
La formación de micelas en mezclas de dodecilsulfato sódico y nonilfenol oxietilenado con diferentes grados de oxietilenación

F.J. Carrión Fité (1)

RESUMEN

En este trabajo se ha efectuado una contribución al estudio físico-químico de la formación de micelas mixtas en mezclas de dodecilsulfato sódico y de tensioactivos no-iónicos de nonilfenol oxietilenado con 5, 10, 15, 20 y 30 moles de óxido de etileno. La variación de las concentraciones micelares críticas obtenidas a 25°C a partir de las tensiones superficiales, para diferentes mezclas, fue estudiada en función de la proporción de mezcla y de la longitud de cadena oxietilenada. Cada mezcla fue caracterizada por un parámetro empírico que dió de forma cuantitativa la interacción molecular en la micela mixta. Se estudió el sinergismo micelar en relación a sus componentes y la influencia de la mezcla en la reducción de la tensión superficial del agua.

RESUME

Dans ce travail on a effectué une contribution à l'étude physicochimique de la formation de micelles mixtes dans des mélanges de dodécylsulfate de sodium et de surfactifs non-ioniques de nonylphénol oxyéthyléné avec 5, 10, 15, 20 et 30 mols d'oxyde d'éthylène. La variation des concentrations critiques en micelles obtenues à 25°C à partir des tensions superficielles, pour différents mélanges, a été étudiée en fonction du taux de mélange et de la longueur de la chaîne oxyéthylénée. Chaque mélange a été caractérisé par un paramètre empirique qu'a donné de manière quantitative l'interaction moléculaire dans la micelle mixte. On a étudié le synergisme micellaire en ce qui concerne ses composants et l'influence du mélange sur la réduction de la tension superficielle de l'eau.

(1) Dr. Ing. Fco. Javier Carrión Fité. Jefe del Laboratorio de Física-Química de Tensioactivos y de la Detergencia de este Instituto. Profesor Agregado de "Tintorería Estampados y Aprestos" de la E.U.I.T.I. de Barcelona.

SUMMARY

This paper is a contribution to the physicochemical study of the formation of mixed micelles in mixtures of sodium dodecylsulphate and non-ionic surfactants of oxyethylenated nonylphenol with 5, 10, 15, 20 and 30 moles of ethylene oxide. The variation of the critical micellar concentrations obtained at 25°C from the surface tensions and for different mixtures was studied as to the proportion of the mixture and the length of the oxyethylenated chain. Each mixture was characterized by means of an empiric parameter which provided quantitatively the molecular interaction in the mixed micelle. The micellar synergism was studied versus their components as well as the influence of the mixture on the reduction of the water surface tension.

1. INTRODUCCION

El notable desarrollo que ha experimentado el reconocimiento de los tensioactivos no-iónicos, como componentes importantes en las formulaciones detergentes, ha llevado consigo la necesidad de la comprensión de sus propiedades, no sólo como productos separados, sino también en sus mezclas binarias con los tensioactivos aniónicos. Los trabajos sobre el estudio de tales mezclas son más bien escasos, dada la dificultad que entraña el poder justificar su comportamiento físico-químico (1).

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 la tensión superficial versus la concentración de los componentes simples. (2) (3) (4). Sin embargo, las mezclas de tensioactivos aniónico y no-iónico usualmente muestran un comportamiento no ideal en sus mezclas y solamente existe un método aproximado para predecir el comportamiento micelar de estos sistemas. (5).

Este trabajo tiene como objetivo el efectuar una contribución al estudio físico-químico de la formación de micelas mixtas en las mezclas de dodecilsulfato sódico y de tensioactivos no-iónicos de nonilfenol oxietilenado con 5, 10, 15, 20 y 30 moles de óxido de etileno. La formación de micelas mixtas en las soluciones acuosas de mezclas de tales tensioactivos que se caracterizan por los valores de las concentraciones micelares críticas (c.m.c.) obtenidas con la técnica de la tensión superficial, resulta de gran interés. Asimismo, tanto el efecto sinérgico en la formación de la micela mixta, como la correspondiente reducción de la tensión superficial, en función de la mezcla de los tensioactivos indicados, es interesante para su aplicación en formulaciones detergentes y es de utilidad para el estudio del efecto de la estructura química en la micela mixta.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El tensioactivo aniónico utilizado fue el dodecilsulfato sódico, reactivo puro para análisis de Carlo Erba, con una pureza superior al 99%, según fue constatado con el correspondiente análisis del contenido en materia activa aniónica (6).

Los tensioactivos no-iónicos utilizados fueron de nonilfenol oxietilenados con 5, 10, 15, 20 y 30 moles de óxido de etileno, suministrados por Tensia-Surfac de Barcelona. En estos compuestos fue extraída por desecación el agua, habiéndose encontrado un promedio entre productos del 0,8 % en peso, en las muestras suministrados. La homogeneidad de estos compuestos fue constatada con las gráficas correspondientes entre la tensión superficial versus el logaritmo de la concentración,

habiéndose encontrado el cambio brusco de pendiente en el punto correspondiente a la c.m.c. La determinación yodométrica de los grupos de óxido de etileno fue determinada en estos productos no-iónicos (7), habiéndose obtenido como promedio de varias determinaciones los siguientes valores: Nonilfenol + 5 m.O.E., 52,18 %; Nonilfenol + 10 m.O.E., 69,82 %; Nonilfenol + 15 m.O.E., 75,73 %; Nonilfenol + 20 m.O.E., 84,94 % y el Nonilfenol + 30 m.O.E., 92,1%.

El agua usada en las disoluciones fue convenientemente bidestilada en presencia de permanganato potásico, resultando una tensión superficial de 72,09 mNm⁻¹ a 25°C.

2.2. Aparatos

Para la determinación de las tensiones superficiales se utilizó un tensiómetro automático marca Lauda con un registro gráfico de la tensión y control digital de la temperatura, habiéndose termostatzado convenientemente la solución a medir con una variación de $\pm 0,1^\circ$ C. (8).

2.3. Método experimental

La determinación de la concentración micelar crítica (c.m.c.) se realizó en el brusco cambio 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 de Wilhelmy (9) 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 horas de la preparación de la mezcla, obtenida ésta a partir de las correspondientes soluciones de los componentes. Se efectuaron un mínimo de 10 determinaciones cada 4 minutos, y se vió la constancia de la tensión superficial con el tiempo en cada disolución que fue preparada.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los tensioactivos aniónicos presentan unos valores de c.m.c. más altos que los tensioactivos no-iónicos, 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 del tensioactivo aniónico dodecilsulfato sódico y de los no-iónicos nonilfenol oxietilenados presentan una c.m.c. que depende grandemente de la proporción mezclada y muestran marcadas desviaciones de las c.m.c. de los componentes individuales.

Los estudios efectuados de las mezclas de tensioactivos aniónicos y no-iónicos en solución acuosa han evidenciado la existencia de micelas mixtas. Nakagawa y Inoue (10) fueron los primeros en confirmarlas mediante técnicas de electroforesis y difusión de las micelas en tales mezclas.

a) Influencia de la relación molar y de la longitud de cadena oxietilenada del tensioactivo no-iónico en la formación de la micela mixta.

La micela mixta resultante, en cada mezcla, fue caracterizada por los correspondientes valores de c.m.c., que tal como se indicó anteriormente se determinaron con la gráfica obtenida experimentalmente entre la tensión superficial y el logaritmo de la concentración total. Los resultados de las c.m.c. (C_{12}^M) obtenidos, se exponen en las Tablas I, II, III, IV y V, caracterizándose cada mezcla por la (α) fracción molar del tensioactivo aniónico en la concentración total de tensioactivos.

TABLA I

(α) Fracción molar 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 molecular, para el par de tensioactivos $C_{12}OSO_3Na/C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_5OH$, a 25°C.

α (anion.)	$C_{12}^M \times 10^6$ (mol.dm ⁻³)	T_s (mN.m ⁻¹)	X^M	β^M
1	7240	31	1	
0,98	794	30,4	0,417	- 3,98
0,95	407	31,4	0,351	- 4,48
0,90	295	30,6	0,275	- 3,83
0,75	158	31,8	0,185	- 3,65
0,50	66,8	31,2	0,21	- 6,08
0,40	58,2	30,6	0,194	- 6,31
0,25	41,7	30,2	0,207	- 7,9
0,10	50,1	29,8	0,112	- 6,46
0	55	27,7	0	
			Promedio	- 5,33

TABLA II

Idem a la anterior para $C_{12}OSO_3Na/C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{10}OH$.

α (anion.)	$C_{12}^M \times 10^6$ (mol.dm ⁻³)	T_s (mN.m ⁻¹)	X^M	β^M
1	7240	31	1	
0,98	1174	34,5	0,436	- 3,18
0,95	849	34,3	0,309	- 2,15
0,90	280	33,6	0,335	- 5,12
0,75	165	33	0,252	- 4,82
0,50	104	33,2	0,183	- 4,87
0,40	97,7	33,6	0,146	- 4,54
0,25	73,2	32	0,157	- 5,81
0,10	54,9	32,2	0,174	- 8,01
0	75,8	32	0	
			Promedio	- 4,81

TABLA III

Idem a la Tabla anterior para $C_{12}OSO_3Na/C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{15}OH$ a $25^\circ C$.

α (anion.)	$C_{12}^M \times 10^6$ (mol.dm ⁻³)	T_S (mN.m ⁻¹)	X^M	β^M
1	7240	31	1	
0,98	1010	37,6	0,478	- 4,60
0,95	442	37,4	0,417	- 5,82
0,90	295	37,2	0,372	- 5,89
0,75	218	38,2	0,276	- 4,78
0,50	129	37,8	0,220	- 5,28
0,40	117	38,3	0,196	- 5,28
0,25	97	37,8	0,178	- 5,88
0,10	100	37,8	0,105	- 5,41
0	107	37,6	0	
			Promedio	- 5,36

TABLA IV

Idem a la Tabla anterior para $C_{12}OSO_3Na/C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{20}OH$ a $25^\circ C$.

α (anion.)	$C_{12}^M \times 10^6$ (mol.dm ⁻³)	T_S (mN.m ⁻¹)	X^M	β^M
1	7240	31	1	
0,98	955	40	0,490	- 4,97
0,95	501	39,4	0,433	- 5,87
0,90	292	40,7	0,394	- 6,51
0,75	239	40,2	0,294	- 5,04
0,60	200	40,2	0,231	- 4,46
0,50	147	40,4	0,238	- 5,45
0,40	128	39,8	0,223	- 5,73
0,25	115	40	0,189	- 5,88
0,10	125	40,2	0,104	- 5,11
0	132	38,2	0	
			Promedio	- 5,44

TABLA V

Idem a la Tabla anterior para $C_{12}OSO_3Na/C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{30}OH$ a $25^\circ C$.

α (anion.)	$C_{12}^M \times 10^6$ (mol.dm ⁻³)	T_S (mN.m ⁻¹)	X^M	β^M
1	7240	31	1	
0,98	1589	42,4	0,511	- 3,63
0,95	851	41,4	0,435	- 4,28
0,90	384,5	42,5	0,403	- 5,99
0,75	263	41,8	0,325	- 5,46
0,60	240	42,6	0,254	- 4,58
0,50	190,5	41,4	0,244	- 5,13
0,40	138	41,6	0,259	- 6,42
0,25	123	41,2	0,233	- 6,83
0,10	125	41,3	0,182	- 6,96
0	173	41	0	
			Promedio	- 5,47

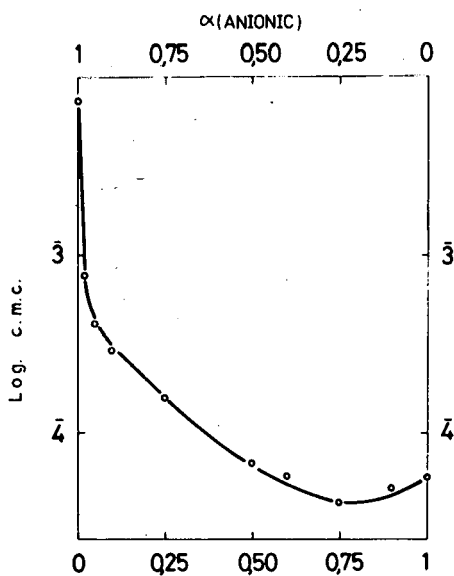


Fig. 1.- Variación del log. c.m.c. en función de α fracción molar del tensioactivo aniónico y no-iónico en la mezcla de $C_{12}OSO_3Na/C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{30}OH$, a la temperatura de $25^\circ C$.

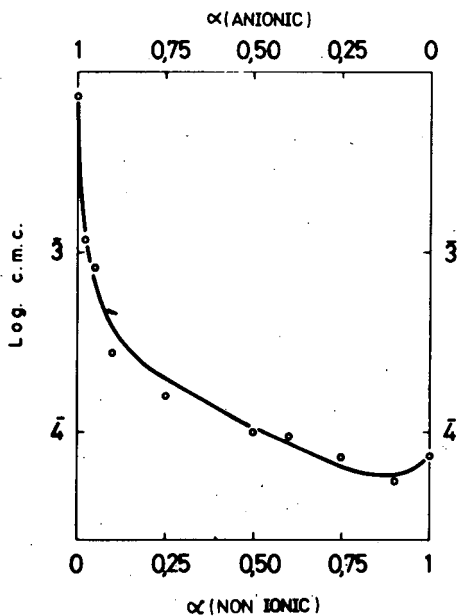


Fig. 2.- Variación del log. c.m.c. en función de α fracción molar del tensioactivo aniónico y no-iónico en la mezcla de $C_{12}OSO_3Na/C_9H_{19}C_6H_4OC_2H_4)_{10}OH$, a la temperatura de $25^\circ C$.

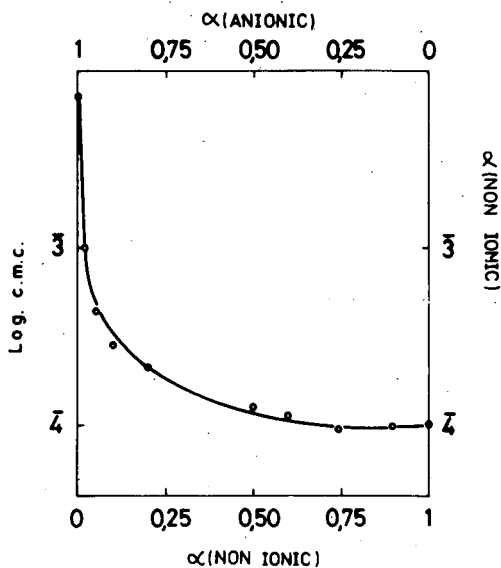


Fig. 3.- Idem a la anterior figura, para la mezcla de $C_{12}OSO_3Na/C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{15}OH$, a la temperatura de $25^\circ C$.

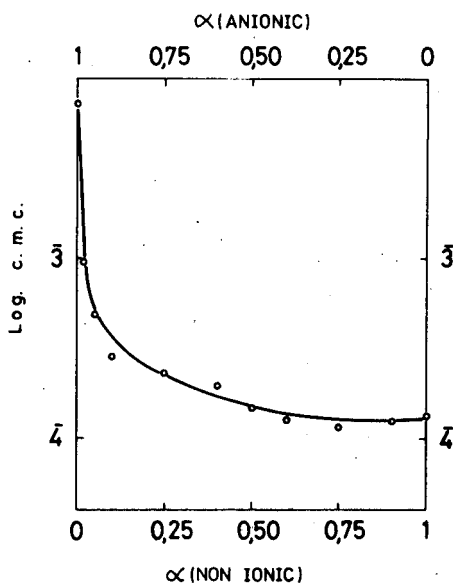


Fig. 4.- Variación del log. c.m.c. en función de α fracción molar del tensioactivo aniónico y no-iónico en la mezcla de $C_{12}OSO_3Na/C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{20}OH$, a la temperatura de $25^\circ C$.

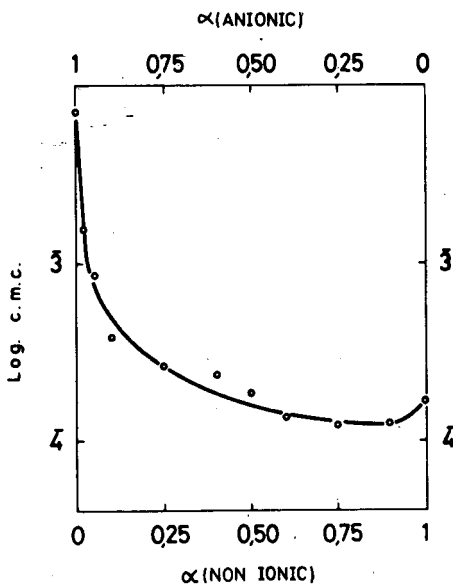


Fig. 5.- Idem a la anterior figura, para la mezcla de $C_{12}OSO_3Na/C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{30}OH$, a la temperatura de $25^\circ C$.

Las gráficas obtenidas con los logaritmos de las c.m.c. (C_{12}^M) en función de la fracción molar de los tensioactivos (Figs. 1, 2, 3, 4 y 5), muestran que la transición a partir de un valor alto de c.m.c. del tensioactivo dodecilsulfato sódico, al más bajo del no-iónico nonilfenol oxietilenado, no es una función directamente proporcional a la proporción de la mezcla, caracterizada por la fracción molar (α) del tensioactivo que se considere, sea el aniónico o el no-iónico. En estas gráficas se aprecia que las correspondientes micelas mixtas del tensioactivo dodecilsulfato sódico con el nonilfenol de 5, 10, 15, 20 y 30 moles de óxido de etileno, presentan un descenso acusado en el valor de la c.m.c. del dodecilsulfato sódico, cuando las cantidades del tensioactivo no-iónico en la mezcla son inferiores a α (no-iónico) = 0,1, tal como se indicó anteriormente en otra publicación, para otras mezclas de tensioactivos (1). Estas variaciones, dentro del rango indicado α (no-ión) 0, 1, son similares para los nonilfenol de 10, 15 y 20 moles de O.E. (Fig. 2, 3 y 4), presentando el nonilfenol de 5 moles de O.E. unos valores de c.m.c. inferiores a los anteriores y el nonilfenol de 30 m. O.E. (Fig. 5) unos valores de c.m.c. superiores a los anteriormente citados.

El descenso de la c.m.c. en la mezcla prosigue desde α (no-ión) = 0, 1 a α (no-ión) = 0, 5 presentándose menos acusado que anteriormente para todas las diferentes longitudes de oxietilación del nonilfenol, mostrando un comportamiento similar para 15, 20 y 30 m.O.E. (Fig. 3, 4 y 5) siendo la variación indicada algo mayor para los no-iónicos de 5 y 10 m.O.E. (Fig. 1 y 2).

Para proporciones de no-iónico superiores a α (no-ión) = 0, 5 se presentan valores similares a la c.m.c. del tensioactivo no-iónico correspondiente, para todos los estudiados, excepto algunos valores de c.m.c. de la mezcla que son inferiores a las c.m.c. de sus componentes, presentando sinergismo, tal como se estudia a continuación en otro apartado.

El comportamiento encontrado, en el cual pequeñas cantidades del 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 electrostática repulsiva. 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 o bien al valor tope de la c.m.c. del correspondiente no-iónico o a mezclas que presentan una c.m.c. más baja que los componentes, presentándose por consiguiente sinergismo.

b) Interacción molecular en la micela mixta.

La teoría de micelarización que desarrolló J.H. Clint (4) para sistemas de tensioactivos no-iónicos con cadenas hidrofílicas homólogas, en la cual la micela mixta era el resultado de una solución ideal, y donde se puede deducir la c.m.c. de la mezcla y la composición micelar correspondiente, no se adapta a la mezcla de tensioactivos aniónico y no-iónico estudiada en este trabajo. Para el estudio de esta mezcla, se tuvo presente la teoría no-ideal de la micela mixta que fue desarrollada inicialmente por D.N. Rubingh (5), 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. Hua (11) 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 multiplicada por dos. Por tanto, cuanto mayor sea el valor de β^M con signo negativo mayor es la interacción molecular entre los componentes.

Este parámetro β^M se dedujo a partir de una serie de consideraciones termodinámicas (5), llegándose a las siguientes relaciones:

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

siendo, X = Fracción molar tensioactivo aniónico en la micela mixta.

α = Fracción molar del tensioactivo aniónico en la solución.

C_1 = c.m.c. del tensioactivo aniónico.

C_2 = c.m.c. del tensioactivo no-iónico.

C_{12}^M = c.m.c. de la mezcla.

Utilizando la anterior ecuación (1) se calculó el valor de X por interacción, con la utilización de un computer Hewlet-Packard Modelo 9830 A, sustituyendo su valor en la ecuación (2) siguiente, que nos dió el valor β^M para cada mezcla.

$$\beta^M = \frac{\ln (C_{12}^M \cdot \alpha / C_1 \cdot X)}{(1-X)^2} \quad (2)$$

Los valores calculados para cada mezcla se encuentran en las Tablas I, II, III, IV y V. Por la tendencia a la similitud de los β^M en las diferentes mezclas de cada tensioactivo no-iónico utilizado, se decidió efectuar el promedio como valor representativo de cada tensioactivo no-iónico. Del análisis de estos valores cabe indicar que el valor cuantitativo de β^M , no varía de forma apreciable al variar la longitud de cadena oxietilenada. Cabe señalar también una fuerte interacción molecular de estos tensioactivos no-iónicos de nonilfenol con el aniónico dodecilsulfato sódico, mostrándose incluso más fuerte que otros sistemas tales como por ejemplo, las mezclas $C_{12}SO_3Na/C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8 OH$, $\beta^M = -3, 9$ y $C_{12}SO_4Na/C_8H_{17}(OC_2H_4)_{12}OH$, $\beta^M = -4, 1$, estudiados por M.J. Rosen y X.Y. Hua (12).

Igualmente hay que añadir que los valores de β^M en todas las mezclas de aniónico/no-iónico utilizadas presentan una más fuerte interacción molecular que las mezclas de tensioactivos aniónicos con catiónicos. (12).

c) Sinergismo en la formación de la micela mixta.

La condición de sinergismo en la formación de la micela mixta viene dado según X.Y. Hua y M.J. Rosen (13) por las condiciones siguientes: a) β^M debe ser negativo, b) $|\ln (C_1/C_2)| < |\beta^M|$. 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 VI. En esta Tabla, se expone además la c.m.c. (no-iónico) y α 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.

$$\alpha^M = X^M = \frac{\ln (C_1/C_2) + \beta^M}{2 \beta^M} \quad (3)$$

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

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.

TABLA VI

Condiciones de sinergismo en la formación de la micela mixta del dodecilsulfato sódico con el nonilfenol oxietilenado.

Componente ten. no-iónico micela mixta.	$\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$	β^M	α^M (anión)	$C_{12} \text{ min.}$ $\times 10^6$ (mol. dm^{-3})	$C.m.c.$ $\times 10^6$
Nonilfenol + 5 m.O.E.	4,88	-5,33	0,04	54,5	55
" +10 m.O.E.	4,56	-4,81	0,02	75,5	75,8
" +15 m.O.E.	4,21	-5,36	0,10	101	107
" +20 m.O.E.	4,01	-5,44	0,13	119	132
" +30 m.O.E.	3,73	-5,47	0,16	151	173

Del análisis de los valores de α^M y $C_{12 \text{ min.}}$ expuestos en la Tabla VI, se aprecia que el efecto de sinergismo es prácticamente nulo para el nonilfenol de 5, 10 y 15 m. de O.E, presentándose un pequeño efecto de sinergismo para el nonilfenol de 20 y 30 m.O.E. Siendo este efecto mayor para el tensioactivo no-iónico de mayor longitud de cadena oxietilenada. Cabe señalar que, si bien observando las gráficas 1, 2, 3, 4 y 5 se aprecia un valor del log. c.m.c. aparentemente inferior a todos los demás, existe un intervalo de valores de α ($\alpha < 0,4$) dentro del cual no es posible precisar experimentalmente el punto concreto del mínimo, debido a la pequeña variación del log. c.m.c. en función de α (anión.). Los valores de α^M y C_{12} (Tabla VI) calculados con la ecuación (3) pertenecen al intervalo citado de casi constancia del log. c.m.c.

d) 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 I, II, III, IV y V. Cabe señalar que los valores de las tensiones superficiales aumentan al aumentar la longitud de la cadena oxietilenada del nonilfenol, al igual que ocurre con estos tensioactivos no-iónicos por separado.

La influencia del tensioactivo no-iónico se manifiesta aumentando la tensión superficial del tensioactivo aniónico, a valores similares a la tensión superficial del no-iónico por separado, siendo esta influencia ya manifiesta incluso en la más pequeña mezcla de no-iónico ensayada, correspondiente a $\alpha = 0,02$.

En todas las mezclas ensayadas no se presenta sinergismo en la reducción de la tensión superficial del agua, en la c.m.c. correspondiente, ya que en ningún caso se tiene una tensión superficial inferior a la que presentan los componentes por separado.

4. CONCLUSIONES

Tras el estudio efectuado a 25°C de las micelas mixtas en las mezclas de dodecilsulfato sódico con nonilfenol oxietilenado con 5, 10, 15, 20 y 30 moles de óxido de etileno, cabe indicar lo siguiente:

1º) El tensioactivo no-iónico disminuye la c.m.c. del tensioactivo aniónico, siendo dicho descenso más acusado en las proporciones de no-iónico inferiores a $\alpha = 0,1$. En este rango de concentraciones el nonilfenol de 10 m. O.E., el de 15 m.O.E. y el de 20 m.O.E., presentan un comportamiento similar y el nonilfenol de 5 m.O.E. presenta un mayor descenso en las c.m.c. y el de 30 m.O.E. una menor variación al descenso que los anteriores.

2º) El descenso de las c.m.c. de las mezclas se manifiesta también desde α (no-iónico) = 0, 1 a α (no-iónico) = 0, 5, con menos variación que en el caso anterior, siendo similar entre los nonilfenol de 15 m.O.E., 20 m.O.E. y 30 m.O.E. y mayor para el nonilfenol de 5 y 10 m.O.E.

3º) Para proporciones superiores a α (no-iónico) = 0, 5 en la mezcla se presentan algunos valores similares a la c.m.c. del tensioactivo no-iónico y otros inferiores, debido al efecto de sinergismo.

4º) El anterior comportamiento, se ha explicado indicando que las cadenas oxietilenadas del tensioactivo no-iónico rodean al grupo polar del aniónico y reducen su fuerza electrostática repulsiva, motivando la asociación de las cadenas hidrofóbicas y reduciendo su c.m.c.

5º) Los parámetros de interacción molecular β^M tienden a mantenerse similares al variar la proporción de la mezcla para cada tensioactivo no-iónico empleado.

6º) El parámetro de interacción molecular β^M de cada par de tensioactivos, no varía de forma apreciable al variar la longitud de la cadena oxietilenada del tensioactivo no-iónico.

7º) Estas mezclas estudiadas presentan una fuerte interacción molecular en su micela mixta, superior a la que presentan las mezclas de tensioactivos aniónicos y catiónicos.

8º) El punto de máximo sinergismo en la formación de micelas mixtas, caracterizado por α^M y $C_{12 \text{ min.}}^M$, se calculó con las ecuaciones correspondientes habiéndose encontrado que para las mezclas con nonilfenol de 5, 10, 15 m.O.E., el efecto de sinergismo es casi despreciable, presentándose un pequeño sinergismo en los nonilfenol de 20 y 30 m.O.E. Siendo este efecto, mayor para el tensioactivo no-iónico de mayor longitud de cadena oxietilenada.

9º) El descenso de la tensión superficial del agua motivado por las mezclas de tensioactivos estudiadas, aumenta al aumentar la longitud de la cadena oxietilenada, al igual que ocurre con los tensioactivos no-iónicos por separado.

10º) La influencia del tensioactivo no-iónico en el aumento de la tensión superficial al aniónico, ya es manifiesta en pequeñas concentraciones del no-iónico, co-

mo es el caso de la mezcla de α (no-iónico) = 0,02.

11.º) Estas mezclas de tensioactivos no presentan sinergismo en el descenso de la tensión superficial del agua debido a la formación de la micela mixta.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su agradecimiento:

A la Srta. M.ª José López por la ayuda prestada en buena parte de la labor experimental.

A la Dra. Montserrat Pepió por la realización del programa para el cálculo de las ecuaciones de este trabajo.

A la empresa Tensia-Surfac de Barcelona por el suministro de los tensioactivos no-iónicos utilizados.

Y a la empresa Molins-Kao S.A. por los consejos técnicos recibidos.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) Carrión Fité, F.J., Boletín de Información Textil y de Tensioactivos, **XXII**, 4, 349-358 (1979).
- (2) Lange, H., y Beck, K.H., Kolloid-Z. u. Z. Polymere **251**, 424-431 (1973).
- (3) Franses, E., M.S. Bidner, L.E. Scriven; Micellization, Solubilization and Microemulsions, editado K.L. Mittal, Vol. 2, p. 855 (Plenum New York 1977).
- (4) Clint J.H., Journal Chemical Society, **71**, 1327-1335 (1975).
- (5) Rubingh, D.N., Solution Chemistry of Surfactants, Volumen I, editado por K.L. Mittal, 337-354 (Plenum New York 1979).
- (6) Norma UNE 55-520-75.
- (7) Norma UNE 55-518-75.
- (8) Heusch, R., Tenside Detergents, **12**, 2, 81-92 (1975).
- (9) Padday, J.F. The Measurements of Surface Tension. Surface and Colloid Science. Volumen I. Editado Matijevic, (Wiley Inters. New York 1969).
- (10) Nakagawa, T., y T. Inoue, Nippon Kagaku Zasshi, **78**, 636, (1957).
- (11) Rosen, M.J. y X.Y. Hua, Journal of Colloid and Interface Science **86**, 1, 164-172 (1982).
- (12) Rosen, M.J. y X.Y. Hua, J.A.O.C.S., **59**, 12, 168-171 (1982).
- (13) Hua, H.Y. y M.J. Rosen, Journal of Colloid and Interface Science, **90**, 1, 212, 219 (1982).