

**EVALUACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE UNA FORMULACIÓN A BASE DE  
SURFACTANTE NO IÓNICO Y ADITIVOS EMPLEADOS  
EN LA FABRICACIÓN DE PINTURAS**



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
ÁREA DE ESTUDIOS PARA GRADUADOS  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS



**EVALUACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE UNA FORMULACIÓN A BASE DE  
SURFACTANTE NO IÓNICO Y ADITIVOS EMPLEADOS EN LA  
FABRICACIÓN DE PINTURAS**

AUTOR: Licda. LISBETH GIESURIN

TUTOR: DR. JUAN C. PEREIRA

Valencia, Febrero de 2016



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
ÁREA DE ESTUDIOS PARA GRADUADOS  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS



**EVALUACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE UNA FORMULACIÓN A BASE DE  
SURFACTANTE NO IÓNICO Y ADITIVOS EMPLEADOS EN LA  
FABRICACIÓN DE PINTURAS**

AUTOR: Licda. LISBETH GIESURIN

**Trabajo presentado ante el Área de  
Estudios para Graduados de la Universidad  
de Carabobo para optar al Título de  
Magister en Ingeniería de Procesos.**

Valencia, Febrero de 2016

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por brindarme la salud y la dicha de crecer como persona y ahora como profesional, soy una mujer bendecida por todas y cada una de las oportunidades que me han permitido lograr la culminación de esta meta.

A mi mami porque me diste la vida y has estado conmigo en todo momento. Aun en los momentos difíciles, siempre me has apoyado y brindado tu infinito amor.

A mi amor, Julio Rodriguez, gracias por confiar en mí, por ser mi motor impulsor en los momentos que sentía desmayar. Tu amor y apoyo incondicional me dieron la fortaleza para seguir adelante, para esforzarme por mis estudios y dar lo mejor de mí.

A mi tutor Dr. Juan Carlos Pereira por su orientación, enseñanzas y consejos en la realización de este Trabajo. Gracias por la amistad, la confianza y la disposición de que pudiera aprender de esta maravillosa área de la ciencia como lo son los fenómenos interfaciales. Sus valiosos consejos me hicieron crecer como profesional.

Al Licdo. Hugo Parra, gracias por la oportunidad de materializar sus ideas. Su interés por la ciencia es un modelo a seguir en mi formación profesional.

A los integrantes del Laboratorio PHD de la Facyt, por su disposición en todo momento a apoyarme siempre que los necesité. Muy especialmente le agradezco a Nelson Barrios, Alexandra Herrán, Ingrid Velásquez, Luz Rathia, Víctor Pérez por su aporte al logro de los objetivos de este trabajo de investigación.

A C.A. Venezolana de Pinturas y todo su equipo, por brindarme la oportunidad y todas las herramientas para desarrollar mi trabajo de investigación. Muy especialmente agradezco a Juan Pinto, por todas tus enseñanzas y aportes en los experimentos realizados. Igualmente gracias a Hendrik, Yuri, Carolina, Andreina, Valentina, Sol, Leida, José Tomas, por sus apoyo y sabias palabras de aliento cuando las necesitaba.

## ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS _____	iv
ÍNDICE _____	vi
RESUMEN _____	xi
ABSTRACT _____	xii
INTRODUCCIÓN _____	xiii
Capítulo 1 EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN _____	15
1.1 Planteamiento del problema _____	15
1.2 Formulación del problema _____	17
1.3 Objetivos de la investigación _____	18
1.3.1 Objetivo general _____	18
1.3.2 Objetivos específicos _____	18
1.4 Justificación _____	19
1.6 Alcance _____	20
Capítulo 2 MARCO TEÓRICO _____	21
2.1 Antecedentes _____	21
2.2 Bases teóricas _____	24
2.2.1 Compuestos Anfifílicos. _____	24
2.2.2 Factores que influyen la CMC _____	29
2.2.5 Clasificación de los surfactantes _____	34
2.2.6 Balance hidrofílico-lipofílico (HLB) _____	52
2.2.7 Tensión superficial _____	54
2.2.8 Adsorción de surfactantes en varias interfases _____	56
2.2.9 Punto de turbidez de surfactantes no iónicos _____	68
2.2.10. Pigmentos empleados en la fabricación de pinturas _____	69
Capítulo 3 MARCO METODOLÓGICO _____	73
3.1 Tipo de estudio y de investigación _____	73

3.2 Diseño de la investigación	73
3.2.1 Identificar los componentes susceptibles de modificar los parámetros interfaciales de una formulación previa a la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos	74
3.2.2 Caracterizar las propiedades fisicoquímicas en forma individual de cada uno de los componentes presentes en el estudio.	75
3.2.4. Analizar los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.	89
3.2.5. Correlacionar los resultados obtenidos con los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.	90
Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES	91
4.1 Identificación de los componentes susceptibles de modificar los parámetros interfaciales.	91
4.2 Caracterización de las propiedades fisicoquímicas individuales de los componentes en estudio	93
4.3. Determinación de los cambios fisicoquímicos presentes en la mezcla del surfactante con los distintos aditivos de la formulación	102
4.4. Evaluación de los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.	109
4.5 Correlación de los resultados obtenidos con los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos	111
CONCLUSIONES	119
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA	121
ANEXOS	125

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales surfactantes no iónicos .....	42
Tabla 2. Datos importantes sobre surfactantes catiónicos. ....	51
Tabla 3. Aplicaciones de surfactantes catiónicos con su adsorción a superficies.....	52
Tabla 4. Ejemplos de interfases que involucran una fase líquida. ....	57
Tabla 5. Valores típicos de tensiones superficiales e interfaciales. ....	59
Tabla 6. Condiciones de evaluación para los sistemas agua-surfactante-poli-electrolito y agua-surfactante-dispersante. ....	88
Tabla 7. Componentes de la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos de pinturas emulsionadas y las propiedades fisicoquímicas evaluadas de cada uno de ellos. ....	91
Tabla 8. Resultados obtenidos de la evaluación de propiedades fisicoquímicas del agua destilada, empleado en la preparación de pinturas emulsionadas. ....	94
Tabla 9. Resultados obtenidos de la evaluación de propiedades fisicoquímicas del dispersante, empleado en la preparación de pinturas emulsionadas. ....	95
Tabla 10. Resultados obtenidos de la evaluación de propiedades fisicoquímicas del polielectrolito, empleado en la preparación de pinturas emulsionadas. ....	96
Tabla 11. Resultados obtenidos de la evaluación de propiedades fisicoquímicas del surfactante no iónico, empleado en la preparación de pinturas emulsionadas.....	97
Tabla 12. Componentes necesarios para la fabricación de la pintura en estudio.....	102
Tabla 13. Propiedades superficiales del surfactante nonilfenol etoxilado de 10 moles a una temperatura de 25 °C. ....	109

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Etapas del proceso de fabricación de pinturas emulsionadas. ....	17
Figura 2. Determinación de la concentración micelar crítica. ....	27
Figura 3. Esquema de formación de micelas. ....	29
Figura 4. Tensión superficial vs. concentración de surfactante para diferentes salinidades. ....	33
Figura 5. Estructuras de algunas representaciones de surfactantes aniónico. ....	36
Figura 6. Mecanismo de reacción para la obtención del ácido sulfónico. ....	37
Figura 7. Obtención de fosfatos de alquilo. ....	38
Figura 8. Estructuras de algunas representaciones de surfactantes no iónicos. ....	40
Figura 9. Síntesis de alquilfenoles. ....	44
Figura 10. Reacción del dímero del isobutileno con fenol para producir ter-octil fenol .....	44
Figura 11. Mecanismo de etoxilación del alquilfenol. ....	45
Figura 12. Estructuras de algunas representaciones de surfactantes catiónicos. ....	48
Figura 13. Síntesis principal de surfactantes de amonio cuaternario, amina primaria. .....	48
Figura 14. Síntesis principal de amina secundaria, por la ruta de una etapa. ....	49
Figura 15. Síntesis principal de amina primaria convertida en 1,3-diaminas. ....	49
Figura 16. Alquil aminas de cadena larga convertidas a aminas terciarias. ....	49
Figura 17. Reacción para la formación de amonio cuaternario. ....	50
Figura 18. Reacción para la formación de éster “quats”. ....	50
Figura 19. Síntesis de surfactante fosfonio. ....	51
Figura 20. Escala HLB tradicional. ....	53
Figura 21. Tensiometro de Dunoy. ....	55
Figura 22. Variación de la tensión superficial e interfacial. ....	60

Figura 23. Modelo de dos pasos para la adsorción de surfactantes catiónicos en sílice gel. a) Forma general de la isoterma. b) Modelo de adsorción propuesto por Atkin & Craig.....	66
Figura 24. Modelo de cuatro pasos para la adsorción de surfactantes catiónicos, forma general de la isoterma y modelo de adsorción propuesto .....	66
Figura 25. Modelo generalizado de adsorción de surfactantes .....	67
Figura 26. Esquema de determinación de la tensión superficial del sistema agua-surfactante.....	86
Figura 27. Esquema de preparación y medición de soluciones para la determinación del punto de turbidez del surfactante NFE-VP. ....	87
Figura 28. Montaje realizado para determinar la sedimentación de sólidos.....	90
Figura 29. Punto de turbidez para el surfactante NFE-VP en función de la concentración.....	98
Figura 30. Curva de la tensión superficial en función del Log-concentración del surfactante NFE-VP en disolución acuosa.....	100
Figura 31. Determinación del punto de turbidez para el surfactante NFE-VP en presencia de polielectrolito.....	103
Figura 32. Determinación del punto de turbidez para el surfactante NFE-VP en presencia de dispersante.....	104
Figura 33. Determinación de la concentración micelar crítica para el sistema agua-surfactante NFE-VP en presencia de dispersante.....	105
Figura 34. Determinación de la concentración micelar crítica para el sistema agua-surfactante NFE-VP en presencia de polielectrolito.....	107
Figura 35. Estabilidad de sistemas constituidos por dióxido de titanio en combinación con agua y agua-surfactante.....	111
Figura 36. Estabilidad de sistemas formados por caolín en combinación con agua y agua-surfactante, agua-polielectrolito y agua-dispersante.....	114
Figura 37. Espectro infrarrojo del surfactante no iónico.....	126

## RESUMEN

El uso de surfactantes no iónicos de tipo nonilfenol etoxilados en el proceso de fabricación de pinturas, han sido empleados a lo largo de la historia para la industria de pinturas con la finalidad de darle tratamiento al agua de manera previa para acondicionarlo al proceso de dispersión de pigmentos. Sin embargo, no se cuenta con amplias referencias que permitan comprender las interacciones que existen entre los aditivos y el surfactante empleados en la etapa previa a la dispersión de pigmentos. En este trabajo se evaluó fisicoquímicamente una formulación a base de surfactante no iónico y aditivos empleados en la fabricación de pinturas emulsionadas. Se obtuvo la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante cuyo valor fue de 0,1500%*m/v* y tensión superficial de 31,37mN/m, empleando el tensiómetro de Dunoy. También se determinó el punto de turbidez de soluciones acuosas de surfactante, cuyo valor obtenido fue 66 °C para concentraciones mayores a 1%*m/v*. En este estudio se caracterizó el efecto de un polielectrolito y un dispersante sobre la CMC y el punto de turbidez del surfactante. Por último, se caracterizó la estabilidad de sistemas sólido-líquido empleando pigmentos de uso común en la fabricación de pinturas (dióxido de titanio y caolín). Se encontró que efectivamente la estabilidad de estos sistemas, se corresponde con la funcionalidad de cada uno de los aditivos en el proceso de fabricación de pinturas, ya que en presencia de polielectrolito y dispersante la cinética de sedimentación es más lenta comparado con el sistema que no incluye los mencionados aditivos.

**Palabras claves:** concentración micelar crítica, punto de turbidez, estabilidad sólido-líquido.

## ABSTRACT

The use of nonionic surfactants type ethoxylated nonylphenol in the process of paint manufacture, have been used throughout history to the paint industry in order to provide treatment to the water previous way to condition the dispersion process pigments. However, you do not have extensive references for understanding the interactions between the additives and the surfactant used in the run-up to the pigment dispersion. This paper physicochemically evaluated a formulation based on nonionic surfactant and additives used in the manufacture of emulsion paints. The critical micelle concentration (CMC) of the surfactant was obtained whose value was 0.1500% m / v of surface tension 31,37mN / m using Dunoy tensiometer. The cloud point of surfactant aqueous solutions was also determined, the value obtained was 66 °C for concentrations greater than 1% m / v. In this study the effect of a polyelectrolyte and a dispersant on the CMC and the surfactant cloud point was characterized. Finally, the stability of solid-liquid systems using pigments commonly used in the manufacture of paints (titanium dioxide and kaolin) was characterized. It was found that indeed the stability of these systems corresponds to the functionality of each of the additives in the process of paint manufacture, since in the presence of polyelectrolyte and dispersant sedimentation kinetics is slower compared to the system not it includes those additives.

## INTRODUCCIÓN

El estudio de surfactantes no iónicos ha sido de gran interés a lo largo de la historia. Los surfactantes del tipo nonilfenol etoxilados son ampliamente usados en la polimerización de emulsiones, así como también en la post adición para la estabilización, para aplicaciones de látex en formulaciones con alto contenido de relleno. Igualmente es empleado en el proceso de fabricación de pinturas, con la finalidad de darle tratamiento previo al solvente para acondicionarlo al proceso de dispersión de pigmentos. Su función principal es permitir la humectación de las partículas, en conjunto con otra serie de aditivos, que en un proceso de cizallamiento promueven la desfloculación y posterior estabilización de partículas sólidas, que son parte de la formulación de pinturas emulsionadas.

Evaluar las propiedades fisicoquímicas del surfactante y cómo actúan los aditivos, empleados en la fabricación de pinturas sobre la acción del mismo, es un factor fundamental en este proceso. Los surfactantes no iónicos de tipo nonilfenol etoxilados son empleados clásicamente en la fabricación de pinturas, sin embargo no se cuenta con referencias que permitan comprender las interacciones que existen entre los aditivos y el surfactante, empleados en la etapa previa a la dispersión de pigmentos.

El propósito de esta investigación consiste en identificar el comportamiento de cada uno de los componentes adicionados y comprender la tecnología que hay en ellos. Teniendo esto en cuenta, se podría formular con las cantidades requeridas que permitan cumplir con la funcionalidad adecuada al proceso de fabricación de pinturas.

Para comprender los fenómenos ocurridos en la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos en el proceso de formulación de pinturas, se llevó a cabo un detallado análisis de las interacciones fisicoquímicas presentes entre el surfactante no iónico de tipo nonilfenol etoxilado y los aditivos, que permiten el acondicionamiento del medio. Cada uno de estos componentes modifica las propiedades del agua, que es el solvente en la preparación de pinturas emulsionadas.

Las propiedades que pueden ser modificadas por la presencia del surfactante y los aditivos son: tensión superficial, actividad interfacial, presencia de iones en el agua, reología, entre otros.

El objetivo principal de esta investigación es la evaluación fisicoquímica de una formulación a base de surfactante no iónico y aditivos empleados en la fabricación de pinturas emulsionadas. Para ello, se han planteado las siguientes etapas:

- Identificar los componentes susceptibles de modificar los parámetros interfaciales de una formulación previa a la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas en forma individual de cada uno de los componentes presentes en el estudio.
- Determinar los cambios fisicoquímicos presentes en la mezcla del surfactante no iónico en disolución acuosa, con los distintos aditivos presentes en la formulación.
- Analizar los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.
- Correlacionar los resultados obtenidos con los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.

## **Capítulo 1 EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN**

En este capítulo se analiza en forma detallada el planteamiento y formulación del problema, los objetivos generales y específicos que se llevaron a cabo, así como la justificación del estudio y por último el alcance de la investigación.

### **1.1 Planteamiento del problema**

Hasta el año 2002, los productos de la empresa C.A. Venezolana de Pinturas (CAVP), estuvieron soportados por la tecnología Sherwin Williams (ubicada en Cleveland, Ohio, Estados Unidos). Ellos eran los responsables de enviar los avances y desarrollos de vanguardia para que CAVP se encargara de realizar las adaptaciones necesarias para la fabricación en el país.

En el año 2003, después de 51 años de relaciones comerciales, ambas empresas deciden no renovar el acuerdo tecnológico y CAVP es ahora la responsable de desarrollar su propia tecnología para satisfacer las necesidades que presenta el mercado. Este proceso de desarrollo tecnológico es llevado a cabo de manera empírica, basado en el conocimiento y las experiencias que desarrollaron las personas que han prestado sus servicios en el Laboratorio de Desarrollo y Aplicaciones. Por tanto CAVP solo se encargaba de realizar adaptaciones y seguir recetas de formulaciones provenientes de los EEUU, sin conocer los detalles de las interacciones y los fenómenos ocurridos en el proceso de fabricación de pinturas.

Con los avances de la química industrial, la ingeniería de la formulación fisicoquímica se ha desarrollado en distintas áreas de la industria, como por ejemplo en la recuperación de petróleo. A finales de los años 70 y principios de los años 80, se

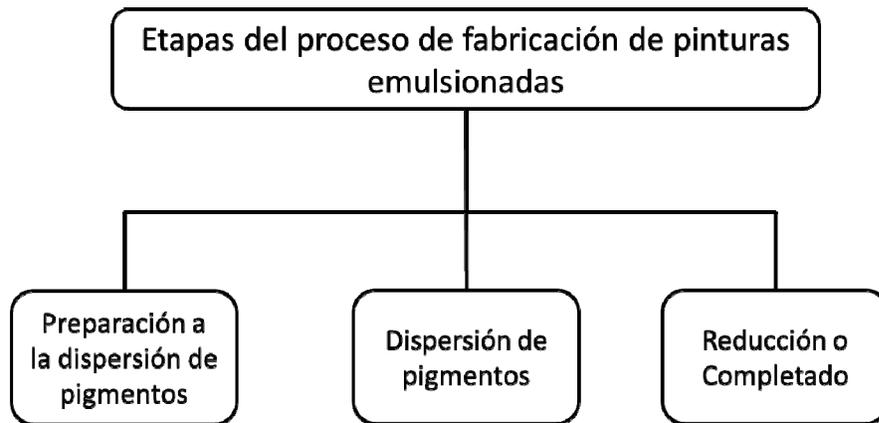
acuño el concepto de la “formulación óptima”, el cual se basó en lograr la tensión interfacial ultra baja en sistemas surfactante-aceite-agua (SOW) mediante la variación de  $n$  parámetros de formulación, como por ejemplo el porcentaje de sal en el agua. La consecuencia final es lograr vencer las fuerzas capilares responsables de retener el crudo en la roca yacimiento y aumentar el recobro del petróleo. Este es un claro ejemplo de cómo la adecuada formulación fisicoquímica produce cambios significativos en una propiedad macro de un sistema.

Por otra parte, la situación actual del país demanda un entendimiento más profundo sobre el uso de los materiales y sus aplicaciones en el procesos productivos, esto es debido a la poca disponibilidad de materias primas, obligan a realizar cambios que pueden impactar de una manera u otra la calidad de los productos. Hoy en día, se hace necesario conocer las interacciones y fenómenos que ocurren en el proceso de fabricación de pinturas, para garantizar el uso eficiente de los recursos disponibles y lograr la sostenibilidad en el mercado.

Identificar el comportamiento de cada uno de los componentes adicionados es de gran importancia para la comprensión y entendimiento de la tecnología de la formulación de pinturas, lo cual podría optimizar el uso y las proporciones requeridas, para conseguir la formulación con los resultados acordes a la calidad del producto en el proceso de fabricación de pinturas.

El proceso de fabricación de pinturas emulsionadas consta fundamentalmente de tres etapas, en la Figura 1 se muestran cada una de ellas. En la primera etapa se realiza la preparación a la dispersión de pigmentos, donde se mezclan los aditivos para el acondicionamiento del solvente. La segunda etapa contempla la dispersión de pigmentos, proceso en el cual son añadidos las cargas y los pigmentos que desarrollan ciertas propiedades en el producto entre las cuales destacan cubrimiento, reología, color, entre otros. Por último, se realiza la etapa de reducción o completado, en la

cual se realizan los ajustes de las especificaciones técnicas que debería tener el producto final.



**Figura 1.** Etapas del proceso de fabricación de pinturas emulsionadas.

El propósito de este trabajo de investigación es comprender los fenómenos fisicoquímicos presentes durante la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos en el proceso de fabricación de pinturas, entender desde el principio de selección de los aditivos hasta el efecto que pueden causar tanto en forma individual como en conjunto sobre el producto terminado.

## 1.2 Formulación del problema

Para comprender los fenómenos ocurridos en la formulación de pinturas, debe llevarse a cabo un detallado análisis de las interacciones fisicoquímicas presentes, ya que se tienen distintos componentes los cuales modifican las propiedades del agua el cual es el solvente principal en la preparación de pinturas emulsionadas. Se cuentan con componentes que modifican la tensión superficial, la actividad interfacial, la presencia de iones en el agua, la reología, entre otros.

Sobre las premisas planteadas anteriormente, se plantean las siguientes interrogantes: ¿Qué cambios ocurren en el agua de fabricación de pinturas al ser mezclada con el surfactante no iónico y los distintos aditivos, en la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos? ¿Qué interacciones fisicoquímica ocurren al adicionar cada uno de los aditivos de la formulación de pinturas?

### **1.3 Objetivos de la investigación**

#### **1.3.1 Objetivo general**

Evaluar fisicoquímicamente una formulación a base de surfactante no iónico y aditivos empleados en la fabricación de pinturas emulsionadas.

#### **1.3.2 Objetivos específicos**

1. Identificar los componentes susceptibles de modificar los parámetros interfaciales de una formulación previa a la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos.
2. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas en forma individual de cada uno de los componentes presentes en el estudio.
3. Determinar los cambios fisicoquímicos presentes en la mezcla del surfactante no iónico en disolución acuosa, con los distintos aditivos presentes en la formulación.

4. Analizar los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.
5. Correlacionar los resultados obtenidos con los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.

#### **1.4 Justificación**

La presente investigación pretende conocer las interacciones fisicoquímicas, provocados por la adición de cada uno de los aditivos en la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos, en el proceso de fabricación de pinturas emulsionadas.

Adicionalmente se desea determinar experimentalmente el cambio en cada una de las propiedades a medir (potencial de hidrógeno, espectro infrarrojo, punto de turbidez, HLB (Balance Hidrofilico - Lipofilico), tensión superficial y concentración micelar crítica.), de acuerdo a la adición de aditivos según su concentración y orden de agregación.

Así mismo se desea realizar un protocolo de adición de aditivos señalando las concentraciones adecuadas, para lograr la estabilidad requerida y lograr obtener las condiciones necesarias, para la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos. Esto permitiría formular productos con agregados nacionales, los cuales pueden ser diseñados y fabricados por la empresa INTEQUIM, la cual pertenece a la misma corporación (Corporación Grupo Químico).

Por otro lado, tomando en cuenta la parte ambiental en la presente investigación, se pretende optimizar el uso de surfactantes no iónicos de tipo

etoxilados, ya que existen riesgos medioambientales significativos asociados con esta clase de sustancias (Fernandez y colaboradores, 2005).

## **1.6 Alcance**

El alcance de esta investigación va dirigido a la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos en la fabricación de pinturas emulsionadas. El proceso de estudio implica la adición del solvente y de los aditivos necesarios, para el acondicionamiento del medio previo a la adición de pigmentos, para posteriormente pasar por el proceso de dispersión.

## Capítulo 2 MARCO TEÓRICO

En este capítulo se recopilan los antecedentes y la información teórica necesaria para el logro de los objetivos a desarrollados en la presente investigación.

### 2.1 Antecedentes

A lo largo del tiempo, se han llevado a cabo estudios de punto de turbidez, tensión superficial, HLB, efectos hidrófobos, entre otras propiedades, en surfactantes no iónicos del tipo polietoxilados. Dichas investigaciones están diferenciadas en el tamaño de la cadena etoxilada, así como también de los aditivos que son agregados en conjunto, y de cómo modifican las diferentes propiedades del caso en estudio. A continuación se destacan los siguientes trabajos:

Perazzo y colaboradores (2015) desarrollaron su teoría acerca del proceso de inversión de fase, que no es solamente una ruta de baja energía común para hacer emulsiones estables para una variedad de productos industriales que van desde alimentos a los productos farmacéuticos, sino que también puede ser un efecto no deseado en algunas aplicaciones, tales como transporte de petróleo crudo en los oleoductos. Existen dos formas principales para inducir la inversión de fases y que son descritos en la literatura, las cuales son, la composición de la inversión de fases (PIC o catastrófica) y la temperatura de inversión de fase (PIT o de transición). En el primero, a partir de una fase (aceite o agua) con surfactantes, la otra fase es añadida gradualmente hasta que vuelve a la fase continua. En PIT, la inversión de fase es impulsada por un cambio de temperatura sin variar la composición del sistema. Dada su relevancia industrial y científica, la inversión de fase ha sido objeto de una serie de documentos en la literatura, incluyendo extensas revisiones. Debido a la variedad de

aplicaciones y la complejidad del problema, la mayoría de las publicaciones se han enfocado ya sea en el comportamiento de fase o en las propiedades interfaciales o el proceso de mezcla de las dos fases. Aunque todos estos aspectos son muy importantes en el estudio de inversión de fase y un gran progreso que se ha hecho sobre este tema, aún hay muchas cosas que faltan describir para estos sistemas. En particular, los mecanismos generales que rigen el fenómeno de inversión no han sido completamente aclarados y las predicciones cuantitativas del punto de inversión de fases se limitan a sistemas y condiciones experimentales específicas. En este artículo examina los diferentes enfoques sobre la inversión de fases y destacan algunas aplicaciones afines, incluyendo perspectivas emergentes.

Patel y colaboradores (2015) estudiaron el efecto de polímeros anfífilicos y no anfífilicos en el comportamiento micelar del surfactante no iónico Triton X-100, para ello emplearon técnicas de caracterización fisicoquímica como punto de turbidez (sus siglas en inglés, CP), dispersión de luz dinámica (sus siglas en inglés, DLS) y dispersión de neutrones de ángulo pequeño (sus siglas en inglés, SANS) para estudiar las interacciones polímero-surfactante que implican Triton X-100 (TX-100) con polímeros no iónicos, a saber, polipropilenglicol (PPG), polietilenglicoles (PEG), así como copolímeros de tres bloques PEG-PPG-PEG y PPG-PEG-PPG. Las moléculas de PEG envuelven a las micelas de TX-100 y no cambian el tamaño del núcleo micelar. Mientras que PPG no altera el tamaño de la micela a temperatura ambiente, sin embargo aumenta drásticamente el tamaño a temperatura elevada. Por otro lado, los copolímeros de tres bloques con diferentes proporciones de PEG / PPG y pesos moleculares muestran efectos inusuales en el comportamiento de punto de nube de TX-100 en comparación con PEG y PPG. En ausencia del polímero, las micelas de TX-100 son de forma elipsoidal a 30 °C, pero esta forma de las micelas aumenta significativamente a temperatura más alta (50 °C). Las micelas elipsoidales de TX-100 se transforman en micelas esféricas en adición de copolímeros de tres bloques.

Barrios y colaboradores (2014) determinaron que las soluciones acuosas de surfactantes no iónicos muestran un comportamiento complejo de fases que incluye la separación de fases líquido-líquido a una temperatura determinada para una concentración dada. El fenómeno de turbidez depende de la estructura del surfactante no iónico. En este trabajo se construyeron los diagramas de fases Temperatura-Concentración (T-C) de las soluciones acuosas de surfactantes no iónicos de tipo nonilfenoles etoxilados, variando el número de etoxilación. Lograron encontrar que el punto de turbidez, para la serie de surfactantes en el rango de concentración estudiado, aumentó al incrementar el promedio de unidades de óxido de etileno de cada surfactante de esta serie.

Grzelczak y Liz-Marza (2014) estudiaron las interacciones hidrofóbicas a nano escala, considerando que los efectos hidrofóbicos están presentes y se manifiestan en los procesos cotidianos como la solubilización de aceite, la precipitación de moléculas, y la formación de partículas o espuma. Aunque este fenómeno es a menudo reconocido, no es fácil de ni de predecir ni de controlar experimentalmente. Sin embargo el efecto hidrófobos ha ido ganando progresivamente el reconocimiento como una importante herramienta para controlar a escala nanométrica, lo que puede llevar al diseño de materiales que respondan a funciones sin precedentes en condiciones de no equilibrio. En esta investigación, proponen diferentes aplicaciones entre las que destacan: Nanosistemas de liberación de medicamentos que liberen una carga en respuesta a un agente externo, así como también las macromoléculas como el ADN y el ARN se ha demostrado como una clase atractiva de moléculas para el diseño y la realización experimental de actuadores moleculares artificiales que pueden cambiar su geometría y las propiedades mecánicas e incluso puede capturar o liberar objetos nanométricos.

Wang y Feng (2010) encontraron un doble punto de nube del copolímero de tribloque óxido de etileno L62 en una solución acuosa, está generalmente atribuida a

las impurezas en el tensoactivo no iónico polimérico. En este trabajo, se han determinado los diagramas de fases parciales de copolímeros de bloques L62, L61, y L92 (incluyendo sus mezclas) en soluciones acuosas con y sin la presencia de 1-butanol, lo que indica que el doble punto de nube no es un carácter peculiar de L62 en una solución acuosa. Basado en un análisis adicional de solubilización del fenol en soluciones acuosas de L62, se propone un diagrama de fase esquemática de tensoactivos no iónicos poliméricos en una solución acuosa. El diagrama de fase esquemática fue apoyado no sólo por los resultados experimentales obtenidos, sino también de acuerdo con los resultados reportados en la literatura.

## **2.2 Bases teóricas**

### **2.2.1 Compuestos Anfífilicos.**

Las sustancias anfífilicas conocidas bajo el nombre de surfactantes, pueden representarse esquemáticamente por la fórmula L-H. La parte lipófila de la molécula (L) es en general un radical hidrocarbonado, tal como el dodecil benceno o el tridecano. Por otra parte, H representa la parte hidrofílica o polar de la molécula, que es en general un grupo oxigenado.

Según el tipo de disociación del grupo hidrofílico en fase acuosa, se denominan surfactantes aniónicos (H = éstersulfato, sulfonato, carboxilato.); catiónicos (H = amonio cuaternario); no iónico (H = polímero de óxido de etileno.), o anfotérico, es decir a la vez aniónico y catiónico, como las betaínas o las taurinas.

A pesar de la gran variedad de sustancias que corresponden a la fórmula L-H, éstas poseen numerosas propiedades en común; el comportamiento global de cada surfactante depende de la importancia relativa de estas dos tendencias H y L. En todo

caso, una disolución de anfífilo presentará siempre una particularidad, a saber que una de las partes del surfactante tendrá afinidad para el solvente mientras que la otra no.

Las moléculas anfífilas presentan a menudo un fenómeno de auto asociación por interacción hidrófoba. Estudios precisos de conductividad, indican que pueden formarse dímeros o trímeros en los cuales se minimiza la superficie de contacto entre las partes hidrófobas (L) y el solvente acuoso polar. Para los surfactantes de cadena lipófila suficientemente larga, típicamente 10 o más grupos metileno, puede existir una asociación a mayor escala, llamada micela. Dicho agregado puede contener varias decenas y aún centenas de moléculas.

Los agregados formados pueden presentarse en una gran variedad de tamaños y estructuras dependiendo de las condiciones de temperatura, pH, etc y de la geometría particular (relación volumen / área de cabeza polar) de la molécula surfactante. Estas estructuras pueden ser esferas, cilindros, bicapas planas, vesículas, etc, (Fernandez-Miconi y Ritacco, 2012).

Desde principio de este siglo, el proceso de asociación reversible de moléculas anfífilas, es decir, moléculas que poseen en su estructura química grupos hidrófobos e hidrófilos, ha despertado un amplio interés, por sus aplicaciones prácticas, lo que ha sido objeto de numerosas investigaciones (Shinoda y colaboradores, 1963).

Uno de los primeros investigadores, que estudiaron este fenómeno fue McBain, quien constató el hecho de que las moléculas de surfactante disueltas en agua podían agregarse de un modo reversible, dando el nombre de micelas a estos agregados. Sin embargo, no será hasta la década de los años treinta, cuando Hartley establece las características estructurales básicas de las micelas formadas por moléculas de surfactante (Katime, 2003).

Las numerosas investigaciones llevadas a cabo, han puesto de manifiesto que los surfactantes sintéticos pueden dar origen a micelas globulares o alargadas. Independientemente de la forma de las micelas, éstas consisten en un núcleo formado por los grupos hidrófobos, conteniendo una pequeña cantidad de agua y rodeado de una corteza constituida por los grupos hidrófilos que se extienden en el medio acuoso. Resulta difícil de explicar cómo las cadenas hidrocarbonadas, relativamente rígidas y que constituyen el grupo hidrófobo en la mayoría de los surfactantes, pueden llenar de forma uniforme el espacio más o menos esférico o cilíndrico correspondiente al núcleo de las micelas. Las micelas más comunes corresponden a las que tienen forma esférica y un número de asociación generalmente comprendido entre 50 y 100 moléculas de surfactante. Este tipo de micelas, suele tener una distribución de tamaños estrecha (Katime, 2003).

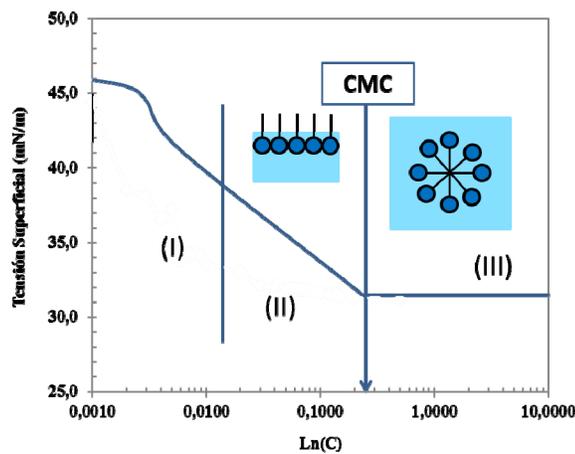
Los surfactantes no iónicos, han despertado un gran interés en la industria por sus usos para la recuperación de aceites y petróleo, portadores de drogas, catálisis química, flotación de espumas, como modelo de reacciones enzimáticas, para la obtención de pequeñas partículas coloidales o para la solubilización de sustancias insolubles en líquidos. Todas estas aplicaciones se derivan de la formación en el medio de las micelas, originadas por la asociación de las moléculas (Katime, 2003).

Las micelas formadas por copolímeros anfífilicos pueden ser monomoleculares, es decir, la micela está constituida por una sola cadena macromolecular, o polimoleculares, las cuales están constituidas por un número determinado de cadenas, que recibe el nombre de "número de asociación" y que depende de una serie de factores como son la estructura del copolímero, el disolvente, entre otras.

En el caso de las asociaciones cerradas, existe una concentración en la cual determinadas propiedades físicas del sistema (como la tensión superficial, la

intensidad de la luz dispersada o la variación de la presión osmótica, por ejemplo), sufren un cambio brusco. Esta concentración, denominada concentración micelar crítica (CMC), sería la concentración a la cual las micelas pueden ser detectadas experimentalmente por la técnica empleada para su estudio.

La Figura 2 indica la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante y posee todas las características del caso general. A partir del valor que corresponde al agua pura (72 mN/m o dina/cm), se observa una disminución de la tensión superficial con el aumento de concentración de surfactante; en esta primera zona (I), la gran mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben en la superficie agua-aire, y la concentración superficial crece rápidamente.



**Figura 2.** Determinación de la concentración micelar crítica.

Fuente: Salager, 1993.

A partir de un cierto valor, la superficie está ocupada por una capa monomolecular de surfactante, y la tensión interfacial decrece linealmente con el logaritmo de la concentración; según la isoterma de Gibbs, esto indica que la concentración superficial permanece constante. En esta segunda zona (II) la superficie es por lo tanto saturada y las moléculas de surfactante que se añaden deben

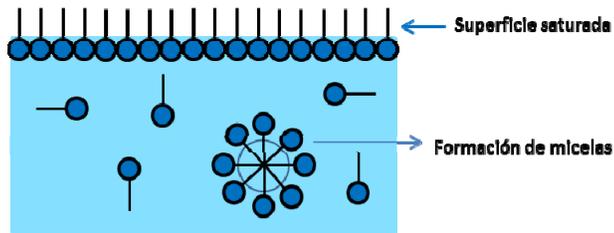
solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no-polar L (Salager, 1993).

A partir de una cierta concentración, la fase acuosa se "satura" en moléculas individuales L-H y se observa el cambio a la tercera zona (III) en la Figura 2, en la cual la tensión superficial permanece constante. En esta región, cualquier molécula suplementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de "saturación" en fase acuosa y su "solubilización" ocurre en agregados de tipo coloidal denominadas micelas.

Se usan comillas para los términos "saturación" y "solubilización", ya que se emplean en un sentido no convencional. Lo correcto sería decir que a partir de cierta concentración, las interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación.

En medio acuoso las micelas pueden agrupar varias decenas y aún algunos centenares de moléculas; la dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante y del ambiente físico-químico. Se observa en el esquema de la Figura 3, la estructura micelar de las moléculas de surfactante.

La CMC corresponde a la transición entre las zonas II y III de la Figura 2; no es en realidad un valor exacto, sino un cierto intervalo de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí.



**Figura 3.** Esquema de formación de micelas.

Fuente: Salager, 1993.

La CMC, que se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas, puede detectarse mediante numerosos métodos, ya que diversas propiedades presentan en esta zona una discontinuidad en su variación. Los métodos más empleados se basan en la variación de la tensión superficial (todos tipos de surfactantes) y de la conductividad electrolítica de las soluciones (solo surfactantes iónicos). También se usa a menudo la variación del coeficiente osmótico, el cual está relacionado con el descenso crioscópico (del punto de congelación).

### 2.2.2 Factores que influncian la CMC

#### - Competencia entre interacciones

La existencia de la CMC como fenómeno bien definido, implica que existe una competencia entre varios tipos de interacciones, las cuales pueden clasificarse en las que favorecen y las que se oponen a la micelización. Cuando más importante es la parte lipófilica o hidrófoba del surfactante, más fuerte es la tendencia en formar micelas y por lo tanto, más baja la CMC.

En cuanto a las interacciones que desfavorecen la formación de micelas, son de dos tipos. Primero aquellas que favorecen la solubilización monomolecular del

surfactante en el agua, esencialmente por efecto de solvatación del grupo polar. Cuanto más polar es este grupo, menor es la tendencia en formar micelas y por lo tanto mayor será la CMC (Salager, 1993).

El segundo efecto desfavorable a la formación de micelas corresponde a las interacciones de tipo electrostático, que resultan en una repulsión entre las partes hidrofílicas de las moléculas de surfactantes asociadas en las micelas. Si las fuerzas de repulsión son demasiado grandes, las moléculas no pueden acercarse suficientemente para que se produzca la interacción hidrófoba entre grupos lipófilico.

#### - Efecto de la estructura del surfactante

La CMC de un surfactante depende a la vez de su grupo hidrofílico (tipo, tamaño, contra-ión) y de su grupo lipofílico (longitud, ramificación).

**Lipófilo:** En medio acuoso, la CMC decrece cuando el número de átomos de carbono del lipófilo del surfactante aumenta. La tendencia general para grupos lipófilico lineales puede representarse mediante la expresión de la ecuación 2-1:

$$\log[CMC] = A - B * N \quad \text{Ecuación 2-1}$$

Fuente: Salager, 1993

donde **N** representa el número de grupos -CH- de la cadena lipófilica lineal; **A** es una constante que depende del hidrófilo y **B** un factor de proporcionalidad cuyo valor es del orden de 0,5 para los surfactantes no iónicos y de 0,3 para los iónicos. El grupo fenil tiene un efecto equivalente a aproximadamente tres grupos metileno (Salager, 1993).

La ramificación del grupo lipofílico es un factor de primera importancia; en efecto otros investigadores han encontrado que la CMC aumenta notablemente con la ramificación, lo que va a la par con el aumento de la solubilidad en agua de los hidrocarburos con su ramificación (Salager, 1993).

La observación anterior también explica el hecho de que la relación entre el logaritmo de la CMC y el número de grupo metileno  $N$  cese de ser lineal, para cadenas largas que tienden a doblarse sobre sí mismas y por lo tanto, ofrecen menos contacto con la fase acuosa.

**Hidrófilo:** En lo que se refiere al grupo hidrofílico, se debe destacar primero que la CMC de los surfactantes no iónicos es en general mucho más baja, que de los iónicos conteniendo un grupo lipofílico equivalente. Eso se debe probablemente al hecho de que cada grupo óxido de etileno contiene dos metilenos, lo que reduce las repulsiones electrostáticas. Éstas y las observaciones precedentes corroboran que la CMC es una medida, probablemente cuantitativa, del nivel de afinidad global de un surfactante para la fase acuosa.

Por otra parte el tipo de grupo hidrofílico y el contra-ión eventual, son ambos factores determinantes; en particular se notará que los surfactantes aniónicos de cationes divalentes tienen una CMC netamente más baja que aquellos de cationes monovalentes, probablemente por el hecho de que tienen una menor ionización. La CMC de los surfactantes no iónicos en los cuales el hidrófilo es una cadena poli-óxido de etileno, puede estimarse por la ecuación 2-2:

$$\log[CMC] = A + B * (EON) \quad \text{Ecuación 2-2}$$

Fuente: Becher, 1967

Donde **EON** es el número de grupos de óxido de etileno en la cadena hidrofílica; **A** es una constante característica del lipófilo y **B** un factor multiplicativo del orden de 0,02 a 0,03 y depende, entre otros factores, de la temperatura (Salager, 1993).

Estas relaciones empíricas ratifican que la CMC está directamente enlazada al carácter hidrofílico-lipofílico del surfactante. Se encuentra que está ligada también al número de agregación, o número de moléculas de surfactante por micela, aunque sea de manera menos rigurosa. Como regla general, el número de agregación aumenta con el carácter lipofílico del surfactante, es decir que varía de manera inversa a la CMC (Salager, 1993).

- **Efecto del ambiente físico-químico.**

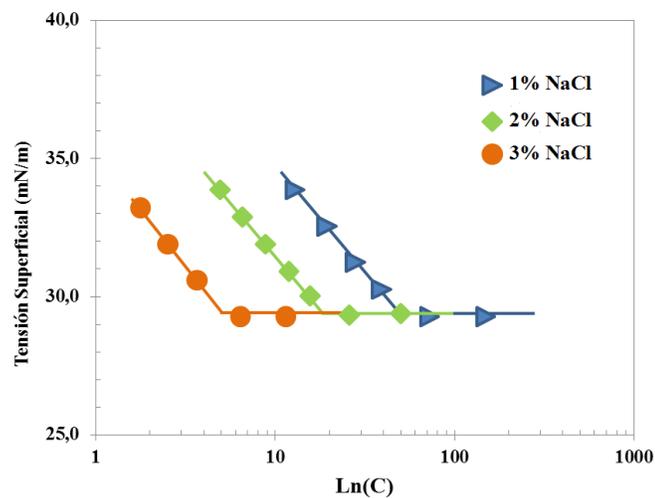
Puesto que los electrólitos y los alcoholes, pueden modificar el poder solubilizante de una disolución acuosa, no es extraño que tengan una influencia sobre la CMC de los surfactantes. En realidad este efecto es muy importante, por las características particulares de las micelas.

En efecto la presencia de solutos en la fase acuosa, puede modificar tanto las interacciones favorables como las desfavorables a la micelización.

**Electrolitos:** La adición de electrolitos tiende a disminuir la solubilidad de muchas sustancias en agua, e incluso puede producir la precipitación en forma de fase sólida. En este sentido, la adición de electrolito disminuye la solvatación de la parte hidrofílica del surfactante.

Por otra parte la adición de electrolito produce una mayor concentración de iones en la vecindad de la superficie de las micelas y por lo tanto resulta en un efecto

de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas. Ambos tipos de efectos favorecen la formación de micelas, y de manera general se puede decir que la presencia de electrolitos tiende a disminuir la CMC; la Figura 4 muestra la variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante para varias salinidades de la fase acuosa. Este efecto es más importante para los iones bivalentes que para los monovalente (Salager, 1993).



**Figura 4.** Tensión superficial vs. concentración de surfactante para diferentes salinidades.

Fuente: Salager, 1993

Para los surfactantes no iónicos o anfotéricos el efecto de los electrolitos es cualitativamente semejante, pero de magnitud notablemente menor. Se ha propuesto la siguiente relación mostrada en la ecuación 2-3:

$$\log[CMC] = A - B * S \quad \text{Ecuación 2-3}$$

Fuente: Becher, 1967

La disminución de la CMC se atribuye a una reducción de la solubilidad del grupo hidrófilico por desolvatación, y por otra parte a un aumento de las interacciones entre el grupo lipófilico y la disolución acuosa. La presencia de electrólito puede producir micelas no-esféricas y hasta cilíndricas.

### **2.2.5 Clasificación de los surfactantes**

La clasificación primaria de los surfactantes, se hace sobre la base de la carga del grupo de la cabeza polar. Es una práctica común para dividir los surfactantes en aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos y anfotericos (Holmberg, 2002). Los surfactantes zwitteriónicos presentan tanto un comportamiento aniónico y catiónico en condiciones normales. Un surfactante anfoterico es uno que, dependiendo del pH, pueden ser catiónicos, zwitteriónicos o aniónicos. Entre las sustancias orgánicas comunes, los aminoácidos son ejemplos bien conocidos de compuestos anfotericos (Holmberg, 2002).

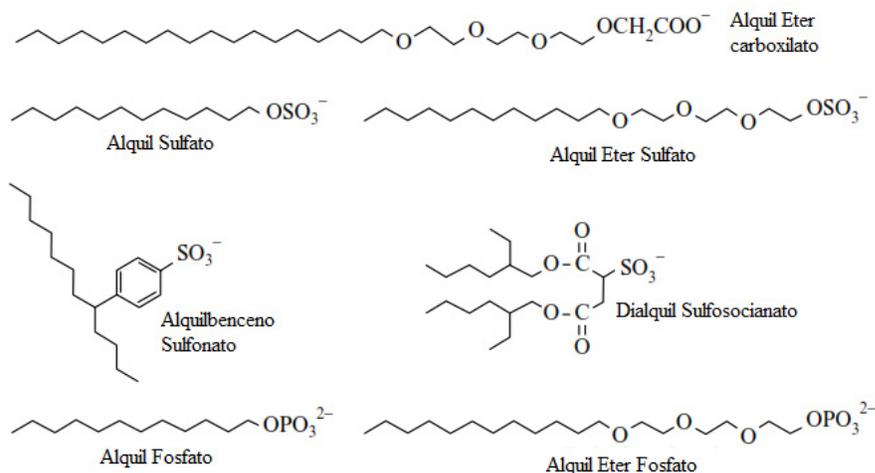
La mayoría de los surfactantes iónicos son monovalentes, pero también hay importantes ejemplos de anfifilos aniónicos divalentes. Para los surfactantes iónicos, la elección del contraión juega un papel importante en las propiedades fisicoquímicas. La mayoría de los surfactantes aniónicos tienen sodio como contraión, pero otros cationes, tales como litio, potasio, calcio y aminas protonadas, se utilizan como contraiones de surfactantes con fines especiales. El contraión de los surfactantes catiónicos es generalmente un haluro o sulfato de metilo.

El grupo hidrófobo es normalmente un hidrocarburo (alquilo o alquilarilo), pero también puede ser un polidimetilsiloxano o un fluorocarbono. Los dos últimos tipos de surfactantes son particularmente eficaces en sistemas no acuosos.

Por algunos surfactantes hay cierta ambigüedad en cuanto a la clasificación. Por ejemplo, tensoactivos de óxido de amina se refieren a veces como zwitteriónicos, a veces como catiónicos y a veces como no iónicos. Su carga es dependiente del pH y en el estado neto neutral, que puede ser visto como que tiene cargas aniónicas y catiónicas distintas o como compuestos no iónicos dipolares. Los etoxilados de aminas grasas que contienen tanto un átomo de nitrógeno amino (grupo polar catiónico) y la cadena de polioxietileno (grupo polar no iónico), pueden ser incluidos en cualquiera de los catiónicos o la clase no iónicos. El carácter no iónico domina cuando la cadena de polioxietileno es muy larga, mientras que para cadenas medianas y cortas las propiedades fisicoquímicas son principalmente las de tensoactivos catiónicos (Holmberg, 2002).

Los surfactantes que contienen tanto un grupo aniónicos, tales como sulfato, fosfato o carboxilato y una cadena de polioxietileno también son comunes. Estos surfactantes, conocidos como sulfatos de éter, etc., contienen invariablemente cadenas de polioxietileno cortas, típicamente dos o tres unidades de oxietileno y por lo tanto siempre se clasifican como surfactantes aniónicos.

***Surfactantes aniónico:*** Carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato son los grupos polares que se encuentran en los tensoactivos aniónicos. La Figura 5 muestra estructuras de los tipos de surfactantes más comunes que pertenecen a esta clase.



**Figura 5.** Estructuras de algunas representaciones de surfactantes aniónico.

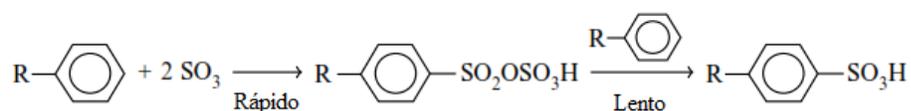
Fuente: Holmberg, 2002

Los surfactantes aniónicos, se utilizan en mayor volumen que cualquier otra clase de tensoactivo. Una estimación aproximada de la producción de surfactante en todo el mundo es de 10 millones de toneladas por año, de los cuales aproximadamente 60% son aniónicos (Holmberg, 2002). Una razón principal de su popularidad es la facilidad y el bajo coste de fabricación. Los tensoactivos aniónicos, se utilizan en la mayoría de las formulaciones de detergentes y la mejor detergencia se obtiene por cadenas alquilo y alquilaril en el intervalo de C12 a C18.

Los contraiones más utilizados son el sodio, potasio, amonio, calcio y diversas aminas protonadas. El sodio y el potasio imparten solubilidad en agua, mientras que el calcio y el magnesio, promueven la solubilidad en aceite.

Los alquilbencenosulfonatos han sido tradicionalmente el trabajo más complejo entre los tensoactivos sintéticos. Ellos son ampliamente utilizados en detergentes domésticos, así como en una variedad de aplicaciones industriales. Están

producidas por sulfonación de alquilbencenos. En síntesis a gran escala, el trióxido de azufre es el agente de sulfonación de elección, pero otros reactivos, tales como ácido sulfúrico, oleum ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{nSO}_3$ ), ácido clorosulfónico ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ) o ácido amidosulfónico (ácido sulfámico,  $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ ), también se pueden utilizar y puede ser preferible para fines específicos. La síntesis industrial se lleva a cabo normalmente en un proceso continuo, utilizando un reactor de película descendente. El primer paso de los resultados de la síntesis en la formación de ácido piro-sulfónico, que reacciona lentamente y de forma espontánea para dar el ácido sulfónico, tal como se observa en la Figura 6.



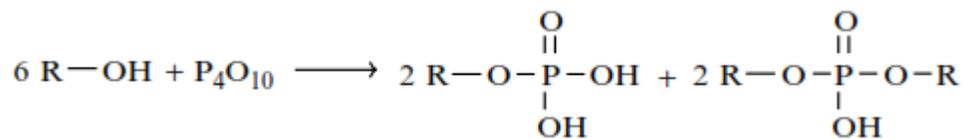
**Figura 6.** Mecanismo de reacción para la obtención del ácido sulfónico

Fuente: Holmberg, 2002

El ácido sulfónico se neutraliza posteriormente, por lo general por la soda cáustica, para dar la superficie activa a la sal de sulfonato de alquilbenceno. Debido a la voluminosidad del sustituyente alquilo, el proceso da casi exclusivamente p-sulfonación. R en el esquema anterior es típicamente un grupo alquilo de 12 átomos de carbono. Originalmente, alquilbencenos como productos intermedios de surfactantes se basan en alquilo ramificados, pero estos han sido reemplazados por sus homólogos lineales, dando así el sulfonato de alquilbenceno lineal (LABS o LAS). La biodegradación es mucho más rápida (Holmberg, 2002) y ha sido el principal motor de la transición a las cadenas sin ramificaciones. Los alquilbencenos son sintetizados por alquilación de benceno con un n-alqueno o con cloruro de alquilo usando HF o  $\text{AlCl}_3$  como catalizador. La reacción produce una mezcla de isómeros

con el grupo fenilo unido a una de las posiciones no terminales de la cadena de alquilo.

Los surfactantes aniónicos que contienen fosfato, ambos fosfatos de alquilo y fosfatos de éter de alquilo, se obtienen mediante el tratamiento del alcohol graso o etoxilatos de alcohol con un agente de fosforilación, por lo general pentóxido de fósforo, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. La reacción produce una mezcla de mono éster y di ésteres de ácido fosfórico, y la relación entre los ésteres se rige por la relación de los reactivos y la cantidad de agua en la mezcla de reacción, como se observa en la Figura 7.



**Figura 7.** Obtención de fosfatos de alquilo.

Fuente: Holmberg, 2002

Todos los fosfatos tensoactivos comerciales contienen tanto mono-y diésteres de ácido fosfórico, pero las cantidades relativas varían de un productor a otro. Puesto que las propiedades fisicoquímicas del fosfato de alquilo dependen de la relación de los ésteres, los fosfatos de alquilo de diferentes proveedores son menos intercambiables que otros surfactantes. Los tensoactivos de fosfatos se utilizan en la industria de elaboración de metal donde se toma ventaja de sus propiedades anticorrosivas. También se utilizan como emulsionantes en formulaciones para la protección de las plantas (Holmberg, 2002).

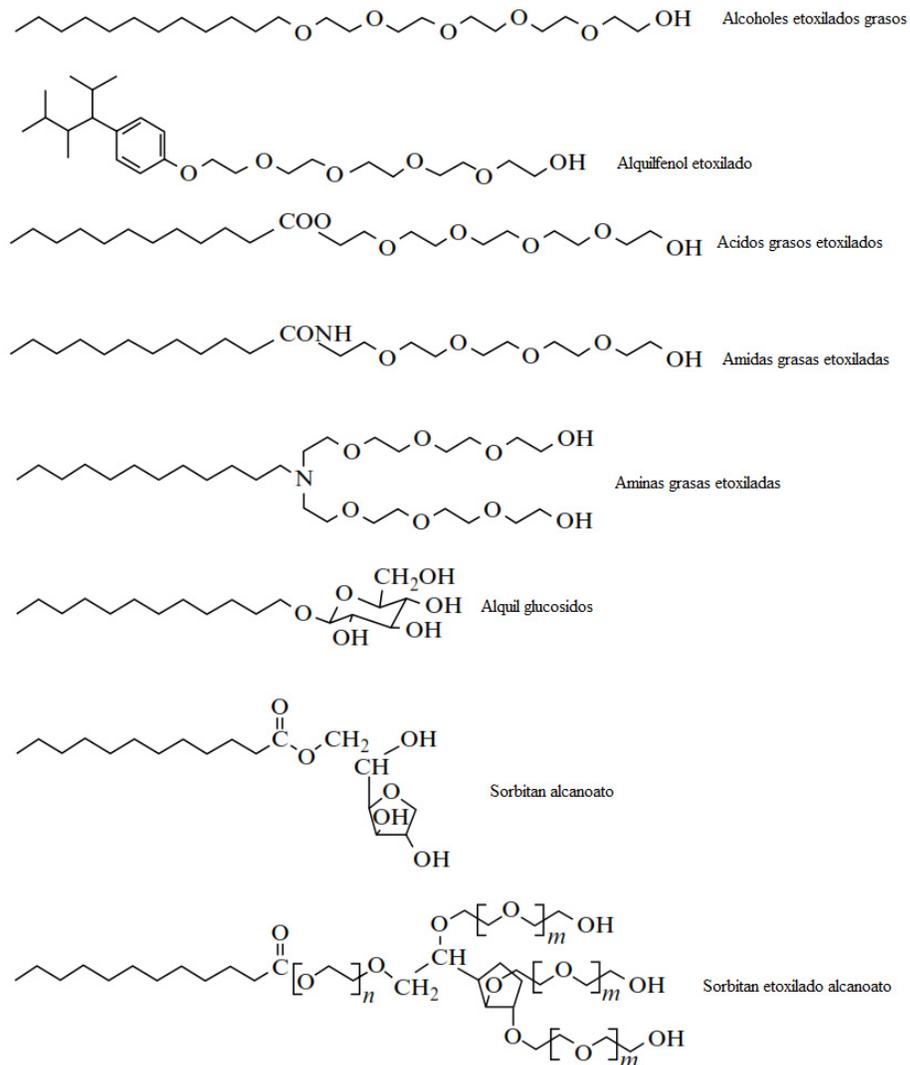
**Surfactantes no iónicos:** Los surfactantes no iónicos tienen ya sea un poliéter o una unidad de polihidroxilo como el grupo polar. En la gran mayoría de los no iónicos, el grupo polar es un poliéter que consiste de unidades de oxietileno, hechos

por la polimerización de óxido de etileno. En sentido estricto, el prefijo "poli" es un término equivocado. El número típico de unidades de oxietileno en la cadena polar de cinco a diez (Holmberg, 2002), aunque algunos tensoactivos, por ejemplo dispersantes, a menudo tienen cadenas de oxietileno más largas. La etoxilación se lleva a cabo generalmente bajo condiciones alcalinas. Cualquier material que contiene un hidrógeno activo puede ser etoxilado. Los materiales de partida más comúnmente utilizados son los alcoholes grasos, alquilfenoles, ácidos grasos y aminas grasas. Los ésteres, por ejemplo, aceites triglicéridos, pueden estar etoxilados en un proceso que, en una reacción en un solo recipiente, implica la hidrólisis alcalina del éster, seguido por etoxilación del ácido y el alcohol formado y condensación parcial posterior de las especies etoxiladas. Los etoxilados de aceite de ricino, que se utilizan para aplicaciones de alimentación de los animales, constituyen un interesante ejemplo de surfactantes a base de triglicéridos (Holmberg, 2002).

Ejemplos de polihidroxilo (poliol) a base de tensoactivos son los ésteres de sacarosa, ésteres de sorbitán, glucósidos de alquilo y ésteres de poliglicerol, el último tipo es realmente una combinación de poliol y el agente tensoactivo de poliéter. Los surfactantes poliol también puede ser etoxilado. Un ejemplo común es ésteres de ácidos grasos de sorbitán (conocido bajo el nombre comercial de Span) y los productos etoxilados correspondientes (conocidos como Tween) (Holmberg, 2002). La estructura de anillo de cinco miembros de sorbitán está formada por deshidratación de sorbitol durante la fabricación. Los tensoactivos de ésteres de sorbitán son comestibles y por lo tanto, útiles para aplicaciones de alimentos y medicamentos (Holmberg, 2002).

La Figura 8 muestra las estructuras de los surfactantes no iónicos más comunes. Como se ha mencionado, un surfactante a base de oxietileno comercial consiste en un espectro muy amplio de compuestos, más amplio que para la mayoría de otros tipos de tensoactivos. Los etoxilados de ácidos grasos constituyen mezclas

particularmente complejas con altas cantidades de poli (etilenglicol) y ácido graso como subproductos.



**Figura 8.** Estructuras de algunas representaciones de surfactantes no iónicos.

Fuente: Holmberg, 2002

Los agentes surfactantes no iónicos más importantes son los etoxilados de alcoholes grasos. Se utilizan en los detergentes líquidos y en polvo, así como en una variedad de aplicaciones industriales. Son particularmente útiles para estabilizar emulsiones de aceite en agua. Los etoxilados de alcoholes grasos pueden ser

considerados como hidrolíticamente estable en el intervalo de pH 3 a 11. Se someten a una oxidación lenta en el aire, sin embargo, y algunos productos de oxidación, por ejemplo, aldehídos e hidroperóxidos, son más irritantes para la piel que el tensoactivo intacto.

- **Principales tipos y cadena polióxido de etileno**

En los últimos 40 años, los surfactantes no iónicos han tenido cada vez más importancia, hasta llegar al 35% del mercado mundial que les corresponde hoy en día (Fernandez, 2004). Estos surfactantes no producen iones en disolución acuosa y por lo tanto son compatibles con los demás tipos de surfactantes y pueden integrarse en formulaciones complejas. Por otra parte son muchos menos sensibles que los surfactantes iónicos a la presencia de electrolitos, especialmente cationes divalentes.

Los surfactantes no iónicos son en general buenos detergentes humectantes y emulsionantes. Algunos de ellos tienen excelentes propiedades espumantes. Por todas estas propiedades, se encuentran hoy en día en todos los tipos de formulaciones detergentes líquidos o en polvo y en otras aplicaciones.

Existen diferentes tipos de surfactantes no iónicos, Tabla 1, pero el mercado está dominado (70%) (Fernandez , 2004) por los derivados conteniendo una cadena polióxido de etileno fijada sobre un grupo hidróxilo o amina.

**Tabla 1.** Principales surfactantes no iónicos

<u>Tipo de surfactante no iónico</u>	<u>% del total</u>
Alcoholes lineales etoxilados	40
Alquil fenoles etoxilados	20
Esteres de ácidos grasos	20
Derivados de aminas y amidas	10
Copolímeros óxidos de etileno-óxido de propileno	-
Polialcoholes de polialcoholes etoxilados	-
Tiolis (mercaptanos) etoxilados	-

Fuente: Fernández, 2004

Como es sabido, el óxido de etileno (abreviado EO), puede condensarse sobre una gran variedad de moléculas de fórmula general RXH, susceptibles de ionizarse en forma  $RX^-$ . Según la acidez relativa del grupo RXH y del producto de la condensación  $RXCH_2CH_2OH$ , ocurre primero una condensación de un mol de óxido de etileno sobre todas las moléculas RXH o puede producirse una policondensación para formar una cadena polióxido de etileno. Es la razón por la cual los productos comerciales presentan una distribución de número de grupos óxido de etileno (abreviado ethylene oxyde number EON), lo que puede ser una ventaja o una desventaja según las aplicaciones.

Típicamente se requiere por lo menos 5 a 7 grupos óxidos de etileno para obtener una buena solubilidad en agua, dependiendo del lipofílico (Fernandez, 2004). Sin embargo para ciertas aplicaciones se usan surfactantes con 40 o más grupos EO, en los cuales la parte hidrofílica, a saber la cadena polióxido de etileno (PEO) son mucho más voluminosos que la parte lipofílica.

Las cadenas polióxido de etileno poseen dos grupos metileno por cada oxígeno, y por lo tanto presentan una doble afinidad hidrofílica-lipofílica con dominante hidrofílica. Si se añade un grupo metileno adicional, como en las cadenas

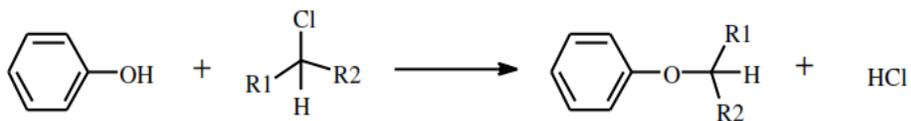
polióxido de propileno (PPO), se obtiene una dominante lipófila. Eso significa que la cadena polióxido de etileno puede considerarse solo como levemente hidrofílica.

Ambos tipos de cadenas (PEO/PPO) tienen una tendencia a doblarse sobre sí misma para formar "pelotas", las cuales optimizan las interacciones con el solvente. La solubilidad en agua de las cadenas PEO, está asegurada por un mecanismo de solvatación de los átomos de oxígeno; cuando la temperatura aumenta, las interacciones de solvatación disminuyen y el surfactante se torna menos hidrosoluble, hasta llegar a una cierta temperatura llamada "punto de turbidez" a la cual el surfactante forma una fase separada, en forma de pequeñas gotitas que producen una turbidez antes de separarse por gravedad.

Al contrario de los surfactantes iónicos, los surfactantes no iónicos polietoxilados se vuelven menos hidrosolubles o menos hidrofílicos cuando la temperatura aumenta. Esta propiedad puede ser de cierta utilidad, pero también puede producir problemas en ciertas aplicaciones (Fernandez, 2004).

#### - **Alquil fenoles etoxilados**

Los alquilfenoles se producen por dos métodos, dependiendo del tipo de materia prima disponible. La primera vía consiste en producir cloroparafinas en las cuales el átomo de cloro está distribuido aleatoriamente. Luego se hace reaccionar la cloroparafina con el fenol en presencia de un catalizador de tipo Friedel-Crafts (Ver Figura 9).

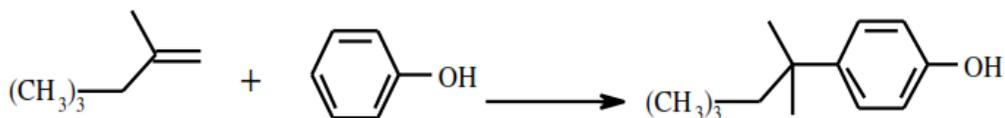


**Figura 9.** Síntesis de alquifenoles.

Fuente: Fernández, 2004

Con n-parafinas se obtienen así alquifenoles con cadena alquilo lineal y por lo tanto fácilmente biodegradables (Fernandez, 2004).

Se utiliza todavía la segunda vía de adición de olefina, generalmente trímero o tetrámero de propileno, o dímero del isobutileno, los cuales producen alquifenoles altamente ramificados de tipo nonil, dodecil y octil respectivamente. La siguiente reacción del dímero del isobutileno con fenol produce un ter-octil fenol, base de los surfactantes TRITON X (Ver Figura 10).



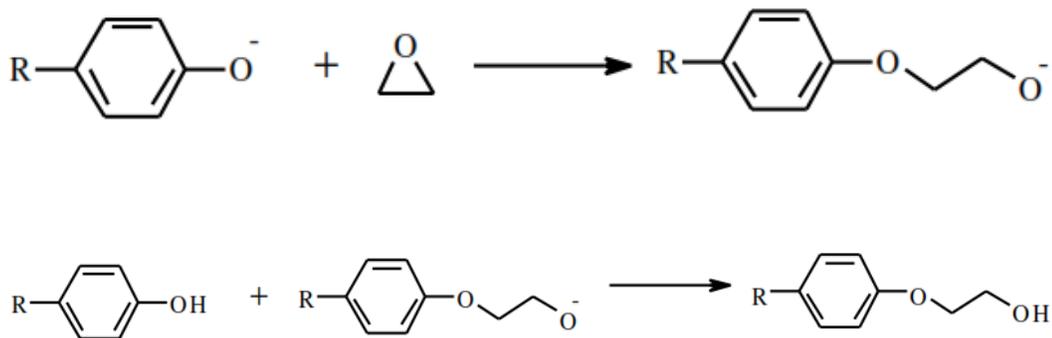
**Figura 10.** Reacción del dímero del isobutileno con fenol para producir ter-octil fenol

Fuente: Fernández, 2004

En presencia del catalizador trifloruro de boro, se obtiene más de 90% de alquilación en posición para. Con exceso de olefina se obtiene una cierta cantidad de dialquil (orto/para) fenoles, que en general no tienen mucho interés (Fernandez, 2004).

La etoxilación del alquifenol se realiza a 150 a 200°C con una presión de óxido de etileno de 1,5 a 5 atmósferas y en presencia de 0,5-1% de catalizador

alcalino (KOH, NaOH, NaOCH, Na). El proceso es similar al caso de la etoxilación de los alcoholes. Sin embargo la reacción ocurre en dos etapas distintas (Fernandez, 2004). Ya que ión fenolato es más ácido que el etoxilato, se produce primero la condensación de un mol de óxido de etileno sobre todos los radicales fenol (Ver Figura 11).



**Figura 11.** Mecanismo de etoxilación del alquilfenol

Luego se produce la policondensación de óxido de etileno sobre el etoxilado formado, con la velocidad independiente del número de grupos de óxido que puede expresarse por la ecuación 2-4.

$$mol\%conEON = e^{-EON+1} * EONM^{EON-1} / (EON - 1) \quad \text{Ecuación 2-4}$$

Fuente: Fernandez, 2004

Donde EONM es el valor promedio de EON en la distribución.

Los productos comerciales más corrientes son los octil, nonil, dodecil fenoles etoxilados con 4 a 40 grupos EO. Para uso de detergentes se prefieren los octil o nonil fenoles con EON entre 8 y 12. Con EON inferior a 5, se usan como agentes antiespumantes y surfactantes liposolubles. Con EON entre 6 y 8, son excelentes

tensoactivos. Para EON superiores a 10 son agentes humectantes, detergentes o dispersantes liposolubles (Fernandez, 2004). Cuando el EON supera 20, ya son buenos detergentes a alta temperatura y en presencia de electrolito, y se usan como dispersantes de jabones de calcio. El mayor uso de los alquil fenoles etoxilados es la preparación de detergentes domésticos e industriales. Los detergentes líquidos contienen típicamente 20% de materia activa no iónica de este tipo. Se usan en productos de limpieza para piso, y en detergentes industriales para metales (en medio ácido), en emulsiones herbicidas y pesticidas, en los procesos de polimerización en emulsión de acetato de vinilo y acrilatos, en emulsiones de ceras etc (Fernandez A, 2004).

Con el aumento del uso de los surfactantes no iónicos, se presenta el mismo problema de biodegradabilidad que con los alquil benceno sulfonatos, los alquilfenoles etoxilados con cadena alquil ramificada son poco biodegradables y además poseen una cierta toxicidad biológica, por lo cual tenderán en el futuro a desaparecer para ser reemplazados por los alcoholes alquilfenoles lineales (Fernandez, 2004).

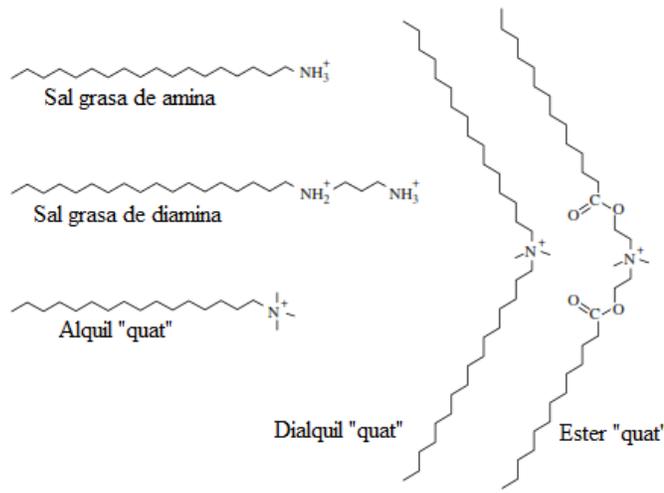
Los surfactantes no iónicos, tienen la ventaja de que son estables con la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo. Al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en aguas blandas y duras. Su naturaleza química los hace compatible con otros tensoactivos aniónicos, catiónicos y coloides cargados positiva y negativamente. Estas características los hacen valiosos como materia prima para la formulación de diversos productos industriales como (Fernandez, 2004):

- Agricultura: concentrados emulsionables y polvos mojables.
- Látex: emulsionantes primarios y coemulsionantes.
- Curtido: desengrase, teñido, engrasado.

- Textiles: mercerizado, blanqueado, blanqueado, teñido, descrude.
- Procesos de metales: limpiadores alcalinos.
- Pinturas en emulsión: humectación y dispersión de pigmentos.
- Petróleo: tratamiento de pozos de gas, aditivos para lodos de perforación.
- Pulpa y papel: lavado de pulpa, destintado de papel, humectante y suavizante.
- Química: intermediario de síntesis de otros surfactantes aniónicos y catiónicos.
- Limpiadores en general: limpiadores de pisos, detergentes de lavandería combinados en pequeña proporción con los tensoactivos aniónicos.

***Surfactantes Catiónicos:*** La gran mayoría de los surfactantes catiónicos se basan en el átomo de nitrógeno que lleva la carga catiónica. Son comunes los productos a base de amonio cuaternario y de amina. Las aminas sólo funcionan como un agente surfactante en el estado protonado; por lo tanto, no pueden ser utilizados con un pH elevado. Los compuestos de amonio cuaternario, llamados "quats", no son sensibles al pH. Los surfactantes catiónicos no cuaternarios son también mucho más sensible a los aniones polivalentes. Las aminas etoxiladas, explicadas en la sección de surfactantes no iónicos, (ver Figura 8) poseen propiedades características tanto de catiónicos y no iónicos.

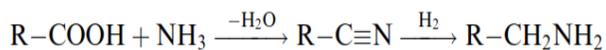
La Figura 12 muestra las estructuras de algunos surfactantes catiónicos típicos. El éster "quat" representa un nuevo tipo, que en gran medida ha sustituido "quats" de dialquilo como agentes suavizantes textiles.



**Figura 12.** Estructuras de algunas representaciones de surfactantes catiónicos.

Fuente: Holmberg, 2002

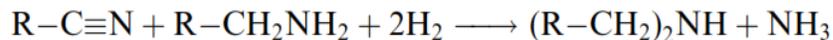
El procedimiento de síntesis principal de surfactantes de amonio cuaternario no éster es por la ruta de nitrilo. Un ácido graso se hace reaccionar con amoníaco a alta temperatura para producir el nitrilo correspondiente, una reacción que procede a través de un intermedio de amida. El nitrilo se hidrogena posteriormente a amina primaria usando un catalizador de cobalto o níquel (ver Figura 13):



**Figura 13.** Síntesis principal de surfactantes de amonio cuaternario, amina primaria.

Fuente: Holmberg, 2002

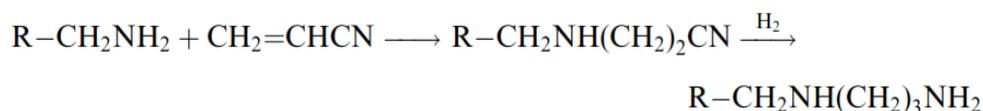
Las Aminas secundarias pueden ser producidas ya sea directamente a partir del nitrilo o en una reacción de dos etapas a partir de la amina primaria. En la ruta de una etapa, la cual podría ser a través de una imina intermedia, el amoníaco se elimina continuamente de la reacción con el fin de promover la formación de amina secundaria (ver Figura 14);



**Figura 14.** Síntesis principal de amina secundaria, por la ruta de una etapa.

Fuente: Holmberg, 2002

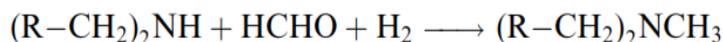
Las aminas primarias se pueden convertir a cadena larga 1,3-diaminas por cianoetilación como se muestra en la Figura 15:



**Figura 15.** Síntesis principal de amina primaria convertida en 1,3-diaminas.

Fuente: Holmberg, 2002

Las alquil aminas de cadena larga primarias o secundarias pueden ser metiladas a las aminas terciarias, por ejemplo, por reacción con formaldehído en condiciones de reducción, ver Figura 16:



**Figura 16.** Alquil aminas de cadena larga convertidas a aminas terciarias.

Fuente: Holmberg, 2002

El óxido de etileno también se puede utilizar como agente de alquilación para convertir aminas primarias o secundarias en aminas terciarias con las estructuras generales  $\text{R}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  and  $(\text{R}-\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Los compuestos de amonio cuaternario se preparan habitualmente a partir de amina terciaria por reacción con un agente alquilante adecuado, tal como cloruro de

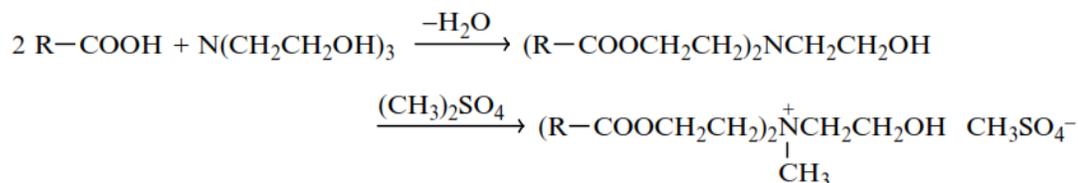
metilo, bromuro de metilo o sulfato de metilo, la elección del reactivo determinará el contraión del surfactante, ver Figura 17.



**Figura 17.** Reacción para la formación de amonio cuaternario.

Fuente: Holmberg, 2002

Los éster que contienen surfactantes de amonio cuaternario, "éster quats" se preparan por esterificación de un ácido graso (o un derivado de ácido graso) con un alcohol amino seguido por N-alkilación. El proceso es mostrado en la Figura 18, para trietanol amina como el alcohol amina y sulfato de dimetilo como el agente de metilación:



**Figura 18.** Reacción para la formación de éster "quats".

Fuente: Holmberg, 2002

Los compuestos a base de nitrógeno constituyen la gran mayoría de los surfactantes catiónicos. Sin embargo, también existen surfactantes de fosfonio, sulfonio y sulfoxonio. Los dos primeros son hechos por tratamiento de trialquilfosfina o dialquil sulfuro, respectivamente, con cloruro de alquilo, como se muestra para la síntesis de surfactante fosfonio (ver Figura 19):



**Figura 19.** Síntesis de surfactante fosfonio.

Fuente: Holmberg, 2002

Los surfactantes de sulfoxonio se preparan por oxidación con peróxido de hidrógeno de la sal de sulfonio. El uso industrial de surfactantes catiónicos no nitrogenados es pequeño, ya que sólo rara vez se dan ventajas de rendimiento sobre sus contrapartes de nitrógeno menos expansivas. La superficie activa de surfactantes de fosfonio que llevan un grupo alquilo de cadena larga y tres grupos metilo son encontrados en uso como biocidas.

La mayoría de las superficies, metales, minerales, plásticos, fibras, membranas celulares, etc., se cargan negativamente. Los usos principales de los catiónicos se refieren a su tendencia a adsorber en estas superficies. Al hacerlo, imparten características especiales a la superficie. Algunos ejemplos se dan en la Tabla 3, mientras que algunos hechos importantes acerca de surfactantes catiónicos se dan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Datos importantes sobre surfactantes catiónicos.

- 
1. Se trata de la tercera clase surfactante más grande.
  2. El general no son compatibles con los aniónicos (aunque hay excepciones importantes).
  3. Los catiónicos son hidrolíticamente estables y muestran mayor toxicidad acuática que la mayoría de las otras clases de surfactantes.
  4. Ellos se absorben fuertemente a la mayoría de superficies y sus principales usos están relacionados con la modificación de superficie in situ.
- 

Fuente: Holmberg, 2002

**Tabla 3.** Aplicaciones de surfactantes catiónicos con su adsorción a superficies.

<b>Superficie</b>	<b>Aplicación</b>
Acero	Agente anticorrosión
Minerales	Colector de flotación
Pigmentos Inorgánicos	Dispersantes
Plásticos	Agente antiestático
Fibras	Agente antiestático, suavizante de telas
Cabello	Acondicionador
Fertilizantes	Anti aglutinante
Paredes celulares bacterianas	Bactericida

Fuente: Holmberg, 2002

### **2.2.6 Balance hidrofílico-lipofílico (HLB)**

Un valor importante para la selección del tensoactivo para las diversas aplicaciones es el balance hidrofílico - lipofílico (HLB), el cual se basa en el porcentaje relativo de los grupos lipofílicos-hidrofílicos en una molécula de surfactante. Los surfactantes con un bajo valor de HLB normalmente forman emulsiones W / O (agua en aceite), mientras que aquellos con un alto valor de HLB forma una emulsión O / W (aceite en agua). El intervalo de HLB requerido para diferentes aplicaciones está dado en la Figura 20.

El HLB se basa en un método experimental que consiste en atribuir un cierto número de HLB a los agentes emulsionantes a partir de datos relativos a la estabilidad

de una emulsión. Éste número representa implícitamente varios parámetros y da cuenta del balance hidrofílico-lipofílico del sistema (Anthony, 2009)

Griffin utilizó éste procedimiento para emulsionar un aceite dado en el agua. Para ellos escogió dos surfactantes de referencia, el ácido oleico y el oleato de potasio, para los cuales el número de HLB fijados fueron 1 y 20. Se supone que los dos surfactantes utilizados como referencia primaria, como cualquier otro surfactante, pueden mezclarse siguiendo una regla lineal basada en fracciones en peso, como se muestra en la ecuación 2-5.

$$HLB_M = X_1 * HLB_1 + X_2 * HLB_2 \quad \text{Ecuación 2-5}$$

Fuente: Anthony, 2009

Dónde:

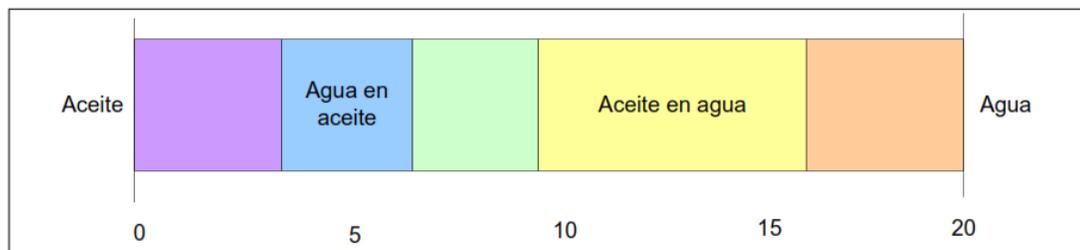
$HLB_M$ : valor de HLB del surfactante en estudio

$HLB_1$ : valor de HLB del surfactante 1

$HLB_2$ : valor de HLB del surfactante 2

$X_1$ : fracción en masa del surfactante 1

$X_2$ : fracción en masa del surfactante 2



**Figura 20.** Escala HLB tradicional

Fuente: Anthony, 2009

### **2.2.7 Tensión superficial**

La tensión superficial es una de las técnicas más antiguas aplicadas para estudiar las mezclas acuosas de surfactantes. Se basa en la evidencia experimental de que un agente tensoactivo, iónico o no iónico, tiende a agruparse en la interfase agua-aire exponiendo a la fase de vapor de su parte menos hidrofílica, reduciendo así la tensión superficial del disolvente. (Vitagliano y colaboradores, 1998).

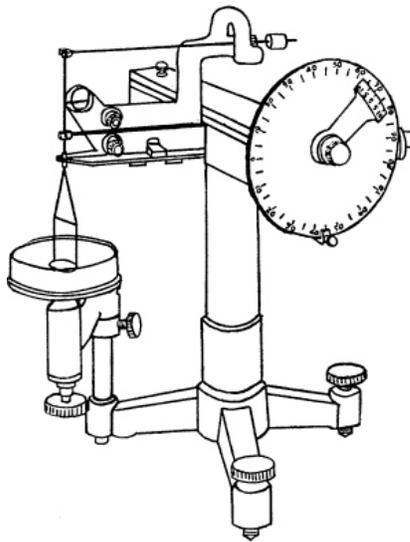
La tensión superficial es la cantidad de energía necesaria para que un líquido aumente su superficie por unidad de área. A nivel microscópico, la tensión superficial se debe a que las fuerzas que afectan a cada molécula son diferentes en el interior del líquido y en la superficie. Así, en el seno de un líquido cada molécula está sometida a fuerzas de atracción que en promedio se anulan. Esto permite que la molécula tenga una energía bastante baja. Sin embargo, en la superficie hay una fuerza neta hacia el interior del líquido.

Rigurosamente, si en el exterior del líquido se tiene un gas, existirá una mínima fuerza atractiva hacia el exterior, aunque en la realidad esta fuerza es despreciable debido a la gran diferencia de densidades entre el líquido y el gas. Una de las formas más sencillas para medir tensión superficial de un líquido es mediante el anillo de Dunoy (Figura 21), el cual mide la fuerza requerida para retirar un anillo de platino de la superficie del líquido.

Para realizar las mediciones el anillo se sumerge en el líquido y luego se lo hace ascender lentamente. A medida que el mismo sube, se forma un menisco de líquido y la fuerza ejercida pasa por un máximo y luego disminuye, desprendiéndose el líquido del anillo y volviendo a su posición original. El cálculo de la tensión superficial se basa en medir esa fuerza máxima, en la cual el ángulo de contacto es cero.

El tensiómetro de Dunoy consta de un fino alambre de torsión de acero asegurado en una grampa fuerte para resistir la tensión del acero en un extremo y una cabeza de torsión en el otro, que permite un ajuste fino. La cabeza de torsión tiene una escala y un vernier que permite la lectura a 0,1 dina/cm y una estimación de 0,05 dinas/cm. La escala está graduada de cero a noventa. La posición cero de la balanza se alcanza cuando el brazo que lleva el anillo coincide con la línea horizontal grabada sobre un pequeño círculo de fondo blanco.

La plataforma que soporta el recipiente de líquido, se puede elevar o bajar utilizando una grampa sobre un eje vertical. El ajuste fino de la plataforma se logra a través de un tornillo micrométrico.



**Figura 21.** Tensiómetro de Dunoy.

Fuente: Carrera y colaboradores, 2013

Para efectuar la determinación de tensión superficial con el tensiómetro de Dunoy, el líquido a determinar se coloca en un recipiente limpio. El plato que sostiene al recipiente con el líquido es elevado hasta que el anillo se sumerja en el

líquido y luego se baja para que el anillo quede en la superficie y el índice esté en posición cero. Este es el punto de partida de la determinación. Se aumenta la torsión sobre el alambre rotando la perilla para llevar el vernier a un punto cercano pero por debajo del valor de la tensión superficial del líquido. Mientras se gira lentamente la perilla, el plato conteniendo al líquido se baja, manteniendo siempre la posición neutra del brazo de la balanza. Este procedimiento de doble movimiento es seguido hasta la ruptura de la película (despegue del anillo de la superficie del líquido).

### **2.2.8 Adsorción de surfactantes en varias interfases**

Surfactante es una abreviatura de agentes de actividad superficial, que significa literalmente activo en la superficie. En otras palabras, un agente tensoactivo se caracteriza por su tendencia a adsorberse a superficies e interfases. El término interfaz denota un límite entre dos fases inmiscibles; el término superficie indica que uno de las fases es un gas, generalmente aire. En total existen cinco interfases diferentes (Holmberg, 2002):

Sólido-Vapor  
Sólido-Líquido  
Sólido-Sólido  
Líquido-Vapor  
Líquido-Líquido

La fuerza motriz de un surfactante, para adsorber a una interfaz es un mínimo de energía libre en el límite de la fase. La energía libre interfacial por unidad de superficie representa la cantidad de trabajo necesaria para expandir la interfaz. El término tensión interfacial, se emplea con frecuencia como la energía libre interfacial por unidad de área. Por lo tanto, la tensión superficial del agua es equivalente a la energía libre interfacial por unidad de área de la frontera entre el agua y el aire sobre

ella. Cuando ese límite está cubierto por moléculas de tensoactivo, se reduce la tensión de la superficie (o la cantidad de trabajo requerida para expandir la interfaz). Cuanto más denso es el empaquetamiento del tensoactivo en la interfaz, entonces la reducción en la tensión superficial es mayor (Holmberg, 2002).

Los surfactantes pueden adsorberse en los cinco tipos de interfase mencionadas anteriormente. El líquido es generalmente, pero no siempre, agua. Los ejemplos de las diferentes interfases y los productos en los cuales esas interfases, son importantes se dan en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Ejemplos de interfases que involucran una fase líquida.

Interfase	Tipo de Sistema	Producto
Sólido-Líquido	Suspensión	Pinturas base solvente
Líquido-Líquido	Emulsión	Leche, crema
Líquido-Vapor	Espuma	Cremas de untar

En la formulación de muchos productos, varios tipos de interfases están presentes al mismo tiempo. En pinturas base de agua y revestimiento coloridos de papel son ejemplo familiar, pero, desde un punto de vista coloidal, los sistema son interfases muy complicadas, ya que contiene tanto líquido-sólido (dispersión de partículas de pigmento) y líquido-líquido (de látex o de otras gotitas de resina). Además, la formación de espuma es un fenómeno común (pero no deseados) en la fase de aplicación.

Todas las interfases se estabilizan por surfactantes. El área interfacial total de dicho sistema es inmensa: las interfases de aceite-agua y sólido-agua de un litro de pintura, pueden abarcar varios campos de fútbol (Holmberg, 2002).

Como se ha mencionado anteriormente, la tendencia a acumularse en la interfase es una propiedad fundamental de un surfactante. En principio, mientras más fuerte es la tendencia, entonces es mejor el tensoactivo. El grado de concentración de tensoactivo en la superficie o borde depende de la estructura del agente tensoactivo y también de la naturaleza de las dos fases, que se encuentran en la interfaz. Por lo tanto, no hay universalmente un buen tensoactivo adecuado para todos los usos. La elección dependerá de la aplicación (Holmberg, 2002).

Un buen agente tensoactivo debe tener una baja solubilidad en el seno de las fases. Algunos tensoactivos (y varias macromoléculas de actividad superficial) son sólo solubles en la interfase aceite-agua. Tales compuestos son difíciles de manejar, pero son muy eficientes en la reducción de la tensión interfacial.

Hay, por supuesto, un límite en el efecto de disminución de la tensión superficial e interfacial por el tensoactivo. En el caso normal se alcanza ese límite cuando comienzan a formar micelas en el seno de la disolución. La Tabla 5 muestra la eficacia de lo que los surfactantes pueden hacer en términos de la reducción de la tensión superficial e interfacial.

Con formulaciones especiales, se pueden obtener las llamadas tensiones interfaciales ultra baja, es decir, con valores en el intervalo de  $10^{-3}$  mN / m o menos. Un ejemplo de un sistema de tensiones interfaciales ultra bajas es un sistema de tres fases que comprende una microemulsión en equilibrio con fases de exceso de agua y aceite (Holmberg, 2002).

**Tabla 5.** Valores típicos de tensiones superficiales e interfaciales.

Interfaz	Tensión Interfacial (mN/m)
Aire-Agua	72-73
Aire-10%NaOH acuoso	78
Agua-Surfactante en disolución acuosa	40-50
Hidrocarbano Alifático-Agua	28-30
Hidrocarbano Aromático-Agua	20-30
Hidrocarbano-Surfactante en disolución acuosa	1-10

Fuente: Holmberg, 2002

La adsorción de los surfactantes en la interfase líquido/ aire, lo que se traduce en la disminución de la tensión superficial, es importante para muchas aplicaciones en la industria tales como la humectación, la pulverización, la dispersión y la adhesión de gotas. La adsorción en la interfase líquido/líquido es importante en la emulsificación y estabilización posterior de la emulsión.

La adsorción en la interfase sólido-líquido es importante en los fenómenos de humectación, preparación de dispersiones sólido-líquido, y la estabilización de suspensiones. A continuación se da una breve descripción de los diversos fenómenos de adsorción:

#### **2.2.8.1 Adsorción en la interfase aire-líquido y líquido/líquido**

Mediante el uso de la ecuación de Gibbs (Hiemens, 1986), el área ocupada por cada molécula de surfactante en la interfaz, puede ser determinada mediante la ecuación 2-6.

$$d\gamma = R^*T^*\Gamma^*d\ln C$$

Ecuación 2-6

Fuente: Hiemens, 1986

Dónde:

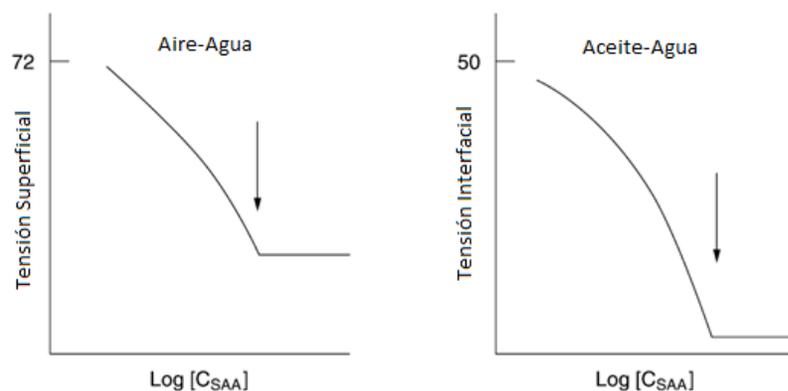
$\gamma$  = Tensión superficial (mN/m)

$C$  = Composición del surfactante ( $\text{mol m}^{-3}$ )

$\Gamma$  = Cantidad adsorbida de surfactante por unidad superficial (exceso superficial) ( $\text{mol m}^{-2}$ ).

$R = 8,31 \times 10^7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

La ecuación 2-6, permitirá obtener el exceso de superficial para soluciones diluidas ( $C < 10^{-2} \text{ M}$  o menos), dado por la variación de tensión superficial al variar la concentración de surfactante.  $\Gamma$  se puede obtener de la pendiente en la porción lineal de la curva  $\gamma$ -log  $C$ , como se muestra en la Figura 22 para la interfase A/L o L/L.



**Figura 22.** Variación de la tensión superficial e interfacial.

Fuente: Tadros, 2009

La ecuación 2-6 es la forma en la que la ecuación de Gibbs se utiliza comúnmente para soluciones de surfactante no iónicos, que no contienen otros materiales.

Para surfactantes iónicos,

$$d\gamma = n * R * T * \Gamma * d \ln C \quad \text{Ecuación 2-7}$$

Fuente: Hiemens, 1986

Donde  $n$  es el número de especies de soluto cuyos cambios en la concentración de la interfase cambian con la concentración. Por lo tanto, para soluciones de un surfactante completamente disociado del tipo 1:1 electrolito,  $A^+ B^-$ , como el único soluto,

$$d\gamma = R * T * (\Gamma_{A^+} * d \ln a_{A^+} + \Gamma_{B^-} * d \ln a_{B^-}) \quad \text{Ecuación 2-8}$$

Fuente: Hiemens, 1986

Donde  $\Gamma_{A^+} = \Gamma_{B^-} = \Gamma_1$  para mantener la electroneutralidad y  $a_{A^+} = a_{B^-} = C_1 x f_{\pm}$ , sin error significativo.

$$d\gamma = 2 * R * T * \Gamma_1 * d(\ln C_1 + \ln f_{\pm}) \quad \text{Ecuación 2-9}$$

Fuente: Hiemens, 1986

Donde,  $f_{\pm}$ , es el coeficiente de actividad media del surfactante.

Para soluciones diluidas ( $C < 10^{-2}$  M o menos),

$$d\gamma = 2 * R * T * \Gamma * d \ln C \quad \text{Ecuación 2-10}$$

Fuente: Hiemens, 1986

sin error significativo.

Para las mezclas de dos surfactantes diferentes, el valor de  $n$  para la mezcla,  $n_{mix} = n_1 X_1 + n_2 X_2$ , donde  $n_1$  y  $n_2$  son los valores de  $n$  para surfactantes individuales 1 y 2 de la mezcla y  $X_1$  y  $X_2$  sus respectivas fracciones molares en la interfase.

Para las mezclas de surfactantes iónicos y no iónicos en disolución acuosa en ausencia de adición de electrolito, el coeficiente disminuye desde 2 hasta 1 con una disminución en la concentración del surfactante iónico en la interfaz.

El área por molécula  $A$ , mostrada en la ecuación 2-11, da información sobre la orientación del tensoactivo en la interfase. Para los agentes surfactantes no iónicos,  $A$  se determina como el área ocupada por la cadena de óxido de polietileno y aumenta con el aumento en el número de unidades de EO (valores en la región de 1-2 nm<sup>2</sup> son comunes para los tensoactivos etoxilados) (Tadros, 2009).

$$A = \frac{10^6}{\Gamma * N_{av}} \quad \text{Ecuación 2-11}$$

Fuente: Tadros, 2009

Donde:

$N_{av}$  = Número de Avogadro.

### 2.2.8.2 Adsorción de surfactante en la interfase sólido-líquido

La adsorción de los tensoactivos en la interfase sólido-líquido implica una serie de interacciones complejas, tales como hidrófoba, polar y puentes de hidrógeno. Esto depende de la naturaleza del sustrato, así como también de los iones o moléculas de surfactantes. En términos generales, los sustratos sólidos se pueden subdividir en hidrófobo (no polar) y superficies hidrófilas (polares). Los tensoactivo pueden ser iónicos o no iónicos, e interactuar con la superficie de una manera específica. La adsorción de tensoactivo iónicos sobre superficies hidrófobas (por ejemplo, negro C, poliestireno, y polietileno) se determina mediante la formación hidrofóbica entre la cadena de alquilo y la superficie no polar. En este caso, los grupos polares desempeñan un papel relativamente poco importante, excepto en su repulsión lateral, lo que reduce la adsorción. Por esta razón, la adición de electrolito a tensoactivos iónicos generalmente resulta en un aumento de la adsorción. Lo mismo se aplica para los tensoactivos no iónicos, que muestran también un aumento de la adsorción al aumentar la temperatura.

La adsorción de los tensoactivos sobre sustratos sólidos puede ser descrita por la ecuación de Frumkin–Fowler–Guggenheim, ecuación 2-12 (Tadros, 2009).

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \exp(A^* \theta) = \frac{C}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^0_{ads}}{kT}\right) \quad \text{Ecuación 2-12}$$

Fuente: Tadros, 2009

Dónde:

$\theta$  = es la cobertura de la fase fraccionada, la cual está dada por  $\Gamma/N_s$  (donde  $\Gamma$  es el número de moles adsorbido por unidad de área y  $N_s$  el número total de sitios de adsorción como moles por unidad de superficie para la adsorción de la monocapa de saturación).

$C$  = es la concentración de la disolución ( $C/55,5$  da la fracción molar de tensoactivo)

$A$  = es una constante que se introduce para tener en cuenta la interacción lateral entre los iones o moléculas tensoactivas

$-\Delta G^0_{ads}$  = es la energía libre de adsorción, que puede ser considerado como que consta de dos contribuciones, un término eléctrico  $-\Delta G^0_{elec}$  y un término de adsorción específica  $-\Delta G^0_{espec}$ . Esta última puede consistir en diversas contribuciones resultantes de la interacción cadena-cadena  $-\Delta G^0_{cc}$ , interacción superficie-cadena  $-\Delta G^0_{cs}$ , y la interacción del grupo a fin con la superficie  $-\Delta G^0_{hs}$ .

En muchos casos, la adsorción de los tensoactivo sobre superficies hidrófobas puede seguir un tipo de isoterma de Langmuir, ecuación 2-13 (Tadros, 2009).

$$\Gamma^2 = \frac{\Delta C}{mA} = \frac{a * b * C_2}{1 + b * C_2} \quad \text{Ecuación 2-13}$$

Fuente: Tadros, 2009

Dónde:

$\Delta C$  = es el número de moles de surfactante adsorbido por m gramos de adsorbente con área superficial  $A(m^2g^{-1})$

$C_2$  = es la concentración de equilibrio

$a$  = es la saturación de adsorción

$b$  = es una constante relativa a la energía libre de adsorción ( $b^\infty - \Delta G^0_{ads}$ ).

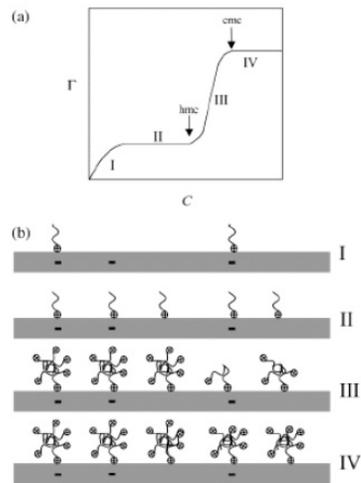
Existe una similitud en cuanto a la orientación del surfactante adsorbido en la interfase en la mayor parte de regiones. La diferencia primaria entre los modelos ocurre en la región en la cual se alcanza la agregación hemimicelar.

El modelo de cuatro regiones predice que la formación de la hemimicela ocurre en la segunda región, mientras el modelo de dos pasos tiene la formación de la hemimicela en concentraciones de disolución más altas, en la tercera región (Figura 23 y 24).

La diferencia obvia entre los modelos es la inexistencia de la interacción hidrófoba en la segunda región del modelo de dos pasos y de modo interesante, a la luz de datos recientes, las estructuras propuestas en el modelo de cuatro pasos y las estructuras hemimicelares predichas por el modelo de dos pasos en la neutralización de la carga, han demostrado ser correctas (Figura 23) (Atkin & Craig, 2003).

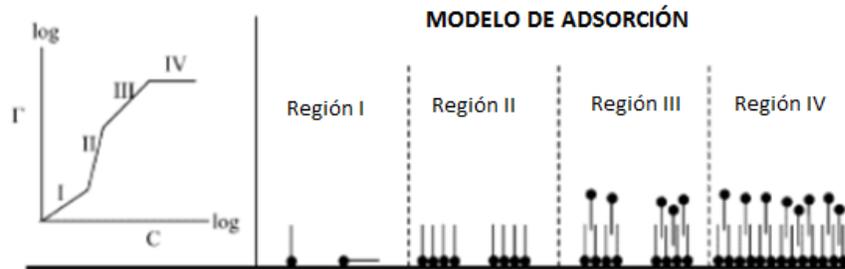
Si se divide la isoterma de la adsorción en tres zonas, en cada una ocurre un proceso de la adsorción distinto. Esta la zona electrostática, la zona electrostática hidrófoba y la zona hidrófoba. Se puede observar que la zona hidrófoba puede ser a su vez subdividida debajo de la CMC y encima de la CMC, reflejando la adsorción directa de micelas. Aunque siempre se presentan los estudios en zonas de concentración, esto no quiere decir que la cinética de adsorción funciona exactamente de esta manera.

Si ocurre adsorción en la zona hidrófoba no implica que el proceso de adsorción ocurra secuencialmente incluyendo las demás zonas, más bien, los mecanismos aplicables a todas las regiones pueden funcionar simultáneamente y en intervalos diferentes (Atkin & Craig, 2003).



**Figura 23.** Modelo de dos pasos para la adsorción de surfactantes catiónicos en sílice gel. a) Forma general de la isoterma. b) Modelo de adsorción propuesto por Atkin & Craig.

Fuente: Atkin & Craig, 2003.



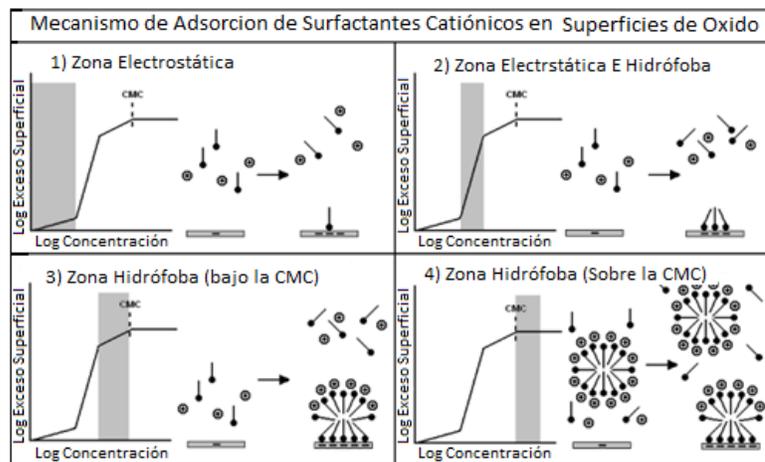
**Figura 24.** Modelo de cuatro pasos para la adsorción de surfactantes catiónicos, forma general de la isoterma y modelo de adsorción propuesto

Fuente: Atkin & Craig, 2003

*La zona electrostática:* Las moléculas de surfactante son adsorbidas electrostáticamente en sitios superficiales cargados. Se evidencia la presencia de un grupo delantero positivamente cargado en la interfase.

*La zona electrostática e hidrófoba:* los grupos de cola del surfactante actuarán recíprocamente con cualquier región hidrófoba, que esté presente sobre el sustrato y a su vez actuarán como sitios de nucleación para la adsorción.

*La zona hidrófoba:* En esta zona la adsorción ocurrirá cuando las colas del surfactante en disolución se orienten hacia las colas del surfactante ya adsorbido, y será básicamente conducida por hidrofobicidad. Estas afirmaciones se resumen en la Figura 25.



**Figura 25.** Modelo generalizado de adsorción de surfactantes

Fuente: (Atkin & Craig, 2003).

### **2.2.9 Punto de turbidez de surfactantes no iónicos**

Dependiendo de su naturaleza, iónico o no iónico, el comportamiento de un agente tensoactivo responde de manera diferente a los cambios de temperatura. Se sabe que las soluciones micelares acuosas de tensoactivos no iónicos presentan un fenómeno de separación de fase cuando la temperatura de la disolución se incrementa a un punto crítico. Esa temperatura es conocida como el punto de turbidez (Sadaghiana & Khan, 1991).

El origen del punto de turbidez, ha sido discutido por muchos autores. Las curvas del punto de turbidez se han analizado mediante la aplicación de la teoría de Flory-Huggins de soluciones de polímeros (Weckstrom & Zulauf, 1985). Rupert, 1992, ha interpretado el fenómeno de punto de turbidez, como el resultado del equilibrio entre las interacciones hidrófilas e hidrófobas de las micelas con sus alrededores. Por otro lado, el proceso de punto de turbidez, se atribuye a una deshidratación más o menos repentina de cadenas de polioxietileno (Nakagawa, 1966). Esta deshidratación es inducida por el cambio en las conformaciones de las cadenas de polioxietileno con el aumento de la temperatura (Tasaki, 1996), pero se puede lograr igualmente, mediante el cambio de la concentración de sal, la presión, y otras condiciones de la disolución (Koshy y colaboradores, 1996)

El mecanismo detrás del punto de turbidez de las soluciones acuosas de los surfactantes no iónicos permanece sin esclarecer. No obstante, se ha atribuido el fenómeno de turbidez a la deshidratación de la porción hidrofílicas, de las micelas a altas temperaturas (Barrios y colaboradores, 2014). Las micelas de surfactantes no iónicos interactúan vía un potencial atractivo, cuyo efecto aumenta con la temperatura (Manohar, 2003). Las micelas se atraen unas a otras y forman agregados de mayor tamaño (Corti, 1980) al acercarse al punto de turbidez.

Inicialmente, se atribuyó al crecimiento micelar, a la coacervación micelar o a los cambios en las conformaciones de las cadenas de óxido de etileno con la temperatura (Corti y colaboradores, 1984); sin embargo, investigaciones recientes muestran que la formación de una red micelar conectada o las interacciones dependientes de la orientación entre las moléculas de agua y las moléculas de surfactante pudieran ser las responsables por el comportamiento del punto de turbidez.

Los valores de punto de turbidez dependen de la estructura del surfactante y de la presencia de aditivos. El fenómeno de turbidez de las soluciones micelares, ha sido ampliamente explotado mediante la denominada “técnica del punto de turbidez” para la extracción y pre concentración de varios iones metálicos, contaminantes orgánicos e inorgánicos, pesticidas y proteínas (Barrios y colaboradores, 2014).

Las soluciones micelares de surfactantes no iónicos, sufren una separación en dos fases a temperaturas por encima del punto de turbidez. Esta separación de fases es utilizada para atrapar una gran variedad de analitos debido a su mayor solubilidad en la fase rica en surfactante. Esta técnica presenta ventajas sobre otras técnicas de extracción, al estar de acuerdo con los principios de la “química verde”, para la separación de muestras ambientales y biológicas con matrices complejas (Barrios y colaboradores, 2014).

### **2.2.10. Pigmentos empleados en la fabricación de pinturas**

#### **Pigmentos blancos**

El efecto óptico de los pigmentos blancos está sustentado en su muy reducida absorción de la luz incidente y en la dispersión de la misma por reflexión de la mayor

parte de la luz, ambos altamente no selectivos respecto de las longitudes de onda de la zona visible del espectro. En general, poseen un índice de refracción más elevado que el del medio en el cual se encuentran dispersos; en resumen, estos pigmentos le confieren color a la película y además opacidad, la cual se incrementa a medida que aumenta la diferencia entre los índices de refracción de los componentes fundamentales del sistema.

El criterio más importante para la selección de un pigmento, lo constituye su índice de refracción. Desde un punto de vista químico, los pigmentos blancos se pueden clasificar fundamentalmente en óxidos [ $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , etc.] y sulfuros [ $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnS}^+$   $\text{Ba SO}_4$ ].

- **Dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ :** Este es el pigmento blanco más importante, debido fundamentalmente a su buen rendimiento óptico-económico, buena blancura y escasa toxicidad. Un nivel muy alto de la producción se emplea en pinturas y el remanente en las industrias del plástico, tintas y papel. El  $\text{TiO}_2$  presenta tres variedades cristalográficas: rutilo, anatase (ambas tetragonales) y brookita (orto rómbica, la menos abundante e inexplorada industrialmente). Considerando los dos óxidos de titanio más difundidos, la variedad rutilo es la que presenta mayor importancia en pinturas.

Los dióxidos de titanio se disuelven en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico a temperaturas elevadas; por otro lado, presentan elevada insolubilidad en todos los solventes, agua y ligantes poliméricos, usualmente empleados en la formulación de pinturas y recubrimientos.

## **Pigmentos extendedores derivados de silicatos**

Las propiedades de los silicatos son muy variadas y características de las correspondientes estructuras cristalinas. Se distinguen fundamentalmente tres extendedores derivados de silicatos, caracterizados en general por su forma laminar: el talco, el caolín y la mica; por su parte, las bentonitas son empleadas como aditivos reológicos y se encuentran descritas en el capítulo de aditivos (Giudice, 2009).

El *caolín* es un silicato de aluminio de color blanco, también conocido como “china clay” (fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; densidad, entre 2,1 y 2,6  $\text{gcm}^{-3}$ ; dureza Mohs, 2,5; pH en suspensión, usualmente entre 4,5 y 5,5; índice de refracción, alrededor de 1,56; índice de absorción de aceite, 43 para el fino y 48 ml/100 g para el extrafino) (Giudice, 2009).

Comercialmente se dispone de caolines naturales (hidrofílicos) y calcinados (anhidros ya que pierden el agua de cristalización), de tamaños de partícula gruesos esferoidales y finos laminares (relación diámetro/espesor 2/1 y entre 10/1 y 20/1, respectivamente); también se dispone de aquellos tratados superficialmente con silanos para modificar sus propiedades (dispersabilidad, compatibilidad, etc.).

En general presentan elevada resistencia a los ácidos y a la intemperie e imparten buenas propiedades de pintado y capacidad de nivelación; se emplea junto al dióxido de titanio (particularmente el calcinado) para mejorar el poder cubriente.

El *talco* es químicamente un silicato de magnesio natural (fórmula  $2\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{Mg}(\text{HO})_2$ ; densidad, entre 2,7 y 3,5  $\text{gcm}^{-3}$ ; dureza Mohs, 1; pH en suspensión, usualmente entre 8,5 y 9,5; índice de refracción, entre 1,54 y 1,59; índice de absorción de aceite, entre 32 y 37 ml/100 g) (Giudice, 2009).

Los talcos presentan una alta distribución de tamaño de partícula (entre 5 y 40  $\mu\text{m}$ ) y consecuentemente la absorción de aceite también es muy variable (desde 30 para las más grandes hasta 50 ml/100 g para las más finas).

Dado su estructura laminar que reduce la permeabilidad, su elevada inercia química y la presencia de grupos hidroxilo que promueven la adhesión lo hacen apto para la incorporación en primers y pinturas anticorrosivas. En pinturas para exteriores produce más tizado que otros extendedores. Su presencia en pequeñas cantidades (posee elevada área superficial) contribuye a reforzar las propiedades reológicas tales como capacidad antisedimentante, pintabilidad, facilidad de nivelación y resistencia al escurrimiento.

La *mica* es un mineral natural conformado por silicato de potasio y aluminio (fórmula  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; densidad, aproximadamente  $2,8\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; dureza Mohs, 2,5; pH en suspensión, usualmente cercano a 8,5; índice de refracción, entre 1,58 y 1,62; índice de absorción de aceite, 37 para la molida en húmedo y 48 ml/100 g para la molida en seco) (Giudice, 2009).

La forma de la partícula es laminar (relación diámetro/espesor elevada, alrededor de 25/1) y muy flexible, lo cual lo convierte en un extendedor excelente para evitar grietas en látices para exteriores; no confiere poder cubriente (es ópticamente transparente) pero imparte alta resistencia química, al calor y a la radiación UV.

Los aspectos desfavorables son su color oscuro, la relativamente pobre dispersabilidad y el elevado precio relativo.

## **Capítulo 3 MARCO METODOLÓGICO**

En el siguiente capítulo, se presenta el tipo de investigación del estudio desarrollado, así como la metodología necesaria para llevar a cabo cada uno de los objetivos específicos planteados.

### **3.1 Tipo de estudio y de investigación**

De acuerdo a los objetivos planteados, la investigación es de tipo exploratoria, ya que con el desarrollo de la investigación, se logró caracterizar a través de las propiedades fisicoquímicas la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos.

En cuanto al tipo de estudio de la investigación, es de tipo experimental, debido a que mantiene fijas las variables que permitieron determinar los cambios fisicoquímicos presentes en la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos (Baptista y colaboradores, 1991).

### **3.2 Diseño de la investigación**

En esta parte se plantean los procedimientos metodológicos utilizados con el fin de darle solución a los requerimientos en los objetivos del trabajo.

Para lograr el desarrollo sistemático de la investigación se presentaron las siguientes etapas:

1. Identificar los componentes susceptibles de modificar los parámetros interfaciales de una formulación previa a la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos.
2. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas en forma individual de cada uno de los componentes presentes en el estudio.
3. Determinar los cambios fisicoquímicos presentes en la mezcla del surfactante no iónico en disolución acuosa, con los distintos aditivos presentes en la formulación.
4. Analizar los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.
5. Correlacionar los resultados obtenidos con los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.

Para la realización de cada uno de los objetivos se llevó a cabo una metodología la cual se describe a continuación para cada uno de los objetivos específicos planteados:

### **3.2.1 Identificar los componentes susceptibles de modificar los parámetros interfaciales de una formulación previa a la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos**

Para la identificación de cada uno de los componentes que integran el sistema, se deben clasificar cada uno de ellos de una forma genérica, es decir según su

naturaleza y función. Para ello se realiza una revisión bibliográfica con el fin de ubicarlos en la clasificación correspondiente.

### **3.2.2 Caracterizar las propiedades fisicoquímicas en forma individual de cada uno de los componentes presentes en el estudio.**

Después de haber identificado las materias primas que componen el estudio, se procede a realizar la caracterización de cada una de ellas. A continuación se indican las evaluaciones a realizar a cada materia prima y posteriormente la metodología para realizar cada evaluación.

Para la caracterización de cada una de las materias primas, se consideraron los métodos establecidos en el protocolo de la empresa y además se incorporaron caracterizaciones de tensión superficial y HLB.

A continuación se especifican las propiedades a medir a cada materia prima:

- **Agua:** densidad, potencial de hidrógeno (pH), dureza, contaje en placas.
  
- **Surfactante no iónico:** contenido de sólidos, potencial del hidrógeno, densidad, espectro infrarrojo, contaje en placas, balance hidrofílico - lipofílico, punto de turbidez.
  
- **Dispersante:** contenido de sólidos, densidad, espectro infrarrojo, potencial de hidrógeno, claridad.
  
- **Poliectrolito:** potencial de hidrógeno (en disolución acuosa al 1%*m/m*).

### ***Potencial de hidrógeno (pH)***

El valor de este parámetro se obtiene en el laboratorio de la empresa, empleando un pH-metro modelo M150 siguiendo la normativa establecida en la COVENIN 676:1996.

### ***Dureza cálcica total***

Se realizó empleando la metodología diseñada por la empresa NALCO, con los reactivos fabricados por la misma. La metodología a emplear es la siguiente:

1. Medir 25 mL de muestra en un cilindro graduado de 50 mL.
2. Agregar los 25 mL de muestra en una fiola limpia y seca.
3. Añadir 15 gotas de la disolución reguladora (SO 275).
4. Añadir una medida de indicador SO 277 (negro de eriocromo T), agitar. La muestra se tornará color violeta sí hay dureza presente, de lo contrario el color desarrollado será azul.
5. Sí se torna violeta, añadir lentamente disolución SO 274, hasta que la coloración de la disolución cambie de violeta a azul.
6. Efectuar el cálculo de la dureza empleando la ecuación 3-1.

$$Dt = Vg * 40$$

Ecuación 3-1

Dónde:

Dt: dureza cálcica total (ppm CaCO<sub>3</sub>)

Vg: volumen de SO 274 consumido (mL)

### ***Contenido de sólidos***

Para la evaluación de éste parámetro, se siguió la normativa establecida COVENIN 680:1996. La determinación de contenido de sólidos se realiza empleando la ecuación 3-2.

$$\%S = \frac{Mf - Mc}{Mi} * 100 \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Dónde:

%S: contenido de sólidos (%)

Mf: masa de la tina de aluminio con la sustancia que no se volatilizó (g)

Mc: masa de la tina de aluminio vacía (g)

Mi: masa inicial de la sustancia añadida (g)

Para cada muestra se realizó la medición de porcentaje de sólidos por triplicado con el fin de verificar el valor, con la libertad de descartar uno de los valores en caso tal que exista una diferencia de más de 1% de contenido de sólidos con respecto a los otros dos valores. Para determinar el contenido de sólidos total se determina el promedio de los mismos (COVENIN 680, 1996)

### ***Densidad de líquidos***

Para la evaluación de éste parámetro, se sigue la normativa establecida COVENIN 737:1999. Empleando para su cálculo la ecuación 3-3

$$\rho = \frac{M}{V_{pic}} * fc_1$$

Ecuación 3-3

Dónde:

$\rho$ : Densidad de la sustancia estudiada (kg/gal)

M: masa de la sustancia contenida en el picnómetro (g)

Vpic: volumen del picnómetro (8,33 mL)

Fc1: factor de conversión 1 (3,785 mL\*kg/gal\*g)

### ***Claridad***

Es una evaluación para determinar el nivel de transparencia de una muestra líquida, basándose en lo descrito en la Norma ASTM D-2090:1998.

### ***Apariencia física***

Se debe observar la muestra para reportar su estado físico; es decir, si es sólido, líquida. Para ello se consideró los términos descritos en la norma ASTM D-1729:1996.

### ***Contaje en placas***

Consiste en verificar si existe contaminación microbiológica, la presencia de grupo de organismos coliformes, en la muestra estudiada. Se realizó en el laboratorio de microbiología de la empresa siguiendo la norma COVENIN 683:1993.

### ***Balance hidrofílico-lipofílico (HLB)***

Para determinar el HLB de una sustancia, se realiza un barrido base, con el fin de determinar el HLB en el cual se obtiene la formulación óptima de la disolución preparada. Seguidamente se sustituyó en un 20 % la mezcla de surfactantes utilizada, por la muestra problema. Se determinó el HLB a la formulación óptima del segundo barrido y luego siguiendo la regla de mezclas se determinó el HLB de la muestra problema.

La formulación óptima se alcanza cuando el volumen separado de la fase acuosa es igual al volumen separado de la fase orgánica. Las soluciones fueron preparadas añadiendo un volumen igual de agua y n-heptano, 4,5 % del volumen de emulsión de una mezcla de alcoholes, 5 % en masa de disolución salina (disolución de cloruro de sodio (NaCl)), y 1% en masa de la mezcla de surfactantes. Los surfactantes a emplear son Span 80, Span 20, Tween 85 y Tween 80.

A continuación se presentan los pasos para la preparación de la disolución madre de surfactantes y la realización de los barridos.

### **Preparación de la disolución madre de surfactantes**

Se prepararon disolución madre de surfactantes al 4% m/v, en el medio en que son más afines. La serie Span es afín al aceite y la serie Tween es afín al agua. A la muestra problema se realizó la prueba de solubilidad, para determinar así que es afín al agua, por lo tanto la disolución madre de la misma se realizará en agua.

1. Lavar balón aforado de volumen 100 mL
3. Pesar en un vaso de precipitado limpio y seco 4 g del surfactante

4. Añadir 30 mL de agua o aceite, según corresponda, en el vaso de precipitado que contiene el surfactante.
5. Mezclar con ayuda de una varilla de vidrio la disolución presente en el vaso de precipitado
6. Transferir cuantitativamente la disolución presente en el vaso de precipitado al balón aforado de 100 mL.
7. Lavar los rastros de la mezcla de surfactante presente en el vaso de precipitado, con la sustancia utilizada para diluir y transferir dicha disolución al balón aforado.
8. Añadir el diluyente correspondiente en el balón, hasta aproximadamente la mitad del volumen de balón.
9. Dar movimientos circulares suaves al balón hasta homogenizar la disolución.
10. Dejar reposar la disolución por 24 h.
11. Aforar el balón con la disolución correspondiente.
12. Tapar el balón, e invertirlo 3 veces para homogenizar la disolución.

### **Preparación de la disolución salina**

Se sigue el mismo procedimiento que para la preparación de la disolución madre de surfactante, pero en este caso pesar 10 g de cloruro de sodio (NaCl), para preparar una disolución al 10 % m/v, utilizando como diluyente agua.

### **Realización del barrido base**

Inicialmente se realizó un barrido añadiendo las cantidades necesarias de cada sustancia, para obtener disoluciones en un intervalo de 4,3 y 15 de HLB.

Se prepararon disoluciones con un volumen total de 10 mL, sin incluir la cantidad de alcohol añadida (Vasquez, 2010).

1. Determinar la cantidad de disolución madre de cada surfactante a añadir, para obtener un HLB determinado, empleando la ecuación 3-4 y 3-5.
2. Calcular la cantidad de disolución salina necesaria para cada HLB, empleando la ecuación 3-6.
3. Obtener la cantidad de agua necesaria para cada HLB, empleando la ecuación 3-7.
4. Determinar la cantidad de heptano necesaria, empleando la ecuación 3-8.
5. Añadir en tubo graduado las cantidades necesarias según el siguiente orden: tween 80, tween 85, agua, disolución salina, n-heptano, span 20, span 80, alcoholes.
6. Tapar bien el tubo graduado.
7. Invertir el tubo 3 veces para mezclar las disoluciones.
8. Dejar reposar durante 24 horas
9. Observar el o los tubos en los cuales se presenta el sistema trifásico, y verificar en ellos el volumen de la fase acuosa y orgánica, si es igual ese tubo corresponde al de la formulación óptima, si no ampliar el barrido.
10. Para ampliar el barrido, calcular las cantidades de sustancias para preparar tubos intermedios entre los trifásicos, si solo hay un trifásico, preparar tubos con HLB por arriba o abajo, dependiendo de la ubicación del surfactante en el sistema trifásico de referencia.
11. Repetir los pasos del 2 al 8 para los nuevos valores de HLB.
12. Anotar el valor de HLB correspondiente al tubo de la formulación óptima (Vasquez, 2010).

$$V_{surf1} = \frac{HLB_{req} - HLB_2}{HLB_1 - HLB_2} * \frac{V_{to} * C_{surf}}{C_{msurf}} \quad \text{Ecuación 3-4}$$

Dónde:

$V_{surf1}$ : volumen de disolución madre de surfactante de menor HLB (mL)

$HLB_{req}$ : valor de HLB deseado (Adim)

HLB<sub>1</sub>: valor del HLB del surfactante de menor HLB (Adim)

HLB<sub>2</sub>: valor del HLB del surfactante de mayor HLB (Adim)

$$V_{surf_2} = \left(1 - \frac{HLB_{req} - HLB_2}{HLB_1 - HLB_2}\right) * \frac{V_{to} * C_{surf}}{C_{msurf}} \quad \text{Ecuación 3-5}$$

Vsurf2: volumen de disolución madre de surfactante de mayor HLB (mL)

$$V_{sal} = \frac{V_{ac} * C_{sal}}{C_{msal}} \quad \text{Ecuación 3-6}$$

Dónde:

Vsal: volumen de disolución salina añadido (mL)

Vac: volumen de agua (mL)

Csal: concentración de la sal en la disolución (%p/v)

Cmsal: concentración de la disolución salina (%p/v)

$$V_{agua} = V_{ac} - V_{tween85} - V_{tween80} - V_{sal} \quad \text{Ecuación 3-7}$$

Dónde:

Vagua: volumen de agua a añadir (mL)

Vtween85: volumen de la disolución madre de tween 85 (mL)

Vtween80: volumen de la disolución madre de tween 80 (mL)

$$V_{oil} = V_{fo} - V_{span80} - V_{span20} \quad \text{Ecuación 3-8}$$

Dónde:

Voil: volumen de n-heptano añadir a la disolución (mL)

Vfo: volumen de la fase orgánica para formar la emulsión (mL)

Vspan80: volumen de la disolución madre de span 80 (mL)

Vspan20: volumen de la disolución madre de span 20 (mL)

### **Realización del barrido con la muestra problema**

Se prepararon los sistemas con un volumen total de 10 mL, sin incluir la cantidad de alcohol añadida.

1. Determinar la cantidad de disolución madre de cada surfactante a añadir, para obtener un HLB determinado, empleando la ecuación 3-9, 3-10 y 3-11.
2. Determinar la cantidad de disolución salina necesaria para cada HLB, empleando la ecuación 3-6.
3. Determinar la cantidad de agua necesaria para cada HLB, empleando la ecuación 3-12.
4. Determinar la cantidad de heptano necesaria, empleando la ecuación 3-8.
5. Añadir en tubo graduado las cantidades necesarias según el siguiente orden: tween 80, tween 85, disolución de la muestra problema en una concentración de 20 %, agua, disolución salina, n-heptano, span 20, span 80, alcoholes.
6. Tapar bien el tubo graduado.
7. Agitar levemente el tubo 3 veces para homogenizar los sistemas.
8. Dejar reposar los sistemas durante 24 horas
9. Observar el o los tubos en los cuales se presenta el sistema trifásico, y verificar en ellos el volumen de la fase acuosa y orgánica, si es igual ese tubo corresponde al de la formulación óptima, si no ampliar el barrido.
10. Para ampliar el barrido, calcular las cantidades de sustancias para preparar tubos intermedios entre los trifásicos, si solo hay un trifásico, preparar tubos con HLB por

arriba o abajo, dependiendo de la ubicación del surfactante en el sistema trifásico de referencia.

11. Repetir los pasos del 2 al 8, para los nuevos valores de HLB.
12. Anotar el valor de HLB correspondiente al tubo de la formulación óptima.
13. Determinar el HLB del surfactante empleando la ecuación 3-14 (Vasquez, 2010).

$$V_{surf_1}' = \frac{HLB_{req} - HLB_2}{HLB_1 - HLB_2} * \frac{V_{to} * C_{surf}}{C_{msurf}} * 0,8 \quad \text{Ecuación 3-9}$$

Dónde:

$V_{surf_1}'$ : volumen de disolución madre de surfactante de menor HLB (mL)

$HLB_{req}$ : valor de HLB deseado (Adim)

$HLB_1$ : valor del HLB del surfactante de menor HLB (Adim)

$HLB_2$ : valor del HLB del surfactante de mayor HLB (Adim)

0,8: corresponde a la concentración del surfactante 2

$$V_{surf_2}' = \left(1 - \frac{HLB_{req} - HLB_2}{HLB_1 - HLB_2}\right) * \frac{V_{to} * C_{surf}}{C_{msurf}} * 0,8 \quad \text{Ecuación 3-10}$$

Dónde:

$V_{surf_2}'$ : volumen de disolución madre de surfactante de mayor HLB (mL)

$$V_{mp} = \frac{V_{to} * C_{surf}}{C_{msurf}} * 0,2 \quad \text{Ecuación 3-11}$$

Dónde:

$V_{mp}$ : volumen de la disolución madre de muestra problema (mL)

0,2: corresponde a la concentración del surfactante 1

$$V_{agua'} = V_{ac} - V_{tween85} + V_{tween80} - V_{sal} - V_{mp} \quad \text{Ecuación 3-12}$$

Dónde:

$V_{agua'}$ : volumen de agua a añadir (mL)

$V_{tween85}$ : volumen de la disolución madre de tween 85 (mL)

$V_{tween80}$ : volumen de la disolución madre de tween 80 (mL)

$$HLB_{mp} = \frac{HLB_{req} - 0,8 * HLB'}{0,2} \quad \text{Ecuación 3-13}$$

Dónde:

$HLB_{mp}$ : valor de HLB de la muestra problema (Adim)

$HLB_{req}$ : valor de HLB de la formulación óptima en el barrido base (Adim)

$HLB'$ : valor de HLB de la formulación óptima del barrido con la muestra problema (Adim).

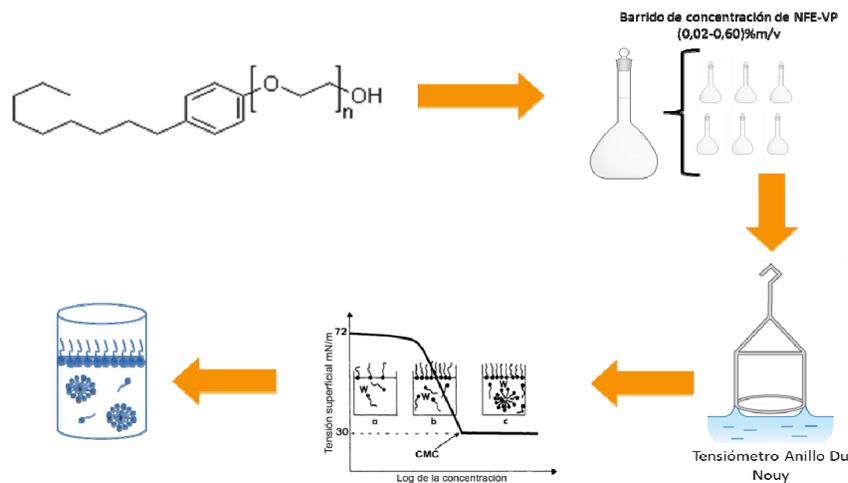
### ***Tensión superficial***

Esta propiedad es característica para muestras acuosas, donde se emplea como instrumento el anillo de Dunoy. Para utilizar este instrumento se deben seguir la metodología presentada a continuación:

1. Calibrar el equipo para eso se emplea como solvente, agua destilada.
2. Tomar un vaso de precipitado de 100 mL respectivamente limpio y seco y colocar alrededor de 50 mL de agua destilada.
3. Colocar dicho vaso de precipitado sobre la base del equipo.
4. Girar la manilla hasta cerciorarse que el anillo de platino se encuentre sumergido sobre el líquido.

5. Girar lentamente la manilla hasta que el anillo de platino se separe de la superficie del líquido.
6. Reportar la fuerza ejercida sobre el líquido.
7. Una vez calibrado el equipo se procede a realizar las mediciones con las disoluciones respectivas.
8. Repetir los pasos desde el 2 hasta el 6.

La metodología empleada para la determinación de la tensión superficial consistió en preparar la disolución madre compuesta por agua y surfactante NFE-VP con una concentración de 1% m/v, dejada al equilibrio por 24 h, para luego hacer un barrido de concentración comprendido entre 0,001 y 0,500 % m/v. Las disoluciones fueron preparadas en un volumen de 100 mL, empleando una micropipeta cuyo intervalo de medición comprende de (100-1000) $\mu$ L. En la Figura 26 se muestra el esquema empleado para la elaboración de las muestras.



**Figura 26.** Esquema de determinación de la tensión superficial del sistema agua-surfactante.

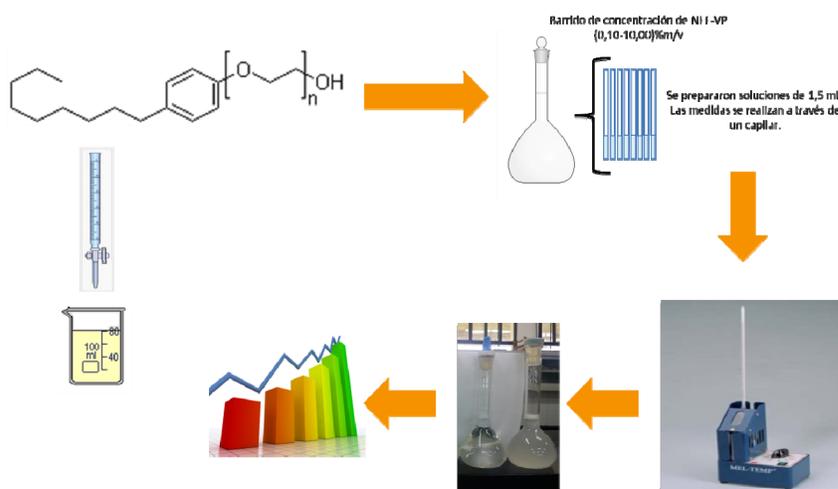
### ***Determinación de punto de turbidez***

Para la determinación del punto de turbidez, se empleó una técnica en la cual se utiliza como medio de calentamiento un fusiómetro.

Para ello se preparó una disolución madre compuesta por agua y surfactante NFE-VP, dejada al equilibrio por un lapso de 24 h, para luego hacer un barrido de concentración comprendido entre (0,10-10,0) %m/v. Las soluciones fueron preparadas en un volumen de 1,50 mL, empleando una micropipeta, cuyo intervalo de medición comprende de 100 a 1000  $\mu$ L.

Las muestras fueron depositadas en capilares, para luego proceder a calentar en un fusiómetro, empleando un termómetro, para realizar el seguimiento respectivo hasta alcanzar el punto de turbidez para cada una de las soluciones evaluadas.

En la Figura 27 se muestra un esquema del procedimiento empleado para la elaboración de las muestras de las soluciones de surfactante NFE-VP (Nonilfenol etoxilado-VP).

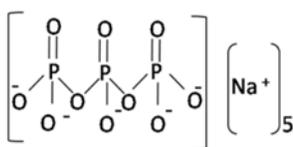
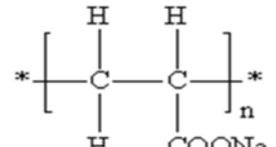


**Figura 27.** Esquema de preparación y medición de soluciones para la determinación del punto de turbidez del surfactante NFE-VP.

### 3.2.3. Determinar los cambios fisicoquímicos presentes en la mezcla del surfactante no iónico en disolución acuosa, con los distintos aditivos presentes en la formulación

Luego de identificar y caracterizar las materias primas del estudio, se realizó la construcción de los sistemas intermedios. En primer lugar se realizó la evaluación de los sistemas agua-surfactante-poliélectrolito y agua-surfactante-dispersante, siguiendo en el apartado 3.2.2 la metodología empleada en la sección de determinación del punto de turbidez. En la Tabla 6 se presentan las condiciones de evaluación para los sistemas en estudio.

**Tabla 6.** Condiciones de evaluación para los sistemas agua-surfactante-poliélectrolito y agua-surfactante-dispersante.

	Aditivo evaluado	
	Poliélectrolito	Dispersante
Estructura química	 $\left[ \begin{array}{c} \text{O} & \text{O} & \text{O} \\    &    &    \\ \text{O}-\text{P} & -\text{O}-\text{P} & -\text{O}-\text{P} \\   &   &   \\ \text{O}^- & \text{O}^- & \text{O}^- \end{array} \right] \left[ \text{Na}^+ \right]_5$	 $* \left[ \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{COONa} \end{array} \right]_n *$
Nombre químico	Tripolifosfato de Sodio	Poliacrilato de Sodio
Concentración de disolución madre de surfactante (%)	5	5
Concentración de disolución de surfactante empleada (%)	1	1
Concentración de disolución madre de aditivo	0,4 M	4 %
Barrido de concentración del aditivo	0,04 a 0,32 M	0,3 a 3,0 %
Volumen de disolución total (mL)	1,5	1,0

La metodología para la determinación de la tensión superficial a los sistemas intermedios formados por la mezcla del surfactante y los aditivos, se realizaron de acuerdo a al procedimiento señalado en la sección anterior.

### **3.2.4. Analizar los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.**

Para realizar la evaluación de los fenómenos involucrados, se realizó en análisis de los datos obtenidos en los objetivos descritos anteriormente. Para ello, se estudió el fenómeno de adsorción en la interfase aire/líquido, a través de la adsorción de Gibbs el cual relaciona la tensión superficial y la cantidad de surfactante adsorbido por unidad de área para la interfase A/L. Para la realización de este cálculo se utilizó las ecuaciones planteadas en el apartado 2.2.8.1.

Posteriormente se determinó área por molécula de surfactante, siguiendo la ecuación 3-15 (Tadros, 2009):

$$\frac{\text{área}}{\text{molécula}} (A) = \frac{1}{\Gamma * N_{av}} (m^2) = \frac{10^{18}}{\Gamma * N_{av}} (nm^2) \quad \text{Ecuación 3-14}$$

Para la determinación de los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos se estudió el cambio de tensión superficial en función de la concentración.

### 3.2.5. Correlacionar los resultados obtenidos con los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.

Para realizar la correlación de los resultados obtenidos con los fenómenos involucrados en la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos, se llevó a cabo ensayos de estabilidad con los sistemas que contienen surfactante y los aditivos; adicionalmente se agregaron sólidos correspondientes a la etapa de dispersión de pigmentos, entre los cuales se tienen, dióxido de titanio, carbonato de calcio y silicato de aluminio.

Para un volumen de 100 mL de la disolución de los sistemas, se adicionó la cantidad de 1 g del sólido. La mezcla fue colocada en tubos de ensayo graduados con tapa, luego se agitaron y posteriormente se determinó la altura del material que va sedimentando en función del tiempo (Figura 28).



**Figura 28.** Montaje realizado para determinar la sedimentación de sólidos.

## Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en cada objetivo de la investigación y la interpretación de los mismos.

### 4.1 Identificación de los componentes susceptibles de modificar los parámetros interfaciales.

Para el cumplimiento de esta sección se realizó la revisión bibliográfica, y de acuerdo a la naturaleza, clasificación y funcionalidad de cada uno de los componentes del estudio se identificaron los que pueden modificar los parámetros interfaciales del sistema. Los componentes a evaluar en esta investigación se muestran en la Tabla 7 así como las propiedades fisicoquímicas consideradas para cada uno de ellos.

**Tabla 7.** Componentes de la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos de pinturas emulsionadas y las propiedades fisicoquímicas evaluadas de cada uno de ellos.

Componentes del sistema	Propiedad físico-química caracterizada.
Agua	Densidad, potencial de hidrógeno, tensión superficial, dureza cálcica, contaje de placas
Surfactante no iónico	Color, aspecto físico, densidad, potencial de hidrógeno, contenido de sólidos, espectro infrarrojo, punto de turbidez, HLB.
Dispersante	Color, aspecto físico, densidad, potencial de hidrógeno, contenido de sólidos, espectro infrarrojo
Poliectrolito	Color, apariencia física, potencial de hidrógeno

Al evaluar cada uno de los componentes y la funcionalidad que presentan en la formulación planteada en esta investigación, se obtuvo que el agua es el disolvente del sistema, debido principalmente a su capacidad para formar puentes de hidrógeno con el resto de componente, ya que estos se disuelven cuando interaccionan con las moléculas polares del agua. El agua tiene un alto valor de tensión superficial (72 mN/m aproximadamente), quedando las moléculas de la superficie fuertemente atraídas, aunque algunas sustancias pueden romper esta atracción.

El principal componente capaz de modificar las características interfaciales del agua es el surfactante no iónico, ya que las moléculas de surfactante son las responsables de generar la disminución de la tensión superficial del agua pues son sustancias que influyen en la superficie de contacto entre dos fases (en este caso, se presenta la fase aire-líquido). Los surfactantes no iónicos se componen de una parte no polar y una parte polar. En la parte no polar se cuenta con compuesto de tipo nonilfenol, mientras que el grupo polar se tiene un grupo etoxilado de 9 moles.

Para el dispersante, no se generan cambios en la interfase aire-líquido, ya que es una molécula que va dirigida a adsorberse sobre un sólido, su interfase de acción es líquido-sólido. Sin embargo, ella actúa en sinergia con el surfactante no iónico, ya que es el responsable de adecuar el medio para lograr una buena adsorción en la partícula. Es por esta razón que este componente es agregado en la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos.

Por último, el polielectrolito es capaz de modificar las propiedades interfaciales, debido principalmente a que es capaz de formar puentes de hidrógeno lo que tiende a disminuir la solubilidad del resto de los componentes en el agua, e incluso agiliza a bajas

concentraciones la precipitación del surfactante. La adición de electrolitos disminuye la solvatación de la parte hidrofílica del surfactante.

#### **4.2 Caracterización de las propiedades fisicoquímicas individuales de los componentes en estudio**

La caracterización de cada uno de los componentes que conforman el sistema en estudio es fundamental ya que permite determinar las variables fisicoquímicas que son afectadas por ellos. Esto podría estar relacionado con los fenómenos observados en la conformación del sistema total y de cada uno de los sistemas intermedios.

Cada una de las propiedades fisicoquímicas evaluadas para cada componente se seleccionó de acuerdo a su función en la fabricación de pinturas. Existen muchas variables que deben ser consideradas al momento de formular una pintura emulsionada, siendo de gran relevancia la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos. Para esta de etapa en el proceso de fabricación de pinturas se debe generar el ambiente fisicoquímico apropiado para dar paso a la etapa siguiente, que consiste en la adición de pigmentos, donde se ejecutan procesos de dispersión y estabilización de sistema.

El primer componente evaluado fue el agua destilada, los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 8, en donde se muestra cada una de las propiedades y valores obtenidos de acuerdo a los métodos empleados.

**Tabla 8.** Resultados obtenidos de la evaluación de propiedades fisicoquímicas del agua destilada, empleado en la preparación de pinturas emulsionadas.

Propiedad físico-química	Especificación	Valor
Densidad ( $\rho_L \pm 0,01$ ) kg/gal	3,78	3,78
Potencial de hidrógeno (pH $\pm 0,01$ ) Adim	7,00 - 7,50	7,01
Tensión superficial ( $\gamma \pm 0,1$ ) dina/cm	72,0 - 73,0	72,8
Dureza cálcica total (Dt $\pm 2$ ) ppm CaCO <sub>3</sub>	< 500	380
Contaje en placas (UFC/mL)	0 - 100	< 1

De los resultados obtenidos, se evidencia que el pH de la muestra seleccionada cuenta con pH neutro, parámetro que debe cumplir con esa especificación para la formulación de pinturas.

Con respecto a la tensión superficial del agua, se evidencia que no hay presencia de contaminantes anfifílicos que puedan alterar los resultados de los sistemas en estudio. Esta propiedad permite caracterizar de manera apropiada los aditivos que presentan actividad interfacial, como el caso del surfactante no iónico. Con el valor de 72,8 mN/m para la tensión superficial del agua en estudio, se cuenta las condiciones adecuadas para evaluar la actividad interfacial del surfactante considerado en este estudio.

La dureza cálcica del agua obtenida fue de 380 ppm, lo que implica que la concentración de iones del CaCO<sub>3</sub> está en especificación para evitar la formación de precipitados de la mencionada sal. Concentraciones mayores de 500 ppm pueden generar formación de agregados no deseados al proceso de fabricación de pinturas.

El conteo de placas, con resultado menor a 100 UFC/mL, evita la formación de agentes bacterianos presentes en el agua que pueden alterar las propiedades microbiológicas del producto final. Para valores mayores de 100 UFC/mL podría presentarse descomposición del producto terminado, evidenciando mal olor, cambios de coloración no deseadas en la pinturas, entre otras.

A continuación se procedió con la evaluación del dispersante, los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 9, en donde se muestra cada una de las propiedades y valores obtenidos de acuerdo a los métodos empleados.

**Tabla 9.** Resultados obtenidos de la evaluación de propiedades fisicoquímicas del dispersante, empleado en la preparación de pinturas emulsionadas.

Propiedad físico-química	Especificación	Valor
Color	Incoloro- Ámbar	Ámbar
Aspecto físico		Líquido
Densidad ( $\rho_L \pm 0,01$ ) kg/gal	4,09 - 4,49	4,20
Potencial de hidrógeno (pH $\pm 0,01$ ) Adim	5,40 – 6,40	5,99
Contenido de sólidos (%CS $\pm 0,3$ )%	16,0 – 21,0	20,5
Espectro infrarrojo		Igual a estándar

La muestra de dispersante presenta un aspecto líquido, con coloración ámbar. La densidad se encuentra en el intervalo de especificaciones del material de acuerdo al fabricante.

De acuerdo a su pH presenta un comportamiento dentro de la especificación requerida, y tiene un carácter ácido fundamentalmente por la naturaleza química del dispersante, ya que es una molécula de poliacrilato de sodio. En su proceso de síntesis, proviene de un ácido acrílico, por lo que es posible que tenga un porcentaje de éste como impureza.

El contenido de sólidos representa la proporción de sustancia activa y restos de otros componentes, que al ser calentados no se evaporan para el dispersante evaluado.

A continuación se procedió con la evaluación del polielectrolito, los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 10, en donde se muestra cada una de las propiedades y valores obtenidos de acuerdo a los métodos empleados.

**Tabla 10.** Resultados obtenidos de la evaluación de propiedades fisicoquímicas del polielectrolito, empleado en la preparación de pinturas emulsionadas.

Propiedad físico-química	Intervalo	Valor
Color		Blanco
Potencial de hidrógeno (pH $\pm$ 0,01) Adim	9,00 -11,00	9,25
Apariencia física		Polvo

El polielectrolito es un aditivo en polvo que presenta un carácter básico, cuya función principal es capturar los iones tales como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  presentes en el agua, lo cual facilita la acción de otros aditivos contenidos en el sistema. Ambos iones son conocidos por ser los responsables de la dureza del agua debido a que forman sólidos y precipitados insolubles. Estas formaciones representan un problema para la dispersión de pigmentos en

la fabricación de pinturas, producto del origen de grumos que modifican la apariencia en la película aplicada de pinturas.

Por último, se procedió con la evaluación del surfactante no iónico, los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 11, en donde se muestra cada una de las propiedades y valores obtenidos de acuerdo a los métodos empleados.

**Tabla 11.** Resultados obtenidos de la evaluación de propiedades fisicoquímicas del surfactante no iónico, empleado en la preparación de pinturas emulsionadas.

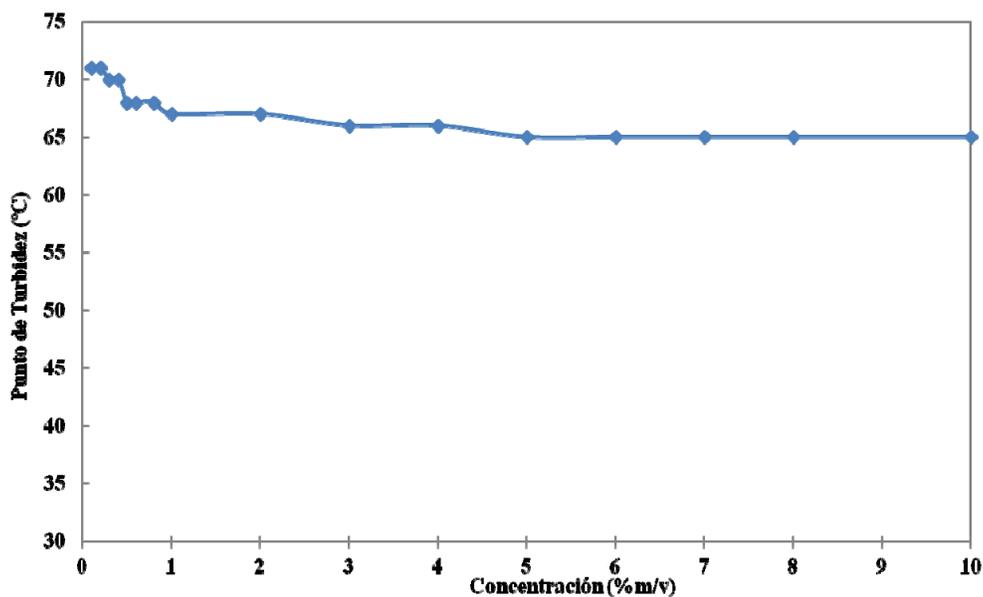
Propiedad físico-química	Intervalo	Valor
Color		Incoloro
Aspecto físico		Líquido
Densidad ( $\rho_L \pm 0,01$ ) kg/gal	3,79 – 4,17	3,84
Potencial de hidrógeno (pH $\pm 0,01$ )	7,0 – 8,0	7,25
Contenido de sólidos (%CS $\pm 0,3$ )%	27,0 – 31,0	27,4
Espectro infrarrojo		Igual a estándar
HLB	11,0-15,0	12,0

El surfactante no iónico presenta la densidad en las especificaciones del material de acuerdo al fabricante.

El pH exhibe un comportamiento neutro, como resultado del producto de síntesis para la obtención de este producto, debido a la naturaleza química del compuesto que está formado por grupos etoxilados y que tiene como función adsorberse en la interfaz sólido-

líquido. Es importante mencionar que los surfactantes no iónicos no aportan electrolitos al agua. Su función principal es la humectación de las partículas de pigmentos empleados en la fabricación de pinturas emulsionadas. El contenido de sólidos representa la proporción de sustancia activa y restos de otros componentes, empleado en el proceso de síntesis, que al ser calentados no se evaporan para el surfactante no iónico evaluado.

Para la evaluación fisicoquímica del surfactante no iónico, de acuerdo a las propiedades que posee, dada su naturaleza química, se caracterizó el punto de turbidez, haciendo un barrido de concentración del surfactante, para estudiar así el cambio de temperatura en función de la concentración del mismo. Los resultados pueden observarse en la Figura 29.



**Figura 29.** Punto de turbidez para el surfactante NFE-VP en función de la concentración.

En los resultados obtenidos de la Figura 29, se observa como a medida que fue aumentada la concentración del surfactante no iónico se presenta un descenso en el punto

de turbidez. Para un barrido de concentración desde 0,01 % m/v hasta 1 % m/v se observa un descenso en la temperatura desde 71 °C hasta 66 °C. Para las disoluciones de surfactante de concentraciones entre 1 % m/v y 5 % m/v se observa una variación del punto de turbidez de 1°C. Posteriormente para concentraciones mayores a 5% se evidencia punto de turbidez sin variación de temperatura.

La disminución inicial del punto de turbidez al aumentar la concentración de la disolución de NFE-VP puede atribuirse al aumento en la concentración de las micelas. La separación de las fases resulta de la interacción micela-micela (Barrios y colaboradores, 2014).

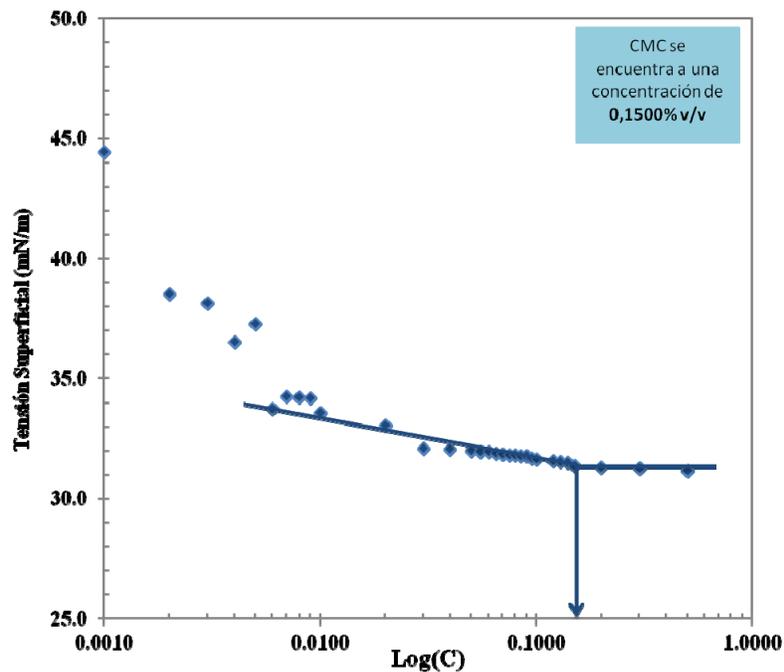
La aparición de turbidez puede atribuirse a un cambio en la fuerza total efectiva entre las micelas, donde inicialmente la fuerza es repulsiva a bajas temperaturas y cambia a ser fuerza atractiva a altas temperaturas. Este cambio puede deberse a un aumento en las fuerzas atractivas, disminución en las repulsivas o una combinación de ambas (Barrios y colaboradores, 2014).

El punto de turbidez está dominado por la entropía (Kjellander y Florin, 1981). Los grupos de polióxido de etileno POE de los surfactantes no iónicos están fuertemente hidratados. Cuando aumenta la temperatura, el agua de hidratación de las micelas disminuye. De esta manera, con dos micelas relativamente menos hidratadas acercándose una a la otra, las esferas de hidratación se solapan y algunas de las moléculas de agua son liberadas para incrementar la entropía del sistema, por lo que en el punto de turbidez las moléculas de agua son completamente retiradas de las micelas.

Otros investigadores (Barrios y colaboradores, 2014), han sugerido que las partes hidrofóbicas e hidrofílicas de la micela, interaccionan con el agua de diferente manera

cuando los parámetros de temperatura entran en juego. En el punto de turbidez la hidrofobicidad tiene dominancia relativa sobre la hidrofiliidad y una remoción completa de las moléculas de agua, puede no ser necesaria (Barrios y colaboradores, 2014).

Posteriormente se determinó la tensión superficial del sistema agua-surfactante a diferentes concentraciones. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 30.



**Figura 30.** Curva de la tensión superficial en función del Log-concentración del surfactante NFE-VP en disolución acuosa.

En la Figura 30 se observa cómo disminuye la tensión superficial a medida que se aumenta la concentración hasta llegar finalmente a un valor de tensión constante para concentraciones mayores de surfactante. Esto es un comportamiento característico del surfactante, debido a los cambios fisicoquímicos que se originan tanto en la interfase como en el seno de la disolución.

Para el intervalo de bajas concentraciones comprendido entre 0,001 y 0,005 %m/v, la gran mayoría de surfactante se adsorbe en la superficie agua-aire, y la concentración superficial crece rápidamente.

A concentraciones mayores de 0,0060 % m/v y hasta 0,1500% m/v, se obtiene tensión superficial de 33,73 mN/m y 31,37 mN/m respectivamente. En este intervalo, la superficie está ocupada por una capa monomolecular de surfactante y la tensión superficial decrece con un comportamiento lineal con el logaritmo de la concentración (Holmberg y colaboradores, 2003). De acuerdo a la isoterma de Gibbs, esto indica que la concentración superficial permanece constante en este intervalo.

A partir de concentraciones mayores a 0,1500 % m/v y una tensión superficial de 31,37 mN/m, la fase acuosa se "satura" en moléculas individuales lipófilica-hidrofílicas, en la cual la tensión superficial permanece constante. A partir de esta concentración, cualquier molécula de surfactante se encuentra encima de su límite de saturación en fase acuosa, provocando que la solubilización se genere en agregados de tipo coloidal o mejor llamadas micelas. Esta concentración a la cual la tensión superficial se hace constante es la denominada CMC, que para el surfactante en estudio es obtenida a 0,150 % m/v con una tensión superficial de 31,37 mN/m.

Para el sistema en estudio, se determina que se presenta un agregado micelar en el que los grupos hidrofílicos están en contacto con el disolvente acuoso, mientras que la parte hidrofóbica está ubicada en el núcleo de la micela fuera del medio acuoso, lo que representa una situación favorable desde el punto de vista energético (Rosen, 2004).

Cuando la concentración de surfactante aumenta considerablemente por encima de la CMC pueden formarse otras estructuras, entre las cuales destacan los cristales líquidos. Éstas poseen alto grado de ordenamiento (Pereira, 2009) de las moléculas que pueden producir cambios sustanciales en las propiedades de los sistemas que se forman, incluyendo un alto grado de rigidez (Rosen, 2004) y grandes unidades estructurales (Bai & Abbott, 2010). Sin embargo, estas estructuras no son de interés para el sistema en estudio.

#### **4.3. Determinación de los cambios fisicoquímicos presentes en la mezcla del surfactante con los distintos aditivos de la formulación**

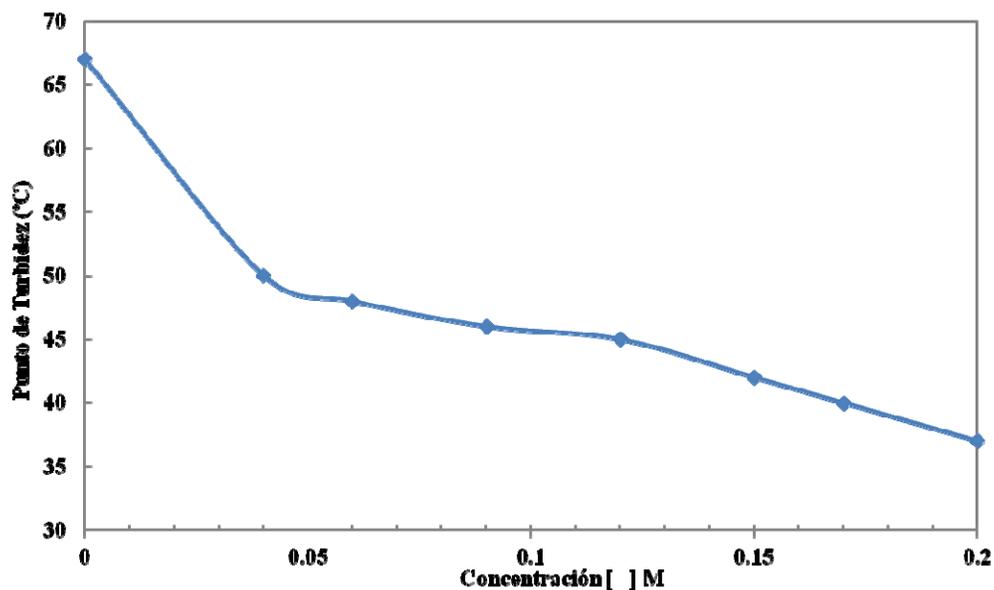
Los componentes que conforman cada uno de los sistemas se han clasificado de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 12, con la finalidad de determinar los cambios fisicoquímicos experimentados por el surfactante en presencia de los otros aditivos.

**Tabla 12.** Componentes necesarios para la fabricación de la pintura en estudio.

<b>DENOMINACIÓN</b>	<b>COMPONENTE</b>
<b>A</b>	Agua
<b>B</b>	Surfactante no iónico
<b>C</b>	Polielectrolito
<b>D</b>	Dispersante

El primer sistema formado está constituido por agua-surfactante- polielectrolito, para el cual se realizó una disolución agua-surfactante al 1%*m/v*, dejándola reposar por un periodo de 24 horas, para posteriormente realizar un barrido de concentración del

polielectrolito en el intervalo comprendido de 0,04 a 0,32 M. A las disoluciones preparadas les fue determinado el punto de turbidez (Figura 31).



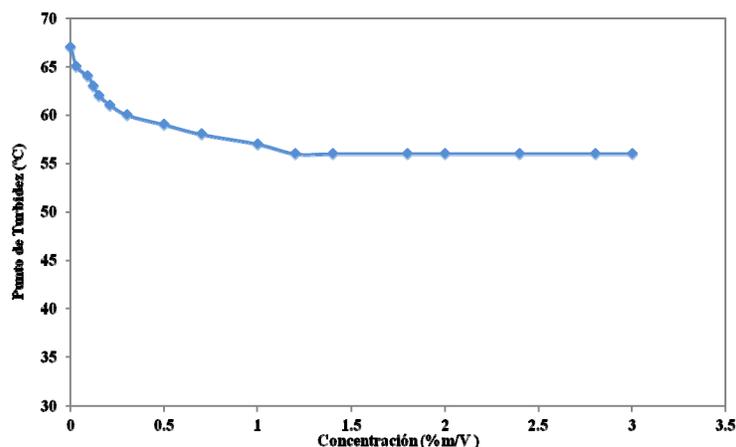
**Figura 31.** Determinación del punto de turbidez para el surfactante NFE-VP en presencia de polielectrolito.

En la Figura 31 se puede observar como para una concentración al 1 % m/v de surfactante, se observa una disminución del punto de turbidez a medida que es aumentada la concentración del aditivo. A una concentración de 0,2 M se evidencia una temperatura del punto de turbidez de 36 °C. Para concentraciones superiores a 0,2 M el punto de turbidez se encuentra a temperaturas menores de 30°C.

Este fenómeno está dado debido a que el polielectrolito es soluble en el agua, siendo su interacción mayor y desplazando al surfactante, y es capaz de producir mayor desolvatación del surfactante en el sistema. Para concentraciones de polielectrolito mayores a 0,2M, el punto de turbidez se evidenció a temperatura ambiente. La caracterización de

este sistema, representa un rápido descenso del punto de turbidez por acción del aumento de la concentración del polielectrolito

Posteriormente fue evaluado el punto de turbidez para el sistema agua-surfactante-dispersante, de acuerdo a la Figura 32. Para la evaluación del sistema se realizó una disolución agua-surfactante al 1 % m/v, dejándola reposar por un periodo de 24 horas. Posteriormente se realizó el barrido de concentración del dispersante en el intervalo comprendido de 0,0 a 3,0 % m/v. A las disoluciones preparadas se les determino el punto de turbidez.



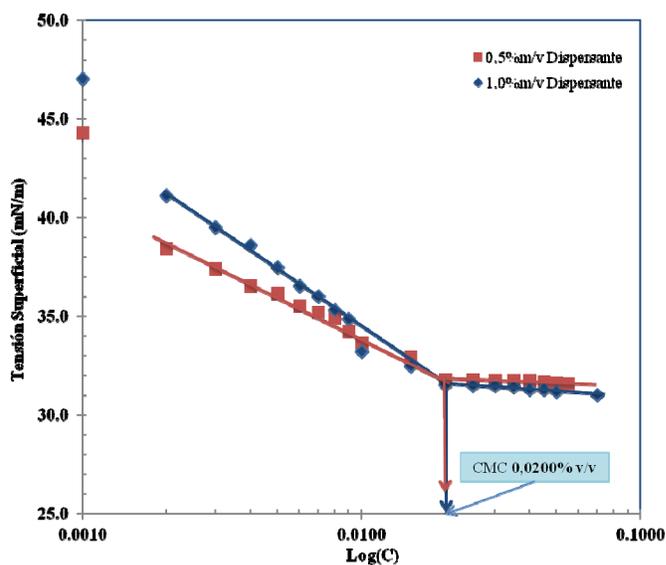
**Figura 32.** Determinación del punto de turbidez para el surfactante NFE-VP en presencia de dispersante.

En la Figura 32 se observa cómo para una concentración de 1% m/v de surfactante, a medida que adiciona el dispersante, el punto de turbidez disminuye al aumentar la concentración del dispersante. Para un barrido de concentración desde 0,001% m/v hasta 1,2% m/v se observa un descenso en la temperatura desde 67°C hasta 56°C. Para las disoluciones de surfactante, con concentraciones de dispersantes mayores a 1,2% m/v no se evidencia variación del punto de turbidez.

El efecto del dispersante sobre el punto de turbidez del surfactante no iónico es menor que el del polielectrolito. El efecto iónico sobre el agua es mayor en el polielectrolito debido a sus múltiples cargas. Por esta razón produce una mayor deshidratación de los grupos de óxido de etileno, lo que se traduce en una disminución del punto de turbidez incluso hasta temperatura ambiente a concentraciones mayores de 0,2 M.

Seguidamente se realizaron estudios de tensión superficial, para determinar el cambio de otra variable fisicoquímica y que permitirá así evaluar el efecto de la adición de aditivos al cambio de esta propiedad para el surfactante NFE-VP.

En primer lugar se caracterizó el sistema agua-surfactante-dispersante, para evaluar el cambio de tensión superficial a una concentración de surfactante de 0,5 y 1 % m/v, así como determinar la CMC del sistema. Al graficar los datos obtenidos se obtienen lo mostrado en la Figura 33.



**Figura 33.** Determinación de la concentración micelar crítica para el sistema agua-surfactante NFE-VP en presencia de dispersante.

En la Figura 33, se graficaron los resultados obtenidos para la evaluación de la tensión superficial para el sistema agua-surfactante en presencia de dispersante a concentración de 0,5 y 1 % m/v. En la misma, se evidencia disminución de la tensión superficial a medida que se aumenta la concentración de surfactante en presencia del aditivo dispersante para los dos casos. Se observa que a concentraciones mayores de 0,0200% m/v de surfactante en presencia de dispersante, se determina un cambio de pendiente, que no presenta variación importante de tensión superficial al aumentar la concentración del mismo. Este cambio de pendiente, permite determinar para el sistema formado el punto en el cual es alcanzada la CMC.

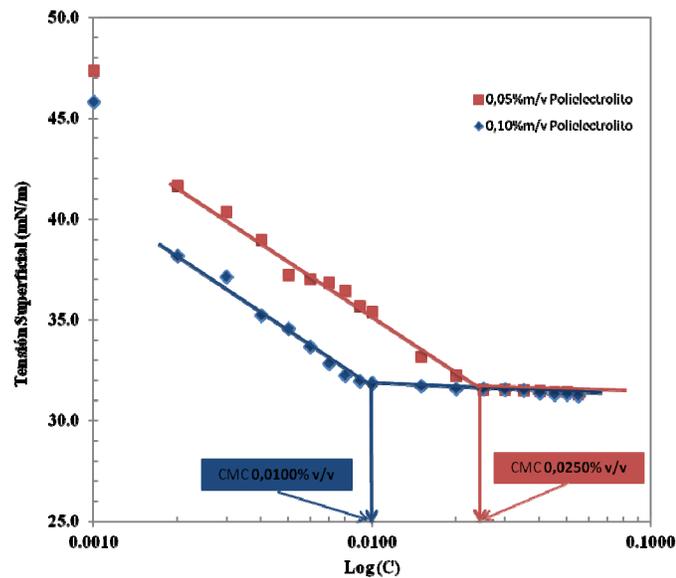
El parámetro fue determinado para la concentración de 0,5 y 1,0 % m/v de dispersante y una concentración de 0,0200% v/v de surfactante, determinando la tensión superficial de 31,80 y 31,55 mN/m, respectivamente para cada sistema. Para esta concentración de surfactante, el sistema se ha adsorbido, saturando la interfaz aire-líquido, y formando micelas con las moléculas del surfactante.

En cuanto a la concentración micelar crítica, no se observa ningún cambio al aumentar la concentración del dispersante. Esto indica que la hidrofiliidad de la micela del surfactante no cambia con la adición de esta molécula. Esta condición es favorable, ya que no se presenta variación alguna sobre la CMC al aumentar la concentración de dispersante, lo que mantiene la efectividad del surfactante bajo las condiciones señaladas.

En relación al sistema sin dispersante (ver Figura 30), se evidencia una disminución de la CMC. El comportamiento que exhibe este aditivo, para la caracterización de la CMC, corresponde con la presencia de electrolitos en el medio. Esto puede estar explicado, debido a que al ser disuelto en el medio, se desprenden iones de sodio, que van directamente al

agua, disminuyendo la solvatación de la parte hidrofílica del surfactante. (Demos & Donaldson, 2002).

Posteriormente se realizó la evaluación del cambio de tensión superficial del sistema agua-surfactante- polielectrolito, obteniendo los resultados mostrados en la Figura 34.



**Figura 34.** Determinación de la concentración micelar crítica para el sistema agua-surfactante NFE-VP en presencia de polielectrolito.

En la Figura 34, se observa los resultados obtenidos para la evaluación de la tensión superficial para el sistema agua-surfactante en presencia de polielectrolito a concentración de 0,05% m/v, se evidencia disminución de la tensión superficial a medida que se aumenta la concentración de surfactante en presencia del aditivo polielectrolito. Se observa que la tensión superficial va disminuyendo desde 47,36 hasta 31,56 mN/m, para el intervalo de concentración comprendido entre 0,0010 y 0,0250 % m/v. A concentraciones mayores de 0,0250 % m/v de surfactante en presencia de polielectrolito, se determina un cambio de

pendiente, que no presenta variación importante de tensión superficial. Este cambio de pendiente, permite determinar para el sistema formado el punto en el cual es alcanzada la CMC. El parámetro fue hallado para la concentración de 0,05% m/v de polielectrolito y concentración de 0,0250 % v/v de surfactante, determinando la tensión superficial de 31,56 mN/m. Para esta concentración de surfactante, el sistema se ha adsorbido, saturando la interfaz aire-líquido, y formando micelas con las moléculas del surfactante.

Para el sistema el cual contiene polielectrolito se muestra la disminución de la tensión superficial a medida que se aumenta la concentración de surfactante en presencia del aditivo polielectrolito. Se observa que la tensión superficial va disminuyendo desde 45,81 hasta 31,85 mN/m, para el intervalo de concentración comprendido entre 0,0010 y 0,0100 % m/v. Posteriormente a concentraciones mayores de 0,0100 % m/v de surfactante en presencia de polielectrolito, se determina un cambio de pendiente, que no presenta variación importante de tensión superficial. La concentración en la que se presenta el cambio de pendiente, permitió determinar para el sistema formado el punto en el cual es alcanzada la CMC. El parámetro fue determinado para la concentración de 0,10 % m/v de polielectrolito y concentración de 0,0100 % v/v de surfactante, determinando la tensión superficial de 31,85 mN/m.

En cuanto a la concentración micelar crítica, se evidencia una disminución de la CMC al aumentar la concentración del polielectrolito. En ambos casos, la presencia del polielectrolito, presenta interacción con el agua, disminuyendo la solvatación de la parte hidrofílica del surfactante (Demos & Donaldson, 2002), promoviendo la formación de micelas a concentraciones más bajas, a diferencias de la CMC obtenida para el sistema sin la presencia de este aditivo. (Rosen, 2004). Esta disminución de la CMC en presencia de electrolitos en el medio, es de especial interés, debido a que las condiciones del agua empleada en el proceso de fabricación de pinturas no es controlada de la presencia de iones,

lo que podría generar cambios fisicoquímicos no deseados en el medio debido a un exceso de surfactante (como consecuencia de que su CMC es alcanzada más rápidamente).

#### 4.4. Evaluación de los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos.

Luego de determinada la CMC para cada uno de los sistemas, se procedió a calcular la adsorción de Gibbs y el área por molécula. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13, a continuación:

**Tabla 13.** Propiedades superficiales del surfactante nonilfenol etoxilado de 10 moles a una temperatura de 25 °C.

Sistema	$\Gamma(\text{mol}/\text{cm}^2)$	$a (\text{Å}^2)$
Agua-surfactante	$3,175 \times 10^{-11}$	523,157
Agua-surfactante-0,5% dispersante	$8,165 \times 10^{-11}$	203,442
Agua-surfactante-1,0% dispersante	$9,014 \times 10^{-11}$	184,275
Agua-surfactante-0,05% polielectrolito	$8,609 \times 10^{-11}$	192,945
Agua-surfactante-0,10% polielectrolito	$9,733 \times 10^{-11}$	170,659

En la Tabla 13 se observan los resultados obtenidos luego de calcular el exceso superficial y el área por molécula en la interfase agua-aire. Se observa que a medida que se adicionaron los aditivos en estudio, la disminución del área superficial dependía directamente de la concentración de los mismos. Estos efectos se pueden explicar por un aumento de la fuerza iónica que puede aumentar el coeficiente de actividad del agente surfactante en la fase acuosa (Van, 1997). La presencia de la sal puede alterar también la distribución del surfactante entre el aceite y la fase acuosa.

La presencia de estos aditivos mejora el empaquetamiento de las moléculas del surfactante, esto podría explicarse ya que, la disolución de surfactante puede estar contenida de una distribución de varios tamaños de moléculas del tipo nonilfenol etoxilado, que al encontrarse en presencia de iones que actúan en el seno de la disolución, modifican el ordenamiento de las moléculas. Esto permite un mejor arreglo de los diferentes tamaños de todas las moléculas, que favorecen, la ocupación de menor área por cada una de ellas. Esta condición resulta favorable, ya que optimiza el uso de surfactante en la fabricación de pinturas emulsionadas, al ser añadido en la presencia de los aditivos contenido en la formulación.

Estos fenómenos están dados debido a las interacciones hidrofóbicas de la molécula de surfactante y como estas fuerzas pueden ser modificadas por la presencia de estos aditivos, que aunque su función principal no es la actividad superficial, son capaces de disminuir las interacciones entre el componente hidrofóbico del tensoactivo.

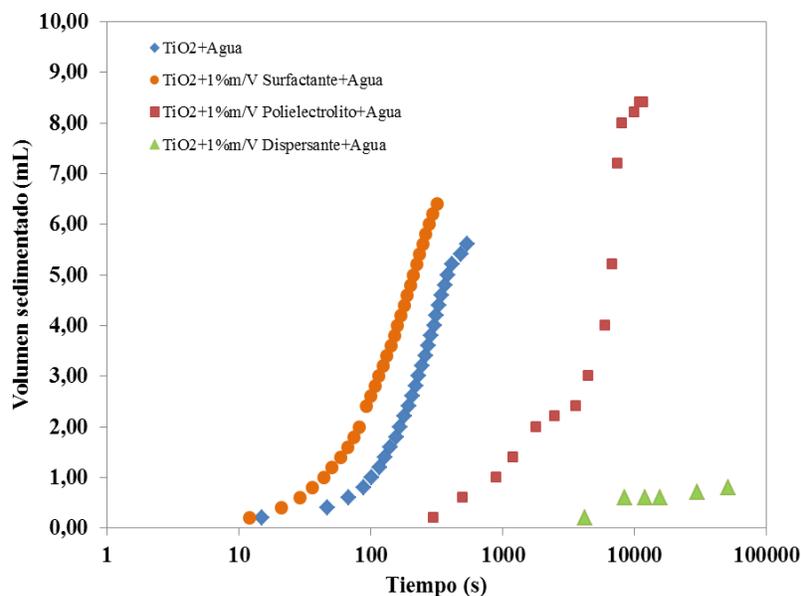
La disminución del área por molécula se encuentra relacionada con la variación de la pendiente que corresponde a la disminución de la tensión superficial, que a su vez está dado por la variación del carácter hidrofílico del surfactante y la presencia de aditivos en el medio.

Los fenómenos interfaciales podrían representar importantes ahorros a la organización, debido a que se evidencia con la presencia de estos aditivos que las propiedades del surfactante son potenciadas en gran medida, traducándose en una optimización del uso de los recursos disponibles ajustando las concentraciones, en función de los resultados obtenidos, en las formulaciones de pinturas emulsionadas.

#### 4.5 Correlación de los resultados obtenidos con los fenómenos involucrados en la etapa de preparación para la dispersión de pigmentos

Se realizó la evaluación de estabilidad de sistemas líquido-sólidos en los cuales se determinó el volumen sedimentado en función del tiempo para diferentes sólidos, los cuales son pigmentos empleados en la fabricación de pinturas. Los pigmentos seleccionados para este estudio fueron el dióxido de titanio y el caolín, debido a que son los pigmentos de mayor consumo en la fabricación de pinturas para la empresa en las que se ha llevado a cabo la investigación.

En primer lugar, se evaluó el sistema compuesto por dióxido de titanio en presencia de agua, polielectrolito, dispersante y surfactante. Cada uno de los sistemas fueron evaluados por separado y los resultados se pueden observar en Figura 35.



**Figura 35.** Estabilidad de sistemas constituidos por dióxido de titanio en combinación con agua y agua-surfactante.

En la Figura 35, se observa la variación del volumen sedimentado a medida que transcurre el tiempo, empleando el pigmento dióxido de titanio, al ser suspendido en agua, el cual puede ser considerado como el experimento de referencia, se evidencia visualmente una suspensión de partículas luego de ser mezcladas de manera manual, que al ser dejadas en reposo, fue medido el volumen sedimentado. Se observa que a medida que aumenta el tiempo, el volumen sedimentado aumenta rápidamente en el lapso de tiempo correspondiente desde 100 a 500 segundos, presentando una variación de 4,4 mL. Durante ese intervalo de tiempo, el sistema presenta un comportamiento lineal, y en el cual a partir de un tiempo mayor de 500 segundos el sistema alcanza un equilibrio en 5,4 mL.

Para el sistema formado por dióxido de titanio y la disolución agua-surfactante, se observa la variación del volumen sedimentado a medida que transcurre el tiempo, empleando el pigmento dióxido de titanio. El sistema en estudio, muestra un mayor volumen sedimentado con respecto al sistema que contiene  $\text{TiO}_2$  y agua. Se evidencia un comportamiento lineal sobre el volumen sedimentado para el intervalo de tiempo entre 50 y 300 segundos, presentando una diferencia de volumen sedimentado de 5,2 mL. Para el ensayo se alcanzó un equilibrio en el volumen sedimentado de 6,4 mL en un tiempo de 320 segundos.

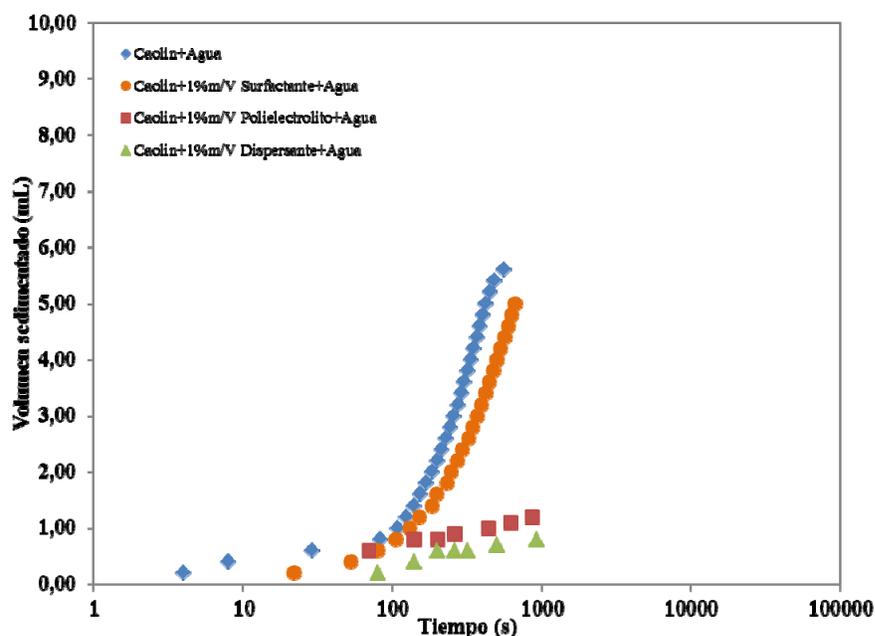
En el sistema dióxido de titanio y la disolución agua-poliélectrolito, presenta un comportamiento en el que el volumen sedimentado aumenta con respecto al tiempo, alcanzando un volumen de sedimentación de 9,0 mL para un tiempo de 48000 segundos. Al realizar la comparación con los dos sistemas explicados anteriormente, se determina un cambio de magnitud de  $10^2$  segundos, presentando una velocidad de sedimentación mucho más lenta. Sin embargo, pasados 22500 segundos se observa que el sistema alcanza un equilibrio, al presentar un volumen de sedimentación de 8,8 mL, hasta llegar a 9,2 mL

luego de 47000 segundos. El mayor volumen de sedimentación presentado por el sistema, puede ser explicado debido a la interacción de la partícula de dióxido de titanio y el polielectrolito, el cual estarían formando una especie de red entre cada una de las partículas, producto del gran tamaño de la molécula del polielectrolito, produciendo la sedimentación de todas las partículas, dejando pocas de ellas en suspensión.

En el caso dióxido de titanio y la disolución agua-dispersante, se determinó que es el sistema que presenta la cinética de sedimentación más lenta de los cuatro (4) en estudio para el dióxido de titanio, debido a que presenta una variación de magnitud en el tiempo de  $10^3$  segundos. El mismo, muestra un comportamiento lineal, para el intervalo de tiempo 8600 a 52000 segundos, en el cual solo presentó una diferencia de 0,2 mL. Esta condición explica la menor cantidad de puntos presentes en la curva para la medición, debido a que luego de pasado un tiempo, la sedimentación observada para el sistema era muy lenta.

Esto podría explicarse, considerando que el dispersante tiene como función principal adsorberse en la superficie de la partícula del pigmento, para a través de algún esfuerzo físico o mecánico dispersar y estabilizar las partículas del dióxido de titanio, las moléculas de aditivo son adsorbidas en la interfase sólido-líquido. Todo el proceso de estabilización se manifiesta a través del mecanismo de la repulsión electrostática.

Posteriormente se realizó un análisis similar al sistema formado por caolín en presencia de agua, polielectrolito, dispersante y surfactante. Cada uno de los sistemas fueron evaluados por separado, y los resultados se pueden observar en la Figura 36.



**Figura 36.** Estabilidad de sistemas formados por caolín en combinación con agua y agua-surfactante, agua-polielectrolito y agua-dispersante.

En la Figura 36, se observa la variación del volumen sedimentado a medida que transcurre el tiempo. Para ello se empleó el pigmento caolín, al ser combinado con agua, el cual puede ser considerado como el experimento de referencia. Se evidencia visualmente una suspensión de partículas, que al ser dejadas en reposo, se midió el volumen sedimentado. Se observa un comportamiento lineal, para el sistema en el intervalo comprendido entre 100 y 450 segundos. Para un tiempo de 555 segundos alcanza un equilibrio al presentar un volumen de 5,6 mL, el resto de las partículas permanecen en suspensión para tiempos mayores.

Para el sistema formado por caolín y la disolución agua-surfactante, se observa sedimentación de partículas en menor proporción al ser comparada con los resultados obtenidos del sistema  $\text{TiO}_2$  y agua. Se determina un comportamiento lineal para intervalo

comprendido entre 230 y 660 segundos. El sistema alcanza un estado de equilibrio para un tiempo de 660 segundos, con un volumen de sedimentación de 5,0 mL. Para tiempos mayores no se observan cambios de volumen. Las partículas presentan cierta estabilidad de las partículas que permanecen suspendidas.

Para el sistema caolín y la disolución agua-polielectrolito, presenta un comportamiento lineal en el tiempo comprendido del estudio, presentando una velocidad de sedimentación lenta, proporcionando cierta estabilidad a las partículas al ser comparada con los sistemas anteriormente descritos para el pigmento caolín. Se determinó que para un intervalo de tiempo entre 140 y 860 segundos, solo se obtuvo una variación en el volumen de sedimentación de 0,4 mL.

En el caso de caolín y la disolución agua-dispersante, se determinó que es el sistema que presenta la cinética de sedimentación más lenta de los 4 en estudio. Luego de transcurrido cerca de 1000 segundos, el volumen sedimentado es de 0,8 mL, esto puede ser explicado debido a la acción de dispersante, el cual tiene la propiedad de adsorberse sobre la superficie de la partícula de pigmento, en la interfase sólido-líquido, generando un mecanismo de estabilización de repulsión electrostática por la naturaleza química del aditivo mencionado.

En los dos últimos casos se presentan menos puntos en la gráfica debido a que el proceso de sedimentación de esos sistemas fue muy lento, ya que luego de transcurrido largo tiempo el volumen sedimentado era muy pequeño. Al compararlo con respecto a los otros dos sistemas en los que luego de pasados varios segundos se logró la sedimentación, representada en volumen de la mayoría de las partículas de caolín.

La correlación de los fenómenos moleculares (Adsorción, tensión superficial, estabilidad, punto de nube) que tienen lugar en la etapa de dispersión se correlaciona con los resultados aquí obtenidos. Para el caso de la adsorción en esta etapa, resulta ser un fenómeno clave para lograr la dispersión de los sólidos en el medio. Posteriormente estos sólidos son los que deberán formar una película superficial para dar origen al recubrimiento. La estructura de las partículas en solución debe ser adecuadamente controlada, en primer lugar para evitar la floculación y precipitación de los sólidos cargados, en segundo lugar para lograr el adecuado recubrimiento.

Los resultados del presente trabajo evidencian que la adsorción sobre la superficie del sólido y la adsorción en la interfase aire-líquido está influenciada por los parámetros aquí estudiados. En el caso del dispersante su acumulación en la superficie del sólido resulta en su mecanismo de acción. Y la naturaleza del sólido, por ejemplo sus cargas, grupos funcionales, entre otros, podrán influenciar sobre una mejor dispersión. El dióxido de titanio muestra la mejor acción del dispersante evaluado, lo que sugiere una mayor interacción dispersante-sólido. Una vez el dispersante adsorbido sobre el sólido genera cargas superficiales, lo que promueve una estabilización electrostática. Sin embargo, para el caolín se presenta el hecho que el polielectrólito funciona como como un dispersante. Este fenómeno se podría relacionar a unas interacciones específicas entre la superficie del caolín y el polielectrólito, que le confiere la generación de cargas superficiales y su consecuente estabilidad en dispersiones acuosas.

En esta etapa la disminución de la tensión superficial es importante ya que evita el fenómeno de la aglomeración de sólidos por fuerzas capilares. La disminución de la tensión superficial es dada por el surfactante y puede ser modulada por los diferentes aditivos evaluados aquí. El efecto sobre el comportamiento de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante es sobre la CMC. La adición de ambos aditivos dispersante y

polielectrólito, tiende a disminuir el valor de la CMC, siendo más pronunciado para el polielectrolito a una concentración de 0,01%. Sin embargo, el valor de la tensión superficial a la CMC para cada sistema, resultó ser el mismo. Esto indica que los aditivos no influenciaron este parámetro, el cual depende de la naturaleza y tipo de surfactante.

El valor de tensión superficial de 32 dina/cm indica una reducción de 40 unidades, lo que representa una buena actividad superficial determinada por el surfactante no iónico empleado. Ambos, aditivos empleados tienen un mecanismo de acción sobre el seno del líquido, compitiendo con las moléculas de agua que están solvantando las cadenas de óxido de etileno del surfactante. Esto se traduce en una disminución de la CMC, o en una disminución del carácter hidrofílico del surfactante. Los resultados obtenidos representan un punto favorable para la etapa de dispersión ya que se traduce en un ahorro del surfactante debido a la presencia de estructuras micelares a menor concentración e implica disponibilidad del sistema a recibir los otros componentes para la preparación de la pintura.

Por otro lado, el punto de turbidez muestra la modulación de la hidrofiliidad del surfactante por los aditivos empleados. Una disminución del punto de nube indica disminución del carácter hidrofílico del surfactante. Igualmente en este caso es un fenómeno que tiene lugar en el seno del líquido, donde los aditivos compiten por las moléculas de agua que solvatan a la cabeza polar del surfactante. Siendo el polielectrólito quien disminuye en mayor proporción este parámetro, llegando a alcanzar el punto de nube a temperatura ambiente, para una concentración mayor a 0,2 M. Este efecto representa una ventaja, desde el punto de vista que se puede cuantificar la dosificación exacta para inducir un cierto carácter hidrofílico para el surfactante.

Finalmente, todas las interacciones aquí mencionadas son de carácter reversible, ya que su naturaleza es física y no química. Los resultados aquí obtenidos permiten evidenciar

los efectos que producen la diversidad de interacciones entre el surfactante y los aditivos en esta etapa del proceso industrial de preparación de pinturas. Es relevante la sensibilidad que inducen algunos aditivos sobre ciertos parámetros como por ejemplo la CMC. Es típico que en las diferentes formulaciones se emplean diferentes surfactantes, iónicos y no iónicos, así como sus mezclas. De allí la importancia de profundizar en la comprensión de las interacciones intermoleculares entre los surfactantes y los aditivos que conforman las mezclas.

## CONCLUSIONES

Considerando la funcionalidad de cada uno de los componentes considerados en el estudio, se logró identificar los componentes susceptibles de modificar los parámetros interfaciales en la fabricación de pinturas. El surfactante, el polielectrolito y el dispersante, ejercen cambios importantes en el agua, y por consecuencia se pueden generar cambios en el proceso de dispersión de pigmentos, debido a la naturaleza de cada uno de ellos.

A cada uno de los componentes del estudio se les determinó sus propiedades fisicoquímicas de acuerdo a su funcionalidad, y de acuerdo a las especificaciones de cada material se determinó que cumplen con lo requerido. Para el surfactante no iónico, se encontró que al evaluar el punto de turbidez la temperatura disminuye con la concentración de surfactante.

El sistema agua-surfactante en presencia de los aditivos presentes en la etapa de preparación a la dispersión de pigmentos de la formulación de pinturas emulsionadas, presenta cambios fisicoquímicos importantes. El punto de turbidez disminuyó hasta 30 °C al aumentar la concentración de polielectrolito, en el caso de la adición del dispersante la disminución fue de hasta 10 °C al aumentar la concentración. En el caso de la CMC la presencia del polielectrolito disminuyó hasta 15 veces para una concentración de 0,10 % m/v, mientras que para el dispersante la variación fue de hasta 7 veces para ambas concentraciones en estudio. Estas variaciones son comparadas con el sistema formado solo por agua y surfactante.

La presencia de aditivos mejora el empaquetamiento de las moléculas del surfactante, ya que se obtuvo que el área por ocupada por molécula, disminuye en presencia

del polielectrolito y el dispersante con respecto a la del sistema formado solo por agua y surfactante. Esta condición resulta favorable, ya que optimiza el uso de surfactante en la en la fabricación pinturas emulsionadas, al ser añadido en la presencia de los aditivos contenido en la formulación.

Por último, se evaluó la estabilidad de sistemas sólido-líquido, en el que se encontró que efectivamente la estabilidad de estos sistemas, se corresponden con la funcionalidad de cada uno de los aditivos en el proceso de fabricación de pinturas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA

- Anthony, J. (2009). *HLB tri-dimensional*. [Documento en línea]. Recuperado el 2013, de Zenitech: [www.zenitech.com/documents/hlb\\_spanish.pdf](http://www.zenitech.com/documents/hlb_spanish.pdf)
- Atkin, R., & Craig, V. (2003). Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science* 103, 219-304.
- Bai, Y., & Abbott, N. (2010). Recent Advances in Colloidal and Interfacial Phenomena Involving Liquid Crystals. *Langmuir*, 5719-5738.
- Baptista, P., Fernandez, C., y Hernandez, R. (1991). *Metodología de la investigación*. México: Mc Graw-Hill. 522 páginas.
- Barrios, N., Agüero, B., y Pereira, J. (2014). Estudio del Punto de Turbidez de los surfactantes no-iónicos en solución acuosa: efecto de la concentración. *Revista Ingeniería UC. Vol 21. N°2*, 66-72.
- Becher, P. (1963). Nonionic surface-active compounds. VII. Interfacial tensions of solutions of nonionic surface-active agents. *J. Colloid Sci.* 18, 665-673.
- Carrera, A., Romero, A., Villegas, M., Parentis, M., y Gonzo, E. (2013). Obtención de la tensión superficial mediante el método de Du Nouy y el método de la gota pendiente. *VII CAIQ 2013 y 2das JASP*, Salta. Argentina. 2013.
- Corti, D. (1980). Critical Behavior of a Micellar Solution. *Phys. Rev Lett.* 45 (13) , 1045-1048.
- Corti, M., Minero, C., & Degiorgio, V. (1984). Cloud Point Transition in Nonionic Micellar Solutions. *J. Phys. Chem.* 88(2), 309-311.
- Demos, E., & Donaldson, D. (2002). Adsorption of atmospheric gases at the air-water interface. The influence of salts. *J. Phys. Chem. A.* 106, 982-987.
- Fernandez, A. (2004). *Surfactantes. IV Surfactantes Noiónicos*. Recuperado el 2014, de Universidad de Los Andes: [www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S303.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S303.pdf)

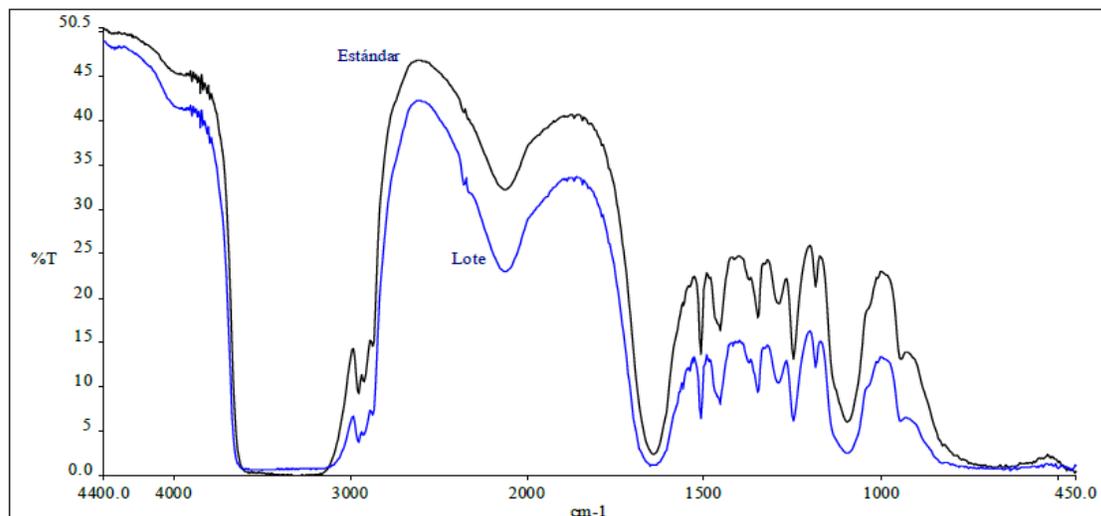
- Fernandez, A., Held, U., Willing, A., & Breuer, W. (2005). New green surfactants for emulsion polymerization. *Progress in organic coatings*, 246-255.
- Fernandez-Miconi, E., y Ritacco, H. (2012). Dispersión de la luz en las cercanías de la concentración micelar crítica en soluciones de tensoactivos: a la caza de las pre-micelas. *IV Congreso Argentino de Materia Blanda.*, Bahía Blanca. Argentina. 21-23 de Noviembre 2012.
- Giudice, C. (2009). *Tecnología de pinturas y recubrimientos*. Buenos Aires: Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional - Argentina. 342 páginas.
- Grzelczak, M., & Liz-Marza, L. (2014). Exploiting Hydrophobic Interactions at the Nanoscale. *The journal of physical chemistry letters*. Vol 5, 1, 2455-2463.
- Hiemens, P. (1986). Principles of Colloid and Surface Chemistry, 2nd Ed. California: Marcel Dekker, Inc, 672 páginas.
- Holmberg, K. (2002). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*. Sweden: John Wiley & Sons, Ltd.
- Holmberg, K., Kronberg, B., & Lindman, B. (2003). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Chichester-England: John Wiley & Sons, LTD. 547 Páginas.
- Katime, I. (2003). Micelas. *Revista Iberoamericana de Polimeros*, Vol 4 (2), 123-151.
- Kjellander, R., & Florin, E. (1981). Water structure and changes in thermal stability of the system poly (ethylene oxide). *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1(9), 2053-2077.
- Koshy, L., Saiyad, A., & Rakshit, A. (1996). The effects of various foreign substances in the cloud point of Triton X 100 and Triton X 114. *Colloid Polym. Sci.* 274, 582–587.
- Manohar, C. (2003). *Mechanism of the clouding phenomenon in surfactant solutions surfactants in solution*, Vol. 109. New York: Marcel Dekker Inc, 598 Páginas.
- Nakagawa, T. (1966). Micellar weights of nonionic surfactants in the presence of decane or 1-decanol. *Colloid Sci.* Vol 15, 268–277.
- Norma ASTM D-1729. (1996). *Standars practice of color and color diferences of diffusely-illuminated opaque materials*.

- Norma ASTM D-2090. (1998). *Standars test method for clarity and cleanness of paint and ink liquids*.
- Norma COVENIN 676. (1996). *Sistemas acuosos. Determinación del pH. 1ra revisión*. Caracas, Venezuela.
- Norma COVENIN 680. (1996). *Pinturas y productos afines. Determinación del contenido de material no volátil. 2da revisión*. Caracas, Venezuela.
- Norma COVENIN 683. (1993). *Pinturas y emulsionadas y afines. Determinación de la resistencia al deterioro por microorganismos en el envase. 1ra revisión*. Caracas, Venezuela.
- Norma COVENIN 737. (1999). *Pinturas, barnices, lacas y productos relacionados. Determinación de la densidad. 2da revisión*. Caracas, Venezuela.
- Patel, U., Dharaiya, N., Parikh, J., Aswal, V., & Bahadur, P. (2015). Effect of amphiphilic and non-amphiphilic polymers on micellar behavior of nonionic surfactants Triton X-100. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engeneering Aspects*. Vol 481, 100-107.
- Perazzo, A., Preziosi, V., & Guido, S. (2015). Phase inversion emulsification: Current understanding and applications. *Adv Colloid Interface Sci*. Vol 222, 581-599.
- Pereira, J. (2009). Fenómenos de ruptura e inversión de emulsiones: Aspectos físicoquímicos y cinéticos. *Tesis Doctoral. Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela*.
- Rosen, L. (2004). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. New Jersey: Wiley, 105-172.
- Rupert, L. (1992). A thermodynamic model of clouding in water/alcohol ethoxylate mixtures. *J. Colloid Interface Sci*. 153, 92-105.
- Sadaghiania, A., & Khan, A. (1991). Clouding of a nonionic surfactant: the effect of added surfactants on the cloud point. *J. Colloid Interface Sci*. 144, 191-200.
- Salager, J.-L. (1993). *Surfactantes en Solución Acuosa. FIRP 201A*. Obtenido de Universidad de Los Andes: [www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S201A.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S201A.pdf)

- Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B., & Isemura, T. (1963). Colloidal Surfactants. Some physicochemical properties. *Academic Press: New York*, 796 páginas.
- Tadros, T. (2009). Polymeric surfactants in disperse systems. *Advances in Colloid and Interface Science. Vol 147*, 281–299.
- Tasaki, K. (1996). Poly(oxyethylene)- water interactions: a molecular dynamic study. *J. Am. Chem. Soc. 118*, 8459–8469.
- Van, N. (1997). *Nonionic Surfactants: Organic Chemistry*. New York: CRC Press. 312 páginas.
- Vasquez, S. (2010). Determinación de los cambios fisicoquímicos presentes durante la fabricación de pinturas emulsionadas arquitectónicas. *Valencia: Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo*, 250 páginas.
- Vitagliano, V., D’Errico, G., Ortona, O., & Paduano, L. (2006). *Encyclopedia of surface and colloids science. Vol 6*. New York: Taylor y Francis Group. 6352 páginas.
- Wang, Z., & Feng, F. (2010). Double cloud point of ethylene oxide–propylene oxide triblock copolymer in an aqueous solution. *Langmuir*, 1547-1579.
- Weckstrom, K., & Zulauf, M. (1985). Lower cosolute boundaries of a poly(oxyethylene) surfactant in aqueous. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 81*, 2947–2958.

# **ANEXOS**

A continuación se presenta la gráfica del espectro infrarrojo realizado al surfactante no iónico.



**Figura 37.** Espectro infrarrojo del surfactante no iónico.

Espectro IR de nonilfenol etoxilados a excepción de pico característico de vibración del polioxietileno entre 2700 y 2100  $\text{cm}^{-1}$ , hay el anillo de benceno vibración de 1609, 1580, 1512  $\text{cm}^{-1}$  y los picos de sustitución contrapunto de 832  $\text{cm}^{-1}$ , Los picos de absorción de 1,249  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a ariléteres y 1116  $\text{cm}^{-1}$  a óxidos de etileno.