhelmy | 52 |
| 23 | Figura 23 | Diagrama de espumometro de baja presión | 54 |
| 24 | Figura 24 | Fotografía del espumometro de baja presión | 55 |
| 25 | Figura 25 | Diagrama de un espumometro de baja presión | 56 |
| 26 | Figura 26 | Presión de vapor Agua-Etilenglicol | 60 |
| 27 | Figura 27 | Procedimiento para el uso del espumometro | 63 |
| 28 | Figura 28 | extracción de la muestra por efecto sifon | 64 |
| 29 | Figura 29 | Espuma uniforme | 65 |
| 30 | Figura 30 | Espuma no uniforme | 66 |
| 31 | Figura 31 | Repetitividad en el espumometro 1 | 68 |
| 32 | Figura 32 | Repetitividad en el espumometro 2 | 71 |
| 33 | Figura 33 | Comparación entre espumometro 1 y 2 | 71 |
| 34 | Figura 34 | Gráfica de la tensión contra concentración de DSS | 75 |
| 35 | Figura 35 | Gráfica de la presión superficial contra el logaritmo de la fracción mol de DSS | 77 |
| 36 | Figura 36 | Determinación de la ecuación de la recta en la zona cercana a la CMC del DSS | 77 |
| 37 | Figura 37 | Gráfica de la tensión contra concentración de DTAB | 78 |
| 38 | Figura 38 | Gráfica de la presión superficial contra el logaritmo de la fracción mol de DTAB | 80 |

| | | | |
|----|-----------|--|----|
| 39 | Figura 39 | Determinación de la ecuación de la recta en la zona cercana a la CMC del DTAB | 80 |
| 40 | Figura 40 | Gráfica de la tensión contra concentración de la mezcla a una relación 20c:80a | 81 |
| 41 | Figura 41 | Gráfica de la presión superficial contra el logaritmo de la mezcla a una relación 20c:80a | 82 |
| 42 | Figura 42 | Determinación de la ecuación de la recta en la zona cercana a la CMC de la mezcla a una relación 20c:80 ^a | 82 |
| 43 | Figura 43 | Gráfica de la tensión contra concentración de la mezcla a una relación 50c:50a | 83 |
| 44 | Figura 44 | Gráfica de la presión superficial contra el logaritmo de la mezcla a una relación 50c:50a | 84 |
| 45 | Figura 45 | Determinación de la ecuación de la recta en la zona cercana a la CMC de la mezcla a una relación 50c:50 ^a | 84 |
| 46 | Figura 46 | Gráfica de la tensión contra concentración de la mezcla a una relación 80c:20a | 85 |
| 47 | Figura 47 | Gráfica de la presión superficial contra el logaritmo de la mezcla a una relación 80c:20a | 86 |
| 48 | Figura 48 | Determinación de la ecuación de la recta en la zona cercana a la CMC de la mezcla a una relación 80c:20 ^a | 86 |
| 49 | Figura 49 | Comparación de las gráficas de tensión contra concentración de las distintas relaciones | 87 |
| 50 | Figura 50 | Estabilidad de la espuma del DTAB a 0.1%w | 90 |
| 51 | Figura 51 | Estabilidad de la espuma del DSS a 0.1%w | 91 |
| 52 | Figura 52 | Estabilidad de la espuma del DTAB a 1%w | 93 |

| | | | |
|----|-----------|--|-----|
| 53 | Figura 53 | Estabilidad a una relación 20c-80a a 0.1%w | 94 |
| 54 | Figura 54 | Estabilidad a una relación 50c-50a a 0.1%w | 96 |
| 55 | Figura 55 | Estabilidad a una relación 80c-20a a 0.1%w | 97 |
| 56 | Figura 56 | Gráfica comparativa de la estabilidad de tensoactivos | 97 |
| 57 | Figura 57 | Gráfica de la estabilidad de DTAB y DSS | 98 |
| 58 | Figura 58 | Comparación Teórica de las gráficas de tensión contra concentración de tensoactivo | 99 |
| 59 | Figura 59 | Concentraciones de βM (método gráfico) | 100 |
| 60 | Figura 60 | Extrapolación de la gráfica de tensoactivos | 101 |
| 61 | Figura 61 | concentraciones para $\beta \sigma$ (método gráfico) | 102 |
| 62 | Figura 62 | representación vectorial de un tensoactivo iónico | 106 |
| 63 | Figura 63 | comportamiento repulsivo entre tensoactivos | 107 |
| 64 | Figura 64 | Representación de moléculas de tensoactivo con cabezas separadas | 107 |
| 65 | Figura 65 | comportamiento de atracción entre tensoactivos | 108 |
| 66 | Figura 66 | Representación de moléculas de tensoactivo con cabezas juntas | 108 |
| 67 | Figura 67 | gráfica de la energía de mezclado | 118 |
| 68 | Figura 68 | Representación de las tres zonas de un tensoactivo | 121 |
| 69 | Figura 69 | Comparación de la distribución de carga de tensoactivos catiónicos | 122 |
| 70 | Figura 70 | Comparación de la distribución de carga entre tensoactivos aniónicos | 122 |
| 71 | Figura 71 | Representación de los Tensoactivos con Materials Studio | 122 |
| 72 | Figura 72 | Representación de la distribución de carga del DTAB y DSS | 123 |

Índice de Tablas.

| | | | |
|----|----------|---|----|
| 1 | Tabla 1 | Tensiones superficiales de líquidos puros 25°C | 17 |
| 2 | Tabla 2 | comparación de estabilidad de espuma de tensoactivos individuales | 42 |
| 3 | Tabla 3 | Comparación de estabilidad de espuma a distintas relaciones | 42 |
| 4 | Tabla 4 | Compuestos Químicos utilizados | 49 |
| 5 | Tabla 5 | Equipos utilizados | 49 |
| 6 | Tabla 6 | Descripción de los equipos que conforman el espumómetro | 57 |
| 7 | Tabla 7 | Pruebas de repetitividad espumómetro 1 | 67 |
| 8 | Tabla 8 | Pruebas de repetitividad espumómetro 2 | 69 |
| 9 | Tabla 9 | Condiciones establecidas Modulo VAMP | 72 |
| 10 | Tabla 10 | Condiciones establecidas Modulo Dmol3 | 73 |
| 11 | Tabla 11 | Condiciones establecidas Modulo Blends | 74 |
| 12 | Tabla 12 | Condiciones establecidas Modulo Forcite | 74 |
| 13 | Tabla 13 | Resultados Tensión Superficial DSS | 76 |
| 14 | Tabla 14 | Valores de presión superficial y fracción mol DSS | 77 |
| 15 | Tabla 15 | CMC, pendiente y ordenada al origen para DSS | 77 |
| 16 | Tabla 16 | Resultados Tensión Superficial DTAB | 79 |
| 17 | Tabla 17 | Valores de presión superficial y fracción mol DTAB | 80 |
| 18 | Tabla 18 | CMC, pendiente y ordenada al origen para DTAB | 80 |
| 19 | Tabla 19 | Resultados Tensión Superficial 20c-80 ^a | 81 |

| | | | |
|----|----------|---|-----|
| 20 | Tabla 20 | Valores de presión superficial y fracción mol de la mezcla 20c:80 ^a | 82 |
| 21 | Tabla 21 | CMC, pendiente y ordenada al origen para la mezcla 20c:80 ^a | 82 |
| 22 | Tabla 22 | Resultados Tensión Superficial 50c-50 ^a | 83 |
| 23 | Tabla 23 | Valores de presión superficial y fracción mol de la mezcla 50c:50 ^a | 84 |
| 24 | Tabla 24 | CMC, pendiente y ordenada al origen para la mezcla 50c:50 ^a | 84 |
| 25 | Tabla 25 | Resultados Tensión Superficial 80c-20 ^a | 85 |
| 26 | Tabla 26 | Valores de presión superficial y fracción mol de la mezcla 80c:20 ^a | 86 |
| 27 | Tabla 27 | CMC, pendiente y ordenada al origen para la mezcla 80c:20 ^a | 86 |
| 28 | Tabla 28 | Comparación de CMC, C max de los tensoactivos | 88 |
| 29 | Tabla 29 | Estabilidad de espuma DSS | 91 |
| 30 | Tabla 30 | Estabilidad de espuma DTAB | 92 |
| 31 | Tabla 31 | Estabilidad de espuma de la mezcla 80c:20 ^a | 94 |
| 32 | Tabla 32 | Estabilidad de espuma de la mezcla 50c:50 ^a | 95 |
| 33 | Tabla 33 | Estabilidad de espuma de la mezcla 20c:80 ^a | 96 |
| 34 | Tabla 34 | Valores del parámetro βM | 101 |
| 35 | Tabla 35 | Valores del parámetro $\beta \sigma$ | 103 |
| 36 | Tabla 36 | Valores obtenidos para el análisis de sinergia en la eficacia de reducción de tensión | 104 |
| 37 | Tabla 37 | Análisis computacional Zwitteriónico- aniónico | 110 |
| 38 | Tabla 38 | Análisis computacional Catiónico-catiónico | 112 |
| 39 | Tabla 39 | Análisis computacional No iónico- aniónico | 113 |
| 40 | Tabla 40 | Análisis computacional Aniónico-Zwitteriónico | 115 |

| | | | |
|----|----------|--|-----|
| 41 | Tabla 41 | Análisis computacional Aniónico-Catiónico | 116 |
| 42 | Tabla 42 | Energía de mezclado de los Tensoactivos | 118 |
| 43 | Tabla 43 | Análisis Computacional DTAB y DSS | 119 |
| 44 | Tabla 44 | Distribución de carga de los tensoactivos a estudiar | 123 |

I.- Objetivo

Analizar el origen del efecto sinérgico resultado de la interacción entre tensoactivos aniónicos y catiónicos, que induce a un incremento en la estabilidad de una espuma acuosa formada por nitrógeno.

II.-Resumen

En la actualidad, el estudio de soluciones formadas por mezclas de tensoactivos se ha incrementado debido a las modificaciones favorables de algunas propiedades que presentan respecto a los componentes individuales, tales como: reducción en la concentración micelar crítica (CMC), disminución de la tensión superficial o interfacial e incremento de la solubilidad en presencia de iones. La aplicación de estas mezclas de tensoactivos, pueden ser utilizadas como productos detergentes, para la fabricación de cosméticos, en la formación de espumas y en la recuperación mejorada de hidrocarburos (EOR por sus siglas en ingles).

Existen reportadas mezclas de tensoactivos que presentan un efecto sinérgico y como consecuencia, se observa un incremento en la estabilidad de la espuma que generan, comparado con la estabilidad que presentan sus componentes individuales, sin embargo no se explica el origen de este incremento, ni el comportamiento de sus propiedades en la interfase. En este trabajo se presenta una metodología experimental y teórica que contribuye a explicar el origen de este efecto, lo cual permitirá el desarrollo de nuevas formulaciones en beneficio de la industria.

En este trabajo se analizó una mezcla de tensoactivos aniónico (alfa olefin sulfonato de cadena 12) y catiónico (dodecil trimetil amonio) como espumante. La aproximación utilizada para identificar el origen del efecto sinérgico de esta mezcla, consistió en caracterizar experimentalmente sus propiedades (tensión, CMC) y las de sus componentes, posteriormente se llevó a cabo el análisis de la interacción entre las moléculas a través de la química computacional.

En la primera etapa, se realizan mediciones de tensión superficial aire-agua variando la concentración para determinar de manera experimental los valores de concentración micelar crítica (CMC), para cada tensoactivo y sus mezclas, Para evaluar la capacidad como espumante y su estabilidad, se construyó y validó un dispositivo experimental. En la segunda etapa, se realiza un análisis teórico utilizando los resultados experimentales, para determinar los parámetros de interacción molecular (β^σ y β^M) complementándolo con un estudio entre la interacción de las moléculas a través de un análisis computacional con el programa Materials Studio.

Los resultados experimentales indican que la mezcla de tensoactivos DSS y DTAB, presenta un efecto sinérgico que impacta en un incremento de la estabilidad de la espuma y en la disminución tanto de los valores de la CMC como de la tensión superficial. Los resultados teóricos muestran que los parámetros de interacción molecular (β^σ y β^M) son negativos y su valor absoluto superior a 10, lo que indica que existe una mayor atracción entre las moléculas de la mezcla, respecto a la atracción que se presenta en las moléculas del mismo tensoactivo. Los resultados de la química computacional muestran el comportamiento molecular de los tensoactivos cuando éstos presentan un efecto sinérgico, observándose una mayor atracción entre las moléculas.

III. Antecedentes

III.I Comportamiento de los tensoactivos en solución

Introducción a la Tensión superficial y los Tensoactivos

Una fase puede definirse como una región en el espacio que contiene propiedades intensivas constantes como pueden ser: temperatura, presión y densidad. Todas las fases están formadas por grandes cantidades de moléculas que interaccionan unas con otras, una de las interacciones que reciben las moléculas son las fuerzas de cohesión. Estas fuerzas son las que atraen y mantienen unidas a las moléculas. [1]

Cuando se coloca una fase en contacto con otra, se forman dos zonas: la primera se llama seno y se localiza en el interior de la fase. Aquí las moléculas interaccionan con moléculas adyacentes pertenecientes a la misma fase. La segunda zona se llama interfaz, la cual es una superficie geométrica aparentemente bidimensional, donde existe interacción entre las 2 fases. [1][2]

Debido a las diferencias entre las interacciones moleculares, las moléculas de la interface tienen una energía promedio de interacción distinta a las de las moléculas que se encuentran en el interior de cada fase.[1] Esto implica que en el seno, la fuerza de cohesión se distribuye de igual forma entre todas las moléculas por el simple hecho de estar en la misma fase, mientras que en la superficie el equilibrio se rompe debido a la existencia de una segunda fase que provoca un cambio en la cohesión.

En el caso de que la primera fase esté en estado líquido y la segunda en gas, la fuerza de cohesión será más fuerte entre las moléculas del líquido en la superficie, a esto se llama tensión superficial (Figura 1).

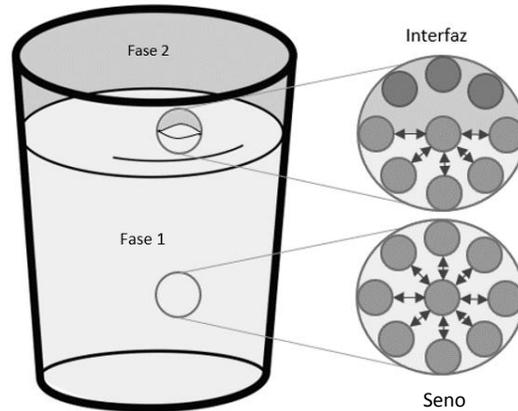


Figura 1.- **Fuerzas de cohesión.** Se observa como las moléculas que se encuentran en la superficie presentan una fuerza hacia el seno.

Una definición formal de la tensión superficial indica que es una medición de la energía cohesiva presente en la interface [1]. La tensión superficial es la responsable que existan algunos fenómenos importantes como son: la resistencia que presenta un líquido a la penetración de su superficie, a la tendencia esférica de las gotas de un líquido, del ascenso de líquidos en tubos capilares y de la flotación de objetos en la superficie de los líquidos. Esta se mide en unidades de energía/superficie (mJ/m^2)[3].

Muchos de los disolventes utilizados tienen valores de tensión superficial bajos, a excepción del agua. Ésta tiene un alto valor de tensión superficial debido a su polaridad y a los puentes de hidrógeno que forman sus moléculas. La tabla 1 compara el valor de la tensión superficial de varios líquidos. Se observa que el agua tiene un valor de tensión superficial de $71.97 \text{ mN}/\text{m}$

| LIQUIDO | TENSIÓN SUPERFICIAL (mN/m) a 25°C |
|---------|--------------------------------------|
| Agua | 71.97 |
| metanol | 22.26 |
| propano | 6.98 |
| decano | 23.36 |
| Heptano | 20.00 |

Tabla 1. Tensiones superficiales de líquidos puros a 25°C.[5]

La tensión superficial de una fase pura provoca que ésta se mantenga separada de la otra fase, en muchas aplicaciones conviene disminuir la tensión superficial o interfacial, un ejemplo es la creación de espumas. Para reducir el valor de las anteriores se necesita agregar tensoactivos a la fase acuosa.

La mayoría de los tensoactivos (Figura 2) son moléculas con actividad superficial las cuales contienen un grupo hidrofílico (polar o iónico, el cual es afín al agua) y una cadena hidrofóbica lo suficientemente grande para presentar repulsión al agua, pero sin afectar su solubilidad en esta. En presencia de agua el tensoactivo migra a la superficie debido al efecto hidrofóbico de la cadena hidrocarbonada, orientando el grupo hidrofílico en dirección a el agua y la cadena hidrofóbica interaccionando con la segunda fase. [2][6]

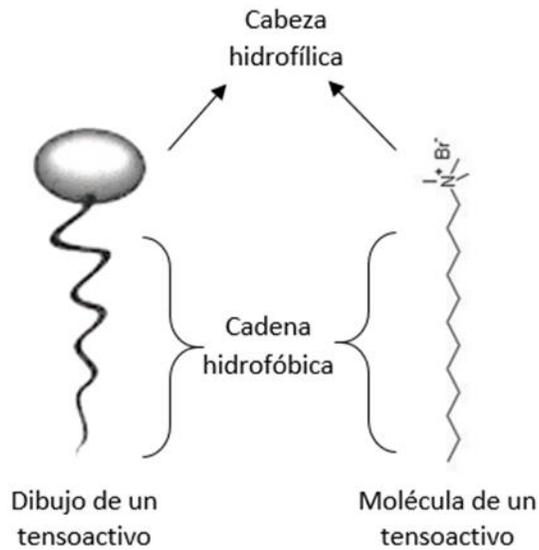


Figura 2 Descripción de las partes que componen a un tensoactivo.

A partir de una cierta concentración del tensoactivo la superficie del agua se satura, si se sigue agregando más tensoactivo a la solución este recurriría a una segunda alternativa energética la cual consistiría en la formación de micelas. La micela más simple es una esfera (Figura 3) formada de tensoactivos donde la parte hidrofóbica de todos estos se une, para evitar el contacto con el agua. Mientras que la parte hidrofílica se convierte en la superficie de la micela la cual interacciona con el agua. Este es un estado de mínima energía del tensoactivo dentro de la solución.

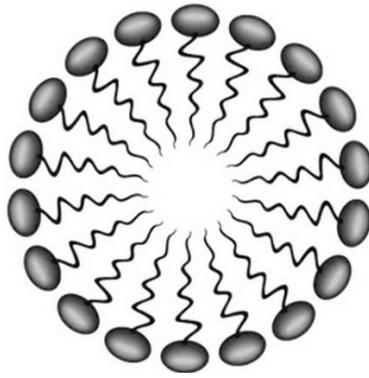


Figura 3 Forma de las micelas. Las más simples presentan forma esférica en un disolvente polar.

No todas las moléculas de tensoactivo están agregadas en micelas, existen moléculas libres en el seno del líquido las cuales están en equilibrio con las que se encuentran en la superficie y en las micelas. [6][7][8] Figura 4

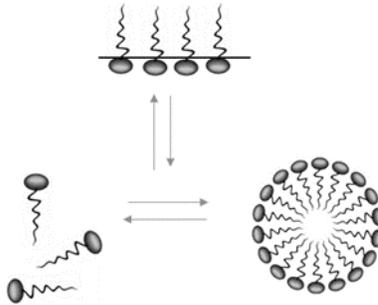


Figura 4 Equilibrio de los tensoactivos. Dentro de un disolvente polar a una concentración arriba de la CMC

Obtención de la ecuación de Adsorción de Gibbs en fases fluidas

Para entender el significado de los las variables y las constantes descritas en la ecuación 3 y su efecto en la tensión superficial se necesita analizar las bases de esta ecuación. La anterior tiene sus raíces en la ecuación de Gibbs - Duhem expresada estrictamente en la región superficial (interfaz) comprendida entre dos fases (liquido-vapor, liquido-liquido). Ecuación 1 [9]

$$S \partial T - V \partial P + a \partial \sigma + \sum n_i \partial \mu_i = 0 \quad Ec (1)$$

Donde:

$S =$ entropia de la superficie

$T =$ Temperatura

$V =$ Volumen de la capa superficial

$P =$ cambio de presión

$a =$ areá superficial

$\sigma =$ tensión suerficial

$n_i =$ numero de moles de las diferentes especies

que se encuentran en la superficie

$\mu_i =$ los potencial quimico de las diferentes especies

La ecuación 4 describe los cambios en el potencial químico de los componentes de un sistema en la interface ubicada únicamente entre un líquido- liquido o liquido-Vapor. A esta ecuación se le pueden realizar algunos cambios debido a la aplicación de definiciones, control y la adición de variables, estos cambios de muestran a continuación. [9] [10]

1. La interfaz se definió como un plano geométrico bidimensional por lo que su volumen es igual a 0.

$$V \partial P = 0$$

2. Si se trabaja a una temperatura constante (condiciones isotérmicas) el cambio de temperatura es igual a 0

$$S \partial T = 0$$

3. Cuando se divide el número de moles de las diferentes especies que se encuentran en la superficie entre el área superficial se define una nueva variable denominada concentración de las especies que se adhieren a la superficie. y tiene unidades de mol/ superficie [9] [10]

$$\Gamma = \frac{n_i}{a}$$

4. La tensión disminuye al aumentar la temperatura, para cancelar este efecto es común escribir la ecuación en términos de presión superficial (mN/m²). La presión superficial se define como la diferencia de la tensión superficial del disolvente puro y de la solución. [9] [10]

$$\pi = \sigma^0 - \sigma$$

$$\partial \pi = -\partial \sigma$$

Sustituyendo los cambios mencionados anteriormente se obtiene la ecuación de adsorción de Gibbs. Ecuación 2 [9] [10]

$$\partial \pi = \sum \Gamma_i \partial \mu_i \quad Ec (2)$$

Para un sistema binario, como es el caso de la adición de un tensoactivo a una disolución) se deben realizar los siguientes cambios a la ecuación 2

- a) El cambio de la presión superficial se ve afectado por tanto por el disolvente presente (subíndice 1), en este caso el agua, así como el soluto disuelto como es el tensoactivo (subíndice 2).

$$\partial\pi = \Gamma_1 \partial\mu_1 + \Gamma_2 \partial\mu_2 \quad Ec (3)$$

- b) Se desarrolla un cambio de variables en la ecuación 6, ajustando el potencial químico del disolvente en función del tensoactivo. Obteniendo una ecuación que evalúa el cambio en la presión superficial en función solo del potencial químico del tensoactivo. Obteniendo la ecuación 4[9]

$$\begin{aligned} (1 - x_2)\partial\mu_1 &= -x_2 \partial\mu_2 \\ \partial\mu_1 &= \frac{-x_2}{(1 - x_2)} \partial\mu_2 \\ \partial\pi &= \left(\Gamma_2 - \frac{x_2}{(1 - x_2)} \Gamma_1 \right) \partial\mu_2 \quad Ec (4) \end{aligned}$$

- c) El valor de la concentración en fracción mol del tensoactivo es un valor muy pequeño debido a que los sistemas estudiados se encuentran altamente diluidos. Por lo tanto el término de concentración del disolvente en la superficie desaparece de la ecuación 7. La ecuación 5 contiene solo la concentración de tensoactivo en la superficie. [9]

$$\begin{aligned} x_2 &\rightarrow 0 \\ \frac{x_2}{(1 - x_2)} &\cong 0 \\ \partial\pi &= \Gamma_2 \partial\mu_2 \quad Ec (5) \end{aligned}$$

d) Sustituyendo la definición de potencial químico (ecuación 6) dentro de la ecuación 8. Se obtiene la Ecuación de adsorción de Gibbs en fases fluidas (Ecuación 3). [6] [9]

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 \quad Ec (6)$$

$$\partial\pi = \Gamma_2 RT (\partial \ln x_2)$$

$$\Gamma_2 = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial\pi}{\partial \ln x_2} \right)_T \quad Ec (7)$$

$$\Gamma_2 = \frac{x_2}{RT} \left(\frac{\partial\pi}{\partial x_2} \right)_T \quad Ec (8)$$

La ecuación 8 indica que la concentración del tensoactivo en la superficie (Γ_2) depende de la concentración de tensoactivo en la disolución (x_2) y de la variación de la presión superficial con respecto a la composición del tensoactivo en solución $\left(\frac{\partial\pi}{\partial x_2} \right)$ a temperatura constante. [6]

Las unidades utilizadas en la ecuación 3 son:

Γ_2 = concentración del tensoactivo en la superficie (mol/m²)

x_2 = concentración del tensoactivo en fracción mol

R = Constante de los gases (J/K mol)

T = Temperatura absoluta (K)

π = Presión superficial (mN/m)

Si se desarrolla una gráfica de los valores de presión superficial contra los de la concentración de tensoactivo se observarían 3 zonas (Figura 5). A concentraciones bajas (zona 1) se observa que la rapidez de cambio de la presión superficial al

aumentar la concentración de tensoactivo es máxima, cuando se llega a la zona 2 la rapidez de cambio entre los valores de π y x_2 empieza a disminuir hasta llegar a la zona 3 donde el valor es igual a 0 [6]

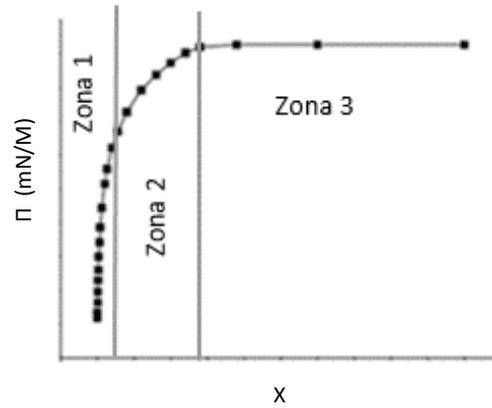


Figura 5. Las tres zonas identificadas en la gráfica de la presión superficial contra la concentración del tensoactivo.

Es aquí donde parte la descripción cualitativa de la ubicación del tensoactivo en disolución. A concentraciones bajas los tensoactivos se adhieren a la superficie, esto provoca una reducción de tensión superficial o aumento de la presión superficial (zona 1 y zona 2), En la zona 3 la concentración de tensoactivo en la superficie es máxima (Γ_{max}) debido a que no existe espacio suficiente para la adición de mas tensoactivo por lo que los tensoactivos tienden a formar micelas.

Calculo de la concentración micelar crítica

Para calcular experimentalmente el valor de la CMC se pueden utilizar varios métodos, los cuales miden el cambio de alguna propiedad con respecto a la variación en la concentración del tensoactivo. Los más utilizados son la medición de la tensión superficial (sirve para todos los tensoactivos) y la conductividad electrolítica de las soluciones (solo sirve para los tensoactivos iónicos). Algunos otros métodos son dispersión de luz, presión osmótica, estabilidad de espumas y resonancia magnética nuclear. [7][8]

Para determinar la CMC con el método tradicional de tensión superficial, se realiza una gráfica del valor de la tensión obtenido contra la concentración del tensoactivo (Figura 6). En esta grafica se pueden observar principalmente 3 zonas, la zona 0 es la zona de dilución donde se encuentra muy poco tensoactivo para tener un efecto en la tensión superficial, en la zona 1 se observa que cuando se aumenta la concentración de tensoactivo el valor de la tensión superficial disminuye, presentando siempre una pendiente negativa. En la zona 2 se presenta una pendiente igual o muy cercana a cero, en esta se observa que al aumentar la concentración del tensoactivo el valor de la tensión superficial no cambia. Esto indica que la mezcla no presenta cambios en la superficie, por lo que el tensoactivo se acumula e interacciona en el seno.

Donde se juntan las pendientes de las zonas I y II obtenidas en la figura 6 se encuentra el valor de la CMC.

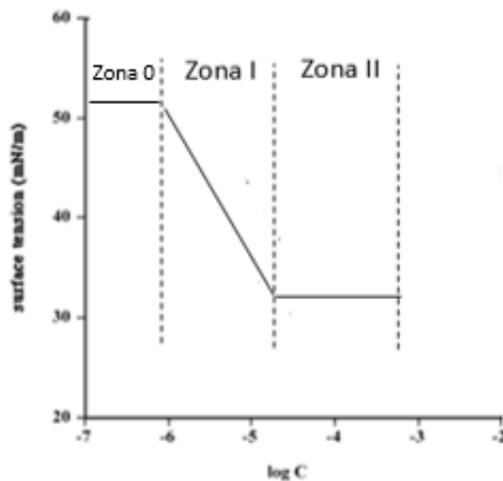


Figura 6. Grafica de la disminución de tensión al aumento de la concentración.
Tendencia ideal de la reducción de la tensión superficial.

La técnica mencionada con anterioridad se mejora sensiblemente si se utiliza la ecuación de adsorción de Gibbs. Ecuación 8 [6]

$$\Gamma_2 = \frac{x_2}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial x_2} \right)_T \quad Ec (8)$$

El problema de utilizar la ecuación 8 para la determinación de la CMC es que como se observa en la figura 6 la concentración de la CMC no es visible debido a que la rapidez de cambio máxima se encuentra en la zona 1 (a bajas concentraciones del tensoactivo), a medida que se aumenta la concentración esta rapidez tiende a cero. Esto significa que se debe buscar el primer valor donde la presión superficial no cambie.

$$\Gamma_2 = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln x_2} \right)_T \quad Ec (7)$$

Sin embargo la ecuación 7, la cual señala que la concentración de tensoactivo en la superficie depende de la variación de la presión superficial con respecto al logaritmo natural de la concentración de tensoactivo en disolución, muestra un comportamiento distinto. Figura 7 [6]

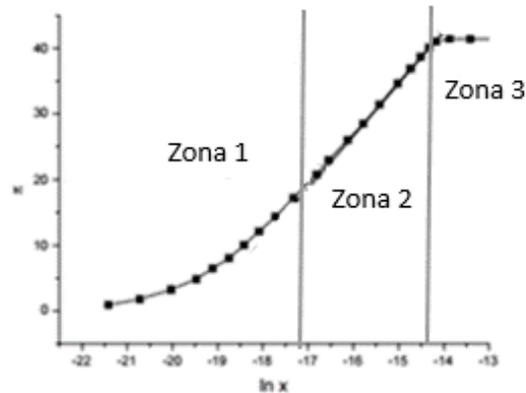


Figura 7. Las tres zonas identificadas en la gráfica de la variación de la presión superficial contra el logaritmo natural de la concentración de tensoactivo.

En la figura 7 la zona 1 se observa un aumento de la rapidez de cambio de la presión superficial cuando se aumenta el valor del logaritmo natural de la concentración de tensoactivo, en la zona 2 la rapidez de cambio es máxima, y en la zona 3 la rapidez es igual a cero. También se observa que la zona 2 y la zona 3 contrastan en el cambio de pendiente, tal hecho no es visible en la figura 6.

En la zona 3 se obtiene el valor de la presión máxima (π_{max}) y de la concentración máxima en la superficie (Γ_{max}), porque la presión superficial no cambia debido a que ya no existe espacio en la superficie para el tensoactivo. La zona 2 termina exactamente en el $\ln(x_{cmc})$ y la zona 3 comienza con el mismo valor. [6]

En la zona 2 la pendiente no solo es máxima si no que es lineal, por lo que se puede integrar la ecuación 7. Tomando como frontera inferior los valores de concentración cercanos a la CMC y como límite superior el valor de CMC. A estas fronteras se tiene el valor de concentración máxima en la superficie (Γ_{max}). [6]

$$\Gamma_{max} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln(x_2)} \right)_{T, x \rightarrow x_{cmc}} \quad Ec 9$$

$$\int_{\pi}^{\pi_{max}} \partial \pi = \Gamma_{max} RT \int_x^{x_{cmc}} d \ln x \quad Ec 10$$

$$\pi = \pi_{max} - \Gamma_{max} RT \ln x_{cmc} + \Gamma_{max} RT \ln x \quad Ec 11$$

La ecuación 11 es la ecuación de una recta, esta recta está ubicada en la zona 2 donde la rapidez de cambio es constante. La figura 8 muestra la relación entre la ecuación 11 y la ecuación de la recta de en la zona 2.

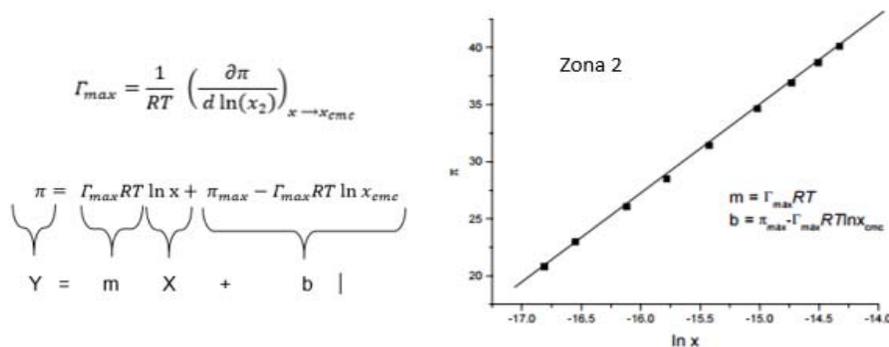


Figura 8. Significado de la ecuación de la recta en la zona próxima a la CMC al graficar la presión superficial contra el logaritmo natural de la concentración de tensoactivo.

La figura 8 muestra que la pendiente obtenida por los datos de presión superficial contra el logaritmo natural de la concentración en la parte constante cercana al valor de CMC otorga el valor de concentración de saturación en la superficie y con la ordenada al origen se puede determinar el valor de la CMC.

A continuación se mencionan dos factores que afectan el valor de la CMC, ambos están relacionados con la interacción entre las moléculas de los tensoactivos.

1. Mientras más fuerza tenga la cadena hidrofóbica del tensoactivo, más fuerte es la tendencia a formar micelas y por lo tanto es más baja su CMC en comparación a una cadena débil. [7] El termino fuerte y débil se refiere a que tan hidrofóbico es el tensoactivo, una cadena larga tiene más fuerza que una corta.
2. Los tensoactivos que se ven favorecidos a solubilizarse en agua debido al efecto de un grupo polar en su estructura, tienen un valor de CMC mayor. Debido a que mientras más polar es el grupo, menor es la tendencia a formar micelas por la fuerza de repulsión entre las moléculas. [7]

III.II Interacciones entre tensoactivos

Cuando un tensoactivo se encuentra en solución, éste está en contacto con moléculas que lo rodean las cuales son: moléculas de agua, moléculas de air, moléculas del mismo tensoactivo y moléculas de otro tensoactivo si éste está en mezcla.

A una concentración superior a la CMC, los tensoactivos que se encuentran en la superficie del agua presentan 4 tipos de interacciones.

- Cabeza hidrofílica del tensoactivo con las moléculas de agua.
- Cadena hidrofóbica del tensoactivo con las moléculas de aire.
- Interacción entre dos cabezas hidrofílicas de tensoactivos
- Interacción entre dos cadenas hidrofóbicas de tensoactivo

Cuando los tensoactivos están en el bulto de la solución, se presentan las mismas interacciones que en la superficie, aunque es más probable que exista otra:

- Interacción entre cabeza hidrofílica de un tensoactivo con la cadena hidrofóbica de otro tensoactivo

Estas interacciones están relacionadas al comportamiento macroscópico de los tensoactivos, como el valor de tensión superficial o la concentración micelar crítica. Estas interacciones determinan la zona en que los tensoactivos se acomodaran en la solución, ya sea prefiriendo estar en la superficie o formando micelas.

Un ejemplo en el cual las interacciones funcionan como un efecto favorable en una mezcla de tensoactivos iónicos, debido a la atracción de cargas, es que algunos tensoactivos aniónicos comerciales del tipo alquil sulfato tienen de un 10 a un 15% de tensoactivos catiónicos del tipo amina cuaternaria de cadena C12-C14 para mejorar la solubilidad. En la superficie los dos tensoactivos se pueden acomodar alternados, esto significa que un tensoactivo con carga positiva estará rodeado por los que tienen carga negativa. Los efectos de atracción entre cargas opuestas confieren una excepcional fuerza de cohesión entre las moléculas de tensoactivo. Además la atracción de los dos tensoactivos proporcionará un efecto de neutralización de cargas, generando un carácter parcial no iónico en la mezcla (Figura 9). [10]

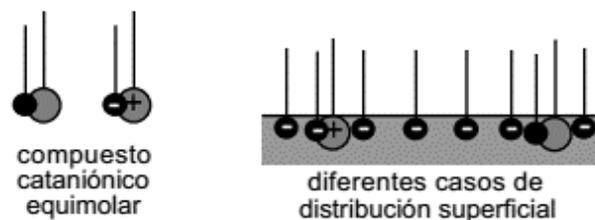


Figura 9 Distribución superficial alternada. Proveniente de una mezcla de tensoactivos con cargas opuestas [10]

Este carácter parcial no iónico se debe a la interacción de las cabezas hidrofílicas de ambos tensoactivos y puede ser una explicación del efecto sinérgico en mezclas. El efecto sinérgico puede ser definido como la condición en la cual las propiedades de la mezcla de tensoactivos mejora en comparación con las que alcanzan los tensoactivos individuales. [2][12][13]. Pueden existir varios tipos de efectos sinérgicos cuando se habla de tensoactivos:

- Reducción de la tensión superficial (eficacia y eficiencia)
- Formación micelar (impacto en la CMC)

El efecto sinérgico para la eficacia en la reducción de la tensión superficial se da cuando la mezcla tiene una tensión superficial, a concentraciones superiores de la CMC, inferior a la de los tensoactivos individuales mientras que el antagonismo (sinergia negativa) produce el efecto contrario (Figura 10A). [2]

El efecto sinérgico para la formación micelar se presenta cuando la mezcla llega a un valor de CMC inferior al de los tensoactivos individuales, mientras que al efecto contrario se le denomina antagónico (Figura 10B). [2]

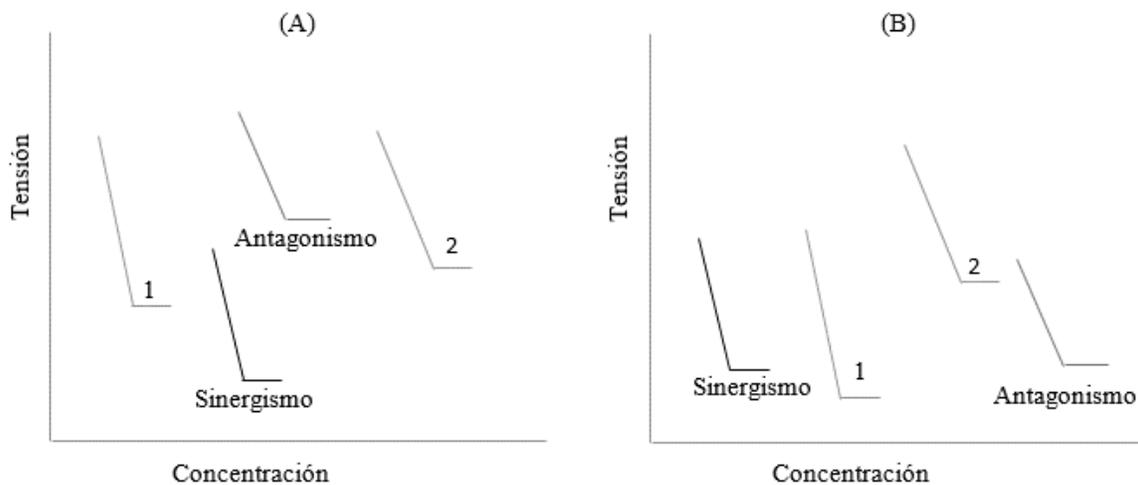


Figura 10 Efecto Sinérgico y antagónico en mezclas de tensoactivos. (A) Eficacia en la reducción de la tensión superficial, (B) formación de micelas.

También se pueden usar los parámetros de interacción molecular como una medida teórica del efecto sinérgico. Las interacciones moleculares entre dos diferentes tensoactivos adsorbidas en varias interfaces son medidas con el parámetro β , el cual indica la fuerza y la naturaleza de esas interacciones. El valor del parámetro β está relacionado con el cambio de energía libre sobre la mezcla de dos tensoactivos. [2]

$$\Delta G_{mix} = \beta x (1 - x)RT \quad \text{Ec (12)}$$

Donde:

x= fracción mol del primer tensoactivo en la mezcla, adsorbido en la interface

(1 - x) = fracción mol del segundo tensoactivo

R= constante de los gases ideales

T= Temperatura

Los parámetros de interacción molecular determinan la atracción o la repulsión de los tensoactivos en la mezcla con respecto a la de los tensoactivos puros. Esta interacción se calcula con el parámetro β el cual es un indicador de la naturaleza y de la fuerza de interacción entre los componentes de la mezcla.
[2][8][12][13][14][15][16][17]

| | |
|-------------|--|
| $\beta < 0$ | Indica que existe una mayor atracción entre las moléculas de los tensoactivos juntos |
| $\beta = 0$ | Pequeña o no cambia la interacción en el sistema |
| $\beta > 0$ | Indica que existe una mayor repulsión entre las moléculas de los tensoactivos juntos |

Este parámetro puede aplicarse a interacciones en la superficie (β^σ) y en la micela (β^M).

Para interacciones en la superficie, la ecuación es la siguiente [2]

1. Se determina la fracción de tensoactivo (X_1) en la superficie de la solución con la ecuación 13.

$$\frac{X_1^2 \ln(\alpha C_{12}/X_1 C_1^0)}{(1 - X_1)^2 \ln[(1 - \alpha)C_{12}/(1 - X_1)C_2^0]} = 1 \quad Ec (13)$$

Dónde:

X_1 = Fracción mol del tensoactivo 1 en el tensoactivo total de la mezcla en la Monocapa

α = fracción mol del tensoactivo 1 en el tensoactivo total de la fase líquida

C_1^0 = Concentración del tensoactivo 1

C_2^0 = Concentración del tensoactivo 2

C_{12} = Concentración de la mezcla

2. En la ecuación 15 se muestra el cálculo para obtener el parámetro de interacción molecular en la superficie (β^σ) [2]

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha C_{12}/X_1 C_1^0)}{(1 - X_1)^2} \quad Ec (15)$$

Para interacciones en las micelas la ecuación es la siguiente

1. Se determina la fracción de tensoactivo (X_1^M) en la en la micela con la ecuación 16. Para esto se itera X_1^M de la siguiente ecuación. [2]

$$\frac{(X_1^M)^2 \ln(\alpha CMC_{12}/X_1^M CMC_1)}{(1 - X_1^M)^2 \ln[(1 - \alpha)CMC_{12}/(1 - X_1^M)CMC_2]} = 1 \quad Ec. (16)$$

Dónde:

X_1^M = Fracción mol del tensoactivo 1 en el tensoactivo total de la mezcla en la Micela

α = fracción mol del tensoactivo 1 en el tensoactivo total de la fase *liquida*

CMC_1 = Concentración del tensoactivo 1 en la CMC

CMC_2 = Concentración del tensoactivo 2 en la CMC

CMC_{12} = Concentración de la mezcla en la CMC

En la ecuación 17 se muestra el cálculo para obtener el parámetro de interacción molecular en la micela (β^M) [2]

$$\beta^M = \frac{\ln(\alpha CMC_{12}/X_1^M CMC_1)}{(1 - X_1^M)^2} \quad Ec. (17)$$

Los valores de concentración se obtienen de la gráfica tensión superficial contra concentración (Figura 11), para el caso de las interacciones en la superficie se elige

una tensión superficial por arriba de la CMC de la mezcla y de ese valor se toman las concentraciones.

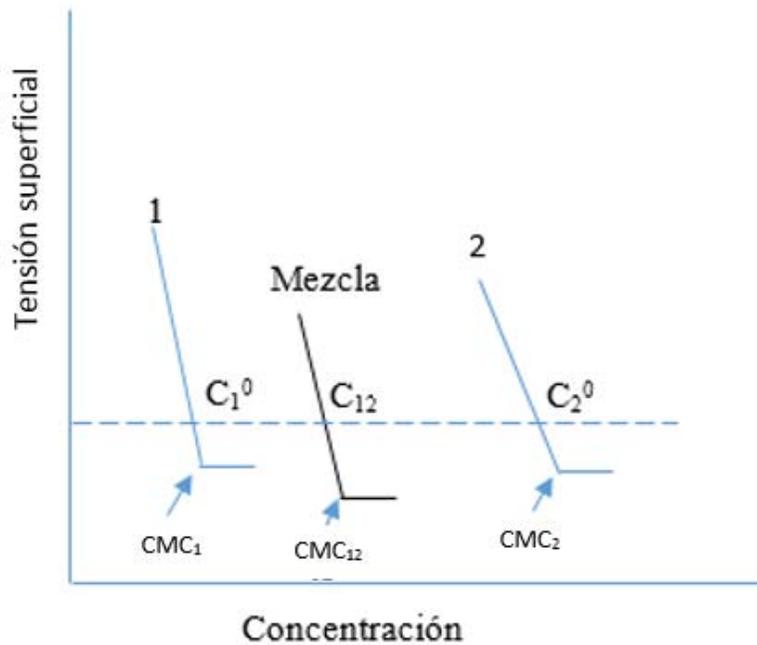


Figura 11 Obtención de los valores de concentración para los parámetros de interacción molecular en la superficie (β^σ) y en la micela (β^M)

Las ecuaciones para obtener los parámetros de interacción molecular están basadas en las siguientes suposiciones [2]

1. Los dos tensoactivos deben ser parecidos molecularmente y libres de impurezas en la superficie activa
2. Todas las soluciones que contienen tensoactivos iónicos deben tener la misma fuerza iónica,

- Las ecuaciones están basadas en la suposición de que en una micela sólo existe tensoactivo, esto quiere decir que dentro de las micelas no existe agua libre
- La mayoría de las veces la mezcla de tensoactivos se usa a una concentración por arriba de su CMC, por lo que es aconsejable, cuando se toman valores de concentraciones para β^σ utilizar un valor de tensión (γ) lo más bajo posible. Como se muestra en la Figura 12

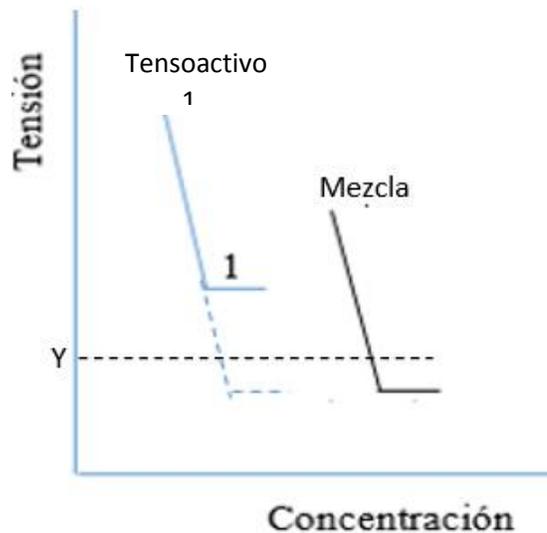


Figura 12 Extrapolación de las gráficas para la obtención de los valores de concentración para la obtención de los parámetros de interacción molecular en la superficie (β^σ) y en la micela (β^M).

- Es aconsejable usar mezclas de tensoactivos en un intervalo de α entre 0.2 y 0.8. Cuando el valor va más allá de esos límites, pueden existir errores de cálculo

Relación de los parámetros de interacción molecular con los tipos de sinergia

Eficiencia en la reducción de tensión superficial

El sinergismo en eficiencia de reducción de tensión superficial está presente cuando la mezcla de dos tensoactivos puede alcanzar un valor propuesto de tensión superficial o interfacial, a una concentración menor (por debajo de su CMC), que la que requieren los tensoactivos que conforman la mezcla, para alcanzar dicha tensión [2] [13]. Antagonismo es el efecto contrario.

Las siguientes ecuaciones (Figura 13) permiten decir si el sistema puede presentar sinergia en eficiencia de reducción en tensión superficial.

| Efecto Sinérgico | Efecto Antagónico |
|---|---|
| β^σ debe ser negativo | β^σ debe ser positivo |
| $ \beta^\sigma > \ln(C_1^\circ / C_2^\circ) $ | $ \beta^\sigma < \ln(C_1^\circ / C_2^\circ) $ |

Figura 13. Ecuaciones para la verificación de la sinergia en la eficiencia de reducción de la tensión superficial.

Formación de micelas en medio acuoso

El efecto sinérgico en la formación de micelas se da cuando la CMC de cualquier mezcla de dos tensoactivos es más pequeña que la de los tensoactivos individuales que la conforman. Mientras que el antagonismo en este tema está presente cuando la CMC de la mezcla es más alta que la CMC de los tensoactivos individuales. Figura 14 [2] [13].

| Efecto Sinérgico | Efecto Antagónico |
|---|---|
| β^M debe ser negativo | β^M debe ser positivo |
| $ \beta^M > \ln (C_1^{\circ} / C_2^{\circ}) $ | $ \beta^M < \ln (C_1^{\circ} / C_2^{\circ}) $ |

Figura 14 Ecuaciones para la verificación de la sinergia en la reducción de la CMC

Eficacia en la reducción de la tensión superficial

El efecto sinérgico en la eficacia de reducción de tensión superficial se da cuando la mezcla de dos tensoactivos en su CMC, alcanza un valor más bajo de tensión superficial o interfacial que los que alcanzan los tensoactivos por separado, mientras que un valor superior de tensión produciría un efecto antagónico. Figura 15. [2][13]

| Efecto Sinérgico | Efecto Antagónico |
|--|--|
| $\beta^{\sigma} - \beta^M$ debe ser negativo | $\beta^{\sigma} - \beta^M$ debe ser positivo |
| $ \beta^{\sigma} - \beta^M > \left \ln \left[\frac{C_1^{\circ, CMC} C_2^M}{C_2^{\circ, CMC} C_1^M} \right] \right $ | $ \beta^{\sigma} - \beta^M < \left \ln \left[\frac{C_1^{\circ, CMC} C_2^M}{C_2^{\circ, CMC} C_1^M} \right] \right $ |

Figura 15. Ecuaciones para la verificación de la sinergia en la Eficacia en la reducción de la tensión superficial

Donde $C_1^{0, CMC}$ y $C_2^{0, CMC}$ es la concentración molar de tensoactivos 1 y 2, necesariamente para obtener una tensión superficial igual a la de cualquier mezcla en su CMC (Figura 11).

III.III Espumas

Se puede definir a una espuma como un sistema en el que el gas constituye la fase dispersa (fase interna) y un líquido o sólido la fase continua (fase externa), la fase gaseosa se esparce a lo largo de toda la fase líquida en pequeños paquetes, de manera que las cavidades o burbujas de gas quedan separadas por películas de líquido finas y bordes de Plateau (Figura 17). [19] [20] [21]

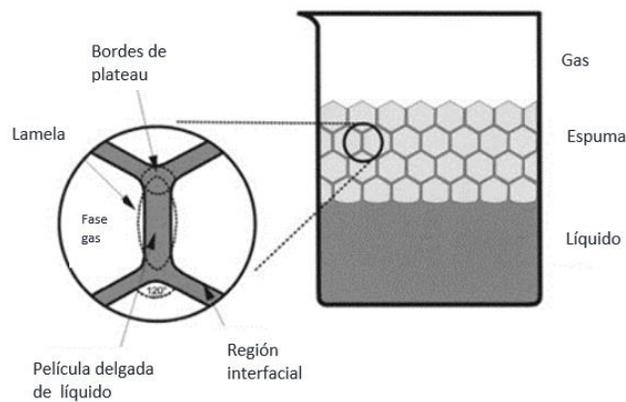


Figura 16. Composición de una espuma. Localización de lamelas, bordes de Plateau, fase líquida y fase gas.

Los fenómenos que afectan a la estabilidad de una espuma se pueden catalogar de las siguientes maneras y éstos pueden actuar simultáneamente. [20]

- a) **Maduración:** Se lleva a cabo por el crecimiento de las burbujas en la espuma, si una espuma está formada por diferentes tamaños de burbujas, las más pequeñas tendrán una presión mayor que las grandes por lo tanto existirá una difusión del aire contenido en las burbujas pequeñas hacia las grandes.

- b) **Drene:** Se debe principalmente a la influencia de la gravedad, el líquido contenido en la espuma tiende a desplazarse hacia abajo, provocando que la parte superior de la espuma se seque. Inmediatamente después de la generación de espuma, siempre existirá una tendencia a que el líquido se drene.
- c) **Colapso:** se debe principalmente a la ruptura de las burbujas liberando el aire atrapado, está muy relacionado a el fenómeno de drene, cuando la espuma se seca es más fácil el colapso de las burbujas.

Para evitar efectos de colapso es necesario disminuir la rapidez de drene del líquido, y esto se logra con un gradiente de tensión superficial el cual puede ser inducido por un tensoactivo. No es posible obtener espumas de líquidos químicamente puros, al menos que esté presente algún contaminante.

No es claro el papel que juega la tensión superficial en la formación de espumas; algunos tensoactivos que provocan una reducción en la tensión superficial no son buenos en producir y estabilizar espumas mientras que otros si son efectivos. La diferencia radica en la rapidez del cambio de tensión no en cuanto cambia. [20]

Para la elección de los tensoactivos como espumantes se debe considerar lo siguiente: [2]

- El incremento en largo de la cadena hidrofóbica provoca un aumento de la habilidad espumante del tensoactivo, pero la ramificación de ésta provoca un decaimiento.
- La baja espumabilidad de las soluciones acuosas de tensoactivos catiónicos en algunas pruebas puede ser debido no a una inherente falta de capacidad de formar espumas, si no a la adsorción del tensoactivo sobre las paredes de vidrio del aparato espumante.

El efecto sinérgico también se ha observado en la formación de espumas, existen mezclas que aumentan la altura máxima o su tiempo de vida con respecto a los tensoactivos individuales. Como ejemplo del efecto sinérgico en espumas se encontró reportado una mezcla que a una relación 50:50 presenta un tiempo de vida superior a las demás relaciones, incluyendo la formada por los tensoactivos individuales. Esta espuma fue probada a 70°C y a condiciones de alta temperatura y alta presión. En la Tabla 2 y 3 se muestran los resultados. [18]

Tabla 2 Resultados experimentales de estabilidad de espuma de los tensoactivos individuales

| Producto | Concentración | Temperatura (°C) | pH | Altura máxima (cm) | Altura mínima (cm) | Tiempo de prueba (min) |
|----------|---------------|------------------|----|--------------------|--------------------|------------------------|
| DSS | 0.1%w | 70 | 7 | 15.1 | 1.5 | 45 |
| DTAB | 0.1%w | 70 | 7 | 13.8 | 1.25 | 4 |

Tabla 3 Resultados experimentales de estabilidad de espumas a diferentes relaciones de mezclado de los tensoactivos

| Mezcla | Relación | pH | Temperatura (°C) | Altura máxima (cm) | Altura mínima (cm) | Tiempo de prueba (min) |
|----------|----------|----|------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| DSS-DTAB | 50-50 | 7 | 70 | 14.8 | 1.5 | 151 |
| DSS-DTAB | 90-10 | 7 | 70 | 14.35 | 1.5 | 87 |
| DSS-DTAB | 10-90 | 7 | 70 | 15.55 | 1.5 | 89.5 |

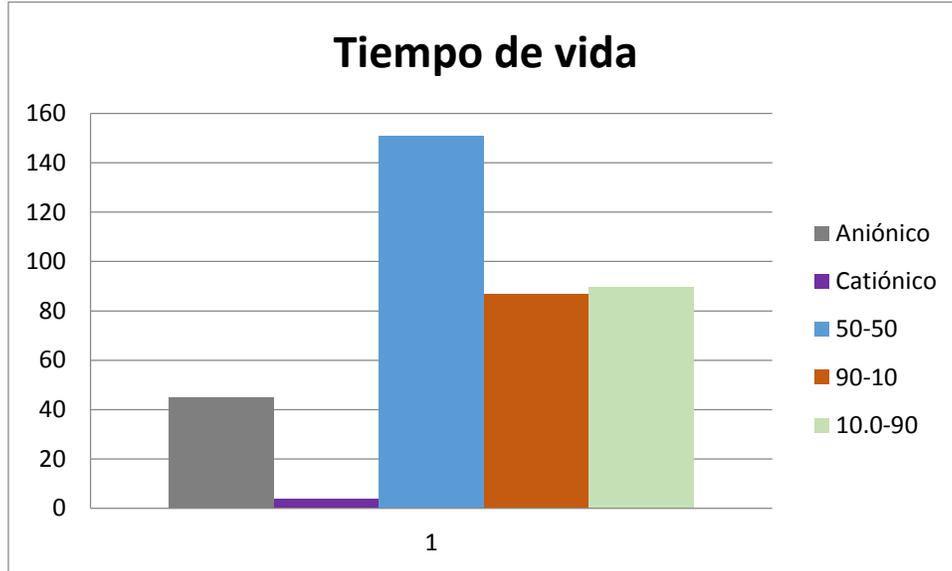


Figura 17 Comparación de los resultados experimentales de estabilidad de espuma a 70°C, de un DTAB y DSS, así como el de sus mezclas.

En la tabla 2 y 3 se puede observar que la altura máxima de las espumas formada por la mezcla de tensoactivos no presenta ningún efecto (sinérgico o antagónico). El efecto sinérgico se observa en el aumento del tiempo de vida de la espuma en las distintas relaciones de las mezclas (Figura 16), sobresaliendo el valor de la mezcla a una relación 50:50. Los tensoactivos que conforman esta espuma se analizan en este trabajo.

III.III Química Computacional

Para la comprensión de los efectos (antagónicos o sinérgicos) que ocurren al realizar una mezcla de dos tensoactivos es imprescindible profundizar en el conocimiento de sus interacciones, por lo cual es necesaria la incorporación de herramientas como la química computacional

Se han realizado pocos estudios sobre cómo aplicar la química cuántica y la simulación molecular en un entorno dirigido a las propiedades de los tensoactivos. Villamagna y col. estudiaron el diseño de tensoactivos para emulsiones de agua en aceite usando cálculos AM1 [23]. Huibers y col. usaron cálculos de AM1 para momentos dipolares moleculares como un parámetro de predicción de la influencia de la estructura molecular en CMC de tensoactivos aniónicos. [24]

Con la química computacional se pueden: hacer modelados moleculares, realizar diseños moleculares asistidos, tener bases de datos químicas, diseñar síntesis orgánicas [25]. Además, la química computacional utiliza métodos de mecánica cuántica los cuales se muestran en la Figura 18.

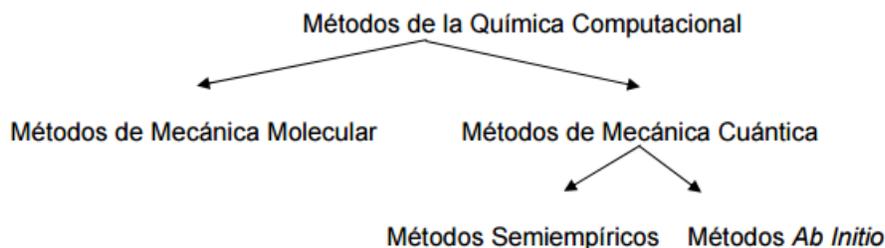


Figura 18. Métodos utilizados en la química computacional.

Los métodos utilizados en esta tesis fueron los métodos semiempíricos y los Ab Initio. Los métodos semiempíricos utilizan parámetros empíricos derivados de un experimento y utilizan aproximaciones extensivas. Una de las ventajas es que

requiere menos recursos computacionales que los Ab Initio mientras que una desventaja es la aparición de errores sistemáticos. [25]

Algunos métodos semiempíricos mostrados en este trabajo son MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) y AM1 (Austin Model 1). El método MNDO actualmente está en desuso. Debido a que tiene muchas limitaciones conocidas como por ejemplo, no considerar las interacciones débiles (no predice enlaces de hidrógeno). El método AM1 es uno de los mejores para obtener resultados cuantitativos. Los métodos Ab Initio son métodos matemáticos rigurosos que no utilizan parámetros experimentales pero tienen una precisión y exactitud controlable. Un ejemplo es el método B3LYP. [25]

A partir de análisis realizados a tensoactivos con la química computacional se ha logrado mostrar la distribución de carga de la cadena hidrofóbica. La carga en los tensoactivos iónicos se considera como puntual y responsable de que la molécula presente cierta solubilidad en agua. Lo que se observa con los resultados de la química computacional es que esta carga además de estar distribuida sobre varios átomos de la cabeza, se distribuye también sobre la cadena hidrofóbica del tensoactivo. Lo anterior se denomina como modelo real de distribución de cargas (Figura 19) [26]. La habilidad para modelar esta distribución de cargas es esencial para la estimación de las interacciones electrostáticas entre las moléculas.

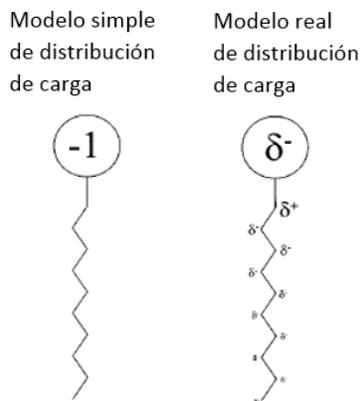


Figura 19. Modelos simple y real de distribución de cargas en la molécula de tensoactivo.

Algunos investigadores se basan en el modelo real de distribución carga para explicar el efecto sinérgico obtenido a partir de mezclas de tensoactivos. Chen, Xiao y Ma [27] explicaron en base a métodos semiempíricos (MNDO) la diferencia de mezclar un tensoactivo catiónico (decil timetil amonio) con diferentes tensoactivos aniónicos (sulfato y sulfonato) con el mismo largo de cadena. Su estudio se basó en la carga del carbono más cercano a la cabeza hidrofílica (carbono alfa), encontrando una carga opuesta en este carbono entre el sulfato y el sulfonato, siendo estas positiva y negativa, respectivamente. El efecto sinérgico se presentó marcadamente en la mezcla catiónico-sulfato obteniendo un valor de β^M de -11.5 en comparación al β^M de la mezcla cationico- sulfonato siendo este de -7.2. La conclusión fue que en el caso del sulfonato la carga de la cabeza polar se extiende sobre la cadena, lo que provoca que la cadena hidrofóbica del tensoactivo se acorte en comparación a la del sulfato.

La distribución de carga se obtiene con el programa Material Studio®. Este programa es un entorno de modelado y simulación que permite calcular y entender las relaciones entre la estructura atómica y molecular de los productos con sus propiedades y comportamientos. [28]

Los módulos que se requieren para llevar a cabo la investigación del modelo de distribución de carga son:

- Material Studio VAMP: es capaz de predecir rápidamente muchas propiedades físicas y químicas de sistemas moleculares orgánicos e inorgánicos usando métodos de orbitales moleculares semi-empíricos.
- Material Studio DMol: Modelo Ab Initio utilizado para calcular la distribución electrónica y las propiedades de moléculas orgánicas e inorgánicas usando teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés).
- Blends: Predice diagramas de fase y parámetros de interacción líquido-líquido, polímero-polímero, equilibrio de fase y tecnologías de separación.

Para la explicación del efecto sinérgico de las mezclas se analizaron con el programa Materials Studio, mezclas con valores de β^σ y β^m reportadas en la literatura, con el propósito de relacionar el comportamiento molecular de los tensoactivos, con los valores experimentales de tensión superficial y duración de espuma. La finalidad de este análisis es la de relacionar aspectos teóricos con resultados experimentales, como una vía que permita entender la interacción de tensoactivos y además sirva para la predicción del comportamiento de futuras mezclas de tensoactivos.

IV. Desarrollo

El desarrollo en este trabajo incluye las siguientes etapas:

Etapas 1: Medición de la tensión superficial. Fue necesario medir a diferentes concentraciones, la tensión superficial de cada uno de los tensoactivos y de sus mezclas (a distintas relaciones molares), para determinar los valores de CMC. Con esto se evalúa cuál de las mezclas presentan un efecto sinérgico. Estos experimentos se desarrollaron utilizando agua desionizada.

Etapas 2: Determinación de la estabilidad de las espumas. Esta etapa se divide en 2 partes. La primera explica la construcción y el uso de los espumómetros de baja presión y en la segunda se describe cómo interpretar los resultados obtenidos.

- Construcción de un equipo experimental. Con la información obtenida en la literatura [22], se construyó un espumómetro de baja presión. Además se efectuaron pruebas de repetitividad para observar el funcionamiento adecuado del equipo.
- Medición. Se midió la estabilidad de espumas, esto se efectuó para cada tensoactivo puro y sus mezclas.

Etapas 3: Análisis de la interacción molecular, se muestran el cálculo de los parámetros de interacción molecular. Además se analizaron las interacciones de distintas mezclas reportadas en la literatura. Esta información fue correlacionada con el comportamiento de las interacciones entre los tensoactivos, utilizando la química computacional.

Lista de materiales y equipos utilizados.

La tabla 4 y 5 muestran los productos químicos y los equipos, respectivamente, que se utilizaron en el desarrollo de este trabajo. Los productos químicos fueron utilizados si ningún tratamiento previo.

Tabla 4. Compuestos químicos utilizados en los experimentos.

| Nombre del producto químico | Marca | Concentración | Pureza |
|---|--------------|----------------------|---------------|
| Alfa olefín sulfonato de sodio (de cadena 12) (DSS) | Stepan | 46.31% | - |
| Bromuro de dodecil trimetil amonio (DTAB) | Aldrich | - | 99% |
| Nitrógeno grado industrial | Infra | - | - |

Tabla 5. Equipos utilizados en el desarrollo experimental.

| Equipo | Proveedor | Características |
|--|------------------|------------------------|
| Equipo Mili-Q | Millipore | Agua desionizada 18mΩ |
| Medidor de Angulo de Contacto. Módulo Dinámico: DCAT11 | Dataphysic | Método de Wilhelmy. |
| Balanza Analítica de Precisión | KERN | 10 mg a 220g |
| Balanza Analítica | KERN | max 1200g d=0.01 |

A continuación se detallan las metodologías para cada una de las etapas anteriormente mencionadas.

Etapas 1: Medición de tensión superficial.

Se realizó la medición de la tensión superficial de los tensoactivos individuales y de sus mezclas (diferentes relaciones molares). Los datos experimentales se obtuvieron con el equipo DCAT 11 (Figura 21). En el anexo 3 se describe el procedimiento para el uso de este equipo. Para la preparación de las diferentes concentraciones se utilizó el método de la Figura 20.

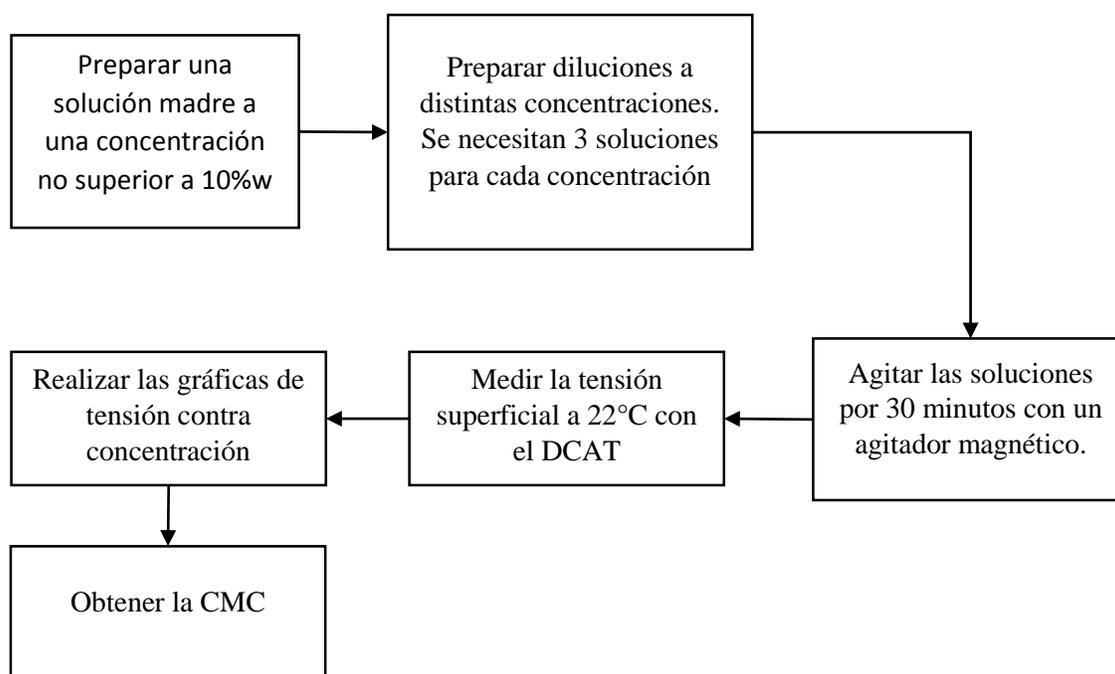


Figura 20. Procedimiento para la medición de CMC



Figura 21. DCAT 11, equipo para medir tensión superficial por el método de la placa de Wilhelmy.

Nota: La primera medición que se efectuó en el equipo, es con agua desionizada, el valor obtenido permite verificar el correcto funcionamiento del equipo. El valor de tensión considerado como aceptable para continuar con las mediciones de tensión superficial, es de $72 \pm .3$ mN/m a 25°C . Este método de verificación se obtuvo de la literatura [15].

La medición de la tensión superficial en el equipo DCAT 11 es por el método de la placa de Wilhelmy. En teoría la precisión de esta técnica está sólo limitada por el conocimiento de la geometría de la placa. El proceso de medición consiste en sumergir la parte inferior de la placa (de 3 a 5 mm) en el líquido, luego se ejerce una fuerza vertical sobre la placa para levantarla, la placa se levanta poco a poco y de cada lado se forma una interface curva, hasta que perciba la fuerza de tensión; es aquí donde se calcula el valor de tensión. Por último la placa se desprende de la superficie. La fuerza que actúa en la placa se mide con una balanza de precisión (Figura 22). [4]

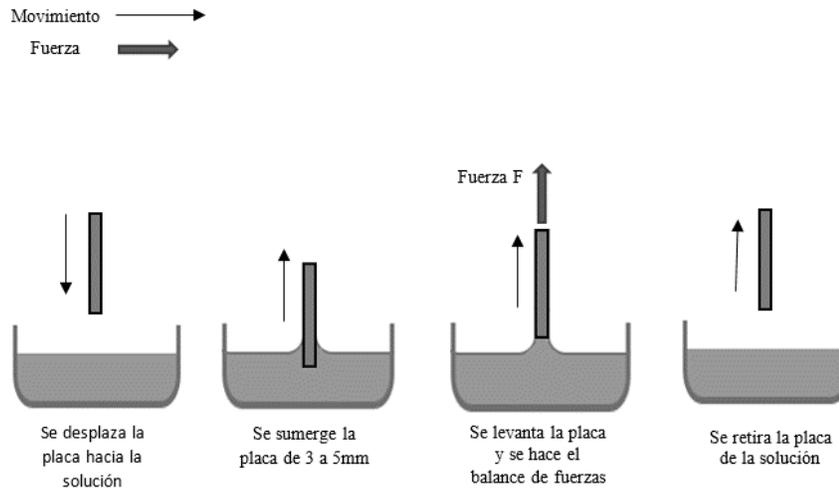


Figura 22. **Placa de Wilhelmy**. Balance de fuerzas en todo el desarrollo experimental de la medición de la placa de Wilhelmy [4].

La ecuación en la que se basa dicho método es:

$$F = 2(L + e)\sigma \cos \theta \quad \text{Ec (18)}$$

Donde:

F = balance de fuerzas

σ = tensión superficial

L = longitud de la placa

e = espesor de la placa

θ = ángulo de contacto

Usualmente la placa es de platino levemente rugoso, para asegurar que el ángulo de contacto sea lo más pequeño posible y esto permita hacer la suposición de que es cero. Al despejar la tensión superficial de la ecuación y considerando que el espesor de la placa tiende a cero, se obtiene la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{F}{2L} \quad \text{Ec (19)}$$

Etapas 2 Determinación de la estabilidad de las espumas

Construcción de un equipo para el análisis de espumas.

Para analizar la estabilidad de las espumadas formadas por los tensoactivos y sus mezclas se desarrolló un equipo denominado “espumómetro de baja presión”. A continuación se dará una breve descripción del funcionamiento del equipo, sus ventajas y desventajas, así como los procedimientos para su uso.

Ventajas y desventajas.

El sistema permite el control de las siguientes variables. [22]

- La concentración del tensoactivo, el disolvente y la cantidad de muestra a analizar: La solución se prepara y se trasvasa en el equipo para su análisis
- La temperatura: El equipo cuenta con una chaqueta de calentamiento que permite controlar la temperatura
- La presión interna del equipo: El equipo cuenta con válvulas reguladoras de presión (BPR, por sus siglas en inglés), que mantienen la presión interna del equipo debido a la inyección de nitrógeno.
- El flujo de nitrógeno: El equipo cuenta con válvulas que controlan la cantidad de flujo de nitrógeno.
- El tamaño de burbuja: el equipo cuenta con un difusor de metal que permite que el tamaño de las burbujas de la espuma sea uniforme.

Ventajas del sistema: El sistema permite observar el desarrollo de la espuma debido a que el espumómetro (lugar donde se deposita la solución a espumar) es transparente.

Desventajas del sistema: Existen algunos “errores” experimentales al espumar tensoactivos catiónicos, estos se adsorben en las paredes del espumómetro debido a su carga (silicatos con carga negativa). Este error experimental es crítico si la concentración del tensoactivo catiónico a espumar está por debajo o cercano a la CMC.

Descripción del equipo

El sistema desarrollado e instalado en el laboratorio consiste de 2 espumómetros conectados en paralelo (Figura 23 y 24).

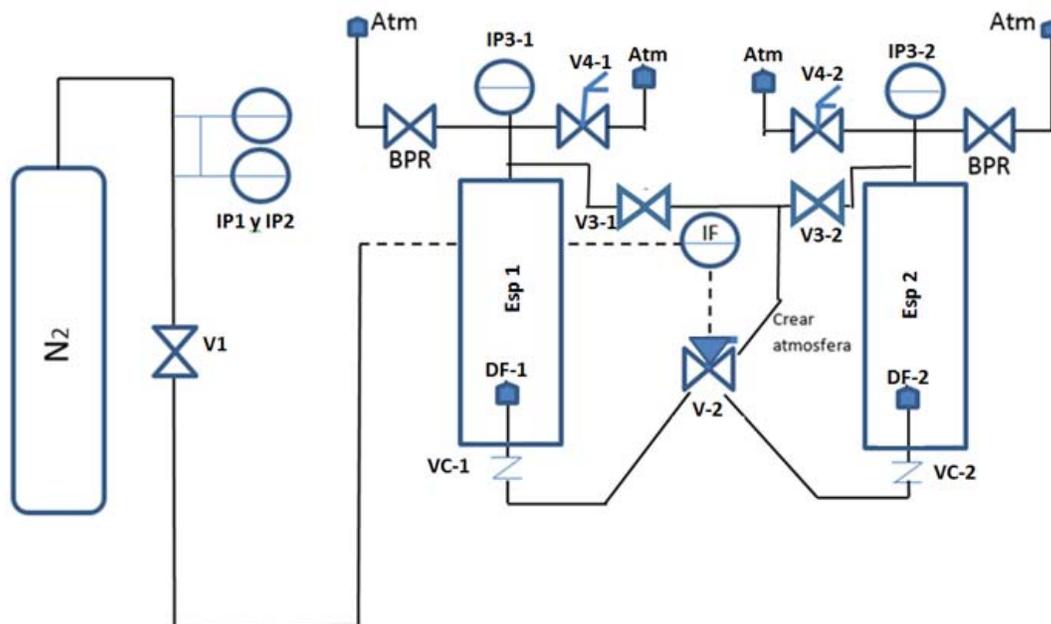


Figura 23 Diagrama completo del espumómetro de baja presión instalado en el laboratorio F2-L103

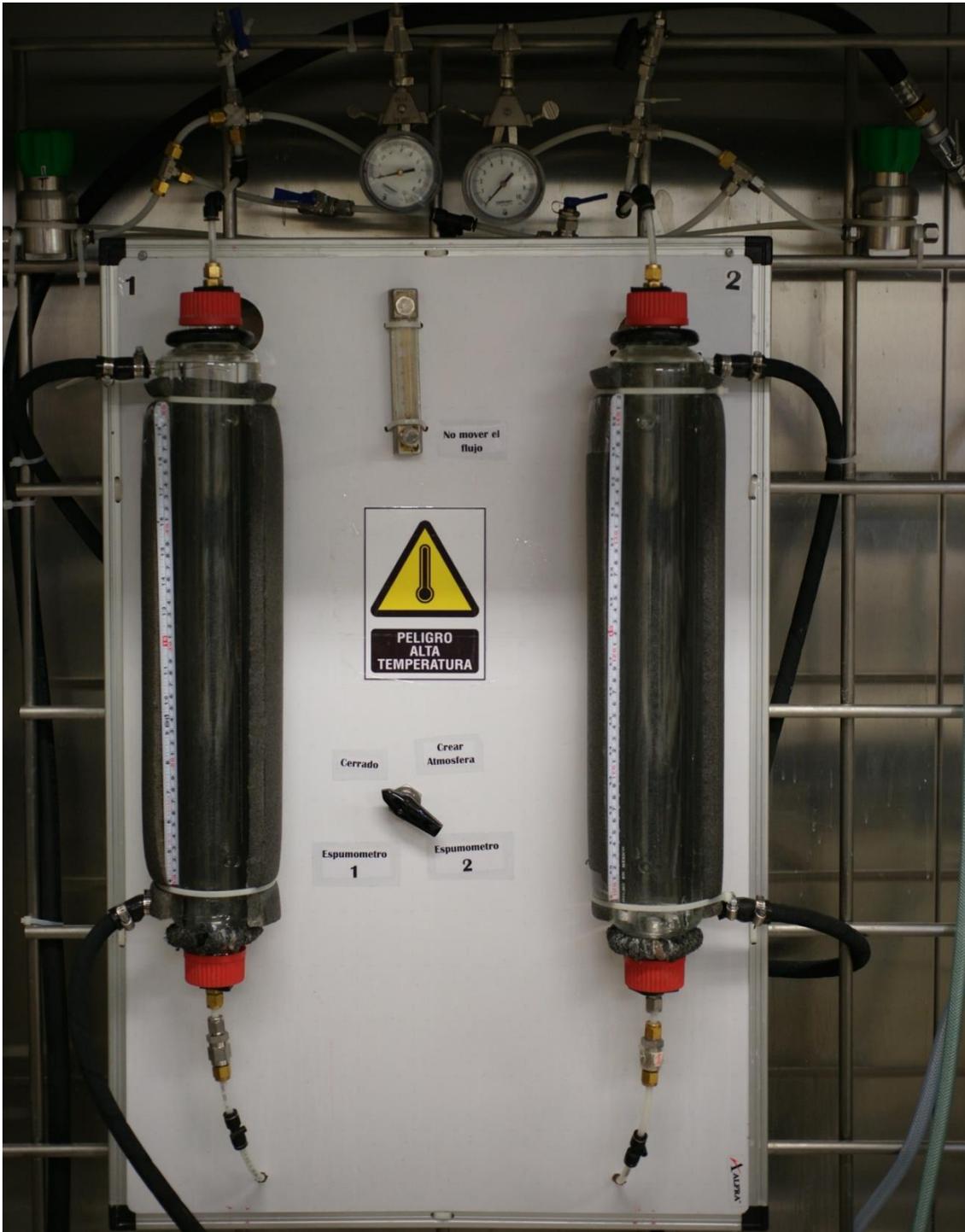


Figura 24. Espumómetro de baja presión construido e instalado en el laboratorio F2-L103

La descripción del equipo experimental se muestra tomando como referencia el funcionamiento de un solo espumómetro (Figura 25). El gas nitrógeno fluye al espumómetro a través de la válvula de 4 vías (V-2), el flujo de este gas se controla con el regulador de baja presión (IP2) y su gasto se observa en el indicador de flujo (IF). Después de la válvula V-2, se encuentra un válvula check cuyo propósito es el de evitar que el flujo dentro del espumómetro se escape del espumómetro. Por último, el gas fluye a través del difusor (DF) que está instalado en el interior de espumómetro. Para formar la espuma, la corriente de gas que sale del difusor contacta un volumen de solución de tensoactivo previamente cargado al sistema. Para mantener una presión constante de 7 psig, el equipo cuenta una válvula BPR, un indicador de presión (IP3) y una válvula de desfogue (V-4). El sistema cuenta con un baño que permite regular la temperatura.

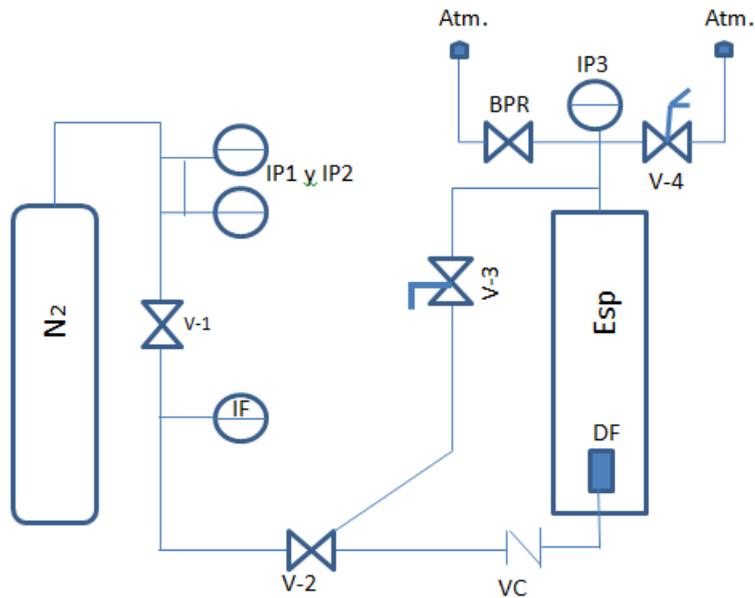


Figura 25 Diagrama de un espumómetro de baja presión instalado en el laboratorio.

Componentes principales

La función de cada componen del espumómetro se describe en la Tabla 6 [22].

Tabla 6. Tabla que describe las funciones principales de los equipos que conforman el sistema. [18] [22]

| Nombre | Equipo | Función principal | Características |
|---------------|-------------------------------|--|------------------------|
| VRP | Válvula reguladora de presión | Regular la presión del N ₂ que se suministra al sistema. Consta de una válvula reguladora e indicadores de alta y baja presión. Se encuentra instalado en el cabezal del tanque de Nitrógeno. | - |
| V-1 | Válvula de paso | Permite el paso de nitrógeno hacia el sistema | - |
| IF | Indicador/regulador de flujo | Regular el flujo de nitrógeno. | - |
| V-2 | Válvula de 4 vías | Permite elegir a que espumómetro mandar el nitrógeno. | - |
| VC | Válvula check | Evita el retorno de los fluidos en el sistema y sirve para mantener la muestra espumante en el espumómetro. | 1 psig |
| DF | Difusor de metal | Formar una espuma | 10- 40 micras |

| | | | |
|-----|----------------------|---|----------------|
| ESP | Espumómetro | Mantener la espuma, y poder medir la altura de ella. | - |
| BPR | Válvula BPR | Evitar que el sistema se presurice más de lo deseado, motivos de seguridad. | - |
| V-4 | Válvula de desfogue | Cuando finalice el experimento, liberar la presión dentro del espumómetro. | - |
| IP3 | Indicador de presión | Observar la presión dentro del espumómetro. | máximo 10 psig |
| V3 | Válvulas de paso | Permiten aumentar la presión dentro del sistema. | - |

Cambios con respecto a lo reportado en la literatura

1.- Cambio del fluido de calentamiento

Marcol®, es el fluido de calentamiento utilizado en la literatura. Se optó por substituir al fluido de calentamiento por una mezcla de agua-etilenglicol a una relación 50:50 en volumen. La mezcla agua-etilenglicol presenta propiedades coligativas. Una propiedad coligativa es aquella que sólo depende del número de partículas del soluto en la disolución y no de su naturaleza. [29] Una de las propiedades que afecta a la mezcla y que interesa es el aumento del punto de ebullición de la mezcla. Esto permitirá efectuar análisis posteriores a diferentes temperaturas.

La otra propiedad involucrada es la disminución de la presión de vapor. La presión de vapor puede definirse como: la presión ejercida por un componente en el equilibrio a cualquier temperatura, cuando la fase líquida y vapor coexisten. [30]. En otras palabras un líquido siempre estará en equilibrio con su vapor, lo anterior explica el comportamiento volátil de un líquido cuando presenta presiones de vapor altas a temperatura ambiente. Por último cuando la presión de vapor es de 760 mm Hg, se llega a la temperatura de ebullición de dicha sustancia. La figura 26 muestra la presión de vapor del etilenglicol, el agua y la mezcla anteriormente mencionada a un intervalo de temperaturas, los valores de presión de vapor de los componentes puros se obtuvieron de la bibliografía [30]. Para determinar los valores de las mezcla etilenglicol agua se utilizó la ley de Rault (ver ecuación 8).

$$P_t = X_a P_a + X_b P_b \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde:

X_a : fracción mol del componente a

P_a : la presión de vapor del componente a

X_b : fracción mol del componente b

P_b : la presión de vapor del componente b

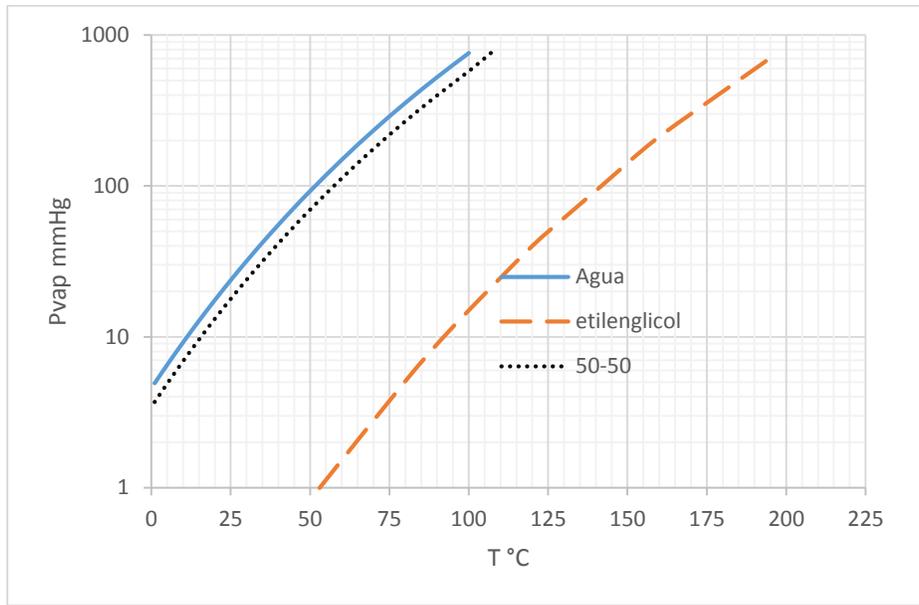


Figura 26. Presiones de Vapor de los compuestos individuales y de la mezcla, calculados con la ley de Raoult.

Lo anterior demuestra que la mezcla seleccionada: etilenglicol: agua 50:50 volumen. A una temperatura alta (70°C), es menos volátil en comparación al agua. Por lo tanto esto evitará estar revisando constantemente la pérdida de fluido en el Baño. Además la mezcla anterior es transparente por lo cual se puede observar el desarrollo de la espuma a través del espumómetro.

2.- Ubicación de Válvulas Check

De acuerdo a la literatura, la ubicación de la válvula check debía ser dentro del espumómetro, sin embargo, esto provoca que el difusor este más elevado implicando el uso de un mayor volumen de solución de tensoactivo. Se decidió sacar la válvula check del sistema. Con esto el difusor está colocado en el fondo del espumómetro.

3.-Eliminación de válvulas innecesarias

Se eliminaron las válvulas de palanca ubicadas en la parte inferior del espumómetro, las cuales permitían la entrada del nitrógeno al equipo. Se consideran innecesarias debido a que la válvula de 4 vías (V2) puede ser usada con la misma finalidad.

4.-Cambios en las conexiones de los espumómetros

Se agregaron conectores rápidos (codos en la parte superior y coples en la parte inferior) en cada una de las tapas. Esto permite que el equipo sea menos rígido en el momento de cerrar y abrir el equipo.

5.- Instalación de sistema para lavado

Se agregó una manguera conectada a una llave de agua para poder lavar el equipo con mayor facilidad

Metodologías para el uso del equipo.

A continuación se muestran los procedimientos experimentales para la determinación de alturas de espuma.

Observaciones sobre la preparación de la muestra

- Se recomienda que la concentración del tensoactivo a espumar debe ser superior a su CMC.
- Si un componente de la mezcla se encuentra en polvo, adicionar primero todos los componentes líquidos a la solución y agregar éste al final con agitación para evitar la formación de grumos.
- Se recomienda crear soluciones madre de los compuestos a concentraciones no mayores al 10%w.
- Una vez creada la solución se deja agitando por media hora.

Inyección de la muestra

Se pesan 120 g de solución, la cual se carga al espumómetro a través de una jeringa de 60 ml y un tubing que llega al fondo del equipo, es importante tener cuidado durante el proceso de inyección pues se corre el riesgo de generar espuma y/o mojar las paredes del espumómetro.

Uso del espumómetro

El procedimiento para la generación de espumas se describe en la Figura 27; en este caso se utiliza nitrógeno como gas de formación.

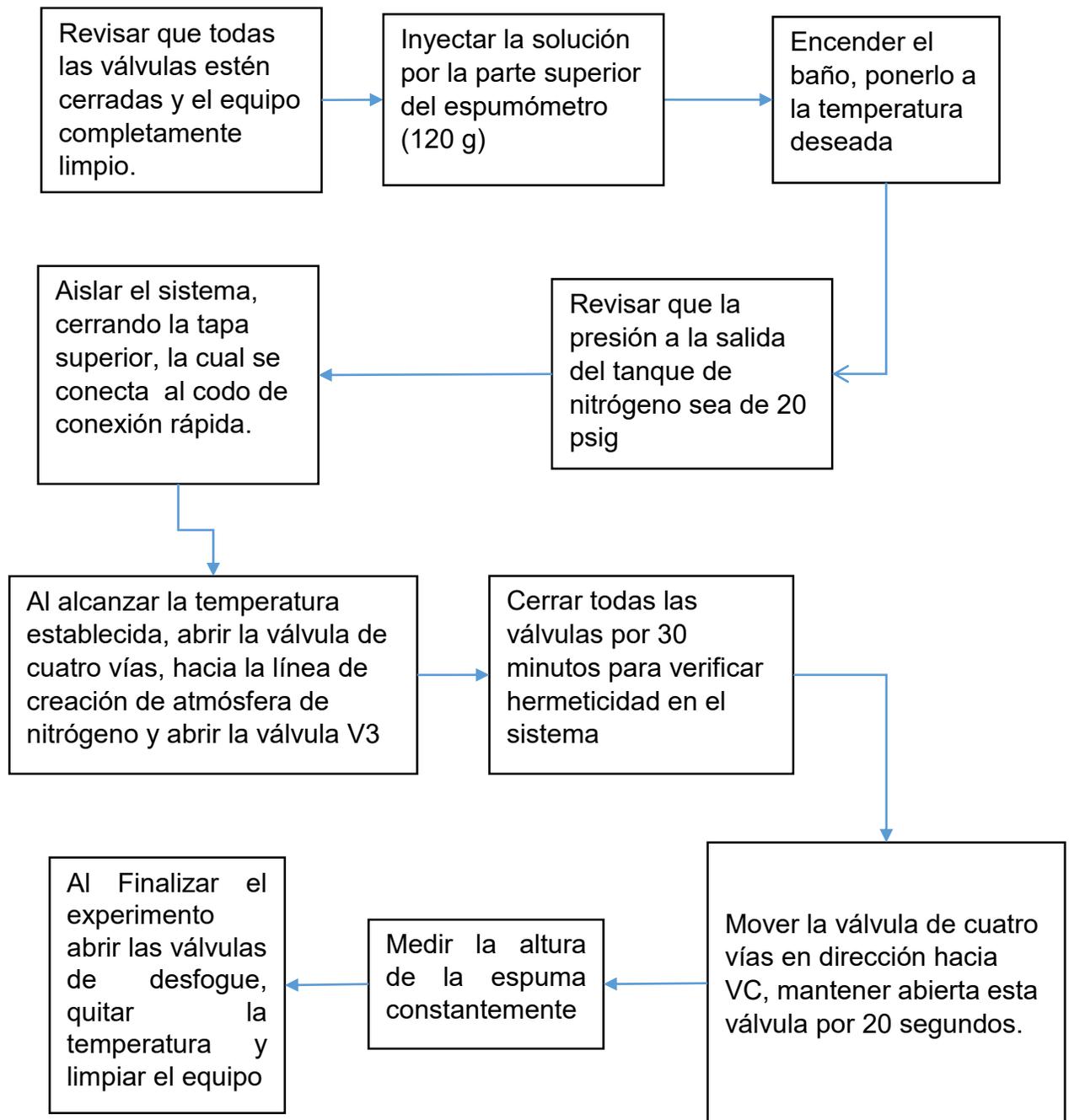


Figura 27. Procedimiento para el uso del equipo

Procedimiento para la limpieza del equipo.

Al finalizar un experimento, se necesita retirar la muestra. Existen dos formas:

- Con ayuda de un matraz Kitasato, conectado a un flujo de vacío.
- Por un efecto sifón en el sistema (Figura 28). Se debe utilizar una manguera larga y una jeringa de 60 ml. Para desarrollar este efecto un extremo de la manguera debe estar dentro de la muestra a retirar y el otro extremo debe estar por debajo del primero conectado a la jeringa de 60 ml. Se jala el embolo de la jeringa para crear una diferencia de presión para sacar el líquido del cilindro. Liberar el embolo y colocar la parte restante de la jeringa en un contenedor para almacenar la solución.

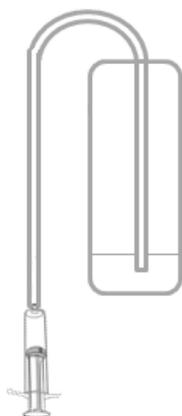


Figura 28. Extracción de la muestra por efecto sifón

Finalmente, la tapa inferior se retira y el equipo se limpia con un chorro de agua que se introduce por la parte superior, el producto del lavado se colecta por la parte inferior.

IV.IIb Procedimiento para determinar altura de la espuma

Para obtener las gráficas de altura contra tiempo es necesario saber cómo se identifica la altura de una espuma. Este método se definió en esta investigación al observar varios tipos de espumas. También se ha observado que no todas las espumas son iguales después de cierto tiempo de vida.

Se han observado espumas que caen uniformemente, otras que se ven afectadas por el drene del líquido provocando una espuma seca y por último espumas a las que se les forman cavidades en la parte interna.

El procedimiento para la determinación de la altura de una espuma depende de su comportamiento, si la espuma es uniforme u homogénea, la altura se toma de la siguiente manera:

1. El tiempo 0 se define cuando se cierra la válvula que permite el paso del gas de formación de la espuma. Altura máxima.
2. Si la espuma es completamente uniforme como en el caso de la Figura 29 tomar la altura que se observa.

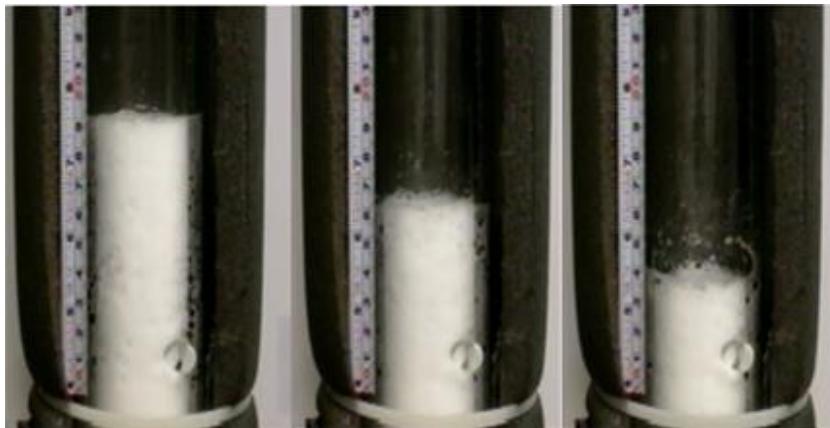


Figura 29. Espuma uniforme.

En el caso de una espuma no homogénea se debe considerar lo siguiente:

1. La altura máxima se toma al momento de cerrar el paso del gas.
2. Si la espuma presenta cavidades como producto del colapso, (Figura 30), tomar la altura en el punto donde la espuma se observa uniforme, descartando la altura de la espuma débil.

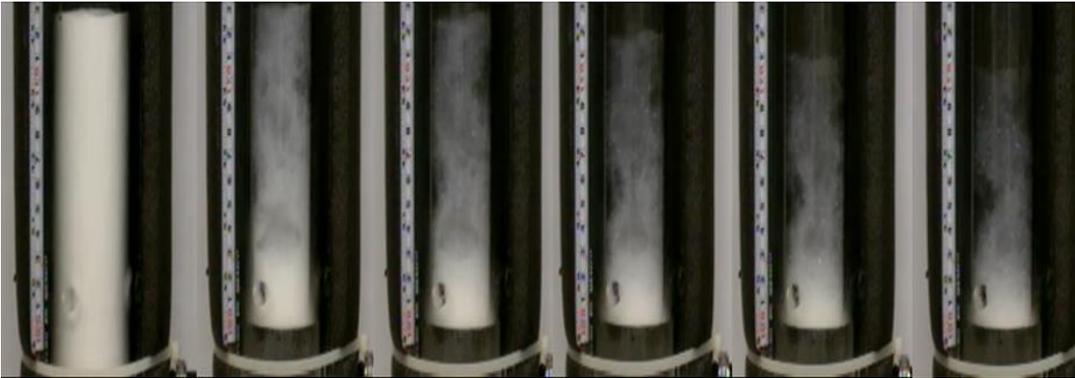


Figura 30 Espuma no uniforme

Repetitividad del equipo experimental

Se hizo una prueba de repetitividad de la estabilidad de la espuma y corroborar que los resultados no se vean afectados por fallas del equipo.

Esta prueba consiste en espumar 3 soluciones del mismo tensoactivo a la misma concentración, preparadas en diferentes días y registrar la variación de los resultados. Lo anterior funciona también para comparar el comportamiento del espumómetro I con el espumómetro II, esto permite asegurar que no existe una diferencia significativa al utilizar cualquiera de los dos espumómetros. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 7 y 8

Las pruebas en el espumómetro 1(Figura 31) muestran que la duración de la espuma se mantiene constante. Se observa que existe un cambio en las alturas de

los 10 a los 30 minutos después de formar la espuma en cada experimento pero la rapidez de decaimiento se mantiene.

Tabla 7. Alturas obtenidas en las pruebas de repetibilidad en el espumómetro 1 a 25°C.

| tiempo (min) | Altura (cm) medición 1 | Altura (cm) medición 2 | Altura (cm) medición 3 | Promedio | Desviación estándar |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------|---------------------|
| 0 | 14.5 | 15.0 | 15.0 | 14.8 | 0.2 |
| 5 | 14.5 | 15.0 | 14.5 | 14.7 | 0.2 |
| 10 | 14.5 | 11.0 | 14.5 | 13.3 | 2.0 |
| 15 | 12.0 | 11.0 | 9.0 | 10.7 | 1.5 |
| 20 | 12.0 | 11.0 | 9.0 | 10.7 | 1.5 |
| 25 | 6.0 | 9.0 | 9.0 | 8.0 | 1.7 |
| 30 | 4.0 | 3.0 | 9.0 | 5.3 | 3.2 |
| 35 | 4.0 | 3.0 | 4.0 | 3.7 | 0.6 |
| 40 | 4.0 | 3.0 | 4.0 | 3.7 | 0.6 |
| 45 | 3.5 | 3.0 | 3.2 | 3.2 | 0.3 |

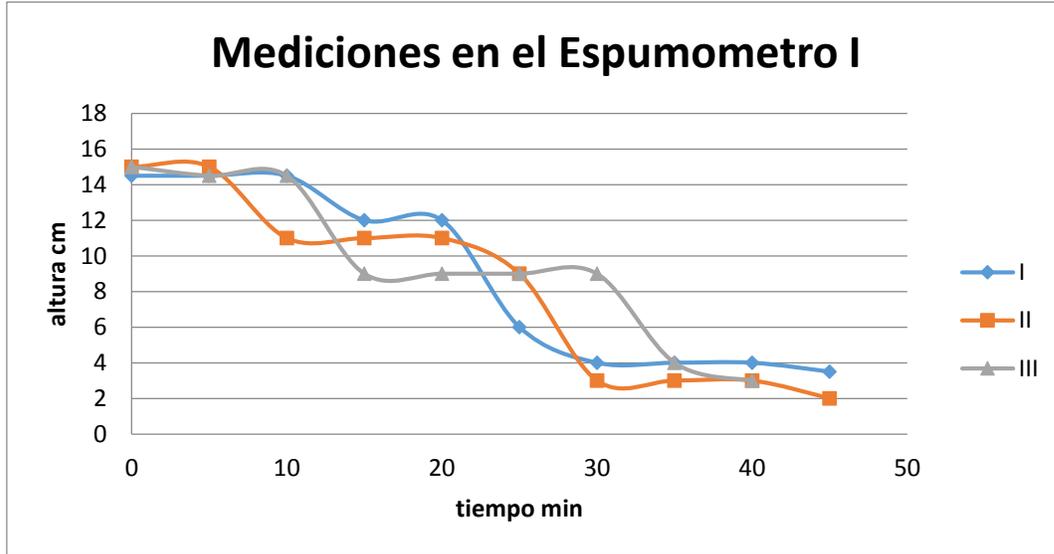


Figura 31. Comparación entre tres mediciones del tensoactivo al 0.1%w en el espumómetro 1 a 25°C

Las pruebas en el espumómetro 2 (Figura 32) muestran que la duración de la espuma se mantiene constante. Se observa una diferencia entre el valor de las alturas en los tiempos intermedios después de formar la espuma en cada experimento pero la rapidez de decaimiento se mantiene.

Tabla 8. Alturas obtenidas en las pruebas de repetibilidad en el espumómetro 2 a 25°C

| tiempo (min) | Altura (cm) Medición 1 | Altura (cm) Medición 2 | Altura (cm) medición 3 | Altura promedio | Desviación estándar |
|--------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|------------------------|
| 0 | 15.5 | 16.0 | 15.0 | 15.5 | 0.5 |
| 5 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 0.0 |
| 10 | 15.0 | 10.0 | 8.0 | 11.0 | 3.6 |
| 15 | 10.0 | 6.5 | 7.0 | 7.8 | 1.9 |
| 20 | 9.0 | 5.5 | 5.0 | 6.5 | 2.2 |
| 25 | 6.0 | 5.0 | 5.0 | 5.3 | 0.6 |
| 30 | 6.0 | 5.0 | 4.0 | 5.0 | 1.0 |
| 35 | 4.0 | 5.0 | 2.0 | 3.7 | 1.5 |
| 40 | 4.0 | 5.0 | 2.0 | 3.7 | 1.5 |

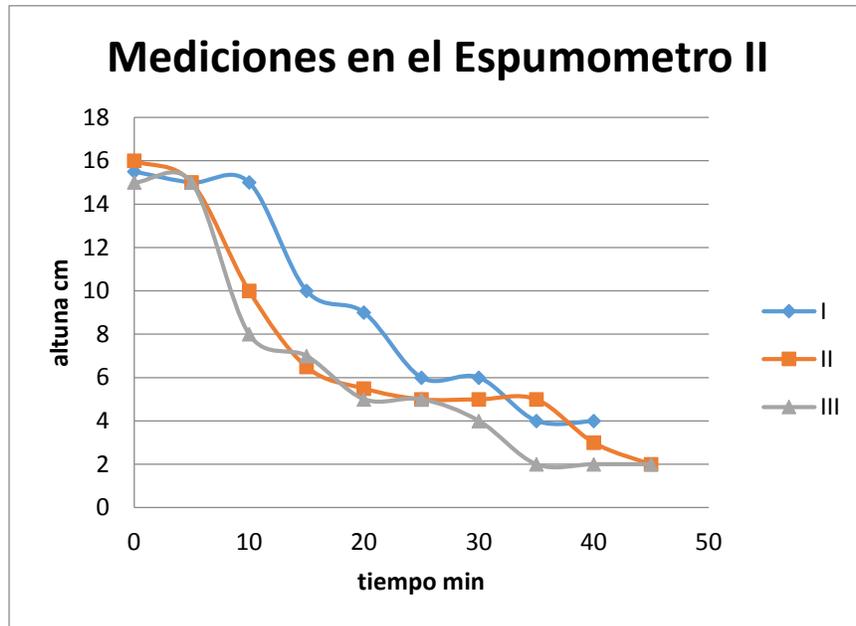


Figura 32. Comparación entre tres muestras del tensoactivo al 0.1%w en el espumómetro 2 a 25°C

Se hizo un promedio de las alturas de los 3 experimentos de cada espumómetro. En la Figura 33 se decidió comparar los resultados obtenidos en el espumómetro 1 y 2

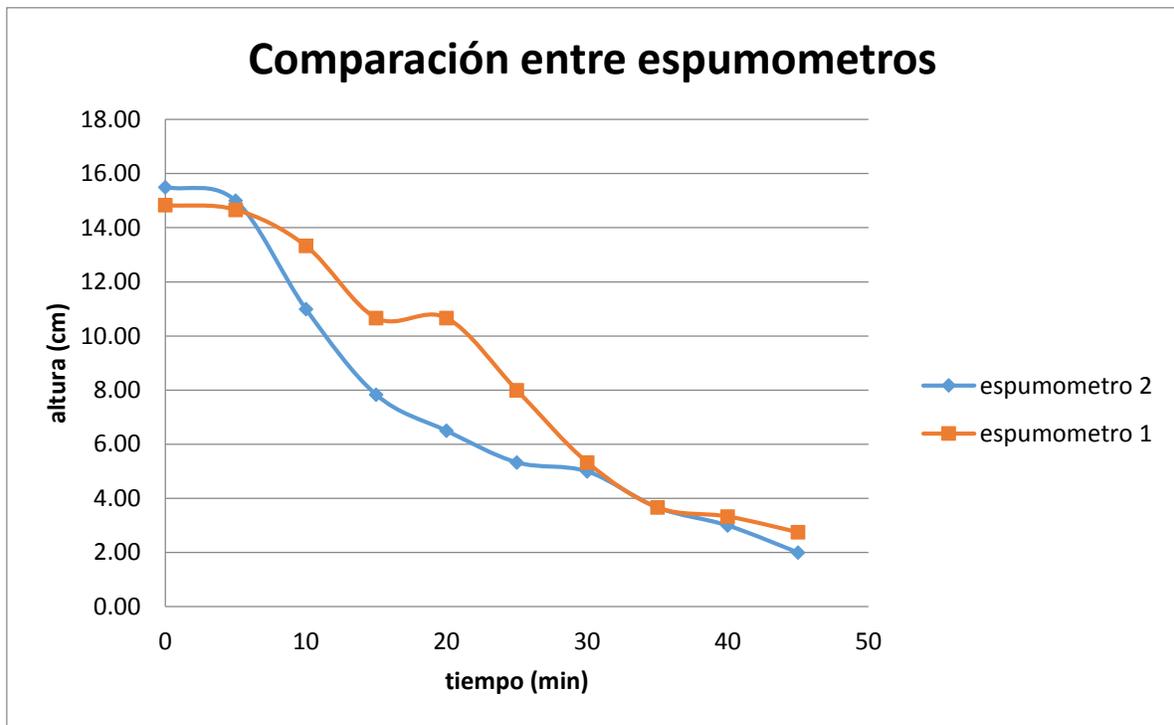


Figura 33 Comparación entre el promedio de resultados del espumómetro 1 y 2 a 25°C

Como se mencionó anteriormente, las Figuras 31, 32, 33 dan una representación numérica del experimento. La variación en relación a las alturas de la espuma, está relacionada con el criterio visual del analista; es decir un posible error de paralelaje. Por lo anterior, se consideró necesario establecer una metodología para asegurar una uniformidad en la lectura de la altura de las espumas, la cual se explicará más adelante.

El tiempo de vida de la espuma formada es similar en los dos espumómetros, por lo que los resultados de estabilidad son independientes del espumómetro utilizado.

Etapas 3: Análisis de la interacción molecular.

Esta etapa se enfocó al análisis del comportamiento de los tensoactivos individuales y en mezcla, utilizando el software Materials Studio y fue supervisada por el grupo de química teoría de la USIP, integrado por: Dr. Carlos Mauricio Maldonado Domínguez y M. en C. Oscar González Antonio.

El procedimiento y los parámetros utilizados en la simulación, se describen a continuación:

- 1.- Dibujar la estructura química de la molécula correspondiente.
- 2.- Encontrar la distribución geométrica de mínima energía. Módulo Vamp. Las condiciones establecidas en este módulo se observan en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones establecidas en el módulo Vamp para la obtención de la geometría más estable.

| Condición | Descripción |
|--------------------------------------|--|
| Task: Geometry Optimization | Permite encontrar la geometría (posición de la molécula más estable) |
| AM1 | Método semiempírico. |
| Spin: RHF | El spin RHF, funciona para moléculas, y los spins UHF para radicales libres. |
| Charge: (dependiendo de la molécula) | Carga total de la molécula a simular |
| Solvent: Water | Donde van a estar disueltas las moléculas |

3.-Encontrar la distribución de carga de menor energía en la molécula con Dmol3. Las características utilizadas se describen en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones establecidas en el módulo Dmol3 para la obtención de la distribución de carga.

| Condición | Descripción |
|--------------------------------------|---|
| Task: Energy | Permite calcular la molécula de mínima energía |
| B3LYP | Funcional (algoritmo matemático Ab initio) |
| Charge: (dependiendo de la molécula) | Carga total de la molécula a simular |
| Solvent: Water | Donde van a estar disueltas las moléculas |
| Properties: Population analysis | Calcula la distribución de carga de la molécula de mínima energía |

4.- Encontrar la distribución de carga de menor energía de la mezcla con el módulo Blens. Las condiciones se describen en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones establecidas en el módulo Blens para la interacción de tensoactivos

| Condición | Descripción |
|---------------------|--|
| Task: mixing | Permite mezclar dos distintas moléculas |
| Molecule: | Se seleccionan las moléculas a estudiar |
| Forcefield: compass | Adición al algoritmo, que meta la constante dieléctrica de un solvente |
| Charge: Use current | Utilice la distribución de carga calculada en el paso 3 |

5.- Utilizar el módulo Forcite para analizar el comportamiento de las moléculas. Las condiciones establecidas se describen en la Tabla 12.

Tabla 12. Condiciones establecidas en el módulo forcite.

| Condición | Descripción |
|---------------------|---|
| Task: dynamics | Permite mezclar dos distintas moléculas |
| Ensemble: NVT | NVT mantiene constante el número de moléculas, volumen y temperatura. |
| Forcefield: Compass | Interacciones entre moléculas |
| Charge: Use current | Utiliza la distribución de carga calculada en el paso 3 |

V. Resultados

Etapa 1: Tensión superficial

Medición de la CMC de los compuestos

Se preparan las soluciones a diferentes concentraciones de los tensoactivos aniónico (DSS), catiónico (DTAB) y sus mezclas (relaciones 20:80, 50:50, 80:20), se obtienen las curvas de tensión superficial contra concentración y se determinan los valores de CMC. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Tensoactivo aniónico (DSS)

En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de tensión superficial del DSS. La Figura 34 muestra la gráfica de tensión superficial contra concentración del tensoactivo.

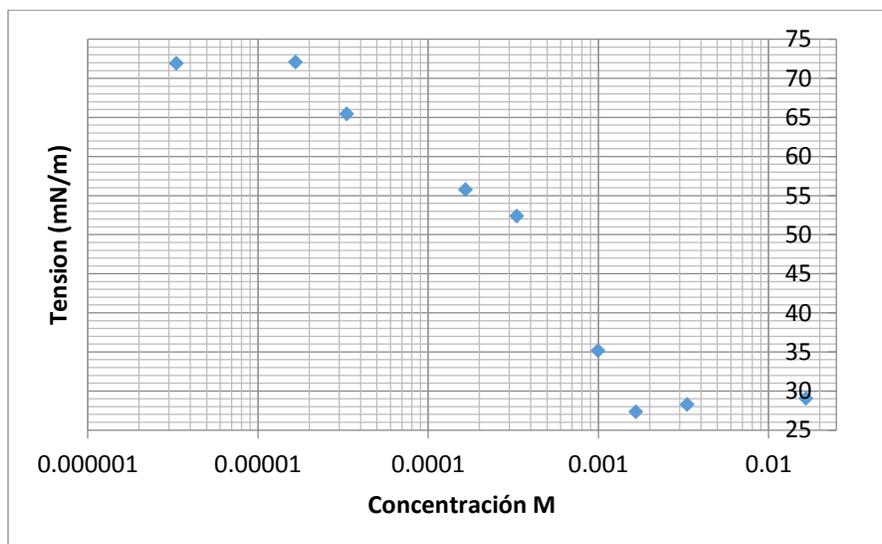


Figura 34 tensión contra concentración del DSS a 25°C en agua desionizada.

Tabla 13. Resultados de las mediciones de tensión superficial del DSS. A 25°C en agua desionizada

| Concentración M | Tensión (mN/m) medición 1 | Tensión (mN/m) medición 1 | Tensión (mN/m) medición 1 | promedio | Desviación estándar |
|--------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------|------------------------|
| 3.70E-06 | 71.8 | 71.8 | 72.0 | 71.9 | 0.1 |
| 1.85E-05 | 71.9 | 72.2 | 72.2 | 72.1 | 0.2 |
| 3.70E-05 | 64.3 | 66.1 | 65.9 | 65.4 | 1.0 |
| 1.85E-04 | 56.1 | 55.4 | - | 55.8 | 0.5 |
| 3.70E-04 | 53.3 | 49.5 | 54.4 | 52.3 | 2.5 |
| 1.11E-03 | 34.9 | 33.5 | 36.9 | 35.1 | 1.7 |
| 1.85E-03 | 29.4 | 26.3 | 26.2 | 27.3 | 1.8 |
| 3.70E-03 | 28.5 | 26.9 | 29.4 | 28.3 | 1.3 |
| 1.85E-02 | 29.8 | 28.6 | 28.8 | 29.0 | 0.6 |
| 3.70E-02 | 34.0 | 33.7 | 33.6 | 33.8 | 0.1 |
| 1.85E-01 | 33.6 | 34.2 | 31.2 | 33.0 | 1.6 |

El tratamiento de los datos dado a las concentraciones y a la tensión superficial se muestra en la tabla 14, La figura 35 y 36 muestra el procedimiento para determinar la CMC. La tabla 15 muestra los parámetros utilizados para el cálculo de CMC donde se calcula una presión superficial promedio

Tabla 14. Valores de concentración (x = fracción mol), logaritmo de la concentración ($\ln(x)$) y presión superficial π .

| x | $\ln(x)$ | Π |
|---------|----------|-------|
| 6.7E-07 | -14.2 | 6.6 |
| 3.3E-06 | -12.6 | 16.2 |
| 6.7E-06 | -11.9 | 19.6 |
| 2.0E-05 | -10.8 | 36.9 |
| 3.3E-05 | -10.3 | 44.7 |
| 6.7E-05 | -9.6 | 43.7 |
| 3.3E-04 | -8.0 | 43.0 |

Tabla 15. Presión Máxima Superficial (π_{max}), Pendiente, ordenada al origen, $\ln(x_{CMC})$ obtenidos para el DSS.

| | |
|----------------|--------|
| π_{max} | 43.8 |
| M | 15.58 |
| B | 205.33 |
| $\ln(x_{CMC})$ | -10.36 |

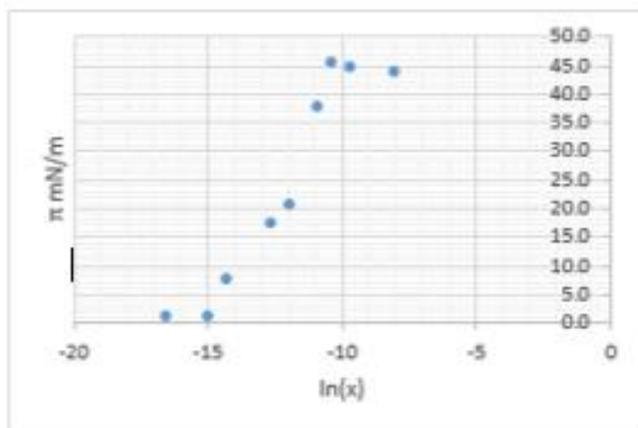


Figura 35. Gráfica de la presión superficial contra el logaritmo de la fracción mol del DSS a 25°C en agua desionizada.

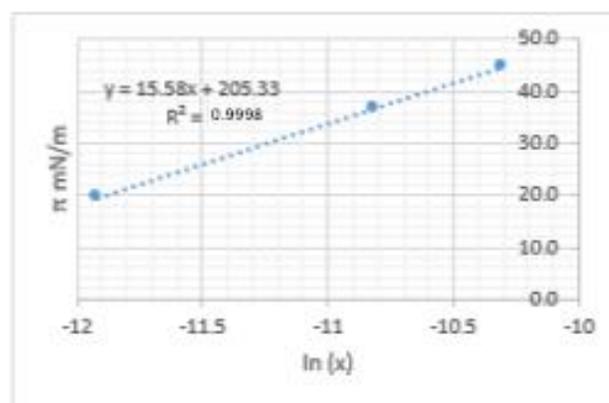


Figura 36. Determinación de la pendiente y la ordenada al origen para el cálculo de CMC del DSS.

Tensoactivo catiónico (DTAB)

La Figura 37 muestra la gráfica de tensión contra concentración del DTAB. Se obtuvo un valor aproximado de 15 mM (\cong 0.5 %w), similar al reportado en la literatura.[31]. Los resultados de cada medición se muestran en la Tabla 16.

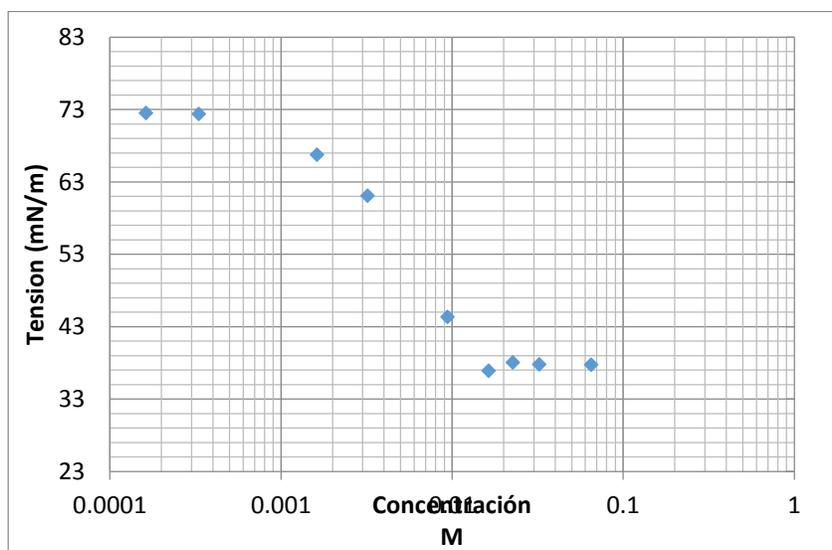


Figura 37 Determinación de la CMC del DTAB A 25°C en agua desionizada.

Tabla 16. Resultados de las mediciones de tensión superficial del DTAB. A 25°C en agua desionizada

| Concentración M | Tensión (mN/m) medición 1 | Tensión (mN/m) medición 2 | Tensión (mN/m) medición 3 | promedio | Desviación estándar |
|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| 1.62E-05 | 72.9 | 72.9 | 73.2 | 73.1 | 0.1 |
| 3.24E-05 | 72.9 | 72.8 | 73.0 | 72.9 | 0.1 |
| 1.63E-04 | 72.3 | 72.6 | 72.5 | 72.5 | 0.1 |
| 3.32E-04 | 72.7 | 72.2 | 72.3 | 72.4 | 0.2 |
| 1.63E-03 | 66.5 | 66.8 | 66.8 | 66.8 | 0.2 |
| 3.20E-03 | 61.5 | 61.5 | 61.1 | 61.1 | 0.2 |
| 9.42E-03 | 44.1 | 44.1 | 44.2 | 44.4 | 0.1 |
| 1.64E-02 | 37.1 | 36.8 | 36.9 | 36.9 | 0.1 |
| 2.26E-02 | 38.1 | 38.2 | 38.2 | 38.0 | 0.1 |
| 3.24E-02 | 38.0 | 37.8 | 38.0 | 37.8 | 0.1 |
| 6.49E-02 | 38.0 | 37.8 | 38.1 | 37.8 | 0.1 |

El tratamiento de los datos dado a las concentraciones y a la tensión superficial del DTAB se muestra en la tabla 17, La figura 38 y 39 muestra el procedimiento para determinar la CMC. La tabla 18 muestra los parámetros utilizados para el cálculo de CMC donde se calcula una presión superficial promedio

Tabla 17. Valores de concentración (x = fracción mol), logaritmo de la concentración ($\ln(x)$) y presión superficial π del DTAB a 25°C.

| X | $\ln(x)$ | π |
|---------|----------|-------|
| 6.0E-06 | -12.0 | -0.4 |
| 2.9E-05 | -10.4 | 5.2 |
| 5.8E-05 | -9.8 | 10.9 |
| 1.7E-04 | -8.7 | 27.6 |
| 3.0E-04 | -8.1 | 35.1 |
| 4.1E-04 | -7.8 | 34 |
| 5.9E-04 | -7.4 | 34.2 |
| 1.2E-03 | -6.7 | 34.2 |

Tabla 18. Presión Máxima Superficial (π_{max}), Pendiente, ordenada al origen, $\ln(x_{CMC})$ obtenidos para el DTAB.

| | |
|----------------|--------|
| π_{max} | 34.2 |
| M | 15.059 |
| B | 157.78 |
| $\ln(x_{CMC})$ | -8.2 |

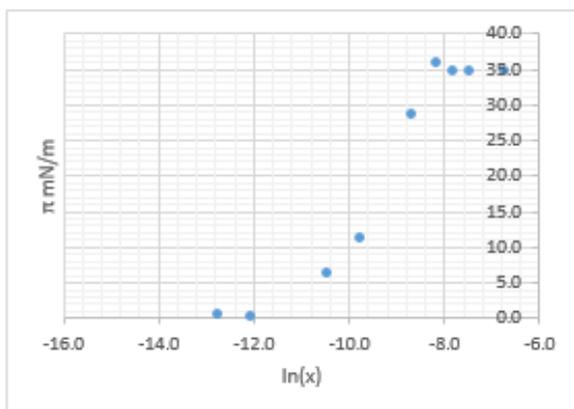


Figura 38. Gráfica de la presión superficial contra el logaritmo de la fracción mol del DTAB a 25°C en agua desionizada.

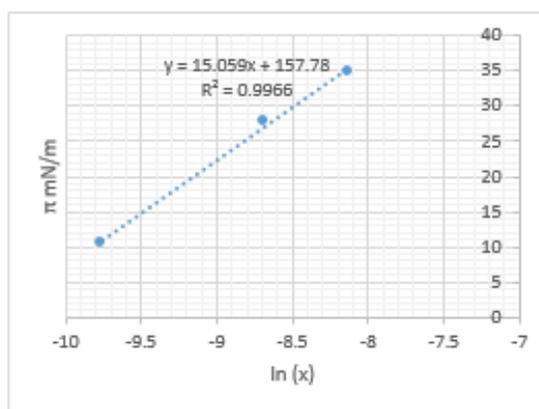


Figura 39. Determinación de la pendiente y la ordenada al origen para el cálculo de CMC del DTAB.

Mezcla de tensoactivos:

Relación 20c:80a (DTAB-DSS)

Tabla 19 Resultados de las mediciones de tensión superficial de la mezcla de tensoactivos a una relación de 20c:80^a. A 25°C en agua desionizada.

| Concentración M | Tensión (mN/m) medición 1 | Tensión (mN/m) medición 2 | Tensión (mN/m) medición 3 | promedio | Desviación estándar |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|------------------------|
| 3.6E-05 | 52.7 | 53.6 | 52.2 | 52.9 | 0.7 |
| 7.2E-05 | 44.1 | 44.5 | 43.8 | 44.1 | 0.4 |
| 1.1E-04 | 37.2 | 36.3 | 37.3 | 36.7 | 0.6 |
| 1.4E-04 | 33.0 | 33.1 | 32.0 | 33.1 | 0.6 |
| 1.8E-04 | 29.6 | 30.1 | 29.2 | 29.6 | 0.4 |
| 2.5E-04 | 28.3 | 27.5 | 28.5 | 28.1 | 0.5 |
| 3.6E-04 | 26.7 | 27.0 | 27.1 | 26.9 | 0.2 |
| 1.1E-03 | 25.1 | 25.0 | 25.0 | 25.1 | 0.1 |
| 1.8E-03 | 24.7 | 24.9 | 24.6 | 24.7 | 0.1 |

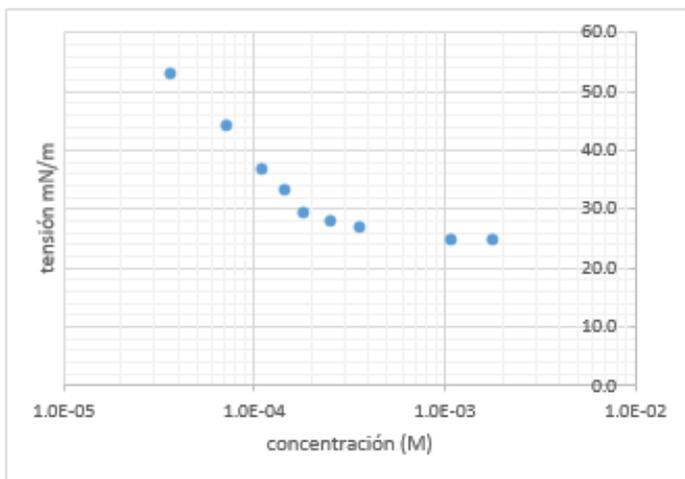


Figura 40 Determinación de la CMC de la mezcla a una relación 20c-80a (DTAB-DSS). A 25°C en agua desionizada.

Tabla 20. Valores de concentración (x = fracción mol), logaritmo de la concentración ($\ln(x)$) y presión superficial π de la relación 20c-80a.

| x | $\ln(x)$ | Π |
|---------|----------|-------|
| 6.5E-07 | -14.2 | 19.1 |
| 1.3E-06 | -13.6 | 27.9 |
| 1.9E-06 | -13.2 | 35.3 |
| 2.6E-06 | -12.9 | 38.9 |
| 3.2E-06 | -12.6 | 42.4 |
| 4.5E-06 | -12.3 | 43.9 |
| 6.4E-06 | -12.0 | 45.1 |
| 1.9E-05 | -10.9 | 46.9 |
| 3.2E-05 | -10.3 | 47.3 |

Tabla 21. Presión Máxima Superficial (π_{max}), Pendiente, ordenada al origen, $\ln(x_{CMC})$ obtenidos para la mezcla 20c:80a]

| | |
|----------------|--------|
| π_{max} | 46.4 |
| m | 14.64 |
| b | 227.42 |
| $\ln(x_{CMC})$ | -12.35 |

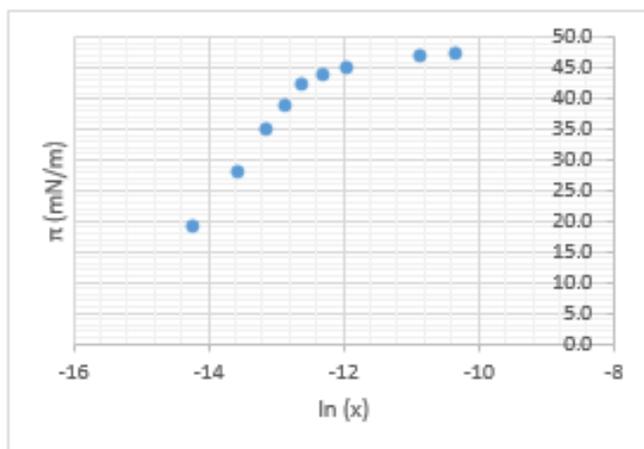


Figura 41. Gráfica de la presión superficial contra el logaritmo de la fracción mol de la relación 20c-80a a 25°C en agua desionizada.

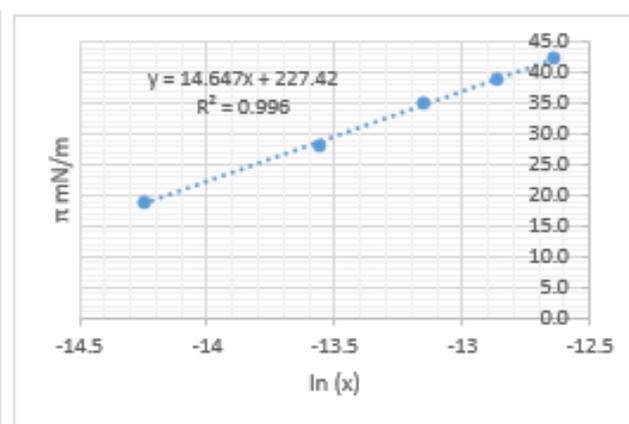


Figura 42. Determinación de la pendiente y la ordenada al origen para el cálculo de CMC de la relación 20c-80a.

Relación 50a:5a (DTAB-DSS)

Tabla 22. Resultados de las mediciones de tensión superficial de la mezcla de tensoactivos a una relación de 50c:50a

| Concentración M | Tensión (mN/m) | Tensión (mN/m) | Tensión (mN/m) | promedio | Desviación estándar |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------|------------------------|
| | medición 1 | medición 2 | medición 3 | | |
| 3.5E-05 | 53.4 | 52.5 | 53.2 | 53.0 | 0.4 |
| 6.9E-05 | 44.5 | 43.3 | - | 43.9 | 0.8 |
| 1.0E-04 | 33.7 | 33.3 | 33.0 | 33.3 | 0.4 |
| 1.4E-04 | 30.2 | 30.8 | 29.9 | 30.3 | 0.4 |
| 1.7E-04 | 29.4 | 28.4 | 29.5 | 28.9 | 0.6 |
| 2.4E-04 | 27.3 | 27.4 | 27.9 | 27.5 | 0.4 |
| 3.5E-04 | 26.5 | 26.5 | 26.4 | 26.4 | 0.1 |
| 1.0E-03 | 25.0 | 24.4 | 25.2 | 24.9 | 0.4 |
| 1.7E-03 | 24.8 | 24.7 | 24.8 | 24.8 | 0.0 |

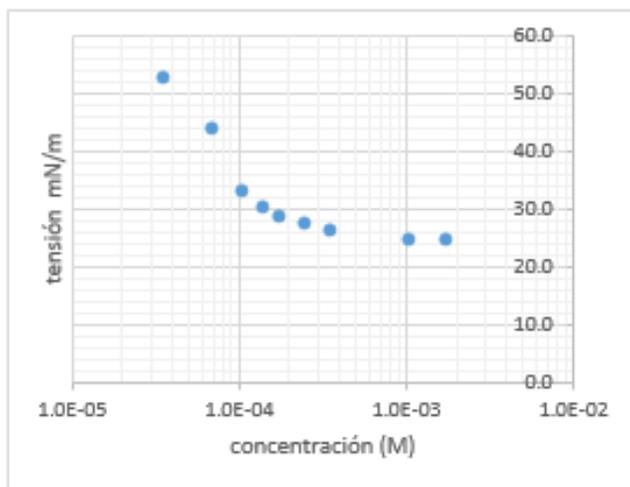


Figura 43 Determinación de la CMC de la mezcla a una relación 50c-50a (DTAB- DSS). A 25°C en agua desionizada.

Tabla 23. Valores de concentración (x = fracción mol), logaritmo de la concentración ($\ln(x)$) y presión superficial π de la relación 50c-50a.

| x | $\ln(x)$ | Π |
|---------|----------|-------|
| 6.2E-07 | -14.3 | 19.0 |
| 1.2E-06 | -13.6 | 28.1 |
| 1.9E-06 | -13.2 | 38.7 |
| 2.5E-06 | -12.9 | 41.7 |
| 3.1E-06 | -12.7 | 43.1 |
| 4.3E-06 | -12.3 | 44.5 |
| 6.2E-06 | -12.0 | 45.6 |
| 1.9E-05 | -10.9 | 47.1 |
| 3.1E-05 | -10.4 | 47.2 |

Tabla 24. Presión Máxima Superficial (π_{max}), Pendiente, ordenada al origen, $\ln(x_{CMC})$ obtenidos para la mezcla 50c:50a.

| | |
|----------------|--------|
| π_{max} | 46.1 |
| m | 16.028 |
| b | 247.82 |
| $\ln(x_{CMC})$ | -12.58 |

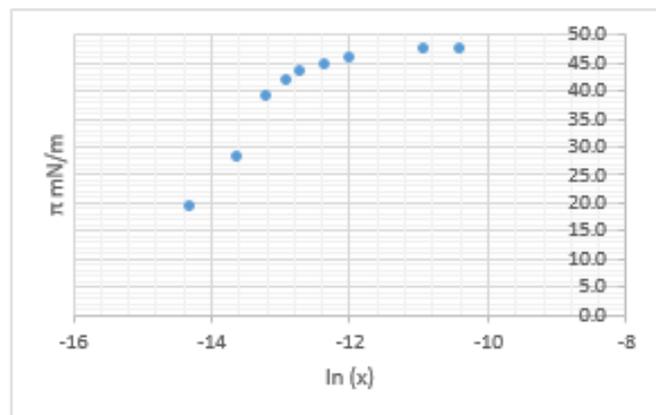


Figura 44. Gráfica de la presión superficial contra el logaritmo de la fracción mol de la relación 50c-50a a 25°C en agua desionizada.

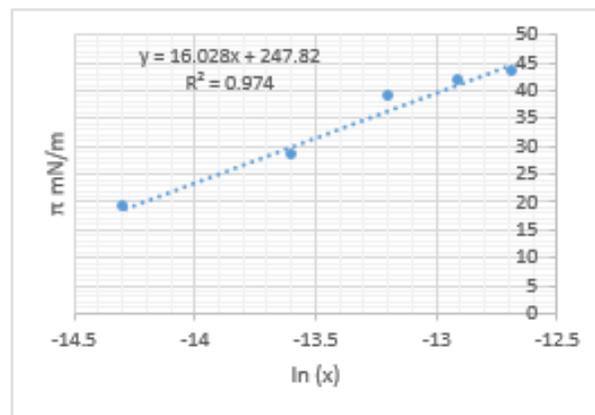


Figura 45. Determinación de la pendiente y la ordenada al origen para el cálculo de CMC de la relación 50c-50a

Relación 80c:20a (DTAB- DSS)

Tabla 25. Resultados de las mediciones de tensión superficial de la mezcla de tensoactivos a una relación de 80c:20^a a 25°C en agua desionizada.

| Concentración M | Tensión (mN/m) medición 1 | Tensión (mN/m) medición 2 | Tensión (mN/m) medición 3 | promedio | Desviación estándar |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|------------------------|
| 1.7E-03 | 24.8 | 24.6 | 24.8 | 24.7 | 0.1 |
| 1.0E-03 | 25.0 | 24.7 | - | 24.8 | 0.2 |
| 3.3E-04 | 25.8 | 25.7 | 25.8 | 25.8 | 0.1 |
| 2.3E-04 | 26.9 | 27.1 | 27.0 | 27.0 | 0.1 |
| 1.7E-04 | 29.6 | 29.4 | 28.6 | 29.2 | 0.6 |
| 1.3E-04 | 29.8 | 30.6 | 29.3 | 29.9 | 0.7 |
| 1.0E-04 | 33.9 | 34.2 | 35.1 | 34.4 | 0.6 |
| 6.7E-05 | 42.8 | 43.0 | 41.8 | 42.5 | 0.6 |
| 3.3E-05 | 52.3 | 52.8 | 52.7 | 52.6 | 0.3 |

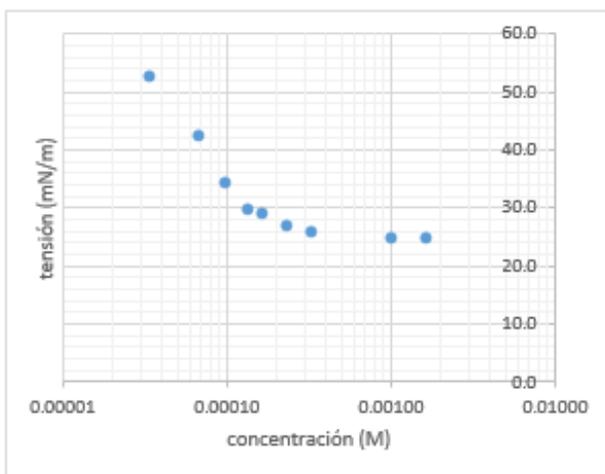


Figura 46 Determinación de la CMC de la mezcla a una relación 80c-20a (DTAB- DSS). A 25°C en agua desionizada.

Tabla 26. Valores de concentración (x = fracción mol), logaritmo de la concentración ($\ln(x)$) y presión superficial π de la relación 80c-20a.

| x | $\ln(x)$ | π |
|---------|----------|-------|
| 6.0E-07 | -14.3 | 19.4 |
| 1.2E-06 | -13.6 | 29.5 |
| 1.8E-06 | -13.2 | 37.6 |
| 2.4E-06 | -12.9 | 42.1 |
| 3.0E-06 | -12.7 | 43.6 |
| 4.2E-06 | -12.4 | 45.0 |
| 6.0E-06 | -12.0 | 46.2 |
| 1.8E-05 | -10.9 | 47.2 |
| 3.0E-05 | -10.4 | 47.3 |

Tabla 27. Presión Máxima Superficial (π_{max}), Pendiente, ordenada al origen, $\ln(x_{CMC})$ obtenidos para la mezcla 80c-20a.

| | |
|----------------|--------|
| π_{max} | 46.4 |
| m | 15.704 |
| b | 244.39 |
| $\ln(x_{CMC})$ | -12.6 |

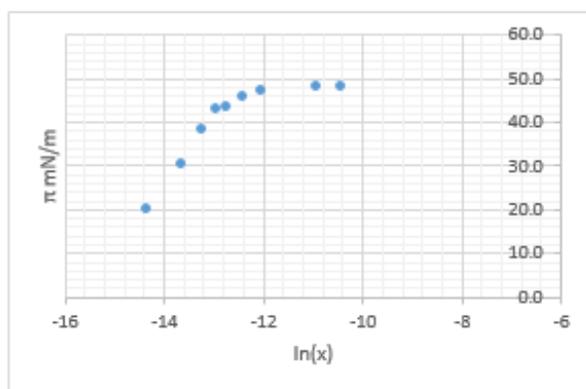


Figura 47. Gráfica de la presión superficial contra el logaritmo de la fracción mol de la relación 80c-20a a 25°C en agua desionizada.

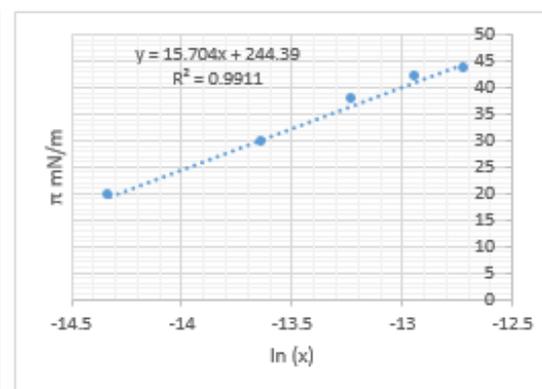


Figura 48. Determinación de la pendiente y la ordenada al origen para el cálculo de CMC de la relación 80c-20a

Los valores obtenidos de tensión se grafican para la obtención de la CMC de las mezclas DTAB-DSS a una relación 20:80, 50:50, 80:20 (véase Figura 49).

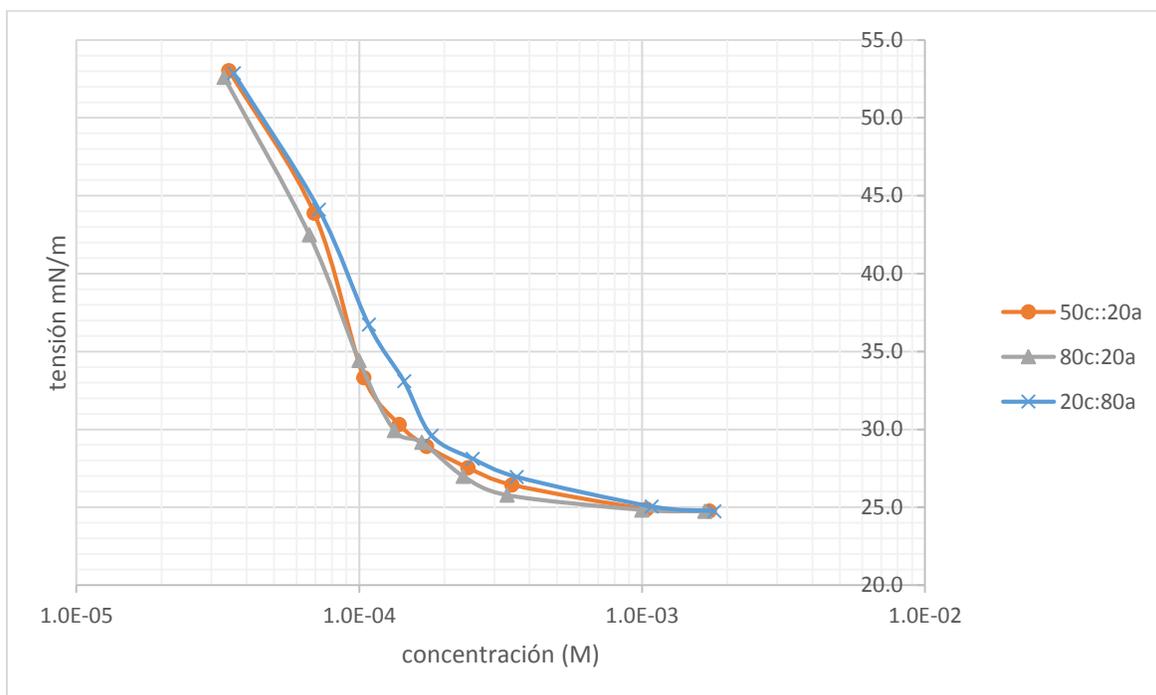


Figura 49. Determinación de la CMC de la mezcla a una relación DTAB: DSS 20-80, 50:50, 80:20 en M. a 25°C en agua desionizada.

La Figura 49 muestra que en la gráfica de tensión superficial contra concentración de tensoactivo mantiene el mismo comportamiento en las tres distintas relaciones. Se observa un ligero cambio en la pendiente de los tensoactivos, siendo el de 20c:80a el más visible.

| Tensoactivo | Ln (x_{CMC}) | CMC (mM) | Γ_{max} (mol/cm ²) |
|-------------|------------------|----------|---------------------------------------|
| DSS | -10.36 | 1.75 | 6.29x10 ⁻¹⁰ |
| DTAB | -8.2 | 15.1 | 6.08x10 ⁻¹⁰ |
| 20c-80a | -12.35 | 0.23 | 5.91x10 ⁻¹⁰ |
| 50c-50a | -12.58 | 0.19 | 6.47x10 ⁻¹⁰ |
| 80c-20a | -12.60 | 0.18 | 6.34x10 ⁻¹⁰ |

Tabla 28. Valores de CMC de tensoactivos puros y concentración máxima en la superficie y de la mezclas a una relación DTAB: DSS: 20c:80a, 50c:50a, 80c:20a.

A 25°C en agua desionizada.

La tabla 28 muestra que las mezclas presentan una CMC por debajo de la de los tensoactivos individuales. El valor de CMC obtenido en las mezclas es de 0.2 mM (\cong 0.01 %w).

V.III Espumas

Gráficas de altura vs tiempo

Los experimentos desarrollados para la obtención de estos datos fueron realizados en los espumómetros de baja presión.

Estabilidad de espumas a 25°C con Agua desionizada

Los tensoactivos analizados anteriormente con las gráficas de CMC, fueron evaluados en pruebas de estabilidad de espuma a condiciones de temperatura de 25°C y 7 psig. Los resultados se muestran a continuación:

Como primer paso se preparan las soluciones de tensoactivos y mezclas a 0.1 %w a excepción del DTAB, el cual se evalúa de manera individual a una concentración de 1% w. Estos valores de concentración fueron elegidos por que están por arriba de la CMC del tensoactivo o mezcla correspondiente. La comparación entre la duración de estas espumas evaluadas puede observarse en la Figura 56.

Cuando se forma una espuma a una concentración de tensoactivo por debajo de su CMC, la espuma se rompe fácilmente, observándose un tiempo de vida de espuma corto. A manera de ejemplo, dicho experimento se realizó y los resultados se muestran a continuación:

Se espumó el DTAB a una concentración de 0.1%w, concentración inferior al de su CMC, el tiempo promedio de vida de dicha espuma fue de 1 minuto. Ver Figura 50

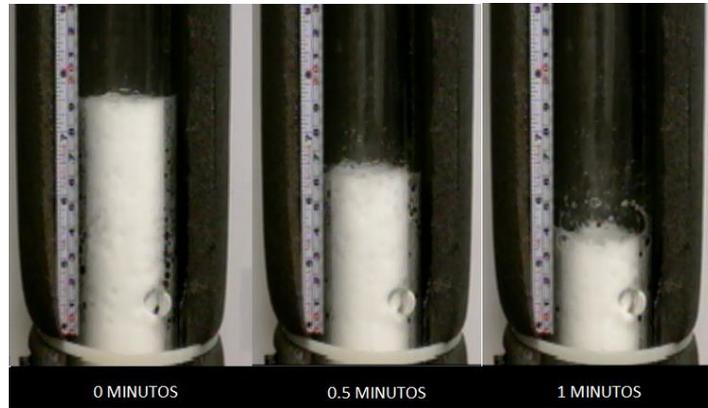


Figura 50. Estabilidad de la espuma formada con el DTAB a 0.1%w 25°C y con agua desionizada

A continuación se muestran las espumas formadas por el DSS y sus mezclas a distintas relaciones molares entre la mezcla de tensoactivos.

Comportamiento de la estabilidad de la espuma formada por el DSS.

En la Tabla 29 se observan las alturas obtenidas de la espuma DEL DSS, así como la altura promedio y los valores de desviación estándar

Se observa que la espuma formada (Figura 51) presenta una altura inicial de 15 cm. Con el tiempo, se observa el colapso de la espuma en la parte de en medio, indicando una baja estabilidad.

Tabla 29. Alturas obtenidas en los experimentos de estabilidad de espumas del DSS. A 25°C en agua desionizada y nitrógeno.

| Tiempo (min) | Altura (cm) | Altura (cm) | Altura (cm) | Altura promedio | Desviación estándar |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|---------------------|
| | medición 1 | medición 2 | medición 3 | | |
| 0 | 15.0 | 16.0 | 13.0 | 14.7 | 1.5 |
| 5 | 15.0 | 15.0 | 13.0 | 14.3 | 1.2 |
| 10 | 8.0 | 10.0 | 10.0 | 9.3 | 1.2 |
| 15 | 7.0 | 6.5 | 10.0 | 7.8 | 1.9 |
| 20 | 5.0 | 5.5 | 6.0 | 5.5 | 0.5 |
| 25 | 5.0 | 5.0 | 6.0 | 5.3 | 0.6 |
| 30 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 4.7 | 0.6 |
| 35 | 2.0 | 5.0 | 4.0 | 3.7 | 1.5 |
| 40 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 3.0 | 1.0 |
| 45 | 2.0 | 2.0 | 4.0 | 2.7 | 1.2 |

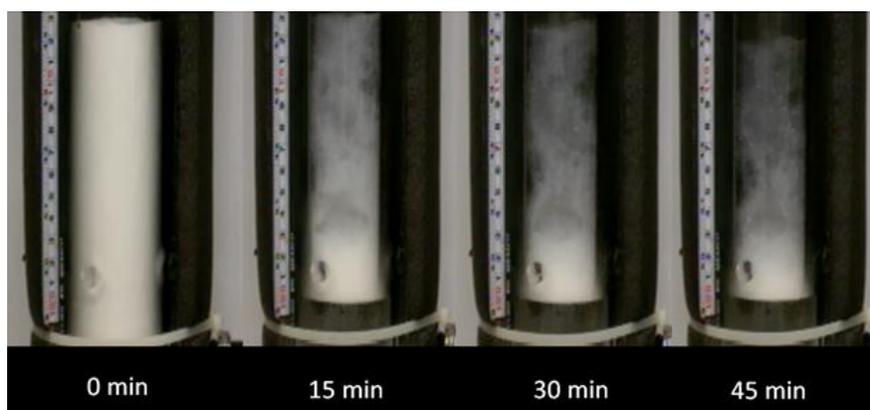


Figura 51. Estabilidad de la espuma (medición 3) formada con el tensoactivo DSS a 0.1%w, 25°C y con agua desionizada.

Comportamiento de la estabilidad de la espuma formada con el DTAB.

En la Tabla 30 se pueden observar las alturas obtenidas de la espuma formada por el DTAB, así como la altura promedio y los valores de desviación estándar. Se observa que los resultados obtenidos tienen desviaciones estándar inferiores a 2

Una de las ventajas que se observó al crear la espuma del DTAB al 1%w es la uniformidad que tiene en comparación con la del DSS. Su duración es de 35 minutos y alcanza una altura de 12 cm (Figura 52).

Tabla 30 Alturas obtenidas en los experimentos de estabilidad de espumas del DTAB a 25°C en agua desionizada y nitrógeno.

| Tiempo (min) | Altura (cm) medición 1 | Altura (cm) medición 2 | Altura (cm) medición 3 | Promedio | Desviación estándar |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------|---------------------|
| 0 | 9.5 | 11.5 | 12 | 11.0 | 1.3 |
| 9.8 | 8 | 10.5 | 11 | 9.8 | 1.6 |
| 17 | 6.5 | 9.5 | 9.5 | 8.5 | 1.7 |
| 21.3 | 6 | 9 | 9 | 8.0 | 1.7 |
| 27.3 | 5.5 | 7.5 | 8 | 7.0 | 1.3 |
| 31.8 | 4 | 6.5 | 5 | 5.2 | 1.3 |
| 35.8 | 2 | 3 | 3.5 | 2.8 | 0.8 |
| 40 | 1.5 | 2.5 | 2.7 | 2.2 | 0.6 |

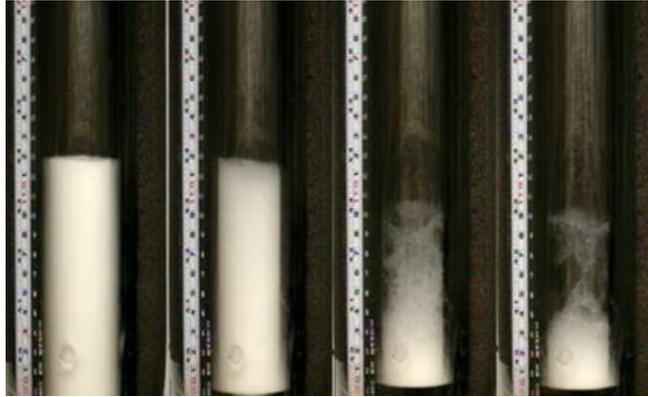


Figura 52 Estabilidad de la espuma (medición 3) formada con el DTAB a 1%w 25°C y con agua desionizada

Comportamiento de la estabilidad de la espuma formada por la mezcla de DTAB-DSS

Todas las espumas formadas con las mezclas a distintas relaciones tienen una duración mayor en comparación a los tensoactivos individuales como se observará a continuación (Ver Figura 56).

Relación 80c:20a DTAB - DSS

En la Figura 53 se observa la textura de la espuma de la mezcla de tensoactivos a una relación 80:20. Se puede observar que esta espuma conserva la propiedad del DTAB al mantenerse uniforme durante la experimentación, además de tener una altura máxima de 10 cm. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 31

Tabla 31 Alturas obtenidas en los experimentos de estabilidad de espumas de la mezcla de tensoactivos a una relación 80c:20a. A 25°C en agua desionizada y nitrógeno.

| Tiempo (min) | Altura (cm) medición 1 | Altura (cm) medición 2 | Altura (cm) medición 3 | promedio(cm) | Desviación estándar |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------|---------------------|
| 0 | 13.0 | 13.5 | 11.0 | 12.5 | 1.3 |
| 43 | 12.5 | 11.0 | 10.0 | 11.2 | 1.3 |
| 113 | 8.5 | 8.0 | 9.0 | 8.5 | 0.5 |
| 158 | 7.0 | 7.5 | 7.0 | 7.2 | 0.3 |
| 180 | 6.5 | 7.0 | 7.0 | 6.8 | 0.3 |
| 205 | 6.0 | 6.5 | 6.0 | 6.2 | 0.3 |
| 1040 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 2.8 | 0.3 |
| 1160 | 1.0 | 2.5 | 1.0 | 1.5 | 0.9 |
| 1220 | 0.5 | 2.0 | 0.0 | 0.8 | 1.0 |

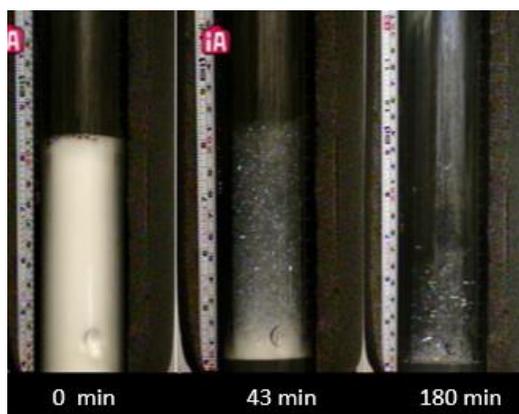


Figura 53 Estabilidad de la espuma (medición 3) formada con la mezcla a una relación 80c:20a a 0.1%w 25°C y con agua desionizada.

Relación 50c:50a DTAB - DSS

En la Figura 54 se observa la textura de la espuma de la mezcla de tensoactivos a una relación 50-50. Se puede observar que es muy parecida a la del DSS en cuanto altura, pero mantiene la uniformidad del DTAB. En la Tabla 32 se observa los resultados obtenidos.

Tabla 32. Registro de la altura de la espuma a una relación 50C:50a a 25°C en agua desionizada y nitrógeno.

| Tiempo (min) | Altura (cm) medición 1 | Altura (cm) medición 2 | Altura (cm) medición 3 | Promedio | Desviación Estándar |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------|---------------------|
| 0 | 12.0 | 14.0 | 15.5 | 13.8 | 1.8 |
| 360 | 12.0 | 14.0 | 14.0 | 13.3 | 1.2 |
| 720 | 10.0 | 11.0 | 13.0 | 11.3 | 1.5 |
| 1440 | 8.0 | 9.0 | 10.0 | 9.0 | 1.0 |
| 2400 | 7.5 | 7.0 | 6.0 | 6.8 | 0.8 |
| 2880 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 4.3 | 0.6 |
| 3600 | 3.0 | 3.0 | 2.0 | 2.7 | 0.6 |

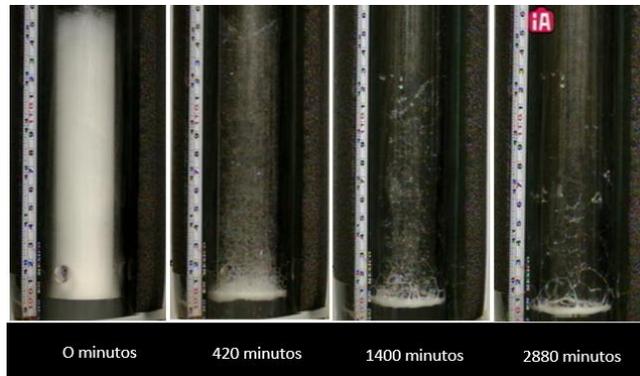


Figura 54. Estabilidad de la espuma (medición 3) formada con la mezcla a una relación 50-50 a 0.1%w 25°C y con agua desionizada.

Relación 20c:80a DTAB - DSS

En la Figura 55 se observa la textura de la espuma de la mezcla de tensoactivos a una relación 20-80. Se puede observar que es muy parecida a la del DSS y a la de la relación 50:50 en cuanto a forma, pero mantiene la uniformidad del DTAB. Los valores obtenidos se registran en la Tabla 33.

Tabla 33. Registro de la altura de la espuma a una relación 20c:80a DTAB- DSS. A 25°C en agua desionizada y nitrógeno.

| Tiempo (min) | Altura (cm) medición 1 | Altura (cm) medición 2 | Altura (cm) medición 3 | Altura promedio | Desviación estándar |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------|---------------------|
| 0 | 14.0 | 14.0 | 15.0 | 14.3 | 0.6 |
| 1440 | 13.0 | 14.0 | 15.0 | 14.0 | 1.0 |
| 2880 | 11.0 | 13.0 | 14.0 | 12.7 | 1.5 |
| 4320 | 9.0 | 10.0 | 11.0 | 10.0 | 1.0 |
| 5760 | 5.5 | 7.0 | 8.0 | 6.8 | 1.3 |
| 7200 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 3.0 | 1.0 |

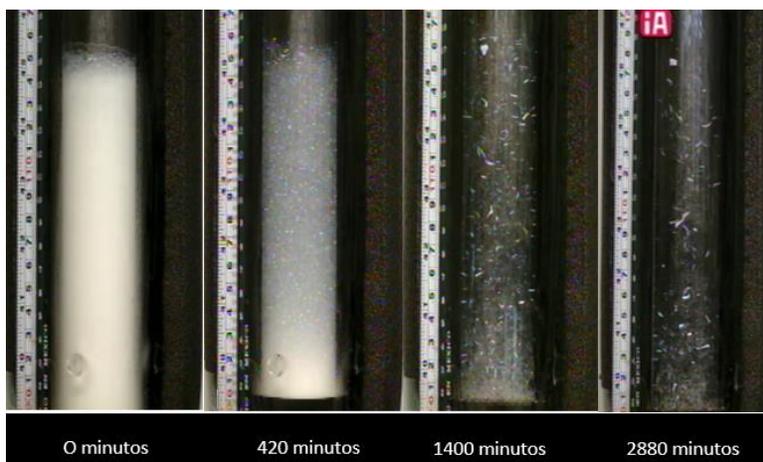


Figura 55 Estabilidad de la espuma (medición 3) formada con la mezcla a una relación 20-80 a 0.1%w 25°C y con agua desionizada.

En las Figuras 56 y 57 se muestran el comportamiento de la estabilidad de las espumas de las mezclas y sus componentes, respectivamente.

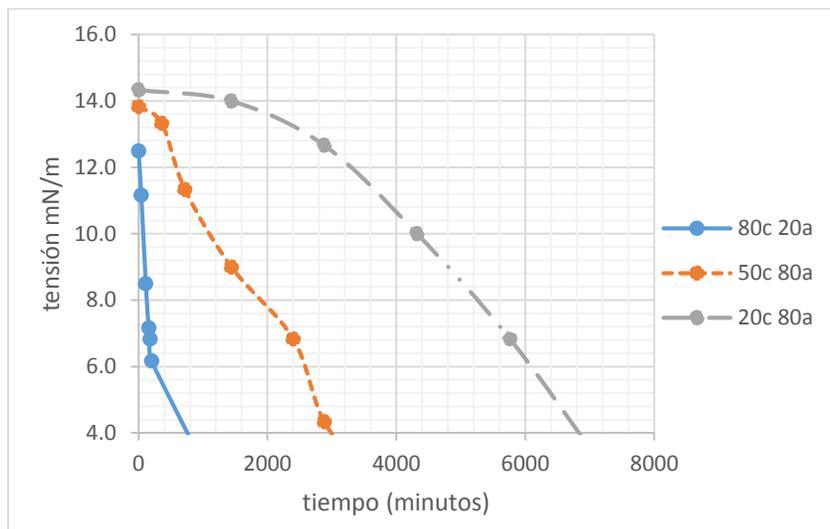


Figura 56. Gráfica comparativa de la estabilidad de las espumas de las mezclas al 0.1%w y diferentes relaciones molares, obtenidas a 25°C, con agua desionizada y nitrógeno.

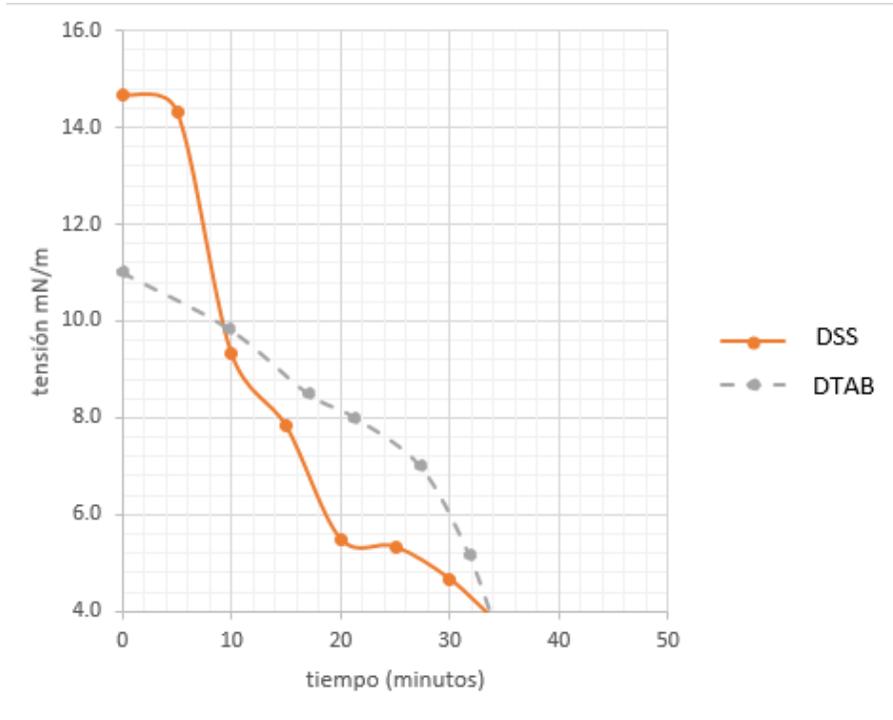


Figura 57. Gráfica comparativa de la estabilidad de las espumas con DSS (0.1%w) y DTAB (1%w), obtenidas a 25°C con agua desionizada y nitrógeno.

V.II Análisis de la interacción molecular

Cálculo de los parámetros de interacción molecular.

Para determinar los parámetros de interacción molecular se requieren de las líneas de tendencia (Figura 58) obtenidas a partir de las curvas presión superficial vs logaritmo natural de la concentración utilizadas en la determinación de la CMC (Figuras 36,39, 42, 45, 48).

Como se muestra en la Figura 49, el comportamiento Tensión superficial vs Concentración de las diferentes mezclas, no varían significativamente, por lo que para explicar la obtención de los datos, con graficas de tensión contra concentración, las distintas relaciones se marcaran como una sola línea llamada "mezclas"

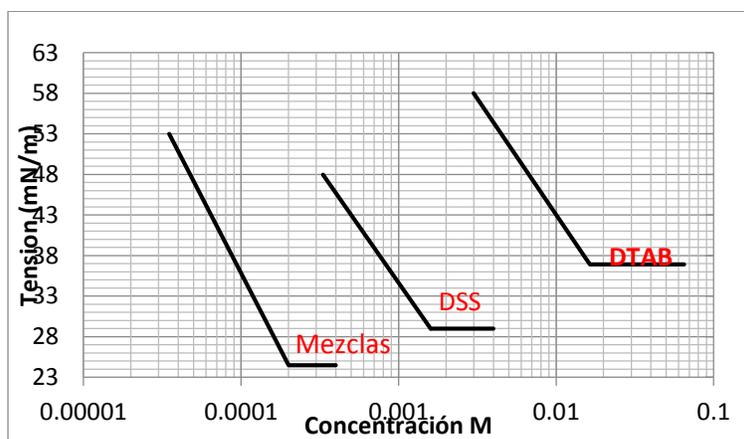


Figura 58. Comparación de las gráficas de CMC obtenidas

En la Figura 58 se observa que el valor de tensión superficial y la CMC de las mezclas son menores en comparación a sus componentes. En ambas propiedades, se observa un efecto sinérgico. En relación a la tensión superficial, el efecto sinérgico observado se denomina de eficacia y eficiencia, mientras que la disminución de la CMC corresponde al efecto sinérgico del tipo formación de micelas.

Parámetro β^M

Para determinar los parámetros de interacción molecular por el método tradicional se deben de obtener las concentraciones de los tensoactivos en sus correspondientes valores de CMC, tal como se observa en la figura 59.

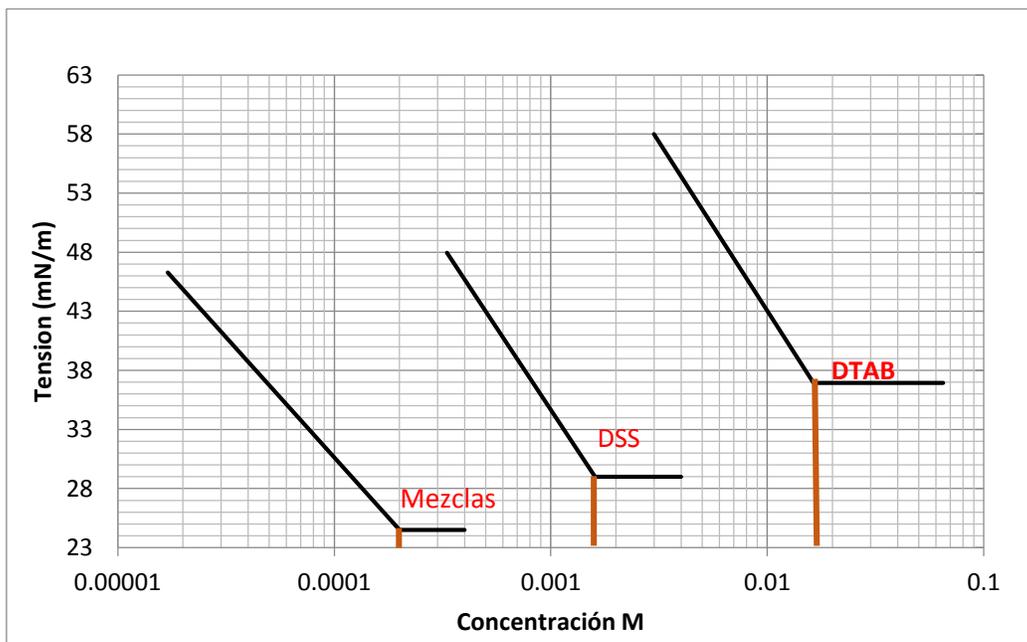


Figura 59. Determinación de las concentraciones para el cálculo del parámetro β^M .

A partir de los valores obtenidos con la ecuación de adsorción de Gibbs, siendo estos reportados en la Tabla 28, y aplicando la ecuación 17, se obtienen los valores de los parámetros de interacción β^M (Tabla 23). Para la obtención de estos parámetros, es necesario calcular el valor de X_1 con la ecuación 16. En la misma tabla se reportan los valores absolutos del logaritmo natural de la relación de las concentraciones de los tensoactivos en la CMC, mismos que de acuerdo a la figura 14, serán utilizados para definir el tipo de efecto antagónico o sinérgico.

Tabla 29. Valores del parámetro β^M de mezclas a distintas relaciones molares, acompañados de sus valores de concentración, $X1^M$ y valores obtenidos para el análisis del efecto sinérgico en la formación de micelas [$\ln(C^{\circ}1/C^{\circ}2)$].

| relación | Concentración (mM) | | | $X1^M$ | β^M | $\ln(C^{\circ}1/C^{\circ}2)$ |
|----------|--------------------|------------|--------|--------|-----------|------------------------------|
| | C°1 DTAB | C°2 DSS | Mezcla | | | |
| 20:80 | 15.1 | 1.7 | 0.22 | 0.38 | -12.6 | 2.2 |
| 50:50 | 15.1 | 1.7 | 0.19 | 0.43 | -13 | 2.2 |
| 80:20 | 15.1 | 1.7 | 0.18 | 0.48 | -14.4 | 2.2 |

Parámetro β^{σ}

Para determinar el valor de β^{σ} , por el método tradicional, se requieren de concentraciones que se obtienen de manera gráfica del comportamiento Tensión Superficial-Concentración. Como punto de partida, se extrapolan los comportamientos de tensión superficial de los componentes, hasta el valor de tensión superficial de las mezclas en la CMC tal como se indica en la figura 60.

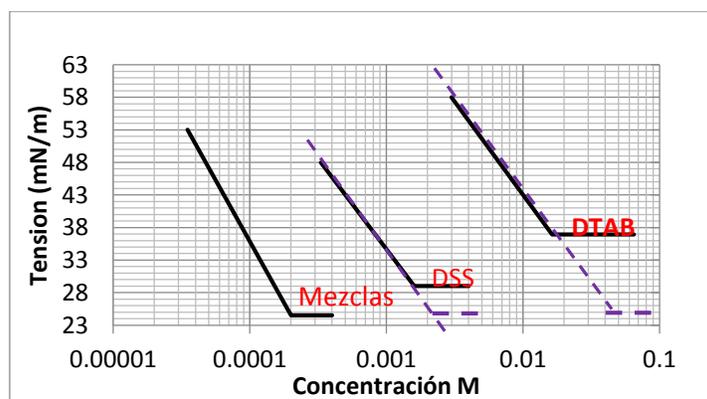


Figura 60. Extrapolación de las concentraciones de los tensoactivos individuales, teniendo como límite la tensión alcanzada por las mezclas.

Para determinar el parámetro β^σ (ecuación 14) se necesita identificar las concentraciones de los tensoactivos a una misma tensión. Para este análisis colocaremos 3 líneas identificadas por A, B y C en la Figura 67. La primera línea (38mN/m) se traza cercana a la CMC del DTAB, la segunda (33 mN/m) cercana a la del DSS y la tercera (26 mN/M) cercana a de las mezclas. Figura 61

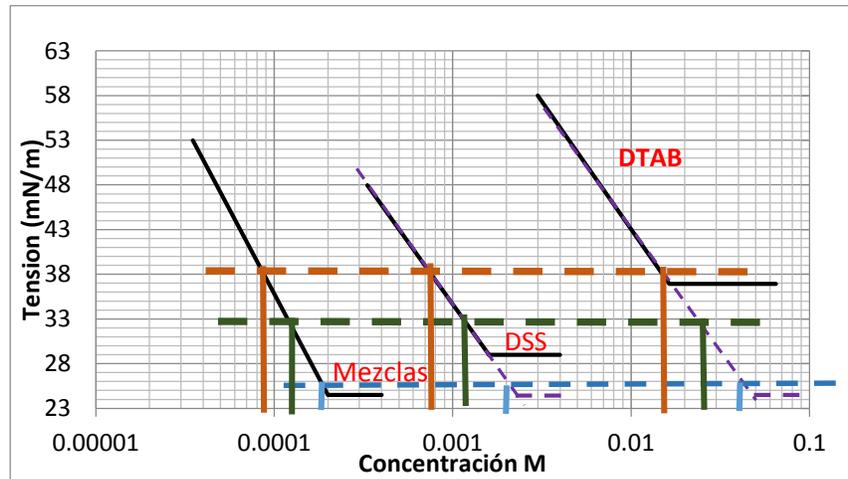


Figura 61. Concentraciones obtenidas para el cálculo del parámetro β^σ , en 3 distintas zonas: línea A (38mN/m) arriba de la CMC del DTAB, línea B (33 mN/m) arriba de la CMC del DSS y línea C (26 mN/m) arriba de la CMC de las mezclas.

Para un cálculo más sensible de las concentraciones a cada valor de tensión (38, 33, 26 mN/m) se utilizarán las ecuaciones de la recta obtenidas en las figuras 36,39, 42, 45, 48.

DSS $\pi = 15.58 \ln(x) + 205.33$

DTAB $\pi = 15.059 \ln(x) + 157.78$

20c:80a $\pi = 14.647 \ln(x) + 227.42$

50c:50a $\pi = 16.028 \ln(x) + 247.82$

80c:20a $\pi = 15.704 \ln(x) + 244.39$

Las ecuaciones anteriores arrojan un valor de concentración cuando se tiene un valor de tensión. Además permiten la extrapolación de los resultados debido a su carácter lineal de las ecuaciones.

Tabla 30. Valores del parámetro β^σ de las mezclas a distintas relaciones molares identificadas por la relación del DTAB identificada por “ α ”, acompañados de los valores de concentración obtenidos de la Figura 61, valores de X_1 obtenidos de la ecuación 4 y valores obtenidos para el análisis del efecto sinérgico en la eficiencia de reducción de tensión superficial [$\ln(C^{\circ 1}/C^{\circ 2})$].

| α | Concentraciones (mM) | | | X_1 | β^σ | $\ln(C^{\circ 1}/C^{\circ 2})$ |
|----------|----------------------|-------------------|--------|-------|----------------|--------------------------------|
| | $C^{\circ 1}$ DTAB | $C^{\circ 2}$ DSS | Mezcla | | | |
| Línea A | | | | | | |
| 0.2 | 15 | 0.93 | 0.1 | 0.38 | -14.7 | 2.8 |
| 0.5 | 15 | 0.93 | 0.09 | 0.42 | -14.5 | 2.8 |
| 0.8 | 15 | 0.93 | 0.08 | 0.46 | -16.3 | 2.8 |
| Línea B | | | | | | |
| 0.2 | 20 | 1.3 | 0.14 | 0.38 | -14.6 | 2.7 |
| 0.5 | 20 | 1.3 | 0.12 | 0.42 | -14.68 | 2.7 |
| 0.8 | 20 | 1.3 | 0.11 | 0.46 | -16 | 2.7 |
| Línea C | | | | | | |
| 0.2 | 33 | 2 | 0.23 | 0.37 | -14.06 | 2.8 |
| 0.5 | 33 | 2 | 0.19 | 0.41 | -14 | 2.8 |
| 0.8 | 33 | 2 | 0.17 | 0.46 | -16.2 | 2.8 |

Analisis de la sinergia para la eficacia en la reducción de la tensión superficial

En la Tabla 31 se observan los valores calculados para el análisis de la eficacia en la reducción de tensión. Como se indicó en la Figura 15 se debe comparar el valor de $(\beta^\sigma - \beta^M)$ contra el logaritmo de las concentraciones (a lo que se le denominará $\ln(a/b)$). Para definir la eficacia de la reducción de la tensión, se observa que se cumplen la primera y la segunda regla, al ser la diferencia de betas negativa y que el valor absoluto de la diferencia de las betas es mayor al obtenido del logaritmo de las concentraciones. Esto significa que la tensión superficial en la CMC de la mezcla es inferior al de los tensoactivos puros.

Tabla 31. Valores obtenidos para el análisis del efecto sinérgico en la eficiencia de reducción de tensión superficial. Para β^σ obtenida de la línea C.

| $\beta^\sigma - \beta^M$ | $\ln(a/b)$ |
|--------------------------|------------|
| -1.46 | 0.7 |
| -1 | 0.7 |
| -1.8 | 0.7 |

V.III Química computacional.

Los resultados a continuación mostrados se dividieron en 2 partes. La primer parte se enfoca principalmente en analizar el comportamiento de una mezcla de tensoactivos, mientras que la segunda se analiza la distribución de carga de los tensoactivos. A continuación se muestra un resumen de ambas partes.

- Parte 1: Se buscaron mezclas de tensoactivos reportadas en la literatura con valores de β^σ y β^M en agua desionizada a 25°C. Se desarrolló su comportamiento en mezcla y se determinó los valores de ΔG mezclado por medio del simulador Materials Studio. Lo anterior se utilizó para desarrollar un método de análisis para el comportamiento de los tensoactivos en mezcla. Este método se aplicó a los tensoactivos utilizados en esta tesis.
- Parte 2: Se comparan resultados entre los reportados en la literatura sobre distribución de carga y los resultados simulados en el programa Material Studio de los tensoactivos (DTAB, Sulfato, Sulfonato). Por último se compara la distribución de carga del alfa olefin sulfonato de cadena 12 con el sulfato y sulfonato.

Parte1. Comportamiento de una mezcla de tensoactivos

Con el propósito de profundizar en la comprensión del efecto sinérgico que presentan algunas mezclas de tensoactivos, se identificaron mezclas reportadas en la literatura que presentaron un efecto sinérgico justificado a partir de los valores de los parámetros β^σ y β^M y se comparan con sus comportamientos a escala molecular que se obtienen a través de la simulación molecular.

Para el análisis de los resultados se propone una representación vectorial de los tensoactivos. Esta representación permite observar de una forma más simple la orientación de los tensoactivos en la mezcla, facilitando el análisis. Ver Figura 62.

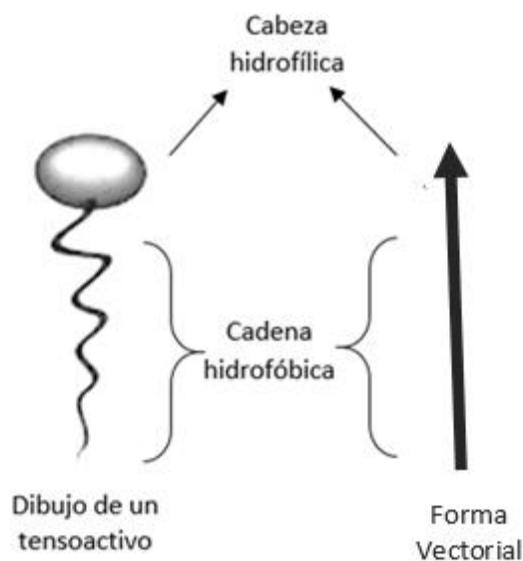


Figura 62. Representación vectorial de un tensoactivo iónico.

Como punto de partida de la simulación molecular se determina la posición de mínima energía (más estable) de cada uno de los tensoactivos presentes en la mezcla, posteriormente se obtiene su efecto de atracción o repulsión por la presencia del otro tensoactivo en un tiempo corto.

En los resultados se comprueba que si la mezcla exhibe un comportamiento de atracción entre los tensoactivos entonces el sistema es más estable y por lo tanto presentará un efecto sinérgico.

La definición de comportamiento fue definido en esta tesis como la interacción entre dos moléculas en un pequeño lapso. Sólo se pueden definir dos tipos de comportamiento: repulsión y atracción.

Comportamiento de repulsión:

Dos moléculas de tensoactivos, ubicadas en una cantidad infinita de agua, al aumentar el tiempo se alejan entre sí (están más separadas) para reducir la repulsión entre ellas (Figura 63).

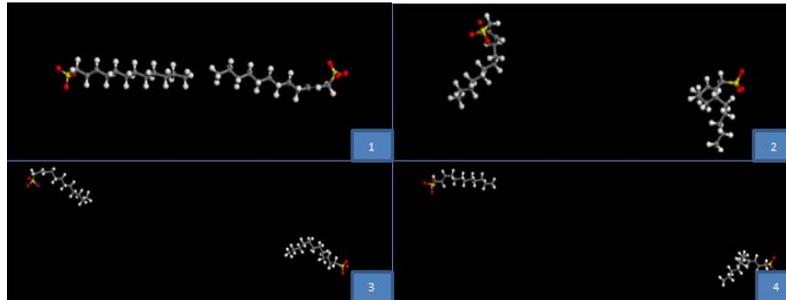


Figura 63. Comportamiento repulsivo entre las moléculas de tensoactivos. La Figura muestra dos tensoactivos aniónicos interaccionando entre sí.

Se ha observado que si la posición de mínima energía entre dos moléculas se presenta con las cabezas hidrofílicas orientadas en direcciones opuestas (Figura 64) presentará un comportamiento repulsivo. Por ejemplo en la Figura 63 las cabezas de ambos tensoactivos aniónicos se encuentran orientadas en diferentes direcciones y la distancia entre ellas aumenta con el tiempo.



Figura 64. Representación de dos moléculas de tensoactivo con cabezas hidrofílicas separadas

Comportamiento de atracción:

Dos moléculas de tensoactivo, ubicadas en una cantidad infinita de agua, en un tiempo corto se mantienen juntas, no sienten ningún efecto de repulsión. Ver Figura 65.

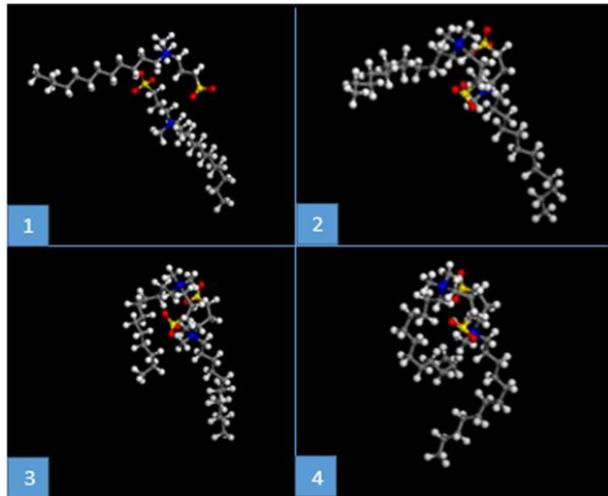


Figura 65. Comportamiento de atracción entre las moléculas de un tensoactivo. La Figura muestra dos tensoactivos catiónico - aniónico interaccionando entre sí. Se ha observado que las cabezas hidrofílicas de tensoactivo están juntas (figura 66) debido a que existe un comportamiento de atracción entre las moléculas.



Figura 66. Dos representaciones de moléculas de tensoactivo con cabezas hidrofílicas juntas.

Se propone que si una mezcla de diferentes tensoactivos presenta un comportamiento de atracción en comparación a la de los individuales, entonces presenta un efecto sinérgico. Para esto se realizó una comparación entre la simulación molecular y los parámetros de interacción molecular. Cuando los parámetros de interacción molecular tienen un signo negativo, la simulación molecular de la mezcla predice un comportamiento de atracción.

A continuación se hace un análisis de 5 mezclas distintas con valores de β^σ y β^M tomados de la literatura y su respectiva simulación molecular

- Zwitteriónico – Aniónico
- Catiónico – Catiónico
- No iónico – Aniónico
- Aniónico – Zwitteriónico
- Aniónico- Catiónico.

Para el análisis descrito a continuación se aplicó la metodología descrita en la sección IV.IV. Con respecto a los valores de los parámetros de interacción molecular (β^σ y β^M) en algunos casos en la literatura no se reportó uno de ellos en estos casos se pondrá la abreviación S/V (sin valor reportado).

Mezcla 1 (Zwitteriónico – Aniónico):[2]

Datos bibliográficos:

Tensoactivos:

- Molécula: $C_{12}NH_2^+CH_2CH_2COO^-$ Tipo: Zwitteriónico
- Molécula: $C_{12}SO_4^- Na^+$ Tipo: Aniónico

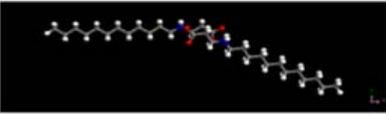
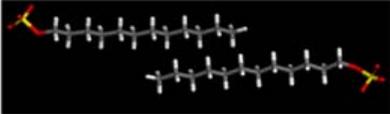
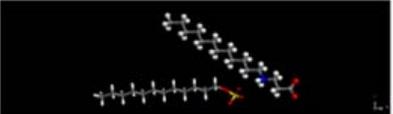
Parámetros de interacción molecular de la mezcla:

- β^σ : -15.7 β^M : -14.1

Análisis del comportamiento molecular:

Los resultados obtenidos de la simulación molecular, se presentan en la Tabla 37.

Tabla 37. Resultados de comportamiento en mezcla de tensoactivos zwitteriónico, aniónico.

| | Vectores | Formula molecular (materials studio) |
|---|--|--|
| 1 |  $C_{12}NH_2^+CH_2CH_2COO^-$ |  |
| 2 |  $C_{12}SO_4^-$ |  |
| 3 |  |  |

Resultados del comportamiento de tensoactivos individuales y en mezcla.

Interacción Zwitteriónico- Zwitteriónico (Tabla 37.1): Los resultados obtenidos muestran que la posición de mínima energía es cuando las cabezas hidrofílicas están junta. La carga negativa del oxígeno de un tensoactivo es atraída por la de carga positiva del nitrógeno del otro tensoactivo. Lo que conlleva a que exista un comportamiento de atracción, las moléculas se mantienen juntas.

Interacción Aniónico-Aniónico (Tabla 37.2). Los resultados obtenidos muestran que las cargas negativas están lo más alejadas posibles. Lo cual provoca que su comportamiento sea de repulsión, las moléculas se alejarían lo más posible.

Interacción Zwitteriónico -Aniónico(Tabla 37.3). Cuando se juntan ambos tensoactivos, se observa que existe una atracción de parte del tensoactivo aniónico con la carga positiva del nitrógeno del otro tensoactivo. Lo cual provoca un comportamiento de atracción entre los tensoactivos.

Se observa que esta mezcla de tensoactivos Zwitteriónico-Aniónico es buena debido a que cuando se combinan, se reducen las fuerzas de repulsión entre los tensoactivos aniónicos. El mismo resultado del efecto sinérgico está descrito con el valor negativo de los parámetros beta.

Mezcla 2 (Catiónico – Catiónico): [2]

Datos bibliográficos:

Tensoactivos:

- Molécula: $C_{12}N^+(CH_3)_3 Cl^-$ Tipo: Catiónico
- Molécula: $C_{14}N^+(CH_3)_3 Cl^-$ Tipo: Catiónico

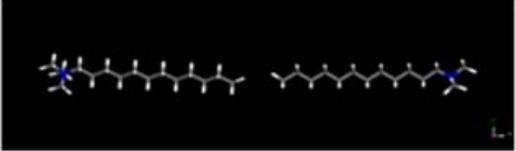
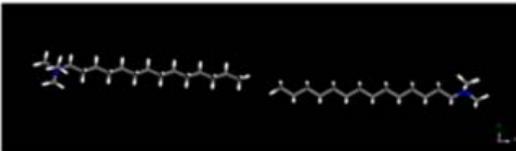
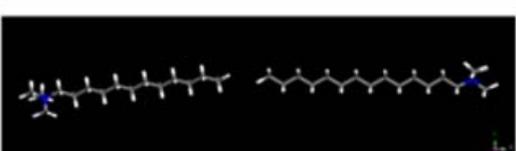
Parámetros de interacción molecular de la mezcla:

- β^{σ} : S/V β^M : -0.8

Análisis del comportamiento molecular:

Los resultados obtenidos de la simulación molecular, se presentan en la Tabla 38.

Tabla 38 Resultados de comportamiento en mezcla de tensoactivos catiónicos.

| Vectores | Formula molecular (materials studio) |
|--|--|
| <p>1</p>  <p>$C_{12}N^+(CH_3)_3$</p> |  |
| <p>2</p>  <p>$C_{14}N^+(CH_3)_3$</p> |  |
| <p>3</p>  |  |

Resultados del comportamiento de los tensoactivos individuales y en mezcla

Interacción Cationico- Cationico:(Tabla 38.1, 38.2, 38.3) Los resultados obtenidos muestran que las cargas positivas están lo más alejadas posibles. Lo cual provoca que su comportamiento sea de repulsión, las moléculas se alejarían lo más posible.

Se observa que la mezcla no tiene ningún efecto sinérgico debido a que cuando se unen ambos tensoactivos catiónicos no existe ningún cambio en sus interacciones. Los parámetros beta reportados en la literatura son congruentes con estos resultados, dado que se reporta un valor negativo cercano a cero.

Mezcla 3 (no iónico-aniónico): [32]

Datos bibliográficos:

- Molécula: n-dodecyl- β -maltoside Tipo: Noiónico
- Molécula: $C_{12}SO_3^-$ Tipo: Aniónico

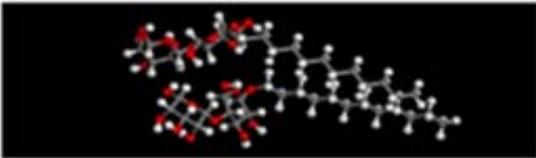
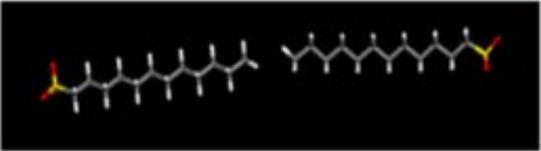
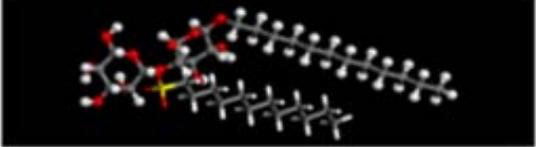
Parámetros de interacción molecular de la mezcla:

- $\beta\sigma$: -2.7 βm : S/V

Análisis del comportamiento molecular:

Los resultados obtenidos de la simulación molecular, se presentan en la Tabla 39

Tabla 39. Resultados de comportamiento en mezcla de tensoactivos no iónico - aniónico.

| | Vectores | Formula molecular (materials studio) |
|---|--|--|
| 1 |  n-dodecyl- β -maltoside |  |
| 2 |  $C_{12}SO_3^-$ |  |
| 3 |  |  |

Resultados del comportamiento de los tensoactivos individuales y en mezcla

Interacción Noiónico-Noiónico (Tabla 39.1): La ligera carga de la cabeza hidrofílica permite que en estas moléculas tengan un comportamiento de atracción

Interacción Aniónico-Aniónico (Tabla 39.2): Existe una repulsión entre las cabezas hidrofílicas de los tensoactivos.

Interacción Zwitteriónico –Aniónico (Tabla 39.3): La mezcla de ambos tensoactivos, evita el comportamiento repulsivo entre moléculas de tensoactivos.

La mezcla tiene un ligero efecto sinérgico debido a que el comportamiento entre los tensoactivos no iónicos es de atracción y del iónico es de repulsión, pero al mezclarse se presenta un comportamiento de atracción. Este resultado es comparado con el valor de beta sigma, el cual indica que existe un ligero efecto sinérgico en la mezcla.

Mezcla 4 (aniónico-Zwitteriónico): [2]

Tensoactivos:

- Molécula: $C_{10}SO_4^-$ Tipo: Aniónico
- Molécula: $C_{10}S^+CH_3O^-$ Tipo: Zwitteriónico

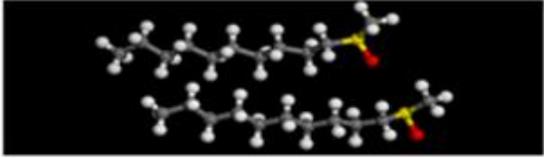
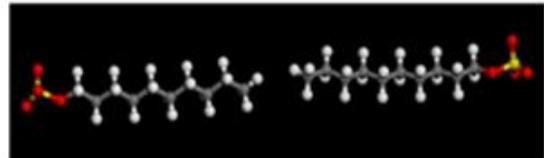
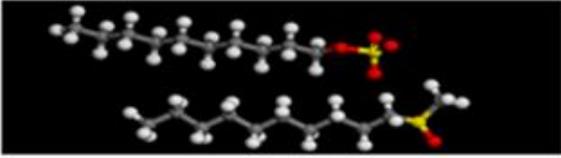
Parámetros de interacción molecular de la mezcla:

- $\beta\sigma$: -4.3 βm : - 4.3

Análisis del comportamiento molecular:

Los resultados obtenidos de la simulación molecular, se presentan en la Tabla 40

Tabla 40. Resultados de comportamiento en mezcla de tensoactivos aniónico-zwiteriónico.

| Vectores | Formula molecular (materials studio) |
|---|--|
| <p>1</p>  <p>$C_{10}SO_4^-$</p> |  |
| <p>2</p>  <p>$C_{10}S^+CH_3O^-$</p> |  |
| <p>3</p>  |  |

Resultados del comportamiento de los tensoactivos individuales y en mezcla

Interacción Zwiteriónico- Zwiteriónico (Tabla 40.1): Los resultados obtenidos muestran que la posición de mínima energía es cuando las cabezas hidrofílicas están junta. La carga negativa del oxígeno de un tensoactivo es atraída por la de carga positiva del azufre del otro tensoactivo. Lo que conlleva a que exista un comportamiento de atracción, las moléculas se mantienen juntas.

Interacción Aniónico-Aniónico (Tabla 40.2): Se observa una repulsión entre las cabezas hidrofílicas de los tensoactivos.

Interacción Zwiteriónico –Aniónico (Tabla 40.3): Cuando se juntan ambos tensoactivos, se puede observar que existe una atracción de parte del tensoactivo aniónico con la carga positiva del nitrógeno del otro tensoactivo. Lo cual provoca un comportamiento de atracción entre los tensoactivos.

Esta mezcla tiene un ligero efecto sinérgico más parecido al de la mezcla 3 que al de la mezcla 1. La mezcla tiene un comportamiento es de atracción debido a que se eliminan las fuerzas de repulsión entre tensoactivos aniónicos. Este resultado coincide con lo descrito en los parámetros de interacción molecular.

Mezcla 5 (aniónico-catiónico):[2]

Datos bibliográficos:

- Molécula: $C_{12}SO_4^- Na^+$ Tipo: Aniónico
- Molécula: $C_{12}N^+(CH_3)_3 Cl^-$ Tipo: Catiónico

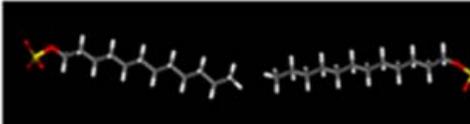
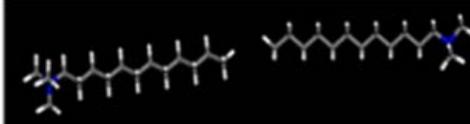
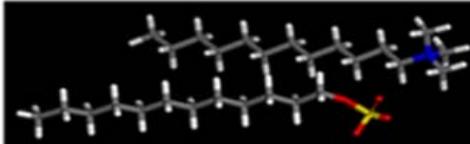
Parámetros de interacción molecular de la mezcla:

- $\beta\sigma$: -27.8 βm : - 25.5

Análisis del comportamiento molecular:

Los resultados obtenidos de la simulación molecular, se presentan en la Tabla 41

Tabla 41. Resultados de comportamiento en mezcla de tensoactivos aniónico-catiónico

| Vectores | Formula molecular (materials studio) |
|--|--|
| <p>1</p>  <p>$C_{12}SO_4^-$</p> |  |
| <p>2</p>  <p>$C_{12}N^+(CH_3)_3$</p> |  |
| <p>3</p>  |  |

Resultados del comportamiento de los tensoactivos individuales y en mezcla

Interacción Aniónico-Aniónico (Tabla 41.1): Se observa una repulsión entre las cabezas hidrofílicas parecido al de la mezcla 1.

Interacción Catiónico-Catiónico (Tabla 41.2): se observa una repulsión entre las cabezas hidrofílicas igual al de la mezcla 2.

Interacción Catiónico-Aniónico (Tabla 41.3): Se observa una atracción de cargas entre los tensoactivos. El oxígeno con carga negativa del tensoactivo 1 es atraído por la carga positiva del nitrógeno. Esto permite obtener a largo plazo un comportamiento de atracción.

Por el comportamiento observado, esta mezcla debería de presentar un efecto sinérgico alto debido a que en este caso se eliminan dos comportamientos de repulsión: aniónico- aniónico y catiónico-catiónico; y se ve sustituido por una atracción de cargas: aniónico-catiónico. Los parámetros de interacción molecular muestran el mismo resultado.

En los resultados de la simulación molecular además se obtiene la energía de mezclado de los tensoactivos (Hartree unidad de energía que utiliza el simulador y que equivale a 625.5 Kcal/mol). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 42. En la figura 67 se muestra una gráfica de los valores de energía de mezclado contra los valores de los parámetros β^σ y β^M .

Tabla 42. Energía de mezclado de los tensoactivos analizados.

| | tensoactivo 1 | tensoactivo 2 | Energía de mezclado (Hartree) | valor de β^σ | valor de β^M |
|---|---------------|---------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------|
| 1 | catiónico | Catiónico | -0.4 | - | -0.8 |
| 2 | aniónico | catiónico | -422.9 | -27.8 | -25.5 |
| 3 | aniónico | no iónico | -33.6 | -2.7 | - |
| 4 | aniónico | zwiterionico | -136 | -15.7 | -14.1 |
| 5 | Zwiteriónico | Aniónico | -110 | -4.3 | -4.3 |

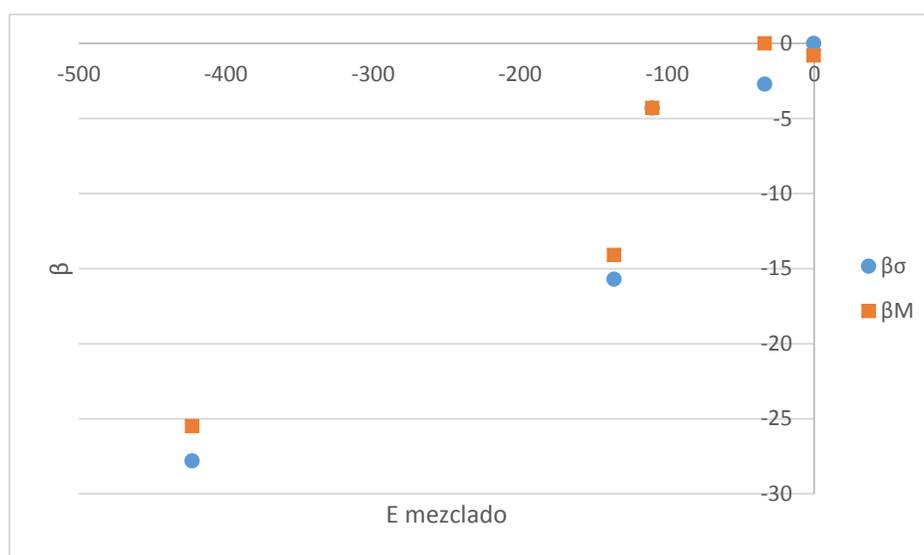


Figura 67. Grafica del valor de energía de mezclado contra los parámetros de interacción molecular β^σ y β^M .

Mezcla aniónico (DSS) – catiónico (DTAB) estudiada.

El análisis anterior muestra que la simulación molecular puede representar y complementar cuantitativamente los parámetros de interacción molecular, por lo que a continuación se analizará los tensoactivos catiónico – aniónico estudiados en este trabajo.

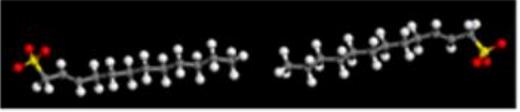
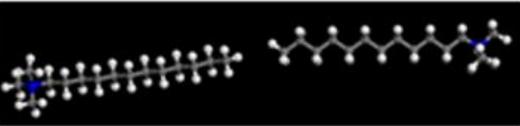
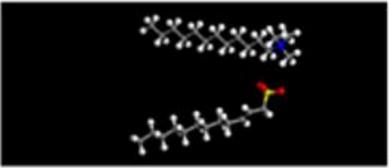
Datos Bibliográficos:

- Molécula: $C_{12}SO_4^- Na^+$ Tipo: Aniónico
- Molécula: $C_{12}N^+(CH_3)_3 Cl^-$ Tipo: Cationico
- $\beta\sigma$: -9.951 βm : -13.4535

Análisis del comportamiento molecular:

Los resultados obtenidos de la simulación molecular, se presentan en la Tabla 43

Tabla 43 resultados obtenido de la simulación molecular entre el tensoactivo catiónico y el tensoactivo aniónico estudiados.

| Vectores | Formula molecular (materials studio) |
|---|--|
| 1  AOS |  |
| 2  DTAB |  |
| 3  |  |

Interacción DSS-DSS (Tabla 43.1): Se obtuvo el mismo resultado que en la mezcla 1, en donde se observa que existe un comportamiento de repulsión entre los tensoactivos.

Interacción DTAB-DTAB (Tabla 43.2): Se obtuvo el mismo resultado que en la mezcla 2, en el cual se observa que existe un comportamiento de repulsión entre los tensoactivos

Interacción DTAB-DSS (Tabla 43.3): Se observa una atracción de cargas entre los tensoactivos. El oxígeno con carga negativa del tensoactivo 1 es atraído por la carga positiva del nitrógeno. Esto permite obtener a largo plazo un comportamiento de atracción.

De acuerdo a lo analizado, esta mezcla debería de tener un efecto sinérgico alto debido a que en este caso se eliminan dos comportamientos de repulsión: aniónico-aniónico y catiónico-catiónico; y se ve sustituido por una atracción de cargas: aniónico-catiónico.

Parte 2. Análisis de la distribución de carga de Tensoactivos.

La metodología descrita en la sección IV.IV se aplicó para la simulación molecular de los dos tensoactivos a estudiar. Como primer paso se dibujó la molécula, se optimizó su geometría y se realizó un análisis de distribución de cargas.

La distribución de carga de menor energía de la mezcla, se divide en 3 zonas (figura 68). La cabeza hidrofílica, el primer carbono (unido a la cabeza hidrofílica, denominado carbono α), la restante cadena hidrofóbica.

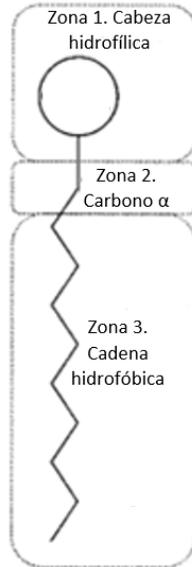


Figura 68. Representación de las tres zonas en un tensoactivo. La zona 1 contiene la cabeza hidrofílica, la zona 2 contiene al carbono α , la zona 3 representa al resto de la cadena hidrofóbica.

A continuación se muestra una comparación de los resultados reportados en la literatura [27] con los simulados en el programa Materials Studio para el análisis de la distribución de carga. El método utilizado en la literatura fue el de MNDO/d un método semiempírico, mientras el método B3LYP (método Ab Initio) fue utilizado en el programa Materials Studio. Los resultados reportados en la literatura muestran la distribución de carga de las moléculas en el espacio, mientras que los desarrollados en este trabajo se encuentran simulados en agua. La figura 69 muestra la comparación entre los valores de DTAB. Mientras que la figura 70 muestra una comparación entre los tensoactivos con carga negativa (Sulfato y Sulfonato).

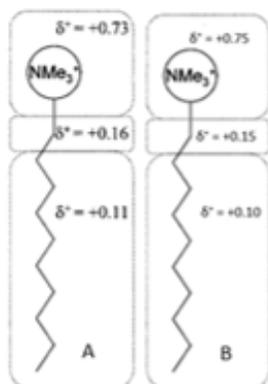


Figura 69 Comparación entre la distribución de carga del tensoactivo catiónico (C₁₀TAB) obtenida en la literatura (A) y los resultados obtenidos con el programa Materials Studio.

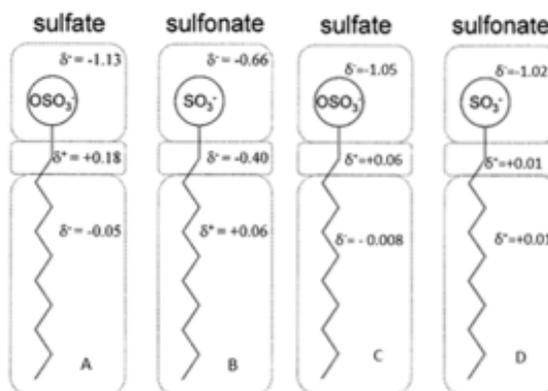


Figura 70 Comparación entre la distribución de carga del sulfato (A) y sulfonato (B) ambas obtenidas en la literatura y el sulfato (C) y sulfonato (D) obtenida con el programa Materials Studio.

En la Figura 71 (a) se muestra la estructura de tensoactivo aniónico, mientras que en la Figura 71 (b) se muestra la estructura del tensoactivo catiónico. Ambas estructuras se dibujaron en el programa Materials Studio. Los resultados de la distribución de cargas de los tensoactivos se presentan en la Tabla 44 para el tensoactivo catiónico (DTAB) y el aniónico (DSS).

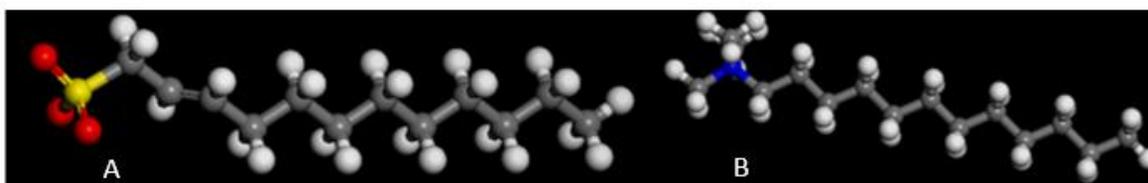


Figura 71. Representación de las Moléculas dibujadas con Materials Studio. (A) tensoactivo aniónico (Alfa Olefín Sulfonato). (B) tensoactivo catiónico (bromuro de dodecil trimetil amonio).

Tabla 44. Distribución de carga del DSS y DTAB

| Distribución de cargas del DSS | | Distribución de cargas del DTAB | |
|--------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
| Sección | Carga | Sección | Carga |
| Cabeza hidrofílica | -1.0257 | Cabeza hidrofílica | 0.7538 |
| Carbono 1 | 0.0201 | Carbono 1 | 0.1512 |
| Carbono 2 | -0.0255 | Carbono 2 | 0.0417 |
| Carbono 3 | 0.0034 | Carbono 3 | 0.0291 |
| Carbono 4 | 0.0131 | Carbono 4 | 0.0136 |
| Carbono 5 | 0.0039 | Carbono 5 | 0.0060 |
| Carbono 6 | 0.0056 | Carbono 6 | 0.0031 |
| Carbono 7 | 0.0025 | Carbono 7 | 0.0019 |
| Carbono 8 | 0.0021 | Carbono 8 | 0.0015 |
| Carbono 9 | 0.0018 | Carbono 9 | 0.0019 |
| Carbono 10 | 0.0033 | Carbono 10 | 0.0033 |
| Carbono 11 | 0.0053 | Carbono 11 | 0.0057 |
| Carbono 12 | 0.0084 | Carbono 12 | -0.0086 |

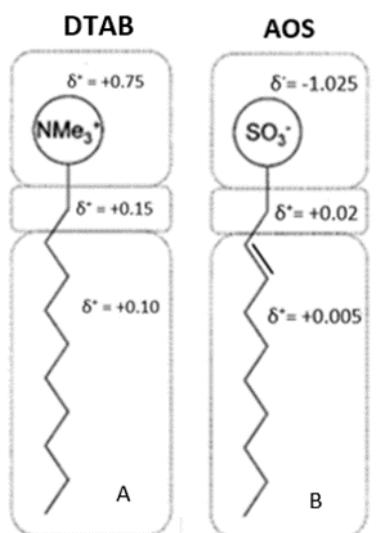


Figura 72. Representación de la distribución de carga del DSS y DTAB. La imagen (A) es la distribución del tensoactivo Catiónico y la imagen B del aniónico.

Análisis de resultados

Parte 1 Medición de la CMC y determinación de los parámetros de interacción molecular de la mezcla analizada.

La medición de la tensión superficial con respecto a la concentración de los tensoactivos muestra varios puntos.

- La CMC del DTAB es superior en un orden de magnitud a la del DSS. Mientras que el valor de tensión del DSS en la CMC es inferior a la del DTAB
- La CMC y la tensión en la CMC de cualquiera de las mezclas es inferior a la de los tensoactivos individuales.
- Las gráficas de tensión contra concentración de tensoactivo en las mezclas a distintas relaciones son muy parecidas. En la figura 49 se observa que las mezclas tienen variaciones en las pendientes, pero no se puede cuantificar con certeza esta diferencia debido a que las concentraciones son muy pequeñas.

En la tabla 25 se observa que las mezclas a 80c:20a y 50c:50a aumentan su concentración máxima en la superficie esto significaría una disminución en las repulsiones en los tensoactivos que concuerda con los parámetros de interacción (β^σ) calculados, a excepción de los observados en la mezcla 20c:80a donde se observa una disminución de la concentración.

La disminución en la tensión antes de la CMC se ve representado con uno de los parámetros de interacción molecular. Cuando se analizan los valores de β^σ cerca de cada una de las tensiones en la CMC (a 38, 33, 25 mN/m) a las distintas relaciones, los parámetros exhiben un valor negativo lo que indica que cualquier mezcla presenta una eficiencia en la reducción de la tensión superficial.

Si se comparan los valores de β^σ en cada una de las relaciones, la mezcla con mayor efecto sinérgico es la de la relación 80c:20a. Esto se puede explicar de la siguiente manera: El DTAB necesita una mayor concentración para provocar una reducción en la tensión superficial en comparación con el DSS. En un análisis ideal, ya que la mezcla 80c:20a contiene mayor cantidad del DTAB (80%), entonces esta debería necesitar una concentración superior a la de las otras mezclas para provocar el mismo cambio en la tensión superficial. Lo cual, en la parte experimental, no se cumple. Siendo que necesita la misma concentración que las otras mezclas.

En otras palabras el mayor efecto sinérgico, de la mezcla 80c:20a, se debe a que para reducir la tensión a 38 mN/m. (Figura 61) El DTAB necesita una concentración de 0.015 M, mientras que todas las mezclas necesitan una de 0.0002 M aproximado. El efecto sinérgico se debe a que la mezcla 80c:20a, contiene mayor cantidad de DTAB que el resto, por lo tanto, con un mínimo del 20% de tensoactivo aniónico, la tensión se reduce de igual forma que si se tuviera un 80% de este en la mezcla.

El efecto de la disminución de la CMC en la mezcla se puntualizó con el parámetro β^M . Todas las relaciones estudiadas de la mezcla de tensoactivos, presentan un valor negativo de este parámetro. Por lo que esta mezcla tiene un efecto sinérgico en la formación de micelas. Una vez más se observa que la mezcla 80c:20a tiene el valor más negativo de β^M . Se cree que tiene la misma explicación que en el parámetro β^σ . La relación 20c:80a tiene un valor más negativo en comparación a la 50c:50^a.

Por último, en la eficacia de reducción de tensión, la diferencia entre $\beta^\sigma - \beta^M$ tiene un valor negativo en las tres relaciones y su valor absoluto es superior al del logaritmo de las concentraciones por lo que en las 3 relaciones existe un efecto

sinérgico. En la figura 58 se observa este efecto al obtener una tensión inferior en la CMC de las mezclas con respecto a la de los individuales.

Para identificar si en una mezcla se presenta un efecto sinérgico (eficiencia y eficacia en la reducción de la tensión y en la formación de las micelas) no es necesario utilizar los parámetros de interacción molecular porque los resultados se pueden observar claramente en una gráfica de tensión contra concentración, como la que se presenta en la figura 58. Sin embargo, los valores de los parámetros de interacción molecular permiten cuantificar el efecto sinérgico y con esto poder comparar con otras mezclas de tensoactivos.

Las posibles explicaciones a los efectos sinérgicos observados pueden ser las siguientes:

1. La disminución en el valor de la CMC, una explicación para este efecto es que al perder repulsión las moléculas, les es más fácil crear micelas, en comparación con los tensoactivos individuales.
2. La disminución de la tensión superficial, una explicación para este efecto es que la superficie tiene una mayor estabilidad al tener cargas positivas y negativas distribuidas, que los tensoactivos individuales al solo tener una carga.

Espumas

En una comparación entre las espumas de los dos tensoactivos puros, se observa lo siguiente:

- La espuma formada por el DSS presenta huecos, mientras que la del DTAB en todo momento es uniforme. La altura del DSS se ve reducida en las

pruebas debido a la presencia de los huecos, si fuese uniforme, sería más estable que la del DTAB.

- El tensoactivo DSS alcanza una altura superior con respecto al DTAB.
- Se necesita menor concentración del DSS con respecto al DTAB. Esto se debe principalmente a los valores de CMC de los tensoactivos.
- Ambas duran aproximadamente el mismo tiempo. Siendo más estable la del DTAB por la uniformidad.

Al realizarse el estudio de estabilidad de espumas de las diferentes relaciones se encontró lo siguiente:

- La muestra con mayor DSS obtuvo la mayor altura. Seguida por la relación 50c:50a y al último 80c:20a.
- La muestra con mayor DSS obtuvo la mayor estabilidad en comparación a las otras espumas estudiadas. Seguida por la relación 50c:50a y al último 80c:20a.

La altura en el tiempo cero del DSS es muy parecida a la relación 20c:80a. Lo anterior indica que la relación 20c:80a tiene la cantidad de DTAB necesaria para hacer uniforme la espuma del DSS y por lo tanto hacerla estable.

Al aumentar la cantidad DTAB en la mezcla, se reduce las propiedades del DSS y por lo tanto la espuma es más inestable. Esto se ve reflejado en las alturas en el tiempo cero. La relación 20c:80a tiene la mayor altura, seguida por la mezcla 50c:50a y por último la 80c:20a.

Se encontró reportado en la literatura [20] que la rapidez en la reducción de la tensión es lo que provoca que un tensoactivo sea bueno como espumante (la pendiente de la zona por debajo de la CMC en la gráfica de tensión contra concentración). En los resultados se observa que las mezclas tienen una pendiente

mayor en comparación a la de los tensoactivos puros. Esto explicaría el efecto sinérgico de las mezclas.

No se observa una diferencia significativa en las pendientes de la mezcla de tensoactivos a distintas relaciones. Lo que se interpretaría como que las 3 mezclas producen una buena espuma. Pero la diferencia entre las mezclas se debe más a las características de las espumas de los tensoactivos individuales. Siendo que la espuma del DTAB aporta la uniformidad en las mezclas mientras que la del DSS aporta la altura y la fuerza. Esto explicaría que la mezcla 20c:80a sea la que dure más tiempo.

La comparación de los parámetros de interacción molecular no predice el comportamiento de la formación de espumas, pero el valor de β^σ puede dar un aproximado si la mezcla será buena espumante. Si el parámetro β^σ es negativo como se muestra en los resultados, sería probable que la pendiente de decaimiento de la tensión al cambiar la concentración tuviese un valor mayor, para corroborar esto se deberían realizar más experimentos.

Simulación molecular

El valor negativo del parámetro de interacción molecular indica si existe una mayor atracción entre las moléculas de los tensoactivos juntos respecto a los individuales. Con base en esta definición se planteó el estudio de las moléculas en un programa computacional. Los resultados muestran que de una forma cualitativa se puede predecir si la mezcla de tensoactivos presentará una mayor atracción en mezcla que de forma individual. En los 5 ejemplos se demostró que la simulación molecular corroboraba el valor del parámetro de interacción molecular.

Bajo este criterio es más probable encontrar valores negativos de los parámetros de interacción molecular en las mezclas de tensoactivos aniónico y catiónico. Esto implica que estas mezclas son más probables a presentar efectos sinérgicos.

Además se observa una tendencia en los resultados de la energía de mezclado con los valores de los parámetros de interacción molecular. Entre más negativo es el ΔG mezclado, los parámetros β^σ y β^M suelen ser también más negativos. Esto quiere decir que los parámetros β^σ y β^M son directamente proporcionales al ΔG mezclado. Esto se observa en la ecuación 13.

En la segunda parte de simulación molecular se analizó la mezcla. La distribución de carga presenta un carbono alfa positivo en el alfa olefin sulfonato. Este valor es más parecido al del sulfonato (Figura 70 (D) y Figura 72) que al del sulfato. Además la carga de la cadena hidrofóbica (0.005) es menos positiva que el sulfonato, Por lo tanto, en comparación el DSS debe ser mejor que el sulfonato normal por la disminución de la carga positiva en la cadena hidrofóbica.

El efecto sinérgico en la formación de micelas (β^M) a una relación 50:50 reportado en la literatura [27] muestra que el DTAB se relaciona mejor con el sulfato ($\beta^M = -11.5$ con 0.1M de NaBr), que con el sulfonato ($\beta^M = -7.2$ con 0.1M de NaBr). Ellos explican que en el caso del sulfonato la carga de la cabeza polar se extiende sobre la cadena, lo que provoca que la cadena hidrofóbica del tensoactivo se acorte en comparación a la del sulfato, como el origen del efecto sinérgico. Sin embargo, en los resultados obtenidos en esta tesis donde se considera la presencia de agua en el cálculo de la distribución de carga, no se observa tal efecto, sólo se observa una diferencia en la carga parcial resultante de la cadena hidrofóbica, esto sin contar el carbono alfa. Por lo tanto, no se puede justificar la predicción del efecto sinérgico de mezclas de tensoactivo considerando la distribución de carga en la estructura molecular. El efecto sinérgico es más claro si se analiza a través de la ΔG de mezclado (Figura 67).

VIII. Conclusiones

La estabilidad de las espumas depende de las interacciones entre las moléculas adsorbidas en la superficie. La mezcla de tensoactivos DTAB- DSS analizada en este trabajo presenta un efecto sinérgico visualizado en el aumento en el tiempo de vida de la espuma, la reducción de su CMC y la disminución de la tensión superficial en comparación con los tensoactivos puros.

La espuma del alfa olefin sulfonato tiene un mejor desempeño (altura y tiempo) que la formada por el dodecil trimetil amonio, sin embargo su estructura es muy débil ya que se le forman huecos. En términos de estructura es mejor la espuma del DTAB, sin embargo su tiempo de vida es corto.

Las mezclas de relaciones 20c:80a, 50c:50c, 80c:20a tuvieron un efecto sinérgico en la formación de espuma, reducción en la CMC y en la tensión. Siendo mejor la espuma a una relación 80c:20a, efecto que no se observa con gran detalle en la determinación de la tensión superficial, debido a que las tres mezclas obtienen una gráfica de tensión contra concentración parecida.

En el análisis del efecto de la pendiente, en las gráficas de tensión contra concentración para el análisis de las espumas, se observa que las mezclas tienen una pendiente mayor en comparación a la de los tensoactivos puros. Esto explicaría el efecto sinérgico de las mezclas.

El cálculo de los parámetros de interacción molecular concuerda con lo obtenido por la química cuántica. Ambos pueden utilizarse en un futuro para el desarrollo y análisis de mezclas sinérgicas. Además es posible calcular con el simulador los ΔG de mezclado que se relaciona con el sinergismo de la mezcla.

Bibliografía

- [1] Ira. N. Levine, Fisicoquímica, Cuarta edición, McGraw-Hill, Volumen 1 (1996) página 379.
- [2] Milton J. Rosen, Surfactants and interfacial phenomena, Third edition, Wiley & sons. Capitulo 11. Molecular interaction and Sinergism in Mixtures of Two Surfactants (2004)
- [3] Angela Chaparro, Universidad Nacional de Colombia, Propiedades Cohesivas y adhesivas del agua, Fecha de consulta: 8 de Agosto de 2015. Disponible en: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000051/lecciones/cap01/06_08.htm
- [4] L. Salager y Anton. Métodos de la medición de la tensión superficial e interfacial. Cuaderno FIRP S205-B. Universidad de los Andes. (2005)
- [5] NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología), Chemistry WebBook, Propiedades termofísicas de sistemas fluidos. Fecha de consulta: 10 de Marzo 2016. Disponible en: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- [6] Novelo-Torres y Gracia Fadrique, Concentración micelar critica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs. Educación Química, Volumen: XVI, Número: 1 (2005), 63-67
- [7] L. Salager, Surfactantes en solución acuosa. Cuaderno FIRP S201-A. Universidad de los Andes. Versión 2 (1993)
- [8] G. Kume, M. Gallotti, J. Nunes. Review on anionic/cationic surfactants mixtures. J. Surfact. Deter. (2008) 11:1-11
- [9] Novelo-Torres y Gracia Fadrique, Idealidad en superficies fluidas. Educación Química, Volumen: XIV, Número: 4 (2003), 220-224.

- [10] Cosgrover Terence, Colloid Science Principles, methods and Applications, Ed John Wiley and Sons, Segunda edición (2010), 67-73.
- [11] J.L. Salager, J. M. Andérez, A. Forguiarini, Influencia de la formulación sobre las espumas, Cuadreno FIRP # 256. Universidad de los Andes. (1999)
- [12] Kazuyuki Tsubone, The interaction of an anionic gemini surfactant with conventional anionic surfactant, Journal of Colloid and Interface Science. 261 (2003) 524-528.
- [13] S. Zhao, H. Zhu, X. Li, Z. Hu, D. Cao. Interaction of Novel Anionic Gemini Surfactants with Cetyltrimethylammonium Bromide, Journal of Colloid and Interfacial Science 350 (2010) 480-485.
- [14] T. Joshi, J. Mata, P. Bahadur, Micellization and Interaction of Anionic and - Noionic Mixed Surfactant System in Water. Colloids and Surface. 206 (2005) 209-215
- [15]R. Wang, Y. Li, Yuan. Li, Interacction Between Cationic and Anionic Surfactants: Detergency and Foaming Properties of Mixed Systems, J. Surfact. Deter. (2014) 17:881-888.
- [16] K. S.Sharma, C. Rodgers, R. M. Palepu, A. K. Rakshit. Studies of mixed surfactants solution of cationic dimeric (gemini) surfactant with no ionic surfactant C12E6 in aqueous medium. Journal of Colloid and Interfacial Science 268 (2003) 482- 488
- [17] A. A. McLachlan, D. G. Marangoni, Interaction between zwitterionic and conventional anionic and cationic surfactants. Journal of Colloid and Interfacial Science 295 (2006) 243-248.

- [18].- Garcia Bazan Eduardo, Diseño de un sistema espumante con base en el efecto sinérgico de mezclas de tensoactivos: aniónico, catiónico, anfótero, Universidad Autónoma de México (2011)
- [19] Verónica C. Belandria G. Estabilización de espuma no acuosa en presencia de solidos Universidad de los andes. (2001)
- [20] D. D. Joseph. Understanding foams & foaming, University of Minnesota. May 1997. Fecha de consulta: 8 de Agosto de 2015. Disponible en: <http://www.aem.umn.edu/people/faculty/joseph/archive/docs/understandfoams.pdf>
- [21] Laurier L. Schramm, Emulsion, Foams and Suspensions. Fundamentals and applications, WILEY-VCH, (2005)
- [22] Durán Álvarez Agustín, Caracterización del comportamiento de espumas estáticas. Desarrollo de un método experimental, Instituto Mexicano del Petróleo. (2014)
- [23] Villamagna F.; Whitehead, M. A.; Chattopadyay, A. K. J. Mol. Struct. (THEOCHEM) (1995), 343, 77.
- [24] Huibers, P. D. T.; Lobanov, V. S.; Katritzky, A. R.; Shah, D. O.; Karelson, M. J. Colloid Interface Sci. (1997),187,113.
- [25] Universidad Nacional Autónoma de Mexico, Conceptos básicos de la química computacional. Curso de introducción a la Química computacional 3ra edición. Fecha de Consulta: 15 Diciembre 2015. Disponible en: <http://www.fis.unam.mx/~ramon/CursoDF/Material%20Didactico/Varios/Principios%20Quimica%20Computacional%203%20Edicion.pdf>
- [26]Paul D. T. Huibers, Quantum-Chemical Calculations of the Charge Distribution in iónic Surfactants. Langmuir (1999), 15, 7546-7550.

- [27] Li Chen, Jin Xin Xiao, Juming Ma, Striking differences between alkyl sulfate and alkyl sulfonate when mixed with cationic surfactant, *Colloid Polym Sci.* (2004) 282 524-529
- [28] BIOVIA Materials Studio, Dassault Systemes Fecha de consulta: 20 septiembre 2015. Disponible en: <http://accelrys.com/products/materials-studio/>
- [29] M. Consuelo Jimenez, Juan Soto, Luis A. Villaescusa, *Química Física para Ingenieros Químicos*, Editorial de la UPV. (2006).
- [30] Robert H. Perry, Don W. Green, *Perry: Manual del ingeniero Químico*, Mc Graw Hill, séptima edición. Vol. 1
- [31] J. Aguilar, P Carpena, J.A. Molina-Bolivar and C. Camero Ruiz, On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1:3 ratio method. *Journal of Colloid and Interface Science* 258 (2003)116-122
- [32] Shaohua Lu, Jun Wu, Ponisseril Somasundaran, Micellar evolution in mixed nonionic/anionic surfactant systems *Journal of Colloid and Interface Science* 367 (2012) 272–279