

LA FORMACIÓN DE MICELAS EN MEZCLAS DE DODECILBENCENO-SULFONATO SÓDICO Y ALCOHOL GRASO ETOXILADO CON DIFERENTES GRADOS DE OXIETILENACIÓN ¹⁾

F.J. Carrión* y R.R. Díaz**

0.1. Resumen

Las soluciones de mezclas de tensioactivos no iónicos tienden a presentarse como mezclas termodinámicamente ideales y, tanto las concentraciones micelares críticas, como su tensión superficial, pueden ser predichas mediante las gráficas de la tensión superficial versus la concentración de los componentes simples. Sin embargo, las mezclas de tensioactivos no iónicos con aniónicos, usualmente muestran un comportamiento no ideal en las mezclas y solamente existen modelos aproximados para predecir el comportamiento micelar de estos sistemas.

Este trabajo tiene como objetivo efectuar una contribución al estudio físico-químico de la formación de micelas mixtas en la mezcla de dodecilbencenosulfonato sódico con los tensioactivos no iónicos de alcoholes grasos oxietilenados con 6,8,10 y 20 moles de óxido de etileno. La formación de las micelas mixtas en las soluciones acuosas de los tensioactivos indicados se realizó mediante la técnica de la tensión superficial. Cada mezcla de tensioactivo aniónico con no iónico fue caracterizada por su parámetro, que dio de forma cuantitativa la interacción molecular de la micela mixta. Además, también se determinó el promedio de área de la molécula de tensioactivo no iónico en la interfase superficial.

Palabras clave: Mezclas tensioactivos, micelas mixtas, micelarización, dodecilbenceno-sulfonato sódico, alcohol graso etoxilado, tensión superficial, interacción molecular, área molecular.

0.2. Summary: THE FORMATION OF MICELLES IN MIXTURES OF DODECYL BENZENE SODIUM SULPHONATE AND ETHOXYLATED FATTY ALCOHOL WITH DIFFERENT DEGREES OF OXYETHYLENATION

Many solutions of mixtures of non-ionic surfactants usually appear as thermodynamically ideal mixtures and both their critical micelle concentration and surface tension can be previewed thanks to the graphs of surface tension vs. the concentration of the simple components. However, mixtures of anionic and non-ionic surfactants usually prove to have a non-ideal behaviour and there is only one approximate method to predict the micellar behaviour of these systems.

This paper pretends to make a contribution to the physicochemical study of the formation of mixed micelles in the mixtures of sodium dodecylbenzeno-sulphonate and those of non-ionic fatty alcohols with 6,8,10 and 20 moles of ethylene oxide. The formation of mixed micelle in the aqueous solutions of mixtures of these surfactants by surface tension technique were found.

Each anionic with non-ionic surfactant mixture was characterized by its parameter which gave the quantitative molecular interaction of the mixed micelle. Likewise, the area average of the non-ionic surfactant molecule in the surface interface was determined

Key words: Surfactant mixtures, mixed micelles, dodecylbenzenosulphonate, oxyethylenated fatty alcohol, surface tension, molecular interaction, molecular area

¹⁾ Trabajo publicado en Tenside, 36, 4, 238-243 (1999), parte de la Tesis Doctoral presentada en la UPC el 15/X/99.

* Dr.Ing. Fco. Javier Carrión Fité, Catedrático de Universidad en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.), Jefe del Laboratorio de Tensioactivos y Detergencia del INTEXTER (U.P.C.) y Editor de este Boletín.

** Dr. Raúl Ricardo Díaz Contreras, Profesor en la Escuela Superior de Ingeniería Textil del Instituto Politécnico Nacional de México.

0.3. Résumé: LA FORMATION DE MICELLES DANS DES MÉLANGES DE DODÉCYLBENZÈNE SULFONATE DE SODIUM ET D'ALCOOL GRAS ÉTHOXYLÉ À DIFFÉRENTS DEGRÉS D'OXYÉTHYLÉNATION

Les solutions de mélanges de tensioactifs non ioniques tendent à se présenter comme des mélanges idéaux du point de vue thermodynamique. Les concentrations micellaires

critiques, de même que leur tension superficielle, peuvent être déterminées à l'avance à l'aide de graphiques de la tension superficielle versus la concentration des composants simples. Néanmoins, les mélanges de tensioactifs non ioniques et anioniques ont généralement un comportement qui n'est pas idéal dans les mélanges et nous ne disposons que de modèles approximatifs pour prédire le comportement micellaire de ces systèmes.

Ce travail vise à contribuer à l'étude physique et chimique de la formation de micelles mixtes dans le mélange de dodécylbenzène sulfonate de sodium avec les tensioactifs non ioniques d'alcools gras oxyéthylénés avec 6, 8, 10 et 20 moles d'oxyde d'éthylène. La formation de micelles mixtes dans les solutions aqueuses des tensioactifs cités a été réalisée suivant la technique de la tension superficielle. Chaque mélange de tensioactifs anioniques et ioniques a été caractérisé par son paramètre qui a donné quantitativement l'interaction moléculaire de la micelle mixte. Nous avons également déterminé l'aire moyenne de la molécule de tensioactif non ionique dans l'interface superficielle.

Mots clés: *Mélanges de tensioactifs, micelles mixtes, dodécylbenzène sulfonate, alcool gras oxyéthyléné, tension superficielle, interaction moléculaire, aire moléculaire.*

1. INTRODUCCIÓN

Muchas soluciones de mezclas de tensioactivos no iónicos tienden a presentarse como mezclas termodinámicamente ideales y, tanto sus concentraciones micelares críticas, como su tensión superficial pueden ser predichas mediante las gráficas de tensión superficial versus la concentración de los componentes simples^{1,2,3}. Sin embargo, las mezclas de tensioactivo aniónico y no iónico normalmente presentan un comportamiento no ideal. En muchos casos prácticos, cuando se mezclan diferentes tipos de tensioactivos, una determinada propiedad llega a alcanzar valores más satisfactorios que los que se pueden obtener con cada uno de los tensioactivos de la mezcla de forma individual. Este fenómeno se conoce como "sinergismo", tal como destacó Huchinson⁴ en su trabajo pionero sobre el tema.

La interpretación de los fenómenos de sinergismo se inició con el trabajo de Rubingh⁵, en el que se propuso un tratamiento teórico para determinar la composición de las micelas mixtas formadas a partir de los diferentes tensioactivos. Posteriormente esta teoría se extendió al estudio de fenómenos de sinergismo de tensioactivos en diferentes tipos de interfaces, obteniéndose información sobre la composición molar de cada tensioactivo en las mismas por parte de los trabajos de Rosen y colaboradores⁶⁻¹⁰.

La combinación de tensioactivo aniónico dodecylbencenosulfonato sódico (DBSS) con tensioactivo no iónico (AE) proporciona notables ventajas sobre los sistemas de tensioactivos aniónicos por separado, que es utilizado por los fabricantes de detergentes para confeccionar sus productos¹¹.

Teniendo presente el interés actual de utilización en detergencia de alcoholes etoxilados, dado que presentan una mejor biodegradabilidad que los tradicionalmente utilizados nonilfenoles etoxilados, este trabajo tiene como objetivo el efectuar una contribución al estudio fisico-químico de la formación de micelas mixtas en la mezcla de dodecylbencenosulfonato sódico (DBSS), con los tensioactivos no iónicos compuestos de alcoholes grasos etoxilados AE con 6,8,10 y 20 moles de óxido de etileno.

La formación de micelas mixtas en las soluciones acuosas de mezclas de tales tensioactivos se caracterizó por los valores de las concentraciones micelares críticas (c.m.c.) obtenidas con la técnica de la tensión superficial. Cada mezcla de tensioactivo aniónico con no iónico, se caracterizó por su parámetro de interacción molecular y se determinó la fracción molar correspondiente al máximo sinergismo para la pareja de tensioactivos estudiada. Se determinó la concentración en exceso superficial para cada mezcla y se determinó el promedio de área de la molécula de tensioactivo no iónico en la interfase superficial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El tensioactivo aniónico utilizado fue el dodecylbencenosulfonato sódico (DBSS), reactivo para análisis suministrado por Sigma-Aldrich a una concentración de producto puro del 80.2%; el resto fue de 17% de sulfato de sodio y menos del 3% de cloruro de sodio y agua.

Los tensioactivos no iónicos utilizados fueron alcoholes grasos etoxilados (AE) con 6,8,10 y 20 moles de óxido de etileno con una cadena hidrofóbica lineal promedio del 30% de C₈ y 70% de C₁₁; fueron suministrados por ICI (Inglaterra), respectivamente, con las referencias: Synperonic 91-6, 91-8, 91-10 y 91-20, denominados en este trabajo como AE-6, AE-8, AE-10 y AE-20 respectivamente. La cantidad de agua de estos productos fue de 0.3% en peso. La homogeneidad de estos compuestos fue constatada con los gráficos correspondientes de tensión superficial versus el logaritmo de la concentración, habiéndose encontrado el cambio brusco de pendiente en el punto correspondiente a la c.m.c. El número de hidroxilo en mg de KOH/g fue el siguiente: AE-6 moles de óxido de etileno, 134; AE-8 moles de óxido de etileno, 111; AE-10 moles de

óxido de etileno, 96.5; AE-20 moles de óxido de etileno, 53.

El agua utilizada en las disoluciones fue bidestilada, obtenida al circular agua destilada por un equipo de ósmosis inversa Milli-Q Plus, proporcionando agua de 18.2 megaohms.cm y una tensión superficial de 72.09 mNm^{-1} a 25°C .

El peso molecular de los tensioactivos no iónicos utilizados atendiendo a las características indicadas anteriormente, fue estimado en los valores siguientes: AE-6 de 410.6 g/mol , AE-8 de 498.6 g/mol , AE-10 de 586.6 g/mol , AE-20 de 1026.6 g/mol .

2.2. Aparatos

Para la determinación de las tensiones superficiales se utilizó un tensiómetro automático Lauda, con un registro gráfico de la tensión y control digital de la temperatura, habiéndose termostatizado convenientemente cada una de las soluciones a medir, con una variación de $\pm 0.1^\circ\text{C}^{12}$.

2.3. Método experimental

La determinación de la concentración micelar crítica (c.m.c) se realizó en el cambio brusco de pendiente producido en la gráfica entre la tensión superficial y el logaritmo de la concentración total de los tensioactivos utilizados.

La tensión superficial fue medida por el método Wilhelmy¹³, empleando una placa de platino con un perímetro total de 4 cm.

Las soluciones de tensioactivos fueron medidas en el equilibrio a partir de las 24 h. de preparación de la mezcla obtenida cada una de las correspondientes soluciones de los componentes. Se efectuaron un mínimo de diez determinaciones hasta observarse la constancia de la tensión superficial con el tiempo de cada una de las disoluciones en cuestión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de la determinación de la tensión superficial de las disoluciones de tensioactivos en función del logaritmo de concentración total, se determinó la concentración micelar crítica (c.m.c) en el punto de inflexión correspondiente para cada tensioactivo aniónico y no iónico y en sus mezclas correspondientes en las proporciones molares aniónico-no iónico siguientes: 1:0, 0.85:0.15, 0.75:0.25, 0.50:0.50, 0.25:0.75, 0:1. Los resultados de las gráficas de tensión superficial en función del logaritmo de la concentración total de tensioactivo, se indican en las fig. 1, 2, 3 y 4 para las mezclas de DBSS con AE-6, AE-8, AE-10 y AE-20 respectivamente. Los resultados de las c.m.c. (C_{12}^M) que se derivan de las mismas, se indican en las tablas 1, 2, 3 y 4, caracterizándose cada mezcla por la fracción molar (α) del tensioactivo aniónico en la concentración total de los tensioactivos.

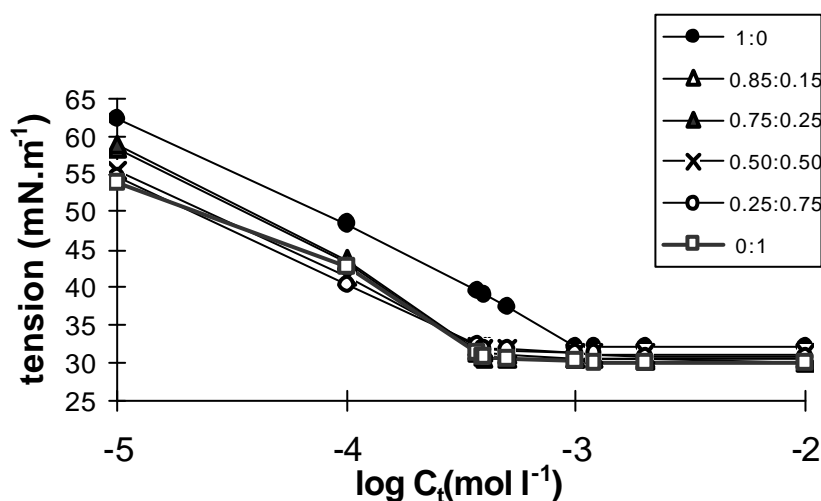


FIGURA 1: Variación de la tensión superficial a 25°C vs el logaritmo de la concentración total de los tensioactivos DBSS y AE-6 con diferentes relaciones molares de la mezcla (aniónico: no iónico) y por separado.

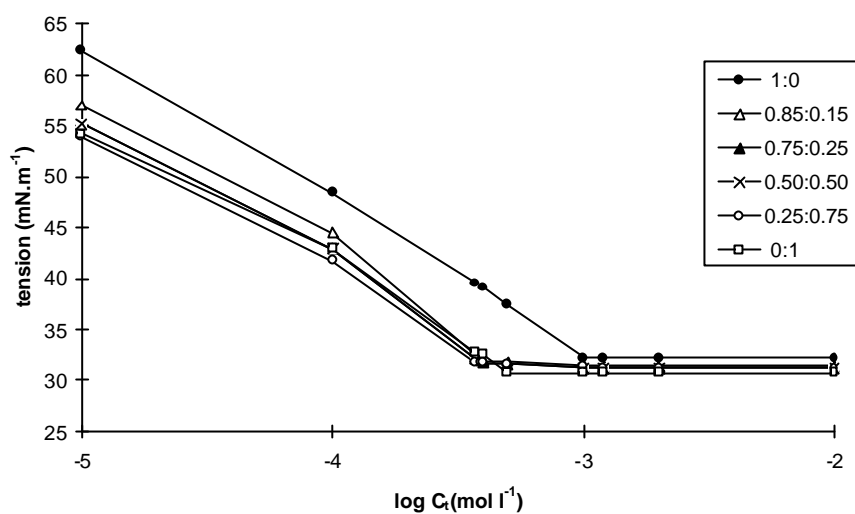


FIGURA 2: Variación de la tensión superficial a 25°C vs el logaritmo de la concentración total de los tensioactivos DBSS y AE-8 con diferentes relaciones molares de la mezcla (aniónico: no iónico) y por separado.

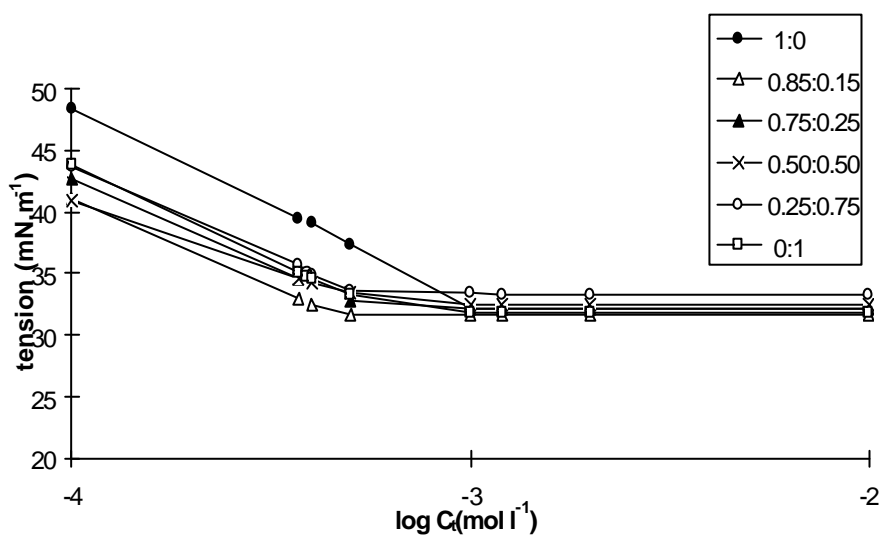


FIGURA 3: Variación de la tensión superficial a 25°C vs el logaritmo de la concentración total de los tensioactivos DBSS y AE-10 con diferentes relaciones molares de la mezcla (aniónico: no iónico) y por separado.

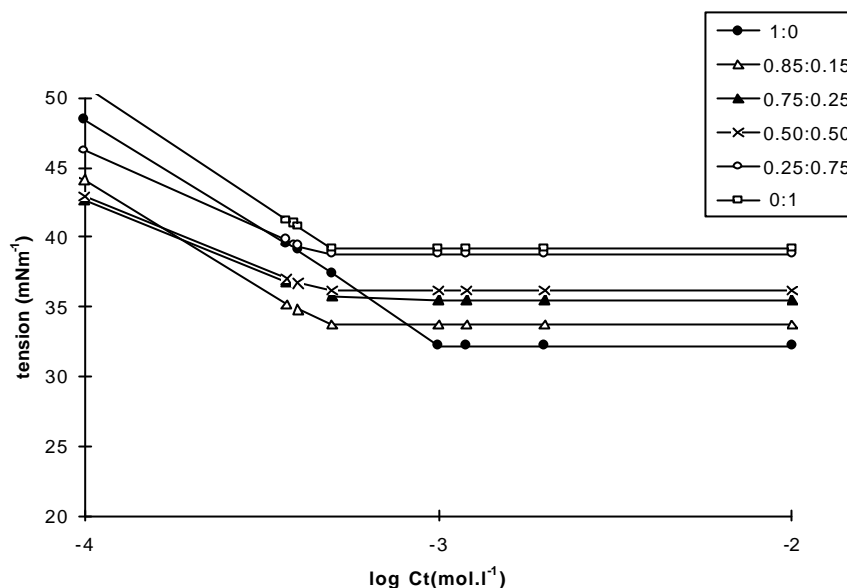


FIGURA 4: Variación de la tensión superficial a 25°C vs el logaritmo de la concentración total de los tensioactivos DBSS y AE-20 con diferentes relaciones molares de la mezcla (aniónico: no iónico) y por separado

TABLA 1

Fracción molar (α) del aniónico en la mezcla, (C_{12}^M) c.m.c., Tensión superficial (T_s) en la c.m.c., (χ^M) fracción molar del aniónico en la micela mixta y (β^M) parámetro de interacción micelar para el par de tensioactivos DBSS/AE-6 a 25°C.

| a (anio.) | $C_{12}^M (x10^6)$ (mol.dm ⁻³) | T_s (mN.m ⁻¹) | χ^M | β^M |
|-----------|---|-----------------------------|----------|-----------|
| 1 | 1174.9 | 32.12 | 1 | ----- |
| 0.85 | 389.04 | 30.65 | 0.575 | -3.97 |
| 0.75 | 371.53 | 30.00 | 0.524 | -3.51 |
| 0.50 | 354.81 | 29.67 | 0.417 | -2.99 |
| 0.25 | 480.83 | 30.04 | 0.237 | -1.44 |
| 0 | 512.86 | 28.8 | 0 | ----- |
| PROMEDIO: | | | | -2.98 |

TABLA 2

Fracción molar (α) del aniónico en la mezcla, (C_{12}^M) c.m.c., (T_s) tensión superficial en la c.m.c., (χ^M) fracción molar del aniónico en la micela mixta y (β^M) parámetro de interacción micelar para el par de tensioactivos DBSS/AE-8 a 25°C.

| a (anio.) | $C_{12}^M (X10^6)$ (mol.dm ⁻³) | T_s (mN.m ⁻¹) | χ^M | β^M |
|-----------|---|-----------------------------|----------|-----------|
| 1 | 1174.9 | 32.12 | 1 | ----- |
| 0.85 | 450.81 | 31.14 | 0.582 | -3.32 |
| 0.75 | 470.97 | 30.53 | 0.527 | -2.51 |
| 0.50 | 465.58 | 30.65 | 0.389 | -1.80 |
| 0.25 | 462.38 | 30.41 | 0.241 | -1.56 |
| 0 | 501.18 | 30.65 | 0 | ----- |
| PROMEDIO | | | | -2.303 |

TABLA 3

Fracción molar (α) del aniónico en la mezcla, (C_{12}^M) c.m.c., (T_s) tensión superficial en la c.m.c., (X^M) fracción molar del aniónico en la micela mixta y (β^M) parámetro de interacción micelar para el par de tensioactivos DBSS/AE-10 a 25°C.

| a(anio.) | $C_{12}^M (x10^6)$ (mol.dm ⁻³) | T_s (mN.m ⁻¹) | X^M | β^M |
|-----------|---|-----------------------------|-------|-----------|
| 1 | 1174.9 | 32.12 | 1 | ----- |
| 0.85 | 471.08 | 31.39 | 0.585 | -3.14 |
| 0.75 | 487.97 | 30.65 | 0.528 | -2.37 |
| 0.50 | 483.05 | 32.49 | 0.384 | -1.65 |
| 0.25 | 462.38 | 32.49 | 0.241 | -1.56 |
| 0 | 501.18 | 31.88 | 0 | ----- |
| PROMEDIO: | | | | -2.184 |

TABLA 4

Fracción molar (α) del aniónico en la mezcla, (C_{12}^M) c.m.c., (T_s) Tensión superficial en la c.m.c., (X^M) fracción molar del aniónico en la micela mixta y (β^M) parámetro de interacción micelar para el par de tensioactivos DBSS/AE-20 a 25°C.

| a(anio.) | $C_{12}^M (X10^6)$ (mol.dm ⁻³) | T_s (mN.m ⁻¹) | X^M | β^M |
|-----------|---|-----------------------------|-------|-----------|
| 1 | 1174.9 | 32.12 | 1 | ----- |
| 0.85 | 467.73 | 33.72 | 0.584 | -3.18 |
| 0.75 | 478.63 | 35.33 | 0.527 | -2.45 |
| 0.50 | 481.94 | 36.29 | 0.384 | -1.66 |
| 0.25 | 457.08 | 38.72 | 0.244 | -1.62 |
| 0 | 500.00 | 39.24 | 0 | ----- |
| PROMEDIO: | | | | -2.22 |

3.1. Influencia de la relación molar y de la longitud de cadena oxietilenada del tensioactivo en la formación de la micela mixta.

El tensioactivo aniónico presentó un valor de c.m.c. mayor que los tensioactivos no iónicos ensayados, hecho perfectamente lógico dado que la fuerte naturaleza repulsiva electrostática de los grupos polares de los tensioactivos aniónicos es mayor que los requerimientos estéricos de hidratación de los óxidos de etileno de los tensioactivos no iónicos. Como consecuencia de estas diferencias existentes, las mezclas de tensioactivos aniónico DBSS con los no iónicos AE oxietilenados, presentaron unas c.m.c. que dependieron grandemente de la proporción mezclada y mostraron marcadas desviaciones de las c.m.c. de los componentes individuales.

Los valores de la c.m.c. (C_{12}^M) en función de la fracción molar de los tensioactivos (tablas 1,2,3 y 4) mostraron que la transición a partir de un valor alto de c.m.c. del tensioactivo DBSS al más bajo oxietilenado AE, no es una función directamente proporcional a la proporción de la mezcla, caracterizada por la fracción molar (α) del tensioactivo aniónico. En estas tablas se puede

apreciar que las correspondientes micelas mixtas del tensioactivo DBSS con el AE de 6,8,10 y 20 moles de OE, presentan un descenso acusado en el valor de la c.m.c del aniónico al añadir el tensioactivo no iónico a la mezcla, alcanzándose valores incluso inferiores al valor de la c.m.c. del tensioactivo no iónico.

Los mínimos valores de c.m.c. fueron obtenidos en la mezcla de DBSS y AE con 6 m. O.E aumentando ligeramente en su mezcla con AE con 8 m.O.E., no experimentando variación al aumentar la cadena oxietilenada del tensioactivo no iónico.

El comportamiento encontrado por el cual pequeñas cantidades de tensioactivo no iónico provocan un descenso de la c.m.c. del tensioactivo aniónico, puede ser comprendido indicando que las cadenas oxietilenadas del tensioactivo no iónico, rodean al grupo polar del aniónico y reducen su fuerza polar electrostática repulsiva¹⁴. Por consiguiente, este fenómeno beneficia la asociación de las cadenas hidrofóbicas del aniónico y se manifiestan unas c.m.c más bajas en sus mezclas, tendiendo a mezclas que presentan una c.m.c más baja que los componentes, presentándose por consiguiente, sinergismo, tal como se indica posteriormente.

3.2. Interacción molecular en la micela mixta

Para el estudio de esta mezcla, se tuvo presente la teoría no ideal de la micela mixta que fue desarrollada inicialmente por D.N. Rubingh⁵⁾, que se muestra más exacta, con el objeto de poder llegar a predecir la c.m.c. de las mezclas correspondientes, teoría que posteriormente M.J. Rosen y X.Y. Hua⁶⁾ han encontrado válida también en la interfase solución/aire.

En este modelo para el estudio de la interacción molecular de los componentes de la micela mixta se estableció un parámetro empírico β^M que incluye la suma de las energías de interacción entre moléculas en la micela simple de los componentes y la diferencia de la energía de interacción entre los componentes multiplicados por dos.

Por tanto, cuanto mayor sea el valor de β^M con signo negativo, mayor es la interacción molecular entre los componentes tensioactivos, un valor negativo de β^M indica una interacción atractiva, un valor positivo de β^M indica una interacción de tipo repulsivo y un valor casi nulo indicaría poca o ninguna interacción (mezcla ideal).

Este parámetro β^M se dedujo a partir de una serie de consideraciones termodinámicas⁵⁾, llegándose a las siguientes relaciones:

$$\frac{x^2 \cdot \ln\left(\frac{C_{12}^M \cdot \alpha}{C_1 \cdot X}\right)}{(1-X)^2 \cdot \ln\left[\frac{C_{12}^M (1-\alpha)}{C_2 (1-X)}\right]} = 1 \quad (1)$$

Siendo,

X= Fracción molar del tensioactivo aniónico en la micela mixta

α = Fracción molar del tensioactivo aniónico en la solución

C_1 =CMC del tensioactivo aniónico

C_2 =CMC del tensioactivo no iónico

C_{12}^M =CMC de la mezcla

Utilizando la ecuación anterior (1), se calculó el valor de X, por iteración, sustituyendo su valor en la ecuación (2) siguiente, que nos dio el valor de β^M para cada mezcla.

$$b^M = \frac{\ln\left(\frac{C_{12}^M \cdot a}{C_1 X}\right)}{(1-X)^2} \quad (2)$$

Los valores calculados para cada mezcla de tensioactivo aniónico con no iónico se muestran en las tablas 1, 2, 3 y 4..

Para determinar la interacción molecular de cada tensioactivo no iónico AE oxietilenado con el aniónico DBSS, se efectuó el promedio β^M de los parámetros de cada mezcla ensayada.

Los valores promedio β^M para cada mezcla de tensioactivo aniónico con no iónico oscilan entre -2.98 para la mezcla de DBSS/AE con 6 O.E. a valores ligeramente inferiores tales como -2.22 para la mezcla DBSS/AE con 20 m.O.E. (tabla 5). En consecuencia, se presentó una interacción de tipo repulsivo entre los dos tensioactivos, no variando significativamente al variar la cadena oxietilenada del tensioactivo no iónico. El valor absoluto de estos valores β^M fue inferior a otras mezclas de tensioactivo aniónico con no iónico estudiadas con anterioridad por Rosen⁸⁾ y Carrión¹⁵⁾.

3.3. Sinergismo en la formación de la micela mixta

La condición de sinergismo en la formación de la micela mixta viene dada según X. Y. Hua y M.J. Rosen⁷⁾ por las condiciones siguientes:

- β^M debe ser negativo
- $|\ln(C_1/C_2)| < |\beta^M|$

Aplicando estas condiciones a las mezclas de tensioactivos ensayadas, se tiene para todos los pares de tensioactivos un efecto de sinergismo, tal como se deduce de los valores que se exponen en la tabla V. En esta tabla se expone además la c.m.c. (no iónico) y α^M que corresponde al máximo efecto de sinergismo en la formación de la micela mixta, que se obtuvo aplicando las ecuaciones (3) y (4) que se exponen a continuación:

$$a^M = X^M = \frac{\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) + b^M}{2b^M} \quad (3)$$

$$C_{12} \text{ min} = C_1 \exp\left[b^M \left(\frac{b^M - \ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)}{2b^M}\right)^2\right] \quad (4)$$

en donde,

α^M = Fracción molar del tensioactivo aniónico en el punto de máximo sinergismo

$C_{12} \text{ min.}$ = c.m.c. en el punto de máximo sinergismo

Los valores de proporción de mezcla α^M (aniónico) y C_{12}^M (c.m.c) correspondientes al sinergismo que presentan las mezclas de tensioactivo DBSS con tensioactivos no iónicos (AE) oxietilenados, se muestran en la tabla 5. Estos valores fueron similares para la mezcla de DBSS con AE de 8 m.O.E., AE de 10 m.O.E. y con AE de 20 m.O.E. (α^M del orden de 0.3 y c.m.c. de 400×10^6 mol.dm⁻³) y no sufrieron variación al

aumentar la cadena oxietilenada de los tensioactivos no iónicos. En el caso de la mezcla de DBSS con AE de 6 m.O.E. se presentó un máximo de sinergismo a un valor de C_{12}^M (c.m.c) ligeramente inferior a los anteriores (347×10^6 mol.dm⁻³) y una proporción de mezcla α^M (aniónico) ligeramente superior ($\alpha^M = 0.36$).

TABLA 5

Condiciones de sinergismo en la formación de la micela mixta del DBSS con los AE oxietilenados correspondientes

| tensioactivo | ln (C1/C2) | b ^M | a ^M (anion.) | C _{12min} .X10 ⁶ (mol.dm ⁻³) | CMC.X10 ⁶ (mol.dm ⁻³) |
|--------------|------------|----------------|-------------------------|---|---|
| AE-6 OE | 0.8298 | -2.98 | 0.3608 | 347.67 | 512 |
| AE-8 OE | 0.8515 | -2.30 | 0.3148 | 399.16 | 501 |
| AE-10 OE | 0.8515 | -2.18 | 0.3047 | 409.54 | 501 |
| AE-20 OE | 0.8535 | -2.22 | 0.3077 | 405.51 | 500 |

3.4 Influencia de la mezcla en la reducción de la tensión superficial del agua debido a las micelas mixtas

La tensión superficial que corresponde a las micelas mixtas que empiezan a formarse en la c.m.c., para cada tipo de mezcla estudiada, se expone en las tablas 1, 2, 3 y 4. Cabe señalar que los valores de las tensiones superficiales aumentan al aumentar la longitud de la cadena oxietilenada del AE al igual que ocurre con los valores de las tensiones superficiales de los tensioactivos no iónicos AE con 6,8,10 m.O.E. que fueron ligeramente inferiores a la tensión superficial del DBSS así como también sus mezclas, no apreciándose sinergismo.

La influencia del tensioactivo no iónico se manifiesta en mayor medida en la tensión superficial en las mezclas de AE con 20 moles de O.E., el cual aumenta la tensión superficial del tensioactivo aniónico a valores similares a la tensión superficial del no iónico por separado para todas las mezclas ensayadas.

3.5 Influencia de la relación molar y de la longitud de cadena oxietilenada del tensioactivo no iónico en el promedio de área de la molécula de tensioactivo en la interfaz superficial

Se calculó la concentración de exceso superficial mediante la ecuación de Gibbs siguiente: $\Gamma_t = [1/RT(2-X)].(\delta\gamma/\delta n C_t)_{\alpha, T}$ (5)

Donde:

$\delta\gamma$ =El cambio de tensión superficial

Γ_t =El exceso superficial de cada componente de la mezcla en la interfaz líquido/aire

C_t =Concentración molar de cada componente

Los resultados de la concentración de exceso superficial obtenidos para cada mezcla en función de la fracción molar del tensioactivo no iónico en la micela mixta, se indican en la tabla 6.

TABLA 6

Concentración de exceso superficial de las mezclas DBSS/AE a 25°C
"n" longitud de cadena oxietilenada (m.OE)

| a (no iónico) | 6 m.O.E. | 8 m.O.E. | 10 m.O.E. | 20 m.O.E. |
|---------------|-------------------------------------|----------|-----------|-----------|
| | $G_t \cdot 10^6 \text{ mol.m}^{-2}$ | | | |
| 0 | 2.87 | 2.87 | 2.87 | 2.87 |
| 0.05 | 4.36 | 3.91 | 3.62 | 3.02 |
| 0.15 | 4.34 | 3.59 | 3.07 | 3.26 |
| 0.25 | 4.56 | 3.86 | 3.37 | 2.47 |
| 0.50 | 4.58 | 4.25 | 3.60 | 2.71 |
| 0.75 | 4.55 | 4.50 | 4.02 | 2.48 |
| 1 | 5.89 | 5.53 | 4.21 | 2.81 |

A partir de los resultados de la concentración de exceso superficial de cada mezcla de tensioactivo (tabla anterior), se calculó el promedio de área de la molécula de tensioactivo en la interfase líquido/aire (A_M) en nm^2 , mediante la siguiente ecuación:

$$A_M = 10^{18} / N \cdot \Gamma_i$$

Siendo:

N = Número de Avogadro

Γ_i = Concentración de exceso superficial ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)

Los resultados obtenidos del promedio de área por molécula de tensioactivo en función de la fracción molar del tensioactivo no iónico en la mezcla y de la longitud de la cadena oxietilenada, se presentan en la tabla 7.

TABLA 7

Promedio del área por molécula en la interfase superficial de la mezcla de DBSS/AE oxietilenado a 25°C

"n" longitud de cadena oxietilenada (m.O.E.)

| a (no iónico) | 6 m.O.E. | 8 m.O.E. | 10 m.O.E. | 20 m.O.E. |
|---------------|------------------------|----------|-----------|-----------|
| | Area (nm^2) | | | |
| 0 | 0.578 | 0.578 | 0.578 | 0.578 |
| 0.05 | 0.380 | 0.462 | 0.541 | 0.550 |
| 0.15 | 0.382 | 0.415 | 0.456 | 0.509 |
| 0.25 | 0.364 | 0.430 | 0.492 | 0.672 |
| 0.50 | 0.362 | 0.390 | 0.461 | 0.612 |
| 0.75 | 0.365 | 0.369 | 0.413 | 0.669 |
| 1 | 0.281 | 0.300 | 0.394 | 0.590 |

De los resultados del promedio de área por molécula de tensioactivo en la interfase superficial (tabla 7), cabe indicar que los tensioactivos no iónicos por separado, dieron valores inferiores al tensioactivo aniónico.

Con respecto a sus mezclas, el promedio de área por molécula de tensioactivo, aumentó al aumentar la longitud de cadena oxietilenada de tensioactivo no iónico en todas las mezclas de tensioactivos ensayadas, así como también aumentó ligeramente para los tensioactivos no iónicos por separado.

4. CONCLUSIONES

Después del estudio efectuado a 25°C de las micelas mixtas de las mezclas de DBSS con AE oxietilenado con 6,8,10 y 20 moles de O.E., cabe indicar lo siguiente:

4.1. El tensioactivo aniónico DBSS presentó un valor de c.m.c. mayor que los valores de c.m.c. de los tensioactivos no iónicos AE oxietilenados estudiados.

4.2. El descenso del valor de c.m.c. del tensioactivo aniónico DBSS al añadir el tensioactivo no iónico AE oxietilenado, no fue una función directamente proporcional, presentándose sin-

gismo en valores de c.m.c. inferiores a los valores de los tensioactivos por separado.

4.3. Al añadir el tensioactivo no iónico se provocó un descenso en la c.m.c del tensioactivo aniónico debido a la reducción electrostática repulsiva del grupo polar del tensioactivo aniónico por el efecto de las cadenas oxietilenada del tensioactivo no iónico.

4.4. Los mínimos valores de c.m.c. se alcanzaron en la mezcla de DBSS con AE con 6 m.O.E.; con la cadena oxietilenada a 8 m.O.E. se aumentó ligeramente y no experimentó variación al aumentar la longitud de oxietilación del tensioactivo no iónico.

4.5. Se obtuvieron unos parámetros del orden de interacción molecular β^M de -2.98 a -2.18, presentándose una interacción de tipo repulsivo entre los tensioactivos aniónicos y no iónicos estudiados.

4.6. Se apreció un efecto de sinergismo en los valores de la c.m.c. de las mezclas estudiadas en la proporción de $\alpha_{\text{anion}} = 0.31$, no variando al aumentar la cadena oxietilenada del tensioactivo no iónico.

4.7. Las tensiones superficiales de las micelas mixtas aumentaron al aumentar la longitud de cadena oxietilenada del tensioactivo no iónico, al

igual que ocurre en estos tensioactivos por separado, siendo menor que la tensión superficial del DBSS, excepto para el AE de 20 m.O.E. que fue superior.

4.8. En referencia al promedio de área por molécula del tensioactivo en la interfase superficial, cabe indicar que los tensioactivos no iónicos por separado dieron valores inferiores al tensioactivo aniónico y que tales valores aumentaron al aumentar la cadena oxietilenada del mismo.

5. AGRADECIMIENTO

Se agradece a la Subdirección General de Formación y Promoción del Conocimiento del Ministerio de Educación y Cultura, el soporte financiero del Proyecto PB-95-0770, el cual ha permitido la realización de este trabajo. Asimismo, a la Empresa ICI, por el suministro de los tensioactivos no iónicos.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Lange H., y Beck K.J., *Kolloid-Z u Z. Polymere* 251, 424-431 (1973).
2. Franses, E.M. Bidner, L.E. Scriven; *Micellization, Solubization and Microemulsion*, editado K.L. Mittal, Vol. 2 p. 855 Plenum New York (1977).
3. Clint J.H., *Journal Chemical Society*, 71, 1327-1335 (1975).
4. Huchinson E., *J. Colloid Science* 3, 413, (1948).
5. Rubingh D.N., *Solution Chemistry of Surfactans*, Volumen I, editado por K.L. Mittal, 337-354 Plenum Nueva York (1977).
6. Rosen M.J. y X.Y. Hua, *Journal of Colloid and Interfase Science* 86, 1, 164-172 (1982).
7. Hua X.Y. y M.J. Rosen, *Journal of Colloid and Interfase*, 90, 1, 212-219 (1982).
8. Rosen M.J. and X.Y. Hua, *J. Amer. Oil Chem Soc.*, 59, 582 (1982).
9. Rosen M.J. and B.Y. Zhao, *J. Colloid and Interfase Sci*, 99, 427 (1984).
10. Zhao B.Y. and M.J. Rosen, *J. Colloid Interfase Sci.*, 99, 435 (1984).
11. H.W. Stache, Vol. 56, *Surfactans Science*, "Anionic Surfactants" Organic Chemistry, Manual Dekka Inc. New York, (1995).
12. Hensch R., *Tenside Detergents*, 12, 2, 81-92 (1975).
13. Padday, J.F., "The measurements of surface tension", *Surface and Colloid Science*, Vol. I, Wiley Interscience, New York (1969).
14. Takasawa Y., M. Ueno y K. Meguro, *J. Coll. Interface Sci.* 78, 207 (1980).
15. Carrión, F.J., *JAOCS*, Vol. 68, Nº 4 (1991).

Trabajo presentado en: 1999.12.18.

Aceptado en: 1999.12.20.