



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



Síntesis y caracterización de un tensoactivo polimerizable

TESIS

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

Ing. Ana Karen Hernández Méndez

Director:

Dr. Juan Gabriel Alvarez Ramírez



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura**

DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/2791/2017
FECHA: 06 de Diciembre 2017
ASUNTO: Autorización de impresión definitiva

C. ING. ANA KAREN HERNÁNDEZ MÉNDEZ
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE.

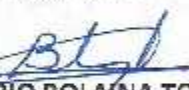
En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis, para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería en el cual ha sido el Dr. Juan Gabriel Álvarez Ramírez Director de Tesis denominado:

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN TENSOACTIVO POLIMERIZABLE"

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE


DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES
DIRECTOR

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO
DIV. ACADÉMICA DE ING. Y ARQ.

DIRECCIÓN

C.c.p. Archivo

DR/CBI/D/ JBF/apl***



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura**

COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Cunduacán, Tabasco, a 06 de Diciembre de 2017

MEM/MCI/023/2017


PARA: DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES
DIRECTOR DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN TESIS DE MAESTRIA

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:


"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN TENSOACTIVO POLIMERIZABLE"


Desarrollado por la C. ING. ANA KAREN HERNÁNDEZ MÉNDEZ de la Maestría en Ciencias en Ingeniería, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

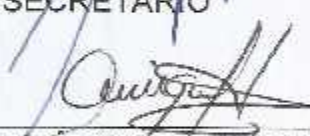
COMISIÓN SINODAL


DRA. MA. GUADALUPE RIVERA
RUEDAS
PRESIDENTE


DR. JUAN GABRIEL ÁLVAREZ
RAMÍREZ
VOCAL 1


DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES
VOCAL 3


DR. JUAN BARAJAS FERNÁNDEZ
SECRETARIO


DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ
RIVERA
VOCAL 2

c.c.p. Archivo

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Síntesis y caracterización de un tensoactivo polimerizable", de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco, a los 6 días del mes de diciembre del año 2017.

AUTORIZO

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Ana Karen Hernández Méndez', is written over a circular stamp or seal.

ING. ANA KAREN HERNÁNDEZ MÉNDEZ

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por bendecir mi vida cada día y darme la fortaleza para superar los momentos difíciles.

A mis padres y hermana, Oscar Hernández Castellanos, Martha Patricia Méndez Palomeque y Judith Angélica Hernández Méndez, por todo el apoyo que nunca han dejado de brindarme, por las palabras de aliento, consejos y regaños que me han hecho la persona que soy.

A mi esposo e hija, Roberto Calix Perez y Danna Sofía Calix Hernández por ser mi motivación y mi alegría.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por las facilidades prestadas para realizar esta tesis de posgrado en la División Académica de Ingeniería y Arquitectura.

Al profesor Juan Gabriel Álvarez Ramírez, por sus consejos y su apoyo durante este proceso.

A mis compañeros de posgrado, por su apoyo y amistad. Las dificultades se hicieron más amenas gracias a ustedes.

A mis compañeros de laboratorio en la UdG, por su apoyo, paciencia y su amistad.

A CONACYT, por el apoyo económico con registro de CVU: 711392, que me permitió realizar esta investigación.

DEDICATORIA

Con todo mi amor:

A mis padres, Oscar Hernández Castellanos, aquel hombre incansable en su esfuerzo por darnos lo mejor, aquel que cada día ha tenido el tiempo para darme un buen consejo y a Martha Patricia Méndez Palomeque quien ha sabido darme ánimos, quien ha cuidado de mi cada día y se preocupa por mi bienestar. A ellos que con paciencia me han educado.

A mi hermana Judith Angélica Hernández Méndez, que a pesar de ser menor que yo siempre me sorprende siendo un ejemplo y no deja de ser un gran apoyo en mi vida.

A mi esposo, Roberto Calix Perez con quien he compartido mis metas y busca la forma de que juntos logremos realizarlas.

Finalmente a mi hermosa hija Danna Sofía Calix Hernández, que se ha convertido en la felicidad de mi vida.

ÍNDICE

INDICE DE FIGURAS.....	6
INDICE DE TABLAS.....	9
RESUMEN.....	10
ABSTRACT.....	12
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	14
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	17
2.1. Definición de tensoactivo	17
2.2. Clasificación de los tensoactivos.....	18
2.3. Definición de tensoactivos polimerizables.....	20
2.4. Características de los tensoactivos.....	22
2.4.1. Definición de adsorción.....	22
2.4.2. Definición de asociación.....	23
2.5. Concentración micelar crítica.....	24
2.6. Parámetros que afectan la concentración micelar crítica (CMC).....	26
2.7. Estructuras formadas por tensoactivos	26
2.7.1. Micelas.....	26
2.7.2. Vesículas.....	27
2.7.3. Cristales líquidos.....	28
2.8. Reología.....	28
2.8.1. Tipos de mediciones reológicas.....	29
2.9. Diagrama de fases.....	31

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
3.1. Síntesis del tensoactivo polimerizable decilsulfato de anilinio (DeSAn).....	33
Materiales	33
3.2. Preparación de las soluciones	36
3.3. Identificación del tensoactivo decilsulfato de anilinio DeSAn mediante espectroscopía infrarroja	39
3.4. Determinación de la concentración micelar crítica (CMC).....	39
3.4.1. Conductimetría	40
3.4.2. Comparación del comportamiento de la conductividad eléctrica del decilsulfato de anilinio y el decilsulfato de sodio con respecto a la temperatura	41
3.4.3. Temperatura de Krafft	41
3.4.4. Tensión superficial dinámica	42
3.4.5. Turbidimetría	42
3.4.6. Viscosimetría.....	43
3.4.7. Densidad	44
3.4.8. Comparación del comportamiento de la densidad con respecto a la temperatura	44
3.5. Calorimetría diferencial de barrido	45
3.6. Microscopía de luz polarizada	46
3.7. Reometría	46
3.7.1. Barridos de deformación	47
3.7.2. Barridos de temperatura.....	47
3.7.3. Barridos de frecuencia	48

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
4.1. Identificación del tensoactivo polimerizable por espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	49
4.2. Determinación de la concentración micelar crítica del tensoactivo polimerizable DeSAn	51
4.2.1. Conductimetría	51
4.2.2. Tensiometría	53
4.2.3. Turbidimetría	55
4.2.4. Viscosimetría.....	55
4.2.5. Densidad.....	55
4.2.6. Calorimetría diferencial de barrido	60
4.2.7. Microscopía de luz polarizada	62
4.2.8. Diagrama de fases	66
4.2.9. Caracterización reológica dinámica del sistema DeSAn/agua	67
4.2.9.1. Barridos de deformación	67
4.2.9.2. Barridos de temperatura	67
4.2.9.3. Barridos de deformación	72
CAPITULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	80
REFERENCIAS	82

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura típica de un tensoactivo.	17
Figura 2. Clasificación de los tensoactivos.....	20
Figura 3. Tensoactivo polimerizable 4-vinilbenzoato del cetiltrimetilamonio.....	20
Figura 4. Orientación de la molécula del tensoactivo en la interfase agua- aceite.....	22
Figura 5. Formación de una micela en un medio acuoso.....	23
Figura 6. Variación de la concentración de aceite solubilizado en función de la concentración de una solución de tensoactivo.	24
Figura 7. Variación de las propiedades fisicoquímicas en función de la concentración del surfactante.....	25
Figura 8. Tipos de micelas: a) Esférica, b) Inversa, c) Cilíndrica y d) Lamelar bicapa.....	27
Figura 9. Diagrama de fases típico de un surfactante iónico.....	32
Figura 10. Esquema de la reacción de síntesis del tensoactivo DeSAn.....	33
Figura 11. Metodología general de síntesis y caracterización del tensoactivo polimerizable DeSAn.....	34
Figura 12. Esquema de síntesis del tensoactivo decilsulfato de anilinio.	36
Figura 13. Soluciones estabilizadas de DeSAn/Agua.	39
Figura 14. Conductímetro Hanna modelo HI2550.	40
Figura 15. Esquema del análisis de conductimetría al tensoactivo DeSAn.....	41
Figura 16. Tensiómetro de burbuja Krüss modelo BP50.....	42
Figura 17. Espectrofotómetro UV-Visible Lambda 11 de Perkin Elmer.....	43
Figura 18. Densímetro Anton Paar DMA 4500M tipo capilar.....	44
Figura 19. Calorímetro Discovery serie TGA.....	45
Figura 20. Microscopio OLYMPUS modelo BX-5.....	46
Figura 21. Reómetro AR-G2.....	47
Figura 22. Espectro FTIR del dodecilsulfato de sodio y dodecilsulfato de anilinio.....	49
Figura 23. Espectro IR del tensoactivo decilsulfato de anilinio.....	50

Figura 24. Conductividad del DeSAn con respecto a la temperatura (Temperatura de Krafft).....	52
Figura 25. Conductividad eléctrica del DeSS y DeSAn como función de la temperatura.....	53
Figura 26. Tensión superficial dinámica de las muestras de DeSAn/agua.....	54
Figura 27. Densidad en función de la temperatura del sistema DeSAn/agua.....	56
Figura 28. Densidad en función de la concentración para las soluciones de DeSAn/agua.....	56
Figura 29. Densidad en función de la temperatura entre el DeSS/agua y DeSAn/agua.....	57
Figura 30. CMC para el sistema DeSAn/agua por conductividad, absorbancia, tensión superficial, viscosidad y densidad.	59
Figura 31. Termograma del sistema DeSAn/agua	61
Figura 32. Microscopía del sistema DeSAn 60 % wt a) 25 °C, b) 28 °C y c) 30 °C.....	64
Figura 33. Microscopía del sistema DeSAn 70 % wt a) 25 °C, b) 35 °C y c) 39 °C.....	65
Figura 34. Diagrama de fases del sistema DeSAn/agua.....	66
Figura 35. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura del sistema DeSAn/agua al 1×10^{-5} % en peso.....	68
Figura 36. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura del sistema DeSAn/agua al 0.02 % en peso.....	69
Figura 37. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura del sistema DeSAn/agua al 0.04 % en peso	69
Figura 38. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura de sistema DeSAn/agua al 0.05 % en peso.....	70
Figura 39. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura del sistema DeSAn/agua al 0.8 % en peso.....	70

Figura 40. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura del sistema DeSAN/agua al 10 % en peso.	71
Figura 41. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura de sistema DeSAN/agua al 40% en peso.....	71
Figura 42. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 40 % en peso de DeSAN a 20 °C.....	72
Figura 43. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 40 % en peso de DeSAN a 30 °C.....	73
Figura 44. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 40 % en peso de DeSAN a 40 °C.....	73
Figura 45. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 40 % en peso de DeSAN a 50 °C.....	74
Figura 46. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 10 % en peso de DeSAN a 20 °C.....	75
Figura 47. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 10 % en peso de DeSAN a 30 °C.....	75
Figura 48. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 10 % en peso de DeSAN a 40 °C.....	76
Figura 49. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 10 % en peso de DeSAN a 50 °C.....	76
Figura 50. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 1 % en peso de DeSAN a 20 °C.....	78
Figura 51. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 1 % en peso de DeSAN a 30 °C.....	78
Figura 52. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 1 % en peso de DeSAN a 40 °C.....	79
Figura 53. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 1 % en peso de DeSAN a 50 °C.....	79

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los tensoactivos en base al grupo hidrófilo.....	19
Tabla 2. Tipos de mediciones reológicas.	30
Tabla 3. Preparación de las soluciones del sistema DeSAn/agua.	38
Tabla 4. Preparación de las soluciones más diluidas a partir de la solución madre.	38
Tabla 5. Concentración micelar crítica del sistema DeSAn/agua.	60

RESUMEN

Los tensoactivos polimerizables debido a su versatilidad son utilizados en industrias como la agroalimentaria, farmacéutica, cosmética, metalúrgica, de pinturas, polímeros, textiles, petroleras, etc. Se ha comprobado que al emplear tensoactivos polimerizables en el proceso de síntesis de polímeros y copolímeros se obtienen estructuras más estables [1, 2].

Este trabajo reporta la síntesis y caracterización reológica del tensoactivo polimerizable catiónico decilsulfato de anilinio (DeSAn). El DeSAn se prepara por una reacción de sustitución entre el clorhidrato de anilina y el decilsulfato de sodio ambos en medio acuoso. La concentración micelar crítica (CMC) del sistema DeSAn/agua fue medida por conductimetría, tensiometría, turbidimetría, densidad y viscosimetría. El valor de CMC determinado por conductividad es de 0.020 % en peso, por tensiometría 0.029 % en peso, por turbidimetría 0.0195 % en peso y por densidad 0.026 % en peso. La temperatura de Krafft determinada para el sistema fue de 18 °C.

El decil sulfato de anilinio (DeSAn) presentó mayor conductividad eléctrica que su precursor (decilsulfato de sodio), ya que al sustituir el ion sodio por el anilino para la síntesis del tensoactivo polimerizable se mejoró la propiedad conductora de éste, permitiendo que sea un elemento conductor en alto grado [3] de modo que al poseer esta propiedad es un posible precursor para la obtención de compuestos de polímeros eléctricamente conductores [4].

El diagrama de fases parcial del sistema DeSAn/agua fue obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía de luz polarizada (MLP). Los resultados señalan la formación de estructuras de micelas esféricas y fases lamelares.

ABSTRACT

Polymerizable surfactants due to their versatility are used in industries such as agri-food, pharmaceutical, cosmetic, metallurgical, paint, polymer, textile, oil, etc. It has been found that the use of polymerizable surfactants in the synthesis process of polymers and co-polymers results in more stable structures [1, 2].

This paper reports the synthesis and rheological characterization of the polymeric cationic surfactant anilinium decylsulfate (DeSAn). DeSAn is prepared by a substitution reaction between aniline hydrochloride and sodium decyl sulfate both in aqueous medium. The critical micelle concentration (CMC) of the DeSAn/water system was measured by conductimetry, tensiometry, turbidimetry, density and viscosimetry. The CMC value determined by conductivity is 0.020% by weight, by tensiometry 0.029% by weight, by turbidimetry 0.0195% by weight and by density 0.026% by weight. The Krafft temperature determined for the system was 18 ° C.

Anilinium decyl sulfate (DeSAn) showed higher electrical conductivity than its predecessor (sodium decyl sulfate), since by replacing the sodium ion with the aniline for the synthesis of the polymerizable surfactant the conductive property of the latter was improved, allowing it to be an element conductor in high degree [3] so that having this property is a possible precursor for obtaining electrically conductive polymer compounds [4].

The partial phase diagram of the DeSAn/water system was obtained by differential scanning calorimetry (DSC) and polarized light microscopy (MLP). The results indicate the formation of spherical micellar structures and lamellar phases.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Un tensoactivo es aquella sustancia con carácter anfifílico que disminuye la tensión superficial de la fase en la que se encuentran disuelta. Los tensoactivos polimerizables son aquellos que presentan un grupo polimerizable ya sea en el extremo de la porción hidrofóbica o en el contraíón, es decir, son compuestos que aun teniendo la funcionalidad de un tensoactivo convencional son además modificados suministrando en su estructura un grupo funcional con insaturaciones que permite vincularse [5, 6].

En agua la mayoría de los tensoactivos forman agregados moleculares a concentraciones bajas, llamadas micelas [7]. La concentración a la cual los segmentos del tensoactivo interaccionan para autoensamblarse y formar estructuras de asociación (micelas) en el medio acuoso se le llama concentración micelar crítica (CMC) [8, 9]. La CMC es característica para cada tensoactivo, dependiendo de su composición química y arquitectura [10]. Así, a medida que sea mayor la cadena hidrocarbonada más rápido se alcanza la concentración donde las interacciones entre las moléculas del tensoactivo se vuelven lo suficientemente fuerte como para formar un agregado espontáneamente del tipo micelar y por tanto el valor que tendrá la CMC será menor con respecto a un tensoactivo de cadena hidrocarbonada más corta.

Las microestructuras formadas por los tensoactivos polimerizables se pueden utilizar para preparar películas de alta elasticidad y plantillas para la síntesis de materiales mesoporosos [11], catalizadores con gran área superficial [12], electrodos poliméricos [13], compuestos nanopoliméricos [14, 2], en la liberación de medicamentos a zonas específicas del cuerpo, fabricación de membranas y microreactores [15], entre otros.

Recientemente, se ha desarrollado una extensa investigación para producir estos materiales y que cuenten con mayor estabilidad, tamaño de poro, y mayor grado de estructuración, siendo esta la principal razón para elegir el estudio de la

síntesis de tensoactivos polimerizables, ya que actualmente se sabe que la composición y la estructura molecular de los tensoactivos polimerizables desempeñan un rol importante en el proceso de la síntesis de nanoestructuras y esencialmente en las propiedades finales de éstas [16].

En este trabajo se realizó la síntesis y estudio del tensoactivo polimerizable decilsulfato de anilinio (DeSAn) siguiendo el procedimiento de Zaragoza [4] y elaboró un diagrama de fases parcial del sistema tensoactivo polimerizable/agua. La síntesis se efectuó mediante el cambio del ion Na^+ reemplazándolo por el grupo anilinio $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]^+$ en el tensoactivo decilsulfato de sodio.

Los análisis para la determinación de la concentración micelar crítica por las técnicas de tensiometría, conductimetría, turbidimetría, densidad, velocidad de sonido y viscosimetría se realizaron manteniendo la muestra a una temperatura de 30 °C durante todo el proceso de análisis. Por otro lado, para determinar el comportamiento reológico del sistema decilsulfato de anilinio/agua se utilizó el reómetro. Se hizo una caracterización dinámica del sistema DeSAn/agua en un intervalo de concentraciones de 1 a 10 % en peso del tensoactivo y a diferentes temperaturas (30, 40, 50 y 60 °C). Cabe señalar que el decilsulfato de anilinio puede formar micelas alargadas a estas condiciones de concentración y temperatura, por lo que se pretende relacionar la caracterización dinámica del sistema con los comportamientos exhibidos por sistemas como éste bajo condiciones de corte. Para esto, se realizaron barridos de frecuencia, deformación y temperatura, en estos experimentos se mantuvo fija la frecuencia en 10 rads^{-1} y la deformación en 30 %.

La anilina (amino benceno) es un compuesto orgánico de gran aplicación en la construcción de electrodos para ser utilizados en celdas de combustible, esto se debe a que su anillo proveen una nube de electrones que hacen de este polímero un elemento conductor electrónico en alto grado. Por lo que, se espera que el tensoactivo polimerizable decilsulfato de anilinio (DeSAn) adquiera esta propiedad y presente la posibilidad de obtener compuestos de polímeros eléctricamente

conductores [4]. La síntesis e investigación de este tensoactivo polimerizable enriquece la información y complementa el diseño para futuras síntesis de nano estructuras.

El presente trabajo de investigación comprende los capítulos siguientes: Marco teórico, Desarrollo experimental, Resultados y discusión, Conclusiones y recomendaciones.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Definición de tensoactivo

Un tensoactivo es aquella sustancia con carácter anfifílico, que provoca la disminución de la tensión superficial de la fase en la que se encuentran disuelta [5, 17], y que a su vez, tienen la capacidad de formar agregados micelares en presencia de cantidades variables de agua [18].

Los tensoactivos constan de un grupo polar llamado “*cabeza*” unido mediante enlaces covalentes a uno o varios grupos no polares llamados “*colas*”. En la Figura 1 se muestra la estructura típica de un tensoactivo. La parte hidrófoba (colas) puede contener porciones insaturadas, aromáticas, puede ser parcial o completamente halogenado, como en compuestos fluorocarbonados. La parte polar de la molécula (cabeza), puede contener grupos funcionales como –COOH, –OH, –NH₂, –NH₃, etc., que le confieren la suficiente afinidad con el agua, lo cual permite interaccionar con medios polares y de esta manera formar disoluciones acuosas.

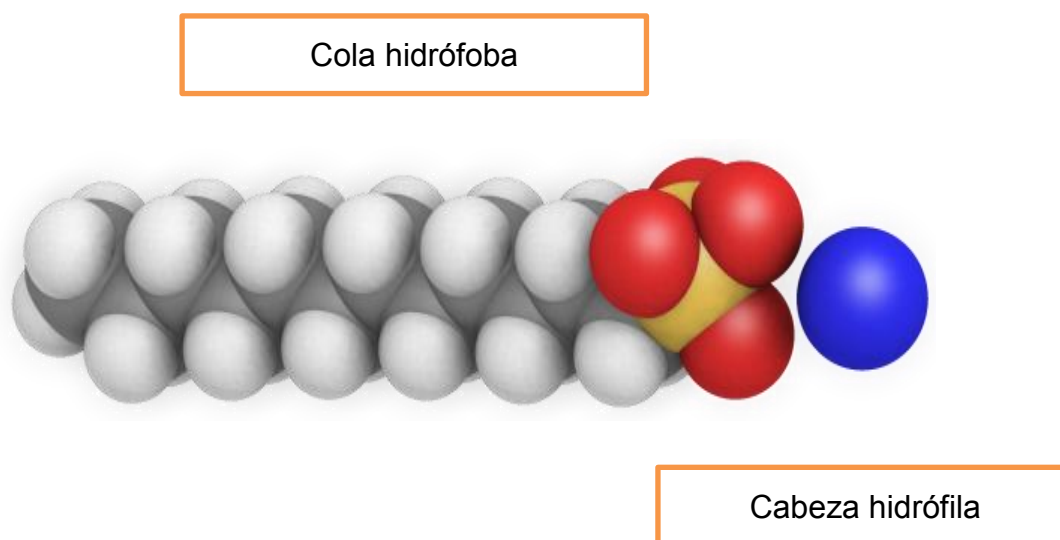


Figura 1. Estructura típica de un tensoactivo.

Una característica principal que distingue a los tensoactivos es la capacidad que tienen de adsorberse en las interfases aire-agua o aceite-agua, ya que esto es más favorable que la disolución completa en alguna de las fases [18]. Por lo anterior, algunas moléculas con carácter anfifílico tales como pequeños alcoholes alifáticos y alquilaminas, (aunque se dispersan en solución), no son considerados como tensoactivos ya que presentan una baja influencia en la tensión superficial y no forman agregados coloidales.

2.2. Clasificación de los tensoactivos

La clasificación química de los tensoactivos se basa en la naturaleza del hidrófilo, describe como el grupo hidrófilo (cabeza) puede ser iónico o altamente polar, de modo que éste pueda aportar a la función de solubilización en disolventes polares [19, 20]. Los tensoactivos pueden ser: iónicos o no-iónicos; y a su vez los iónicos se clasifican según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie en: aniónicos, catiónicos, anfóteros (Figura 2) y zwitteriónicos, esto se describe brevemente en la

Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los tensoactivos en base al grupo hidrófilo

Tipo de surfactante	Descripción
No iónicos	El grupo hidrófilo no tiene carga, de modo que obtiene la solubilidad en el agua por grupos altamente polares como el polioxietileno o grupos poli-ol.
Aniónicos	El grupo hidrófilo puede llevar una carga negativa tal como en el ión carboxilato (RCOO ⁻), el ión sulfonato (RSO ₃ ⁻) o el ión sulfato(ROSO ₃ ⁻).
Catiónicos	El grupo hidrófilo tiene una carga positiva como por ejemplo los haluros de amonio cuaternario.
Anfótero	Actúan dependiendo del pH en que se encuentren, en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos.
zwitteriónicos	Este tipo de tensoactivos tienen dos grupos cargados con diferente signo. La carga positiva es siempre el radical amonio y la fuente negativa puede ser variada, sin embargo el carboxilato es la más común.

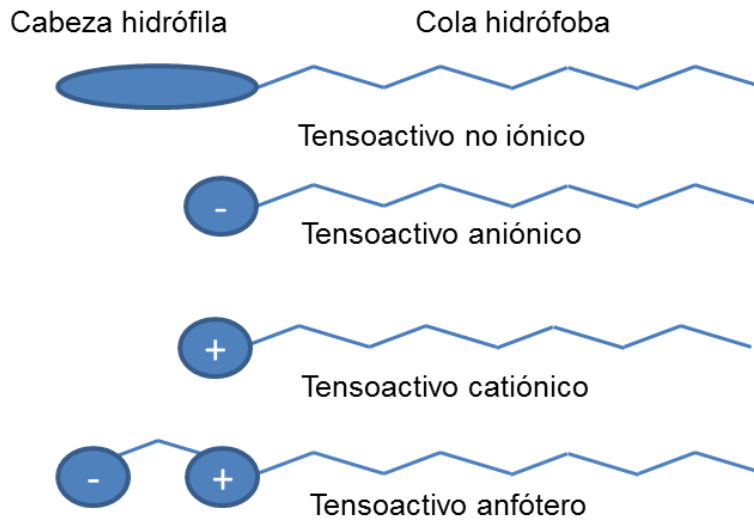


Figura 2. Clasificación de los tensoactivos.

2.3. Definición de tensoactivos polimerizables

Los tensoactivos polimerizables son aquellos que presentan un grupo polimerizable ya sea en el extremo de la porción hidrofóbica o en el contrario, es decir, son compuestos que aun teniendo la funcionalidad de un tensoactivo convencional son además modificados suministrando en su estructura un grupo funcional con insaturaciones que permite vincularse (Figura 3) [5].

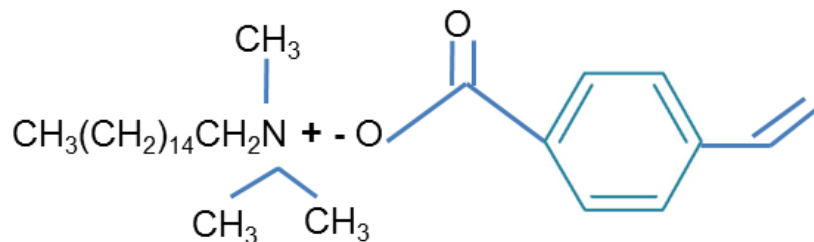


Figura 3. Tensoactivo polimerizable 4-vinilbenzoato del cetiltrimetilamonio.

Las estructuras de agentes tensoactivos convencionales son de uso limitado, ya que pueden generar problemas de estabilidad cuando se someten a ciertas condiciones de fuerza iónica, enfriamiento o agitación [21]. Por el contrario, los tensoactivos polimerizables ofrecen el potencial para el desarrollo de nuevos materiales con estabilidad molecular, pueden formar una gran variedad de microestructuras fluidas en agua, así como también en solventes polares y no polares [22].

Las microestructuras formadas por los tensoactivos polimerizables se pueden utilizar para preparar películas de alta elasticidad y plantillas para la síntesis de materiales mesoporosos [11], catalizadores con gran área superficial [12], electrodos poliméricos [13], compuestos nanopoliméricos [14], fabricación de membranas, y microreactores [15] entre otros, demostrando que al emplear tensoactivos polimerizables en el proceso de síntesis se obtiene una estructura más estable [1].

Los tensoactivos polimerizables, han sido empleados exitosamente para polimerizar micelas acuosas [23, 24], vesículas [25, 26], cristales líquidos [27] y microemulsiones [28]. Una de las características más notables es que la polimerización fue observada únicamente a concentraciones arriba de la CMC, este fenómeno es típico en los tensoactivos polimerizables, y se explica por un “efecto de condensación del monómero” [29], que produce un paso de propagación acelerada. Esta polimerización indica una fuerte influencia por la estructura y las propiedades de las micelas iniciales.

Las características que pueda presentar un tensoactivo polimerizable sintetizado, dependerán en gran parte del contraíón con el cual se efectúa la síntesis y siendo que el contraíón usado le brinda al tensoactivo características propias conviene efectuar las técnicas de caracterización que permitan identificar dichas propiedades.

2.4. Características de los tensoactivos

2.4.1. Definición de adsorción

La propiedad de adsorción de un tensoactivo se debe a su dualidad (polar-apolar) al no lograr satisfacer su doble afinidad ni en un solvente polar, ni en uno orgánico. De modo que si se coloca tensoactivo en una interfase agua-aire o agua-aceite, éste puede orientarse de manera que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar se ubica hacia la otra fase involucrada, en el aire o en el aceite (Figura 4).

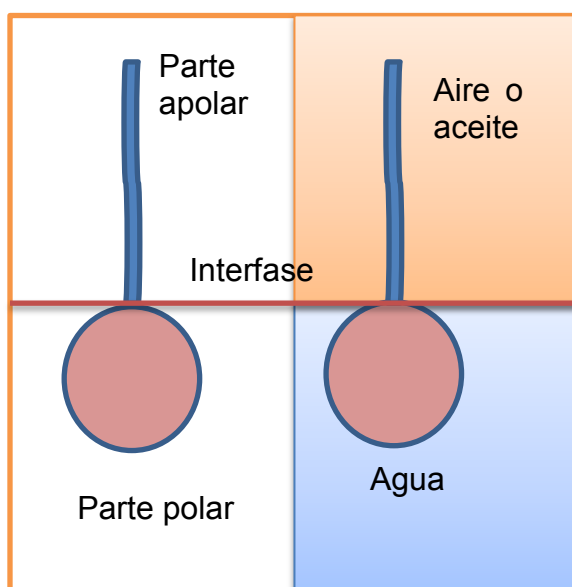


Figura 4. Orientación de la molécula del tensoactivo en la interfase agua-aceite.

El grado de adsorción de un tensoactivo en una interfase depende de la estructura de ésta y de la estructura de las dos fases que intervienen [30, 31]. La adsorción de un tensoactivo en una interfase líquido-líquido o en una superficie gas-líquido, produce una reducción de la tensión superficial de las fases involucradas, de ahí el nombre "tensoactivo".

2.4.2. Definición de asociación

La capacidad de auto-asociación es otra propiedad fundamental de los tensoactivos en solución. El proceso de asociación de las moléculas anfifílicas, es un fenómeno físico, razón por la cual, los agregados coloidales pueden cambiar de tamaño o la forma de su microestructura en respuesta a pequeños cambios en la concentración, en el contenido de sal, en la temperatura, pH y presión.

Al aumentar la concentración de un tensoactivo en la fase continua, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, de tal modo que el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (CMC), el tensoactivo produce estructuras de asociación llamadas micelas (Figura 5) [32].

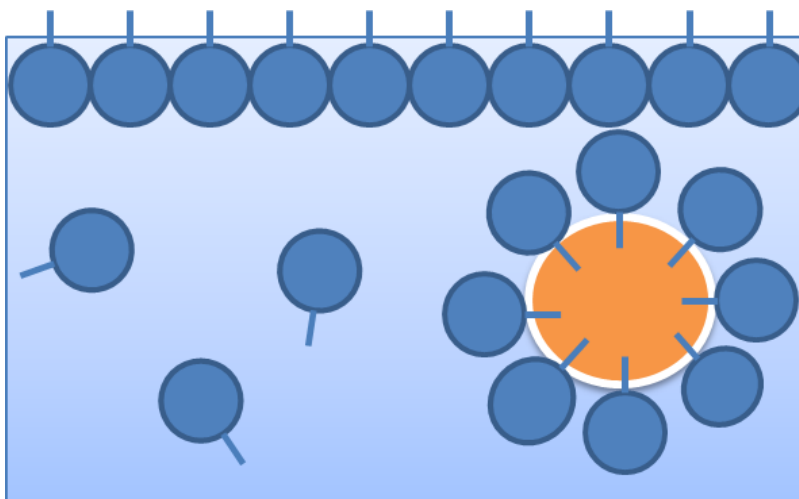


Figura 5. Formación de una micela en un medio acuoso.

El efecto hidrófobo es el factor principal para la formación de micelas en una solución, es decir, desde el punto de vista energético las partes apolares de las moléculas de tensoactivo se juntan quedando fuera de contacto con las moléculas de agua, lográndose la micelanización a la CMC [33].

Las micelas proporcionan la propiedad solubilizante de las soluciones de tensoactivos. La Figura 6 muestra la variación de la concentración de aceite solubilizado en función de la concentración de una solución de tensoactivo. Cuando el tensoactivo alcanza la concentración micelar crítica, la solubilización aumenta considerablemente, ya que el hidrocarburo penetra dentro de las micelas.

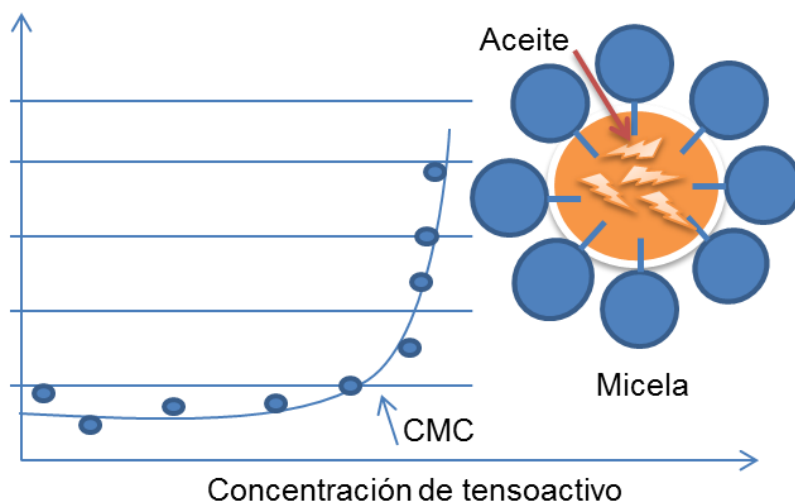


Figura 6. Variación de la concentración de aceite solubilizado en función de la concentración de una solución de tensoactivo.

Al incrementar la temperatura, la solubilidad de los tensoactivos iónicos tiende a aumentar. Éste aumento es lento respecto al que se observa a partir de una cierta temperatura, llamada temperatura de Krafft, desde la cual la solubilidad aumenta rápidamente. La temperatura de Krafft corresponde al punto donde la curva de solubilidad del tensoactivo en función de la temperatura alcanza la curva de la CMC [34]. La temperatura de Krafft aumenta con la longitud del grupo lipofílico del tensoactivo.

2.5. Concentración micelar crítica

La concentración a la cual los segmentos de tensoactivo interaccionan para autoensamblarse y formar estructuras de asociación (micelas) en el medio acuoso se le llama concentración micelar crítica (CMC) [8].

La CMC es característica para cada tensoactivo, dependiendo de su composición química y arquitectura [35]. Así, a medida que sea mayor la cadena

hidrocarbonada más rápido se alcanza la concentración donde las interacciones entre las moléculas del tensoactivo se vuelven lo suficientemente fuerte como para formar un agregado espontáneamente del tipo micelar y por tanto el valor que tendrá la CMC será menor con respecto a un tensoactivo de cadena hidrocarbonada más corta.

La CMC más que un valor puntual es considerada un rango de concentración, porque corresponde con el inicio de la formación de los agregados moleculares a partir de las moléculas libres en disolución. No obstante, se reporta como valor de la CMC el comienzo del proceso de micelanización.

La CMC se puede definir de igual forma, como la concentración a la cual ocurre el máximo cambio de pendiente en la curva en que se representa una propiedad coligativa ideal en función de la concentración total de anfífilo, debido a que la mayoría de las propiedades físicas de las soluciones de anfífilos cambian drásticamente en la CMC [36], por lo que se puede estimar siguiendo la variación de una propiedad física como la tensión superficial, conductividad eléctrica, presión osmótica, fluorescencia, etc. con la concentración del tensoactivo (Figura 7).

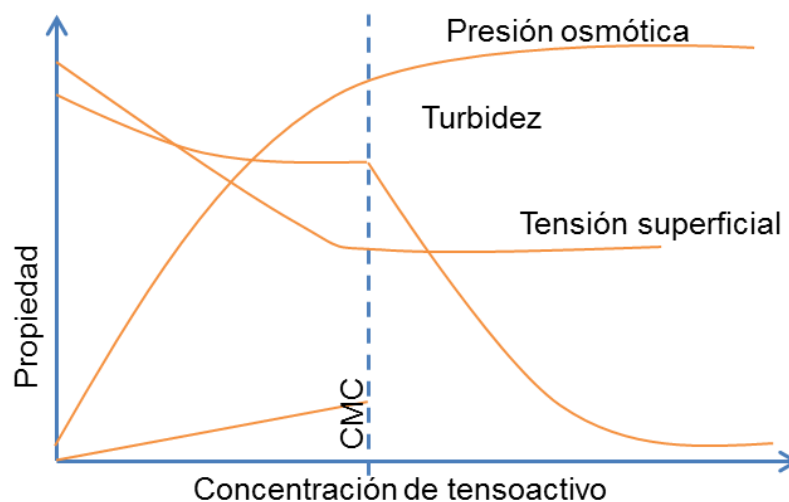


Figura 7. Variación de las propiedades fisicoquímicas en función de la concentración del surfactante.

En la actualidad existen diferentes métodos para la determinación de la concentración micelar crítica: tensiometría [37, 38]; conductimetría [4, 8, 39, 40, 41]; viscosimetría; absorbancia; electroforesis capilar [42]; entre otros. Los métodos aplicables dependen de la naturaleza del tensoactivo.

2.6. Parámetros que afectan la concentración micelar crítica (CMC)

Los parámetros que pueden afectar la concentración micelar crítica (CMC) de un tensoactivo son:

- a) Temperatura.
- b) Presión
- c) Grupo polar y el tipo de contraión presente en la molécula.
- d) Longitud de la cadena hidrocarbonada, la cual al incrementarse, provoca una disminución logarítmica en la CMC Esta disminución es más rápida para los tensoactivos no iónicos que para los iónicos.
- e) Adición de electrolitos, ya que estos últimos disminuyen la solubilidad y producen enturbiamiento, esto se debe a que la adición de iones a la disolución neutraliza parcialmente las cargas eléctricas de las micelas aniónicas o catiónicas de los principios activos.

2.7. Estructuras formadas por tensoactivos

2.7.1. Micelas

Las micelas (Figura 8) son estructuras dinámicas formadas por una agrupación de decenas o centenas de moléculas de tensoactivo. La estructura micelar, es influida por la atracción de las cadenas hidrocarbonadas y la repulsión iónica de las cabezas hidrofílicas. Por lo tanto, la estructura química del surfactante determina el tamaño y la forma de las micelas [43].

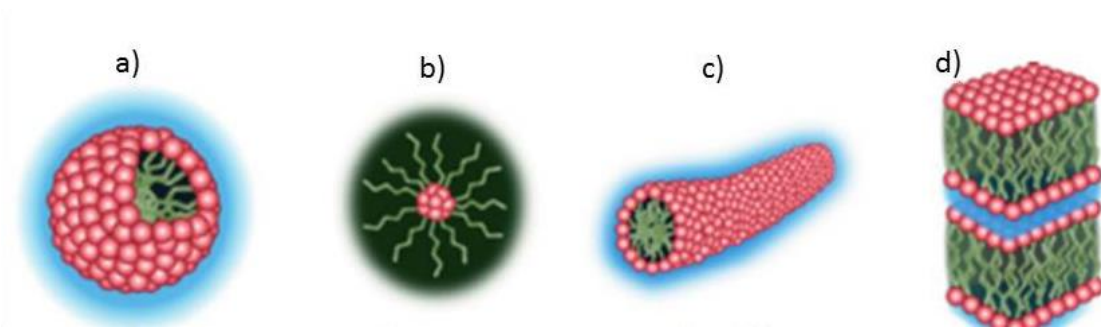


Figura 8. Tipos de micelas: a) Esférica, b) Inversa, c) Cilíndrica y d) Lamelar bicapa.

No todas las sustancias tensoactivas poseen la capacidad de formar micelas, sino solamente aquellas que tienen relaciones óptimas entre las partes hidrófoba (radical hidrocarbonado) e hidrófila (grupo polar) lo que se determina por la magnitud del balance hidrófilo-lipófilo (HLB).

A medida que aumenta la cantidad de tensoactivo en la disolución, para concentraciones mayores a la CMC, simultáneamente con el incremento de la concentración de micelas esféricas van tomando la forma de micelas anisométricas elipsoidales y posteriormente, a una cantidad mayor de tensoactivo se llega a intervalo de concentraciones (CMC II) en la que súbitamente se forman las micelas cilíndricas. Al agregar sal se ha visto que toman una forma de gusano (micelas alargadas gigantes) y a muy altas concentraciones de un contraión eventualmente se ramifican.

Cabe señalar que para formación de micelas alargadas gigantes no es necesaria la adición de un electrolito, también se logra con el aumento de la concentración del tensoactivo.

2.7.2. Vesículas

Las vesículas son estructuras esféricas formadas por una bicapa de tensoactivo con agua en su interior. Los tensoactivos de doble cola tienden a formar directamente vesículas sin formar micelas. La formación de las vesículas

depende de la relación entre el volumen total de las colas, el área total de cabezas, y la longitud de las colas [44, 45].

Una característica especial de las vesículas es su capacidad para atrapar dentro de su estructura una porción de la fase acuosa presente en el tiempo de su formación, junto con el soluto asociado. La adición de componentes acuosos y no acuosos dentro de las vesículas propone una interesante posibilidad de estudio para los sistemas que contienen dos componentes activos, por ejemplo, agua-aceite, para la liberación de fármacos [46, 47].

2.7.3. Cristales líquidos

A concentraciones muy elevadas existe una transición a partir de la cual las micelas se transforman en sistemas líquido cristalinos, en los que se pueden encontrar estructuras cúbicas, hexagonales, laminares, coagel, etc.

Los términos cristal líquido, líquido cristalino, mesofase y fase o estado mesomórfico son utilizados para describir el estado de la materia, el cual posee un orden molecular y propiedades ópticas de un sólido, así como las propiedades que tienen los líquidos para fluir bajo esfuerzos de corte. Además su ordenamiento estructural puede ser modificado por campos magnéticos y eléctricos.

Los cristales líquidos se clasifican [48]:

- Termotrópicos: Se obtienen cambiando la temperatura de ciertas sustancias orgánicas.
- Liotrópicos: Se obtienen por la adición de un solvente apropiado. Los cristales líquido liotrópicos son los sistemas surfactante-agua.

2.8. Reología

La reología estudia las relaciones fundamentales entre el esfuerzo y la deformación (relaciones constitutivas). Las pruebas reológicas consisten en aplicar una fuerza a la muestra que se está estudiando y medir su deformación o aplicar una deformación y medir su resistencia.

Para el estudio de la reología se debe tener conocimiento de dos propiedades de la materia: La elasticidad y la viscosidad. La elasticidad, que se define como la capacidad que tiene un material para almacenar energía de deformación, y puede ser observada como la capacidad que tiene el material para regresar a su forma original después de ser deformada. La viscosidad es la capacidad de un material a resistirse al flujo, y refleja la capacidad del material para disipar la energía de deformación a través del flujo.

Si un material puede responder a la fuerza aplicada con un comportamiento elástico o viscoso, o comúnmente una combinación de ambos se le denomina viscoelástico. En mediciones reológicas, la fuerza de deformación está expresada como el esfuerzo (fuerza por unidad de área), y el grado de deformación aplicado al material es llamado deformación.

Para describir el comportamiento de los sólidos y fluidos ideales existen dos leyes fundamentales y la combinación de las mismas predice el comportamiento de los fluidos viscoelásticos. Estas son la ley de Hooke y la ley de Newton.

La ley de Hooke describe el comportamiento de un sólido ideal. Esta ley establece que si una deformación es aplicada a un sólido, el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación. La ley de Newton describe el comportamiento de un fluido viscoso ideal. La ley de Newton establece que el esfuerzo aplicado es proporcional a la velocidad de deformación.

2.8.1. Tipos de mediciones reológicas

Para determinar el comportamiento viscoelástico de un material hay dos tipos de pruebas, estas son: estáticas y dinámicas, las cuales se describen en la

Tabla 2.

Tabla 2. Tipos de mediciones reológicas.

Tipo de prueba	Descripción
Estáticas	<p>Consisten en un cambio en la medición del esfuerzo (o deformación) y su observación en el comportamiento respecto al tiempo de la deformación (o esfuerzo). La geometría que se utiliza en este tipo de pruebas depende del material que se vaya a analizar, por ejemplo para muestras sólidas se realizan experimentos de tensión o de torsión; para muestras líquidas, el material puede ser analizado con geometrías de cilindro concéntrico o geometrías de cono y plato.</p>
Dinámica	<p>Consisten en la aplicación de una variación armónica en la deformación. Existen tres tipos de métodos dinámicos:</p> <p>Pruebas oscilatorias. Tienen la ventaja de que pueden cubrir amplios intervalos de frecuencia y son útiles para materiales que tienen uno o varios valores de tiempo de relajación.</p> <p>Propagación de ondas. Su ventaja se aplica para usarse a altas frecuencias, por lo general en KHz o superiores.</p> <p>Flujo estacionario. El flujo en este tipo de medición se mantiene estacionario en el sentido que la velocidad en un punto fijo no varía. Es común utilizar para este caso un reómetro ortogonal de Maxwell.</p>

Las pruebas dinámicas incluyen la aplicación de una deformación oscilatoria a la muestra. El esfuerzo resultante es medido y comparado contra la deformación de entrada, y las propiedades viscosas y elásticas de la muestra son medidas simultáneamente. Si la muestra se comporta como un sólido elástico ideal, el esfuerzo resultante es proporcional a la amplitud de deformación (Ley de Hooke), y el esfuerzo y la deformación están en fase. Por el contrario, si la muestra se comporta como un fluido ideal, el esfuerzo es proporcional a la velocidad de corte, o a la primera derivada de la deformación (Ley de Newton); en este caso la señal de esfuerzo está fuera de fase de la señal de deformación.

Tanto las pruebas estáticas como las pruebas dinámicas se consideran experimentos lineales, puesto que se mide la respuesta de los materiales a pequeñas deformaciones, siendo este tipo de experimentos los más usados debido a la gran cantidad de información que proporcionan acerca de la estructura del material, además que la deformación aplicada es tan pequeña que no destruye la estructura que se examina.

También se realizan otro tipo de experimentos que son los no lineales, los cuales miden la respuesta de los materiales a grandes deformaciones con el objeto de obtener información sobre el comportamiento de los materiales al hacerlos fluir, por lo que la estructura del material cambia o es destruida.

La comparación de los resultados obtenidos de los experimentos lineales y de los no lineales pueden dar información valiosa del grado y tipo de microestructura que un material posee.

2.9. Diagrama de fases

Diferente estructura de fase dan diferentes propiedades fisicoquímicas y, por lo tanto, en cualquier uso práctico de tensoactivos es obligatorio tener control sobre las estructuras de fases. Las regiones de existencia de diferentes fases y equilibrio entre éstas se describen por diagramas de fases (Figura 9). Estos diagramas son de importancia no solo como función de aplicación, sino también para la comprensión general del auto ensamblaje del tensoactivo [5]. Las

estructuras obtenidas, con el aumento o disminución de la concentración de tensoactivo, no tendrán la misma secuencia y no siempre se encontrarán todas las estructuras en el diagrama de fases para los diferentes sistemas.

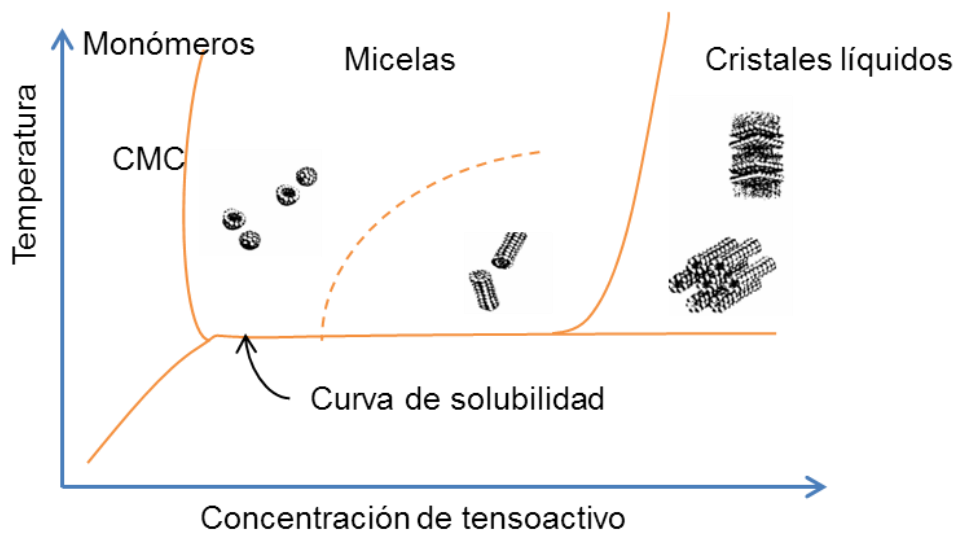


Figura 9. Diagrama de fases típico de un surfactante iónico.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis del tensoactivo polimerizable decilsulfato de anilinio (DeSAn)

Materiales

Para la realización de este trabajo de investigación los reactivos utilizados fueron:

- Decilsulfato de sodio, marca SIGMA-ALDRICH con pureza de 99%.
- Clorhidrato de anilina (HCIA) marca ALDRICH al 99% de pureza.
- Agua desionizada.

La reacción de obtención del tensoactivo se presenta de forma esquemática en la Figura 10. La reacción se llevó a cabo en medio acuoso.

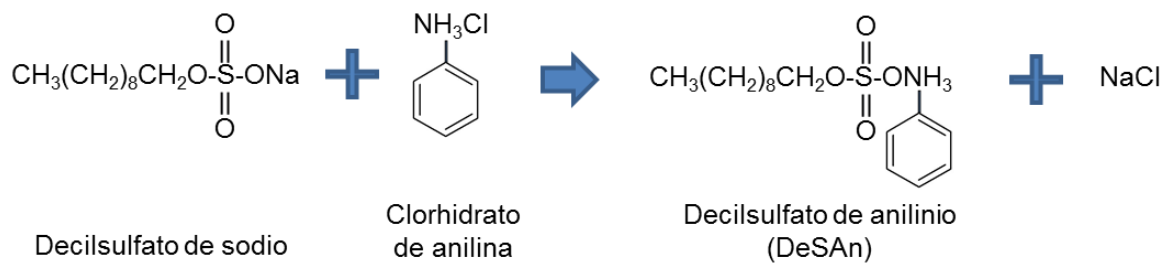


Figura 10. Esquema de la reacción de síntesis del tensoactivo DeSAn.

La Figura 11 muestra de forma global la metodología de la síntesis y caracterización de tensoactivo polimerizable DeSAn.

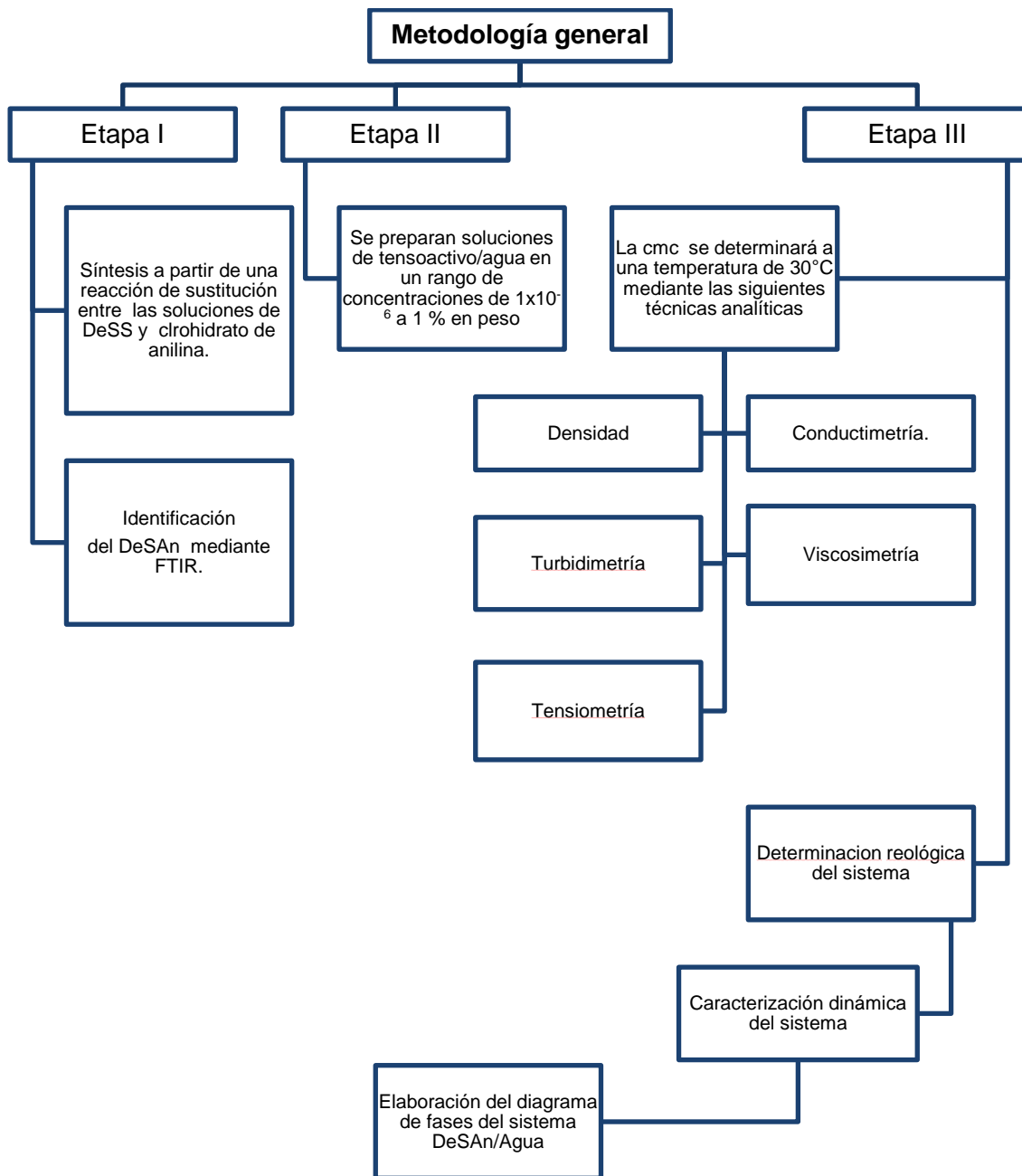


Figura 11. Metodología general de síntesis y caracterización del tensoactivo polimerizable DeSAn.

El tensoactivo se sintetizó a partir de una reacción de sustitución del ion Na^+ por el ión anilinio $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]^+$ tomando como referencia el trabajo de Zaragoza (4), el procedimiento se describe a continuación (Figura 12):

Se prepararon 200 ml de solución acuosa al 5% en peso de decil sulfato de sodio y una segunda solución 200 ml al 5 % en peso de clorhidrato de anilina. La solución de decil sulfato de sodio se colocó en un equipo para venoclisis (goteo regulado), uno de los extremos de la manguera de este equipo se introdujo en el matraz que contiene la solución de clorhidrato de anilina, se selló perfectamente y se colocó en la parrilla para mezclarse con agitación magnética de 140 rpm y manteniendo 50 °C durante 24 horas. El matraz se cubrió con papel aluminio.

Una vez concluidas las horas de agitación, se llevó a refrigeración a 4 °C durante 5 días para que el tensoactivo precipitara (el cual se observó depositado sobre las paredes del matraz). La solución se retiró del refrigerador cuando el tensoactivo se depositó en el fondo del matraz.

Posteriormente, el tensoactivo se separó por decantación de la solución y se depositó en cajas Petri para someterlo a un proceso de secado a 30 °C por 3 días; el resto de la solución se refrigeró nuevamente, para repetir el procedimiento y extraer la mayor cantidad de tensoactivo. El proceso de refrigeración se realizó tres veces. La homogenización del tensoactivo se llevó a cabo por molienda en un mortero de ágata, dejándolo en un recipiente de vidrio sellado.

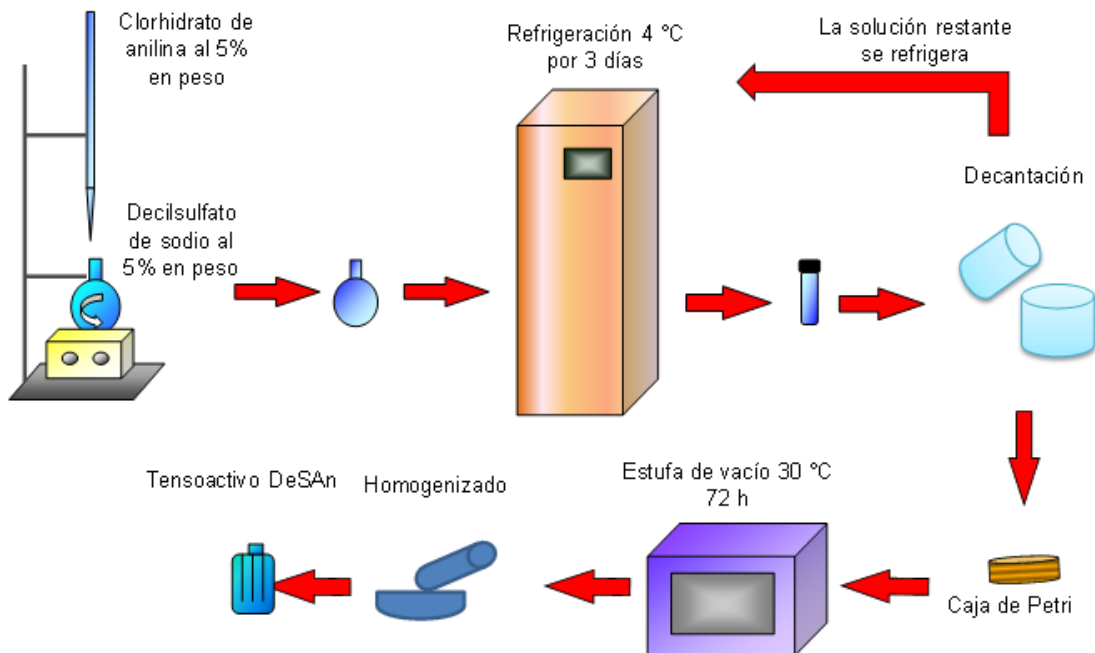


Figura 12. Esquema de síntesis del tensoactivo decilsulfato de anilino.

3.2. Preparación de las soluciones

Las muestras se prepararon pesando las cantidades adecuadas del tensoactivo DeSA n y agua desionizada en viales de vidrio de 25 ml, en un intervalo de 1×10^{-6} a 1% en peso del tensoactivo. La

Tabla 3 presenta las cantidades pesadas de tensoactivo para preparar 20 g de solución.

Las soluciones más diluidas se prepararon a partir de soluciones más concentradas (soluciones madre) [49]. Para este caso se utilizó como solución madre, la muestra de concentración 0.001 % en peso y a partir de ésta se prepararon las soluciones con concentración de 1×10^{-6} , 4×10^{-6} , 1×10^{-5} , 4×10^{-5} , 1×10^{-4} , 4×10^{-4} % en peso, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 3. Preparación de las soluciones del sistema DeSAn/agua.

Soluto (g)	Solución (g)	% Peso	Soluto (g)	Solución (g)	% Peso
0.2008	20.0358	1.0022	0.0081	20.0930	0.0403
0.1607	20.0761	0.8004	0.0068	20.0828	0.0338
0.1274	20.0447	0.6355	0.0040	20.0996	0.0199
0.1014	20.0639	0.5053	0.0032	20.1791	0.0159
0.0821	20.0624	0.4092	0.0025	20.0492	0.0125
0.0607	20.0728	0.3024	0.0018	20.0078	0.009
0.0408	20.0706	0.2033	0.0016	20.0899	0.008
0.0204	20.0063	0.1020	0.0014	20.6119	0.0068
0.0188	20.0515	0.0938	0.0012	20.0311	0.0060
0.0166	20.9306	0.0793	0.0008	20.1325	0.0040
0.0142	20.2327	0.0702	0.0004	20.1915	0.0020
0.0123	20.0276	0.0614	0.0002	20.2546	0.0010
0.0108	20.0965	0.0537			

Tabla 4. Preparación de las soluciones más diluidas a partir de la solución madre.

Solución madre (g)	Soluto neto (g)	Solución (g)	% Peso
8.0075	0.00007	20.0772	0.0004
2.1510	0.00002	20.1539	0.0001
0.8358	0.000008	20.1704	0.00004
0.2141	0.000002	20.0016	0.00001
0.0861	0.0000008	20.0515	0.000004
0.0256	0.0000002	20.9510	0.000001

Los viales de vidrio se sellaron con teflón previo a la tapa, se cubrieron con papel aluminio y se dejaron reposar por 24 h, como se observa en la Figura 13.

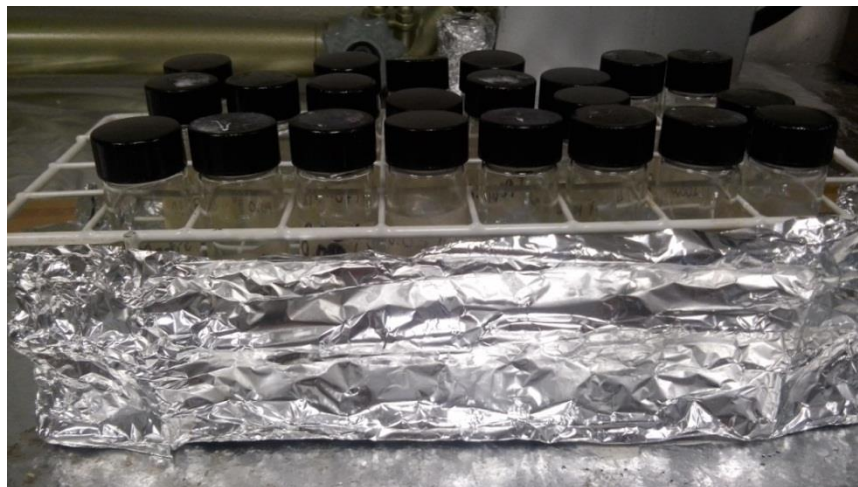


Figura 13. Soluciones estabilizadas de DeSAn/Agua.

3.3. Identificación del tensoactivo decilsulfato de anilinio DeSAn mediante espectroscopía infrarroja

La técnica de espectroscopía de infrarrojo permitió identificar los grupos funcionales de moléculas que forman parte de la estructura del tensoactivo; para realizar este análisis fue necesario prepara una mezcla de la muestra de DeSAn con bromuro de potasio a una relación de 1:9, homogenizar para formar una pastilla mediante el uso de una pinza de presión. La pastilla fue introducida en el espectrofotómetro de infrarrojo (SHIMADZU modelo IR AFFINITY-1) para hacer incidir el haz de luz en la muestra y dar inicio a la prueba. Al concluir el tiempo de análisis se obtiene el espectro de la muestra.

3.4. Determinación de la concentración micelar crítica (CMC)

Los resultados obtenidos para cada análisis se graficaron usando el software OriginPro™.

3.4.1. Conductimetría

El análisis de conductividad eléctrica se llevó a cabo con el uso del Conductímetro Hanna modelo HI2550 (Figura 14) (ubicado en el laboratorio de Instrumentación y Control de la división DAIA UJAT).



Figura 14. Conductímetro Hanna modelo HI2550.

Se realizaron mediciones de conductividad eléctrica como una función de la concentración a 30 °C para cada una de las muestras (Figura 15). A lo largo de todo el experimento, la solución se mantuvo en constante agitación con el fin de conservar una concentración homogénea.

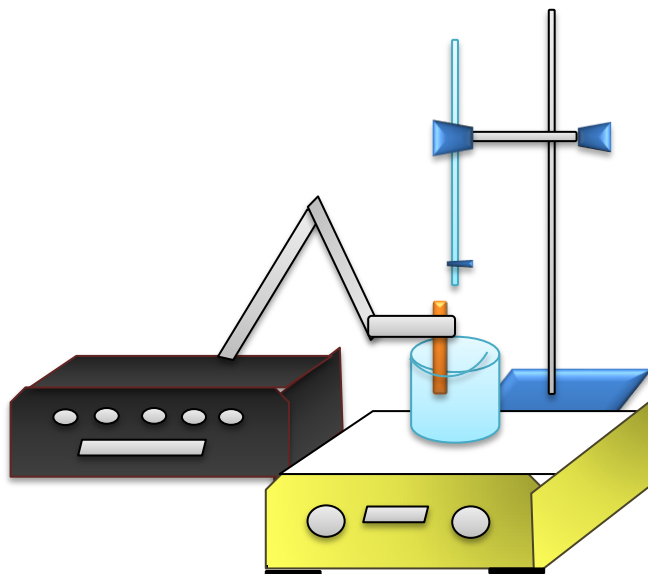


Figura 15. Esquema del análisis de conductimetría al tensoactivo DeSAn.

3.4.2. Comparación del comportamiento de la conductividad eléctrica del decilsulfato de anilino y el decilsulfato de sodio con respecto a la temperatura

Para el análisis se preparó una solución en agua al 0.3 % en peso de cada tensoactivo. La solución fue sellada con parafilm y cubierta con papel aluminio, se dejó estabilizar por 24 h. Las lecturas se realizaron a intervalos de 5 °C en un rango de temperatura de 30 a 95 °C.

3.4.3. Temperatura de Krafft

El análisis para determinar la temperatura de Krafft del tensoactivo DeSAn se realizó a una solución acuosa del tensoactivo al 1 % en peso, esta solución fue refrigerada a 4 °C para poder realizar el análisis en un rango de temperatura de 12 a 30 °C (50), se tomó este rango de temperatura ya que la temperatura de Krafft reportada para el DeSS es de 17.8 °C (51). La muestra se mantuvo en agitación constante durante el análisis para conservar la homogeneidad durante los incrementos de temperatura. Se realizaron mediciones de conductividad eléctrica con respecto a la temperatura, con intervalos de 1 °C.

3.4.4. Tensión superficial dinámica

Las mediciones de tensión superficial dinámica se realizaron en un tensiómetro de burbuja Krüss modelo BP50 (ubicado en el laboratorio de reología de la Universidad de Guadalajara), el cual permitió hacer mediciones a una temperatura controlada de 30 °C para este análisis. El método utilizado fue el de presión de burbuja, el tiempo inicial de burbuja fue de 35 ms y el final de 5000 ms a la muestra inmersa en la termocopa.



Figura 16. Tensiómetro de burbuja Krüss modelo BP50.

3.4.5. Turbidimetría

Las mediciones de turbidimetría, se realizaron con un espectrofotómetro UV-Visible Lambda 11 de Perkin Elmer. El procedimiento que se llevó a cabo, consistió en preparar 4 g de muestra y posteriormente agregarles el colorante Sudan III, se sellaron los viales con cinta de teflón y se agitaron vigorosamente, posteriormente se llevaron a estabilización por un lapso de 1 semana a temperatura de 30 °C.



Figura 17. Espectrofotómetro UV-Visible Lambda 11 de Perkin Elmer.

Una vez estabilizadas, se efectúa un primer barrido de longitud de onda de 210 a 700 nm a la muestra de mayor concentración, con base en estos resultados se selecciona la longitud de onda para la cual se tenga la máxima absorción y las siguientes muestras se analizaron en el rango de longitud de onda que mostró el pico más alto para la muestra inicial.

3.4.6. Viscosimetría

Por medio del viscosímetro de Ostwald (viscosímetro de tubo capilar) se determinó el tiempo requerido para que un volumen dado de las muestras en análisis cruce una determinada distancia a través del capilar.

Para determinar la constante del viscosímetro se empleó un líquido calibrador de viscosidad conocida, especificado por el fabricante. Para la realización de este análisis se calibró el viscosímetro con agua a 30°C para obtener el valor de la constante a nuestras condiciones de trabajo y después realizar el procedimiento para obtener el tiempo de cada muestra con diferentes concentraciones a una temperatura estándar de 30 °C. El procedimiento consistió en introducir un volumen determinado de muestra en el viscosímetro, succionando hasta que el nivel de la muestra esté por encima de la segunda marca del

viscosímetro (se debe tener cuidado de no formar burbujas) posteriormente se permitió la salida del líquido y se midió el tiempo necesario para que el líquido descienda de la segunda marca hasta la primera. El valor de la viscosidad se determinó con la ecuación 1:

$$\eta = K t \quad (1)$$

Donde, η = viscosidad, K = constante del viscosímetro y t = tiempo

3.4.7. Densidad

Para determinar la densidad de las soluciones se utilizó el densímetro Anton Paar DMA 4500M tipo capilar (Figura 18), se calibró con agua destilada y se realizaron las mediciones de las muestras, comenzando por la solución más diluida hasta la más concentrada, con rampa de temperatura de 10 a 50°C.



Figura 18. Densímetro Anton Paar DMA 4500M tipo capilar.

3.4.8. Comparación del comportamiento de la densidad con respecto a la temperatura

Para realizar el análisis se preparó una solución en agua al 0.3 % en peso de los tensoactivos decilsulfato de anilinio (DeSAn) y decilsulfato de sodio (DeSS). La solución se selló y se dejó estabilizar por 24 h. El densímetro Anton Paar DMA 4500M tipo capilar fue usado para obtener la densidad de cada muestra

con rampa de temperatura de 2 a 50 °C con intervalos de 1 °C con un tiempo de análisis de 1000 s.

3.5. Calorimetría diferencial de barrido

Para este análisis se utilizó el calorímetro Discovery serie TGA (ubicado en el laboratorio de fisicoquímica de la Universidad de Guadalajara). El análisis consistió en preparar muestras de sistema DeSAn/agua a concentraciones de 1, 10, 40, 60, 70, 80 y 100 % en peso del tensoactivo, estas muestras se sellaron con parafilm y se dejaron estabilizar a 35 °C. Debido a que la muestra no contaba con parámetros de análisis establecidos en el programa del equipo se procedió a fijar un procedimiento donde se determinó que: el inicio del análisis sería a 25 °C de temperatura, el equilibrio de la muestra fue a esa temperatura para posteriormente dar inicio a la recolección de datos, se asignó una rampa de temperatura de 5 °C por min hasta alcanzar 80 °C y en esta temperatura el equilibrio. Así la recolección de datos concluyó y para finalizar el procedimiento se asignó un salto de temperatura de 25 °C hasta equilibrar. Una vez establecido el procedimiento se colocó la muestra, se selló la cápsula con una prensa y se pesó con y sin muestra para que por diferencia se obtuviera el peso de la solución. Finalmente se colocó en el equipo y se corrió el análisis.

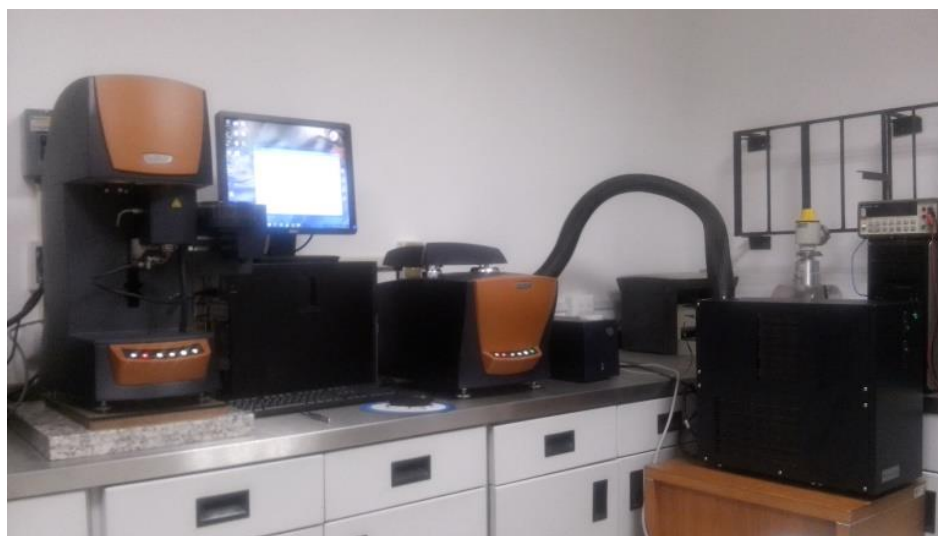


Figura 19. Calorímetro Discovery serie TGA.

3.6. Microscopía de luz polarizada

El análisis se realizó en el microscopio OLYMPUS modelo BX-5 (ubicado en el laboratorio de fisicoquímica de la Universidad de Guadalajara) a muestras con concentración de 60, 70 y 100 % en peso de tensoactivo estabilizadas, la muestra líquida se colocó dentro de la celda Peltier de calentamiento, ésta a su vez se colocó en la base del microscopio. El análisis se llevó a cabo a un ángulo de 0° y con un lente de 4x. La muestra se analizó desde 25°C hasta la temperatura donde se observó el cambio de fase.

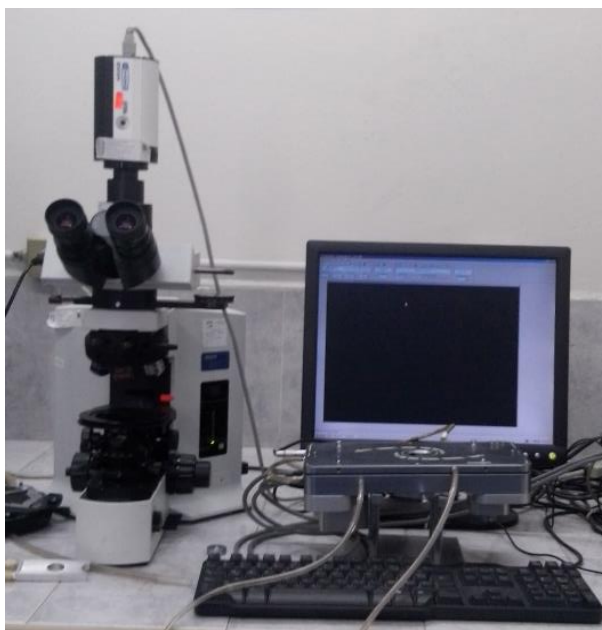


Figura 20. Microscopio OLYMPUS modelo BX-5.

3.7. Reometría

El análisis reológico del sistema DeSA_n/agua se realizó en el reómetro AR-G2 (ubicado en el laboratorio de fisicoquímica de la Universidad de Guadalajara).



Figura 21. Reómetro AR-G2.

3.7.1. Barridos de deformación

Los barridos de deformación del sistema DeSA_n/agua se realizaron a una frecuencia de 10 rads^{-1} con un intervalo de deformación del 0.1 a 100 % de deformación. Las temperaturas a las que se hicieron estos barridos fueron de 20, 30, 40 y 50 °C con el fin de evaluar la zona viscoelástica lineal para este sistema.

3.7.2. Barridos de temperatura

El barrido de temperatura se realizó en un rango de 10 a 60 °C de temperatura, las geometrías que se usaron fueron plato y cono de 60 mm de diámetro. Para realizar el análisis de las muestras fue necesario calibrar la inercia del equipo sin geometría, especificar la geometría de trabajo, calibrar la inercia del equipo con geometría, especificar los parámetros de análisis y realizar el mapeo del equipo.

El análisis consistió en colocar en el centro del plato 1 ml de la muestra, bajar el cabezal con la geometría a 25 μm , limpiar el exceso de muestra del plato, colocar los protectores alrededor de la muestra y correr el análisis.

3.7.3. Barridos de frecuencia

Se realizaron barridos de frecuencia de 100 a 0.01 rads^{-1} , a temperaturas de 20, 30, 40 y 50 $^{\circ}\text{C}$ con un porcentaje de deformación del 1 %.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Identificación del tensoactivo polimerizable por espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Una vez realizada la síntesis se llevó a cabo la identificación del tensoactivo por la técnica de espectrometría infrarroja. Esta técnica permite identificar los grupos funcionales de moléculas que forman parte de la estructura del tensoactivo. El espectro de los compuestos dodecilsulfato de sodio y dodecilsulfato de anilinio se muestran en la Figura 22, con esta referencia es posible comparar y verificar la adición del grupo anilinio a la cadena del decilsulfato [4].

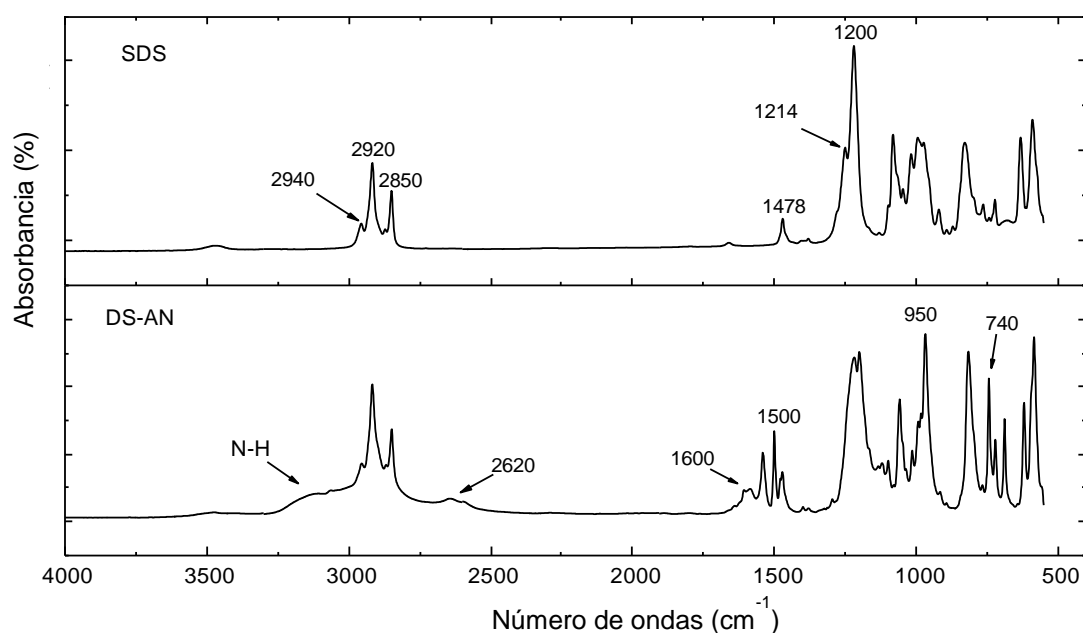


Figura 22. Espectro FTIR del dodecilsulfato de sodio y dodecilsulfato de anilinio.

La Figura 23 muestra el espectro IR del tensoactivo decilsulfato de anilinio, en el cual se identifican las bandas 2958.93 cm^{-1} correspondientes al estiramiento simétrico del enlace C-H de los grupos $-\text{CH}_3$, 2851.88 y 2922 cm^{-1} a las bandas

simétricas y asimétricas de estiramiento del enlace C-H de los grupos $-CH_2-$, respectivamente. La banda a 1472.71 sugiere la vibración de flexión del enlace C-H de los grupos $-CH_3$. Los picos a 1198.81 y 1223.89 ; y 1059.93 cm^{-1} corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas del enlace $S=O_2$. Las bandas a 816.89 y 970.24 cm^{-1} , representan respectivamente el estiramiento simétrico y asimétrico del enlace S-O. La banda a 742.63 cm^{-1} corresponde a la vibración oscilante del enlace C-H del grupo $-CH_2-$.

Se encontró además, que el pico a 2651.27 cm^{-1} corresponde al grupo $^+NH_4$, mientras que las bandas 1540.23 y 1600.99 cm^{-1} corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas del enlace N-H de este grupo, respectivamente. Los picos a 1472 , 970 y 742 cm^{-1} , corresponden a ondas y vibraciones de flexión fuera de plano del enlace C-H del grupo anilinio. Este conjunto de bandas confirman la presencia del contraion en el tensoactivo DeSAN.

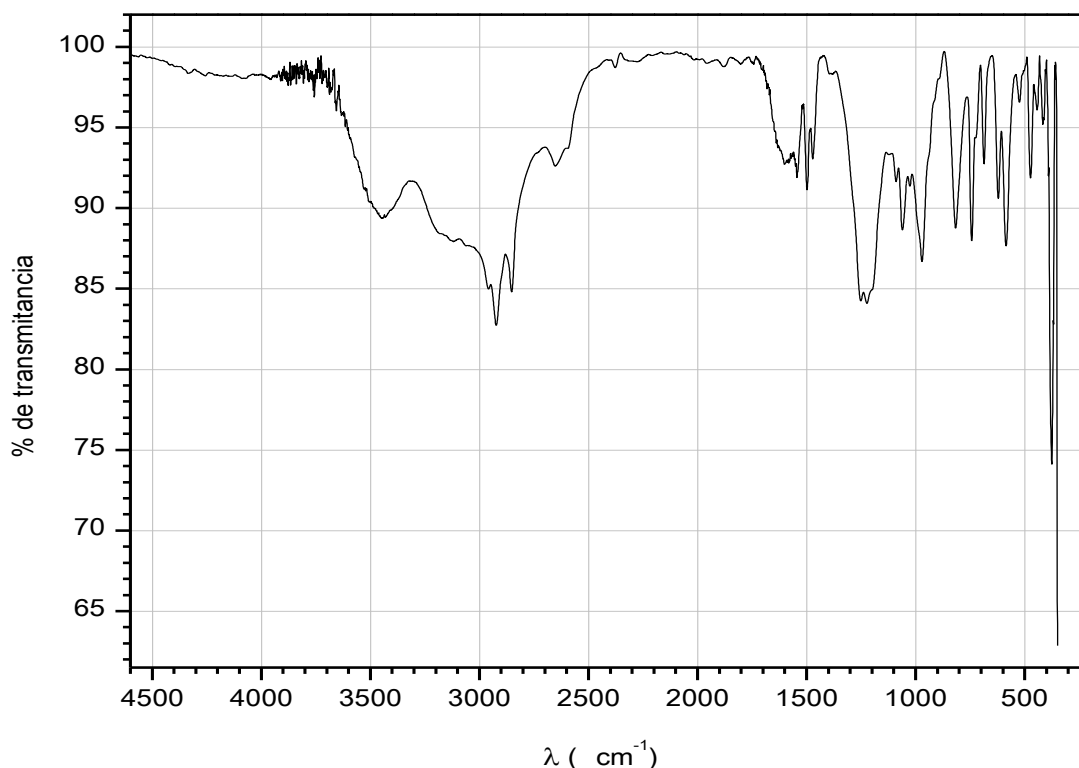


Figura 23. Espectro IR del tensoactivo decilsulfato de anilinio.

4.2. Determinación de la concentración micelar crítica del tensoactivo polimerizable DeSAn

Para determinar la concentración micelar crítica del tensoactivo decilsulfato de anilinio se probaron diferentes técnicas y a continuación se describen puntualmente cada una de ellas.

4.2.1. Conductimetría

Confirmados los grupos funcionales característicos del tensoactivo Decilsulfato de anilinio se procedió a evaluar por el método de conductividad eléctrica la concentración micelar crítica [4, 35, 41, 52]. Esta técnica se aplica especialmente con tensoactivos iónicos porque la conductividad eléctrica de los compuestos iónicos solubles en agua depende directamente de la concentración [30]. Es común que en los sistemas micelares de tensoactivos, la CMC se pueda calcular como resultado del cruce de las dos líneas tangentes a la curva. El valor de la CMC por la técnica de conductividad eléctrica se encuentra en 0.020 % en peso para el tensoactivo decilsulfato de anilinio. El valor reportado de la concentración micelar crítica para el decilsulfato de sodio es de 24. 5, 28 y 33 mML^{-1} [53] mientras que el valor obtenido por conductimetría para el decilsulfato de anilinio fue de 0.603 mM/L.

Al medir la conductividad de la solución con el aumento de concentración del decilsulfato de anilinio, los puntos de concentración específicos de conductividad-tensoactivo muestran dos líneas rectas con diferente pendiente. La primera corresponde a la gama de concentración por debajo de la CMC, cuando sólo existen monómeros de tensoactivo en la solución. Al aumentar la concentración del tensoactivo, las micelas comienzan a formarse y aparece un cambio de pendiente porque la conductividad aumenta de una manera diferente.

La Figura 24 presenta la variación de la conductividad eléctrica del tensoactivo sintetizado con respecto a la temperatura. En los primeros cambios de temperatura la conductividad eléctrica del tensoactivo DeSAn varía ligeramente entre 1480 a 1525 μS pero al acercarse a 18 °C de temperatura la conductividad

del tensoactivo aumenta significativamente indicando que la temperatura cambia la forma en la que el tensoactivo se solubiliza, así la solubilización monomolecular, pasa a ser una solubilización micelar.

Por lo tanto la temperatura de Krafft corresponde al punto donde la solubilidad del tensoactivo alcanza su CMC, siendo para el DeSAn una T_{Krafft} de 18 °C. Debajo de esta temperatura el tensoactivo no es lo suficientemente soluble para que esté en concentración adecuada para formar micelas.

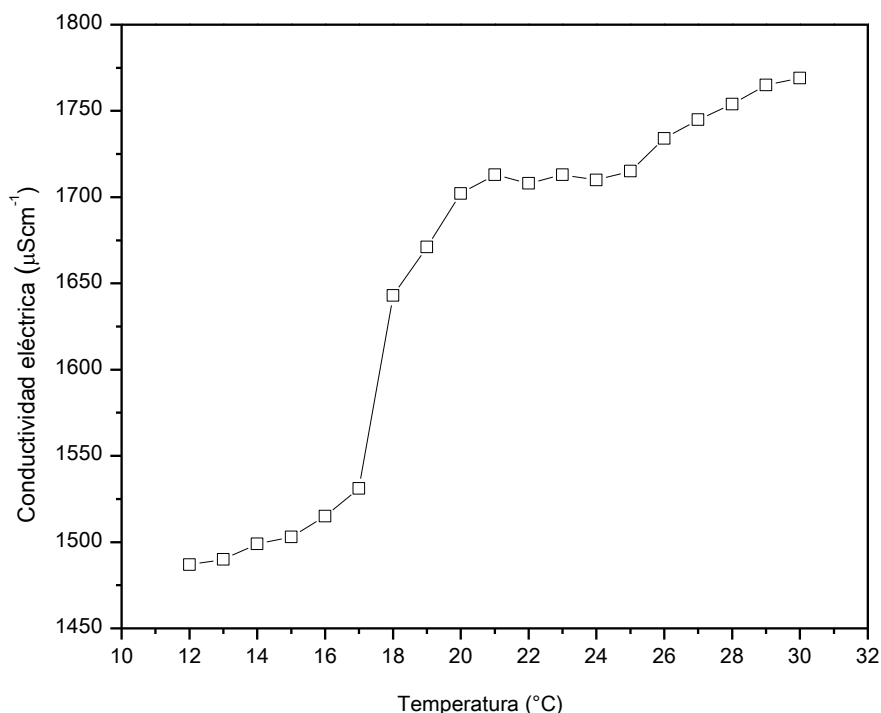


Figura 24. Conductividad del DeSAn con respecto a la temperatura (Temperatura de Krafft).

La comparación del comportamiento de la conductividad eléctrica del decilsulfato de anilinio y el decilsulfato de sodio con respecto a la temperatura se llevaron a cabo al realizar mediciones de la conductividad eléctrica de la solución del tensoactivo polimérico decilsulfato de anilinio como una función de la temperatura, la Figura 25 muestra la variación de la conductividad eléctrica de los tensoactivos DeSAn y DeSS, en esta imagen se aprecia el aumento de la conductividad de ambos tensoactivos conforme la temperatura incrementa pero es

notorio que la conductividad que presenta el tensoactivo polimerizable decilsulfato de anilino es mayor desde los primeros cambios de temperatura y con cada incremento de temperatura se hace más notoria la diferencia de conductividad, mostrando que la presencia del grupo anilino mejora la propiedad conductora del tensoactivo [4, 54].

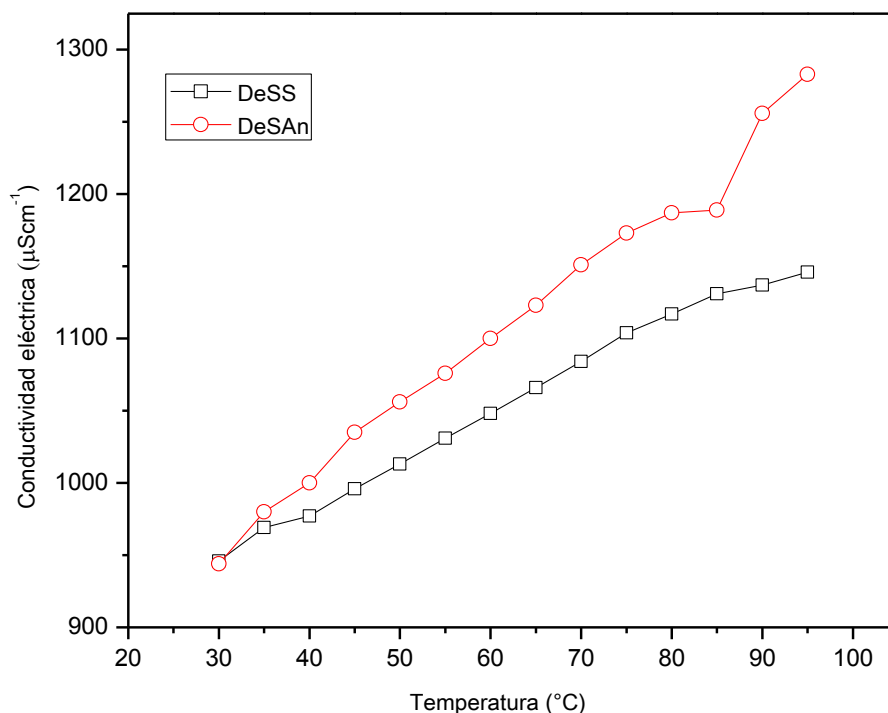


Figura 25. Conductividad eléctrica del DeSS y DeSAn como función de la temperatura.

4.2.2. Tensiometría

En la Figura 26 se muestra la tensión superficial de las soluciones con respecto al tiempo de vida de la burbuja para cada concentración de tensoactivo. Las muestras con bajas concentraciones de tensoactivo presentan una tensión superficial en un rango de 67 a 73 mNm^{-1} , se puede decir que tienen una tensión superficial similar a la del agua. Pero a partir de la solución al 0.03 % en peso de tensoactivo se observa un descenso en la tensión superficial e incluso con un mayor tiempo de vida de la burbuja esta tensión superficial es menor que al tener

un tiempo de vida de burbuja más corto. De la solución al 0.1 % en peso a la solución de 0.2 % en peso de tensoactivo se aprecia la disminución de tensión superficial dinámica de aproximadamente 12 mNm^{-1} , lo mismo ocurre con las soluciones de concentraciones entre 0.2 a la 0.4 % en peso. Las soluciones con mayor concentración de tensoactivo (0.6, 0.8 y 1% en peso) presentan una tensión superficial dinámica similar.

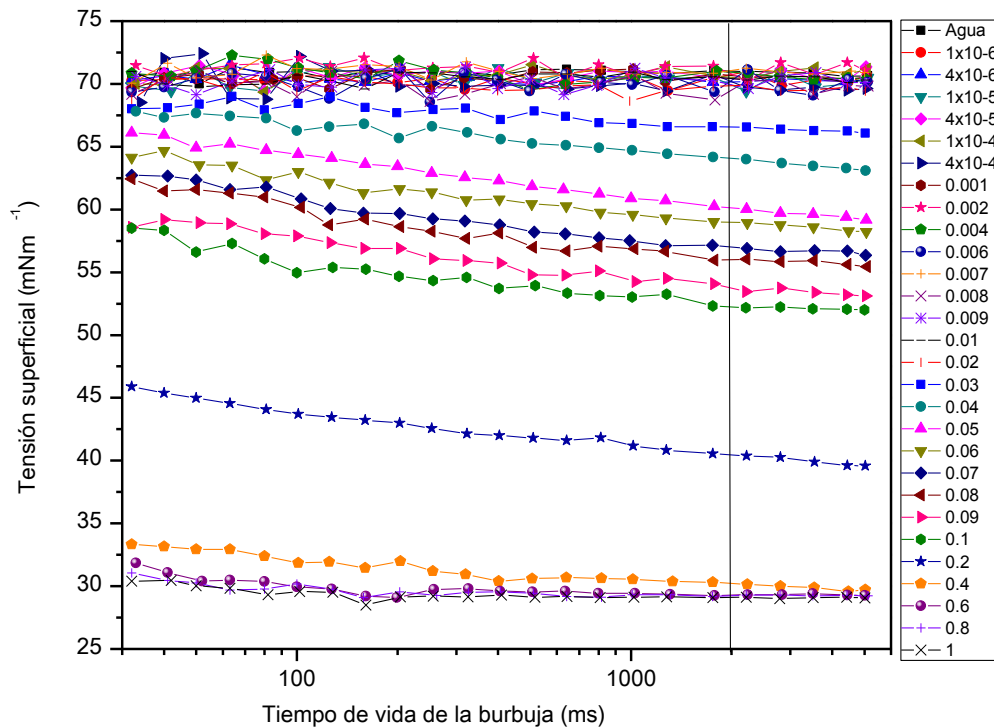


Figura 26. Tensión superficial dinámica de las muestras de DeSAN/agua.

La determinación de la concentración micelar crítica (CMC) por tensiometría se obtuvo a partir de la Figura 26. Para ello se graficaron los valores de tensión superficial dinámica de cada muestra a un tiempo de vida de burbuja determinado. La concentración micelar crítica del sistema DeSAN/agua obtenido por esta técnica es de 0.029 % en peso.

4.2.3. Turbidimetría

El colorante utilizado en este método fue el Sudan III, por ser un colorante insoluble en agua, sin embargo, cuando las micelas se forman, el tinte es extraído del agua y disuelto por la parte hidrofóbica de la micela. Cuando la concentración del tensoactivo aumenta, mayor es la cantidad de colorante que queda atrapado entre las moléculas de surfactante, lo cual provoca un aumento en la intensidad de coloración de la solución; por lo tanto dicha intensidad es directamente proporcional a la absorbancia medida. En la aparición de micelas esféricas (CMC) se observa un incremento en la absorbancia. Debido a que la esfera es la forma geométrica que mayor cantidad de masa puede contener, en este caso colorante. El resultado de la concentración micelar crítica obtenido por este método fue de 0.0195 % en peso.

4.2.4. Viscosimetría

La determinación de la CMC del sistema decilsulfato de anilinio (DeSAn)/agua por la técnica de viscosidad se realizó en el viscosímetro de Ostwald. Los valores de viscosidad obtenidos varían poco con respecto al aumento de la concentración del tensoactivo al punto de mantener valores muy cercanos. Debido a que es una técnica visual no fue posible determinar la concentración micelar crítica del tensoactivo DeSAn por esta técnica.

4.2.5. Densidad

En la Figura 27 se observa la disminución de la densidad con respecto a la temperatura, se puede apreciar que la caída de densidad es similar entre las muestras de menor concentración en tensoactivo, mientras que las muestras que contienen mayor cantidad de DeSAn es más notorio el cambio en la variación de la densidad. En la Figura 28 se observa el aumento de densidad conforme la concentración del tensoactivo es mayor manteniendo una temperatura constante.

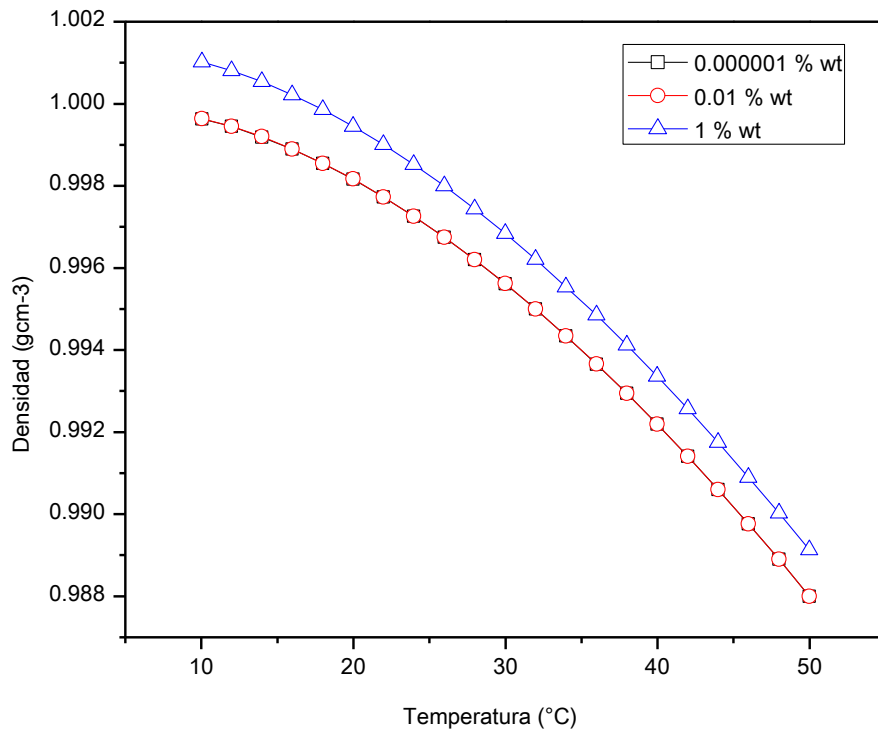


Figura 27. Densidad en función de la temperatura del sistema DeSAN/agua.

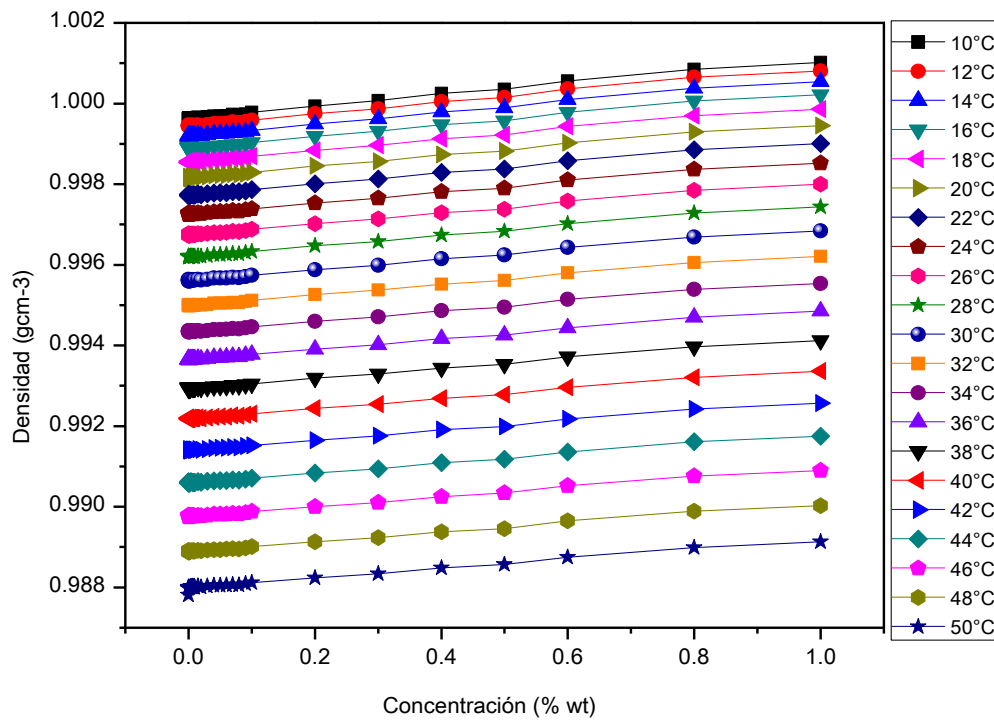


Figura 28. Densidad en función de la concentración para las soluciones de DeSAN/agua.

En la Figura 29 se observa la variación de densidad en función de la temperatura entre el DeSS y DeSAn, es notorio que aunque el DeSAn cuenta con peso molecular mayor muestra una densidad y comportamiento ante la temperatura por mucho cercana a la que muestra el DeSS.

En esta imagen se aprecia de igual forma el descenso de densidad en ambos tensoactivos a partir de la temperatura de 18°C, lo que indica la temperatura de Krafft para ambas soluciones.

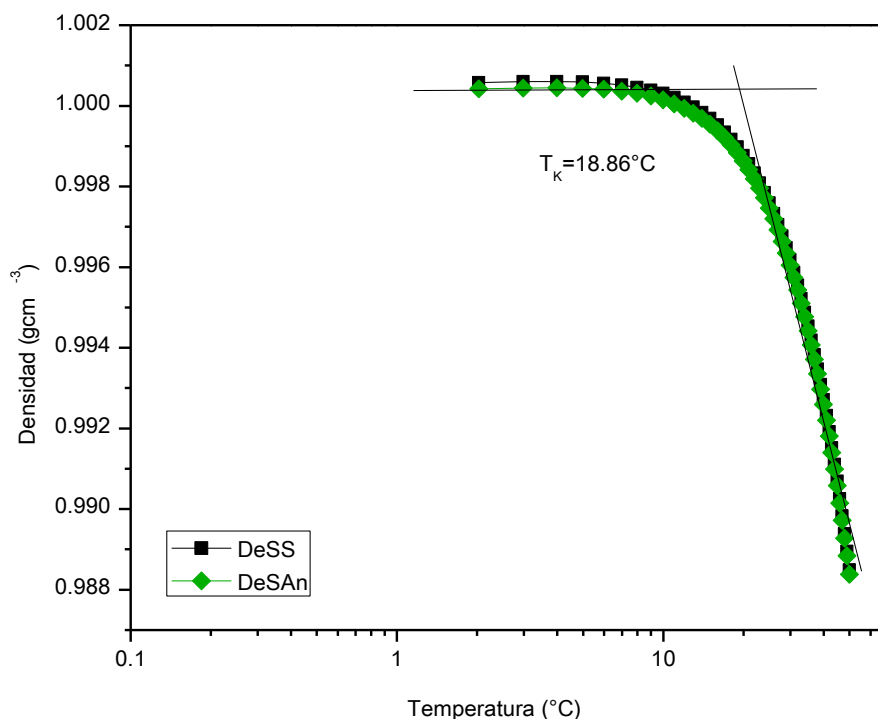


Figura 29. Densidad en función de la temperatura entre el DeSS/agua y DeSAn/agua.

La temperatura de Krafft reportada para el tensoactivo decilsulfato de sodio (DeSS) es de 17.8°C [51]. El decilsulfato de sodio es soluble en agua a temperaturas superiores a la temperatura de Krafft y en el rango de concentraciones estudiadas (1 E-6 a 30% en peso). El sistema DeSAn/agua forma micelas esféricas en este rango de concentración las muestras son transparentes e isotrópicas cuando se observan a través de polarizadores

cruzados y muestran un comportamiento newtoniano similar a otros sistemas tensoactivo/agua reportados en la literatura [55, 56].

El comportamiento del efecto de la CMC en los valores de conductividad, absorbancia, tensión superficial, viscosidad y densidad para el sistema DeSAN/agua se muestra en la Figura 30.

Los valores de conductividad eléctrica, absorbancia y densidad aumentan conforme la concentración del tensoactivo es mayor; mientras que la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración de tensoactivo. Los valores de viscosidad registrados fueron similares para las diferentes muestras, por lo que en la gráfica se aprecia una tendencia constante de viscosidad a pesar del aumento de concentración de tensoactivo. Esto puede atribuirse al uso del viscosímetro de Ostwald (altamente visual) para el análisis y que en este equipo no se podía detectar los pequeños incrementos de viscosidad para estas muestras.

La conductividad eléctrica incrementa a medida que la concentración del tensoactivo es mayor y a partir de los puntos de quiebre de la curva se logra identificar que el valor de la CMC se encuentra en 0.020 % en peso. La tensión superficial del sistema DeSAN/agua mantiene una tendencia constante hasta la concentración de 0.029 % en peso, a partir de ésta se observó un descenso en la tensión superficial hasta aproximadamente 30 mNm^{-1} para continuar con una tendencia constante entre ese valor. La absorción del colorante por las micelas formadas en el sistema DeSAN/agua incrementa conforme la concentración de tensoactivo aumenta, la CMC determinada por este método fue de 0.0195 % en peso. La variación de la densidad con respecto al aumento de tensoactivo fue poca por lo que los valores obtenidos por este método fueron muy cercanos uno de otro, para poder apreciar el valor de la CMC se realizó un aumento en la escala al graficar y de este modo se determinó la CMC al 0.026 % en peso.

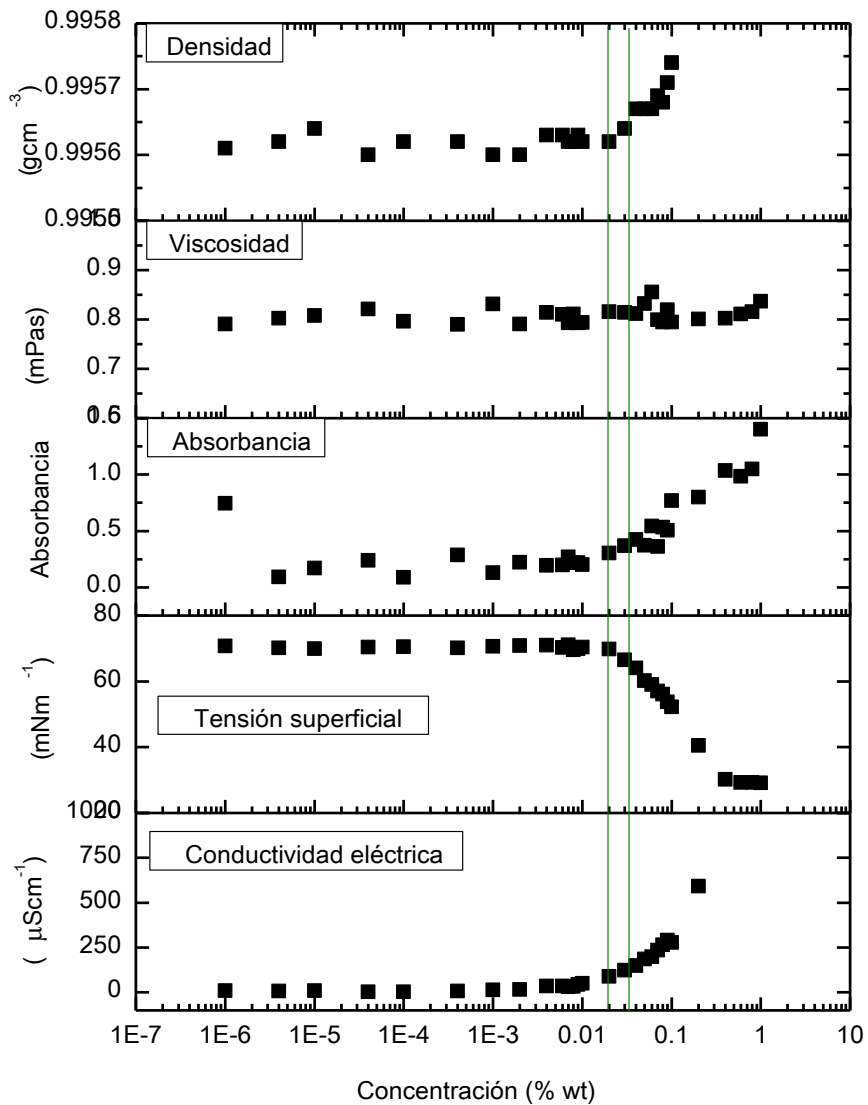


Figura 30. CMC para el sistema DeSA/agua por conductividad, absorbancia, tensión superficial, viscosidad y densidad.

Los resultados del valor estimado de la concentración micelar crítica con las diferentes técnicas analíticas propuestas para el sistema DeSA/agua se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Concentración micelar crítica del sistema DeSAN/agua.

Técnica	Conductimetría	Tensiometría	Turbidimetría	Viscosimetría	Densidad
CMC	0.020	0.029	0.0195	N.A	0.026

4.2.6. Calorimetría diferencial de barrido

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC), fueron realizadas en el calorímetro Discovery serie TGA. Las muestras analizadas por este método, se colocaron en cápsulas de aluminio para líquidos y se tuvo especial cuidado en el sellado de las mismas para evitar derrames. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min en un intervalo de -40 a 80 °C y se midió la absorción o desprendimiento de calor de cada una de las muestras para detectar cuando ocurre un cambio de fase; y así poder relacionar los cambios que ocurrieron con los observados con la técnica de microscopía de luz polarizada y las observaciones visuales.

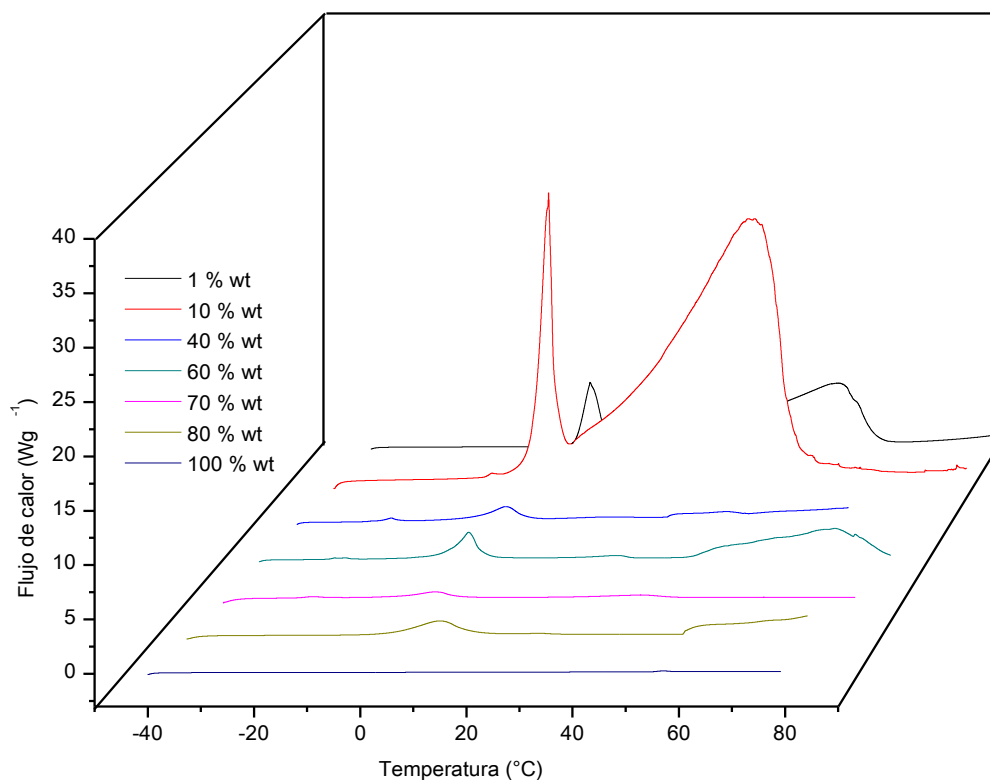


Figura 31. Termograma del sistema DeSAN/agua

Las mediciones se realizaron a muestras con mayor concentración de tensoactivo (1, 10, 40, 60, 70, 80 y 100 % en peso), esto fue con el fin de observar con precisión la variación de calor que presentaba el sistema al iniciar con el compuesto puro y disminuir la concentración de tensoactivo.

En la Figura 31 se observan los resultados del análisis de calorimetría para las muestras de 1, 10, 40, 60, 70, 80 y 100 % en peso del sistema DeSAN/agua. En la imagen el primer pico a 0 $^{\circ}\text{C}$ representa la fusión del agua libre, el área de este disminuye a medida que la concentración del tensoactivo aumenta. El segundo pico representa el paso del tensoactivo cristalizado a una fase líquida. Esta transición coincide con un cambio de color de transparente a verdoso.

Para las concentraciones de 1 y 10 % en peso se observaron dos picos, el primero alrededor de la temperatura de 0 °C y el segundo se da aproximadamente a los 40 °C.

A bajas temperaturas las interacciones entre las moléculas del clorhidrato de anilina y el decilsulfato de sodio se vuelven energéticamente favorecidas y este proceso de asociación es endotérmico. Para las concentraciones de 40, 60 y 70 % en peso se observan cuatro picos. El primer pico alrededor de los -20 °C y es comúnmente asociado con moléculas de agua congeladas interactuando fuertemente con el grupo sulfato del tensoactivo y el contraión anilinio. El congelamiento de agua interfacial a temperaturas menores a 0 °C ha sido reportado en otros sistemas tensoactivos [55, 57]. El segundo pico alrededor de los 0 °C que representa la fusión del agua y el tercero alrededor de los 40 °C, que representa el paso del tensoactivo cristalizado a una fase líquida y el cuarto pico a los 60 °C. Las transiciones a temperaturas más elevadas se relacionan a la formación de fase lamelar [49]. La muestra que contiene tensoactivo al 100% presente un solo pico que indica el cambio del tensoactivo cristalizado a una fase líquida.

4.2.7. Microscopía de luz polarizada

Las muestras que se consideraron para este análisis fueron las de 60, 70 y 100% en peso de tensoactivo estabilizadas, esto debido a que al ser colocadas entre los polarizadores presentaban con mayor claridad las texturas de estrías que se buscaban analizar en el microscopio. Las muestras líquidas se colocaron dentro de la celda Peltier de calentamiento, éste a su vez se colocó en la base del microscopio.

La Figura 32 muestra los resultados de la microscopía para la muestra al 60 % en peso del sistema DeSAn/agua a 25, 28 y 30 °C respectivamente. La Figura 33 muestra el cambio que tuvo la solución de DeSAn/agua al 70 % en peso desde

25 °C a 39 °C. Las muestras presentan una estructura cristalina con presencia de solución en el fondo. Conforme aumenta la temperatura, la muestra comienza a presentar fusión de los cristales dando lugar a más área de fase líquida en la imagen. Finalmente a una temperatura entre 30 a 40 °C la muestra está fundida en su totalidad.

Los resultados de la microscopía para estas muestras coinciden con el análisis efectuado en el calorímetro diferencial de barrido en el que las muestras presentan un pico de fusión de la estructura cristalina en temperaturas entre los 30 a 40 °C. Por medio de este análisis se logró detectar que las muestras no presentan texturas apaisadas que se asocian a la formación de micelas hexagonales, mientras que prevalecen texturas tipo estrías típicas de la fase lamelar [49].

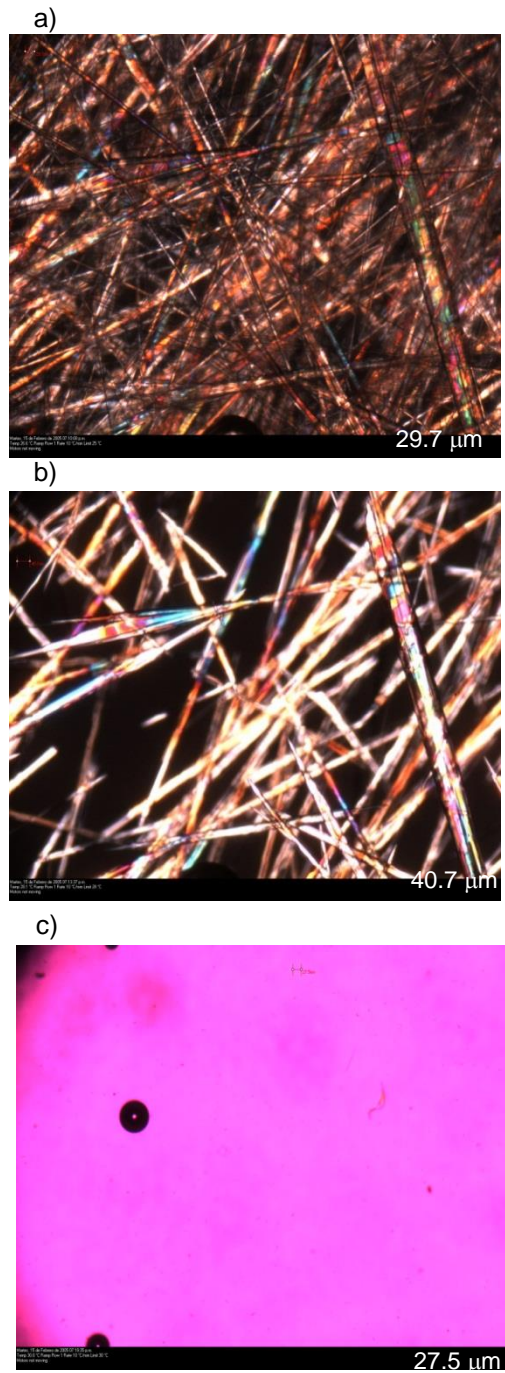


Figura 32. Microscopía del sistema DeSAn 60 % wt a) 25 °C, b) 28 °C y c) 30 °C.

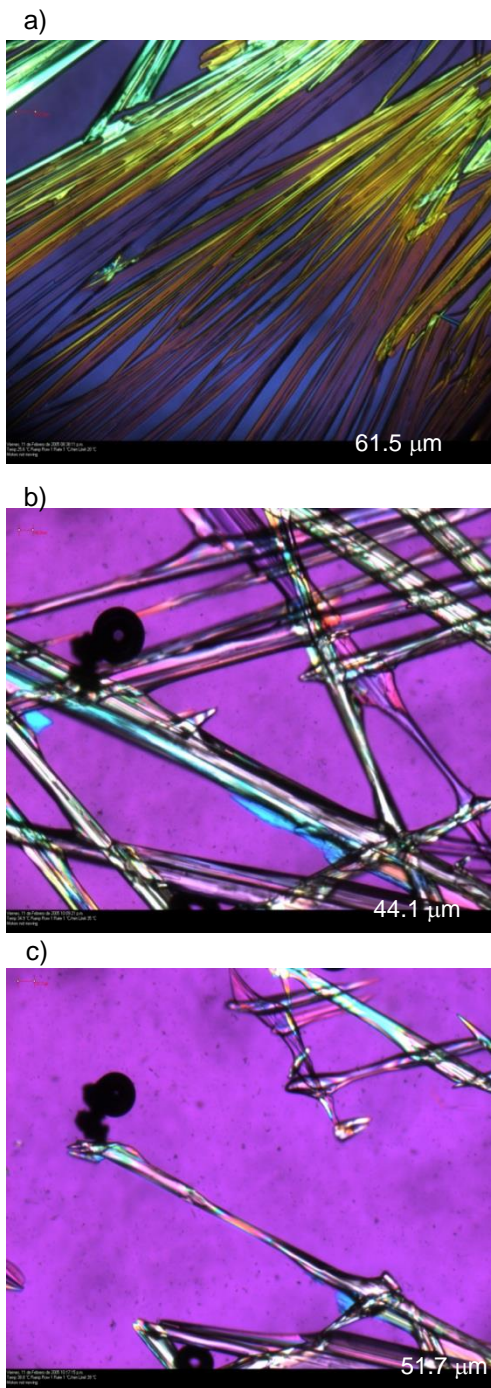


Figura 33. Microscopía del sistema DeSAn 70 % wt a) 25 °C, b) 35 °C y c) 39 °C.

4.2.8. Diagrama de fases

De acuerdo a los a las referencias consultadas, la información reportada del sistema DeSAN/agua es escasa, por lo que la elaboración del diagrama de fases del sistema DeSAN/agua será de mucha utilidad, y es uno de los objetivos a cubrir en la presente tesis.

Para elaborar el diagrama de fases del sistema DSeAn/agua se utilizaron dos técnicas: la calorimetría diferencial de barrido y la microscopía de luz polarizada. Comparando los ambos métodos se observa que existen pequeñas diferencias que pueden atribuidas al control de la temperatura. Mediante calorimetría diferencial de barrido se obtienen las temperaturas en las cuales hay cambios de fase, y con la microscopía de luz polarizada se observaron la texturas que presentan estas microestructuras.

En la Figura 34 se presenta el diagrama de fases elaborado a partir de los resultados obtenidos:

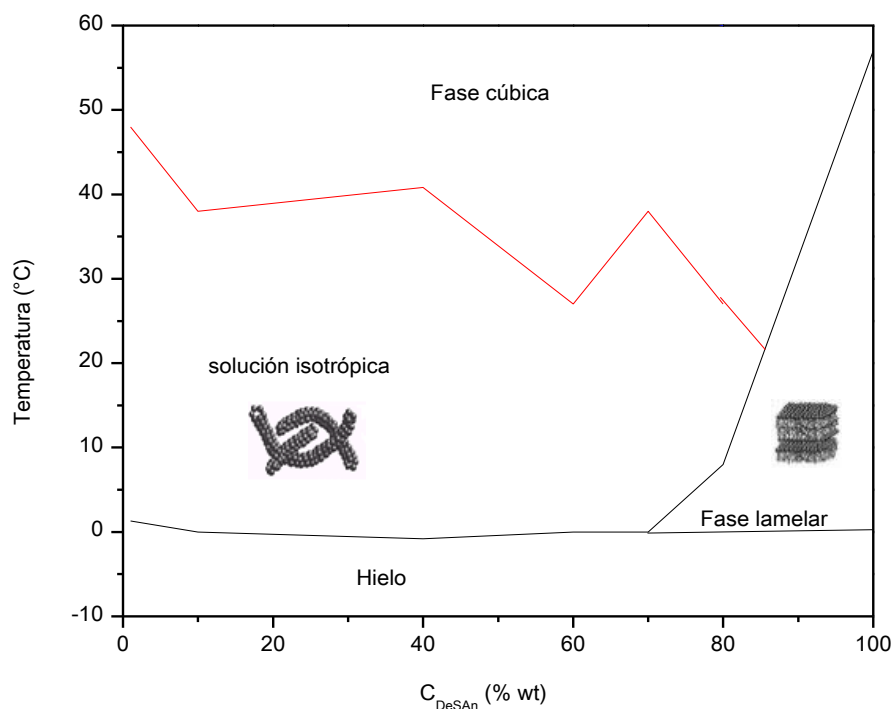


Figura 34. Diagrama de fases del sistema DeSAN/agua

4.2.9. Caracterización reológica dinámica del sistema DeSAN/agua

4.2.9.1. Barridos de deformación

Las muestras del sistema DeSAN/agua presentan poca variación en la viscosidad incluso en las soluciones más concentradas, de tal modo que los barridos de deformación no presentaron variaciones significativas de una concentración a otra.

4.2.9.2. Barridos de temperatura

Los barridos de temperatura se efectuaron utilizando una velocidad de calentamiento de $1\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en el intervalo de temperatura de 10 a 60 $^{\circ}\text{C}$. Las Figura 38 a la Figura 41 muestran los módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función de la temperatura. Los resultados para cada muestra del sistema DeSAN/agua presentan una tendencia decreciente del módulo elástico (G') y el modulo viscoso (G'') conforme la temperatura aumenta, esto puede atribuirse al rompimiento en la longitud de las micelas cilíndricas.

A bajas temperaturas y bajas concentraciones el módulo elástico (G') es el predominante. En la Figura 38 es posible observar este comportamiento para todo el rango de temperatura. Para la Figura 36, muestra de 0.02 % en peso el cambio de un comportamiento elástico a viscoso se efectúa a 29.17 $^{\circ}\text{C}$ y 0.03 Pa, para la Figura 37 el cambio se da a 17.04 $^{\circ}\text{C}$ y 0.11Pa, para la Figura 38 es en 18.8 $^{\circ}\text{C}$ y 0.13Pa, para la Figura 39 en 12.38 $^{\circ}\text{C}$ y 0.05Pa.

Para concentraciones mayores, en este caso, 10% en peso el sistema tiene un comportamiento viscoso a temperaturas menores a 21 $^{\circ}\text{C}$, a partir de esta temperatura hasta 26 $^{\circ}\text{C}$ el modulo elástico es ligeramente mayor que el modulo viscoso, pasando esta temperatura y hasta 45 $^{\circ}\text{C}$ el modulo viscoso prevalece y a partir de esta temperatura el sistema conserva un comportamiento elástico (Figura 40). La muestra al 40% en peso (Figura 41) mantiene en todo el rango de temperatura un comportamiento viscoso. El incremento en el comportamiento

viscoso se atribuye a la formación de una solución esférica micelar, la cual muestra baja viscosidad y un comportamiento predominantemente viscoso [58]. De manera general se aprecia el descenso del valor de los módulos para todas las muestras, pero en las muestras que presentan mayor concentración de tensoactivo (Figura 40 y Figura 41) el cambio es más dramático pasando de valores de 5×10^{-4} a 4×10^{-2} % en peso.

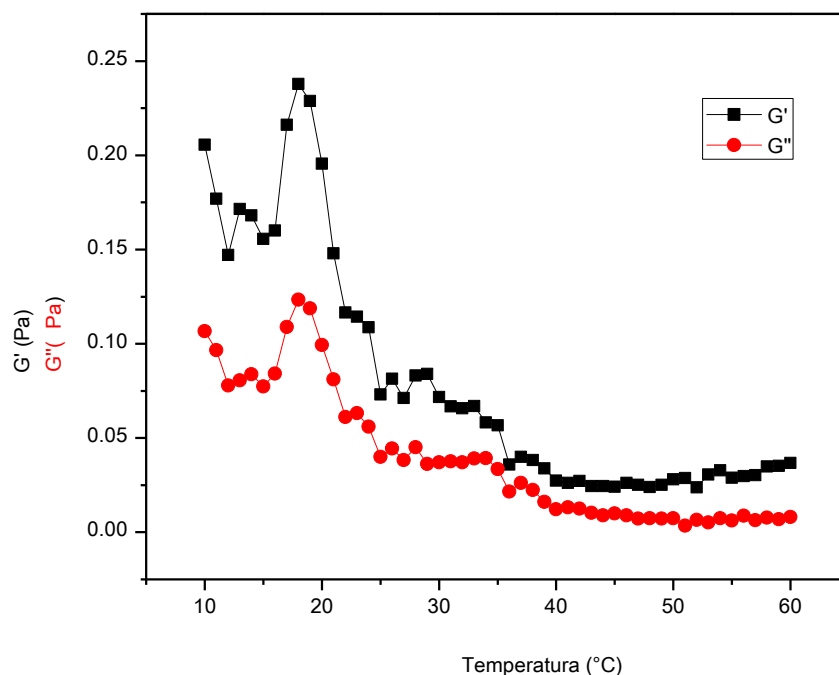


Figura 35. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura del sistema DeSA/agua al 1×10^{-5} % en peso.

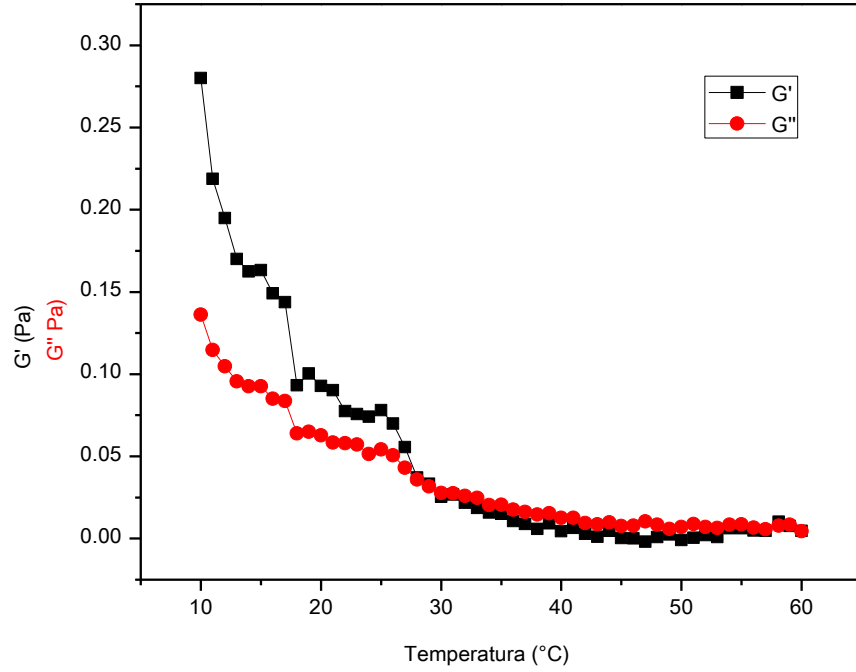


Figura 36. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura del sistema DeSAn/agua al 0.02 % en peso.

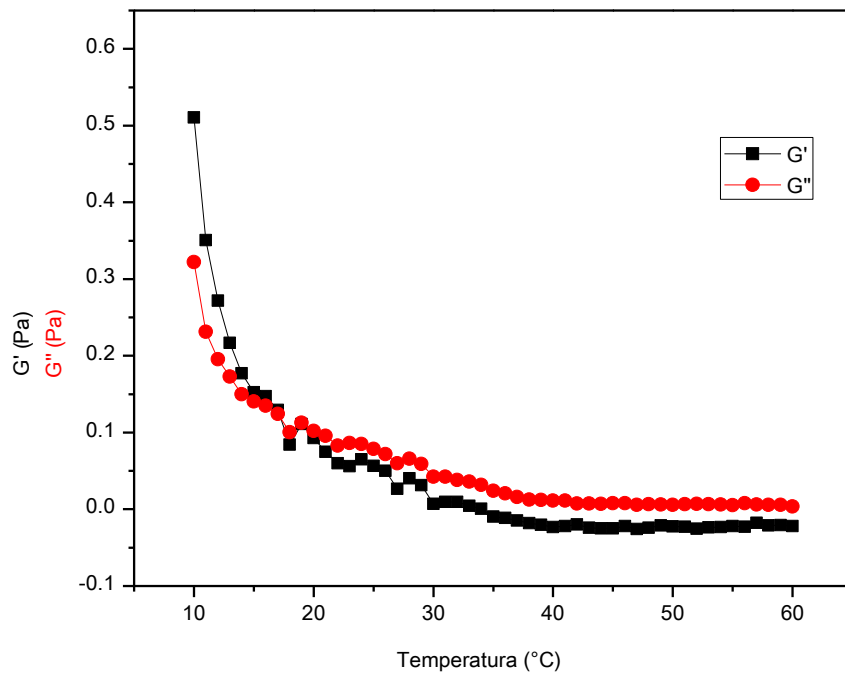


Figura 37. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura del sistema DeSAn/agua al 0.04 % en peso

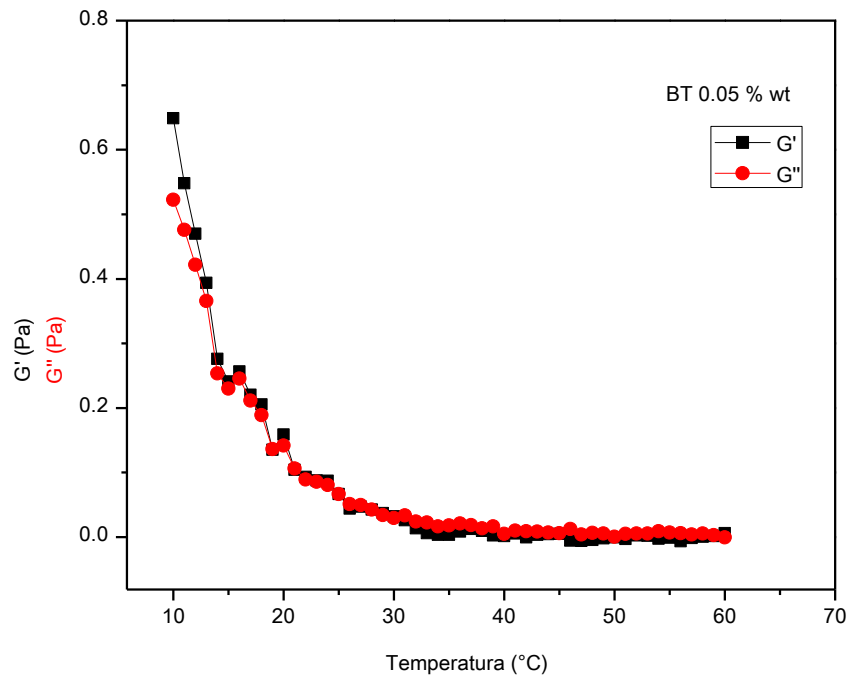


Figura 38. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura de sistema DeSAn/agua al 0.05 % en peso.

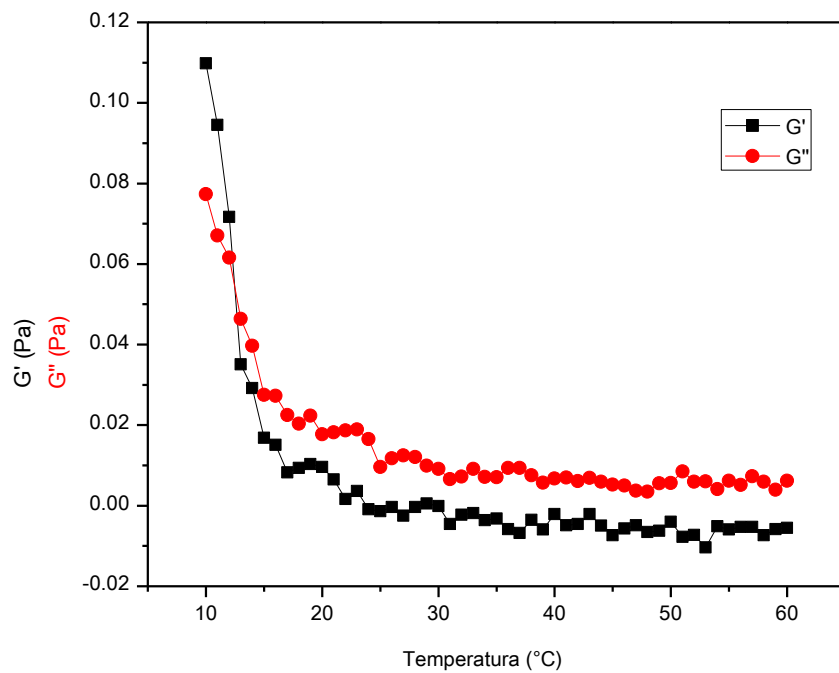


Figura 39. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura del sistema DeSAn/agua al 0.8 % en peso.

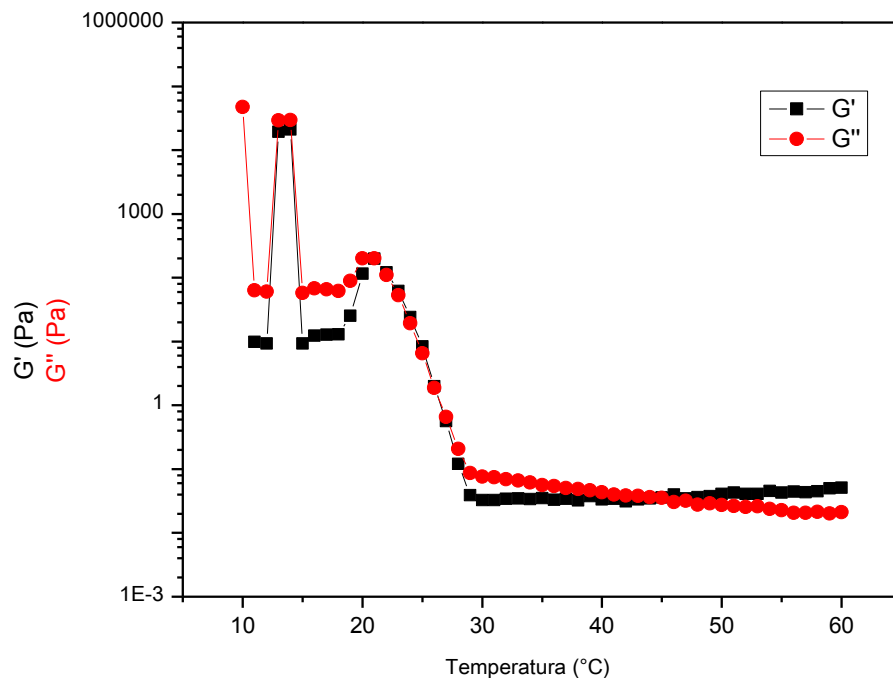


Figura 40. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura del sistema DeSAN/agua al 10 % en peso.

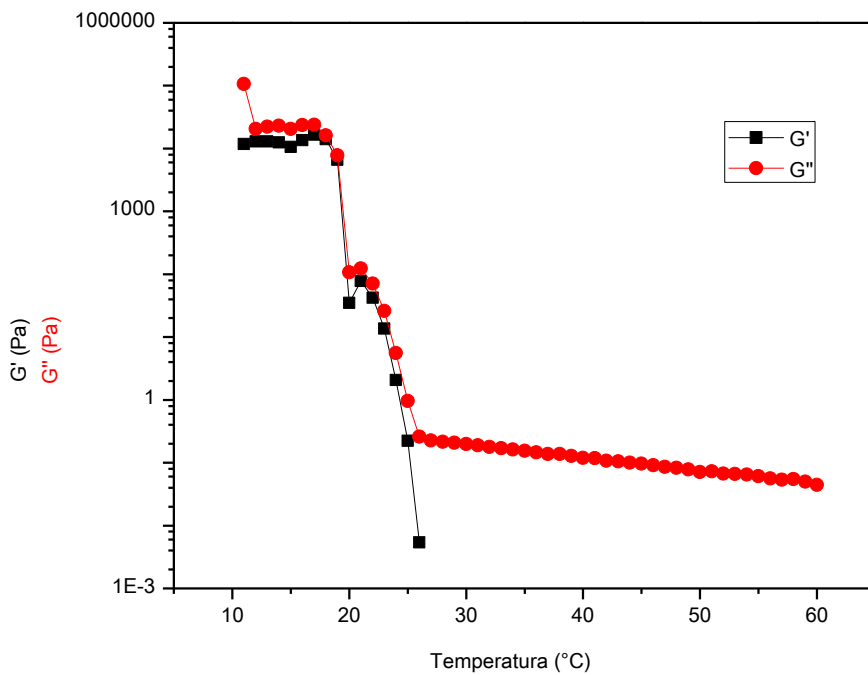


Figura 41. Módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura de sistema DeSAN/agua al 40% en peso.

4.2.9.3. Barridos de deformación

Los barridos de frecuencia se realizaron de 100 a 0.01 rads^{-1} , a temperaturas de 20, 30, 40 y 50 °C con un porcentaje de deformación del 1% para las muestras con concentración de tensoactivo de 40, 10 y 1 % en peso.

Las Figura 42 a la Figura 45 muestran los barridos de frecuencia de la concentración del 40 % en peso del DeSAn a las temperaturas de 20, 30, 40 y 50 °C. El módulo viscoso (G'') disminuye conforme la temperatura aumenta y ocurre lo contrario para el módulo elástico (G'), éste aumenta con respecto a la temperatura. Para este rango de frecuencia y temperatura no existe una frecuencia de cruce por lo que se asume no hay cambio en la estructura del tensoactivo.

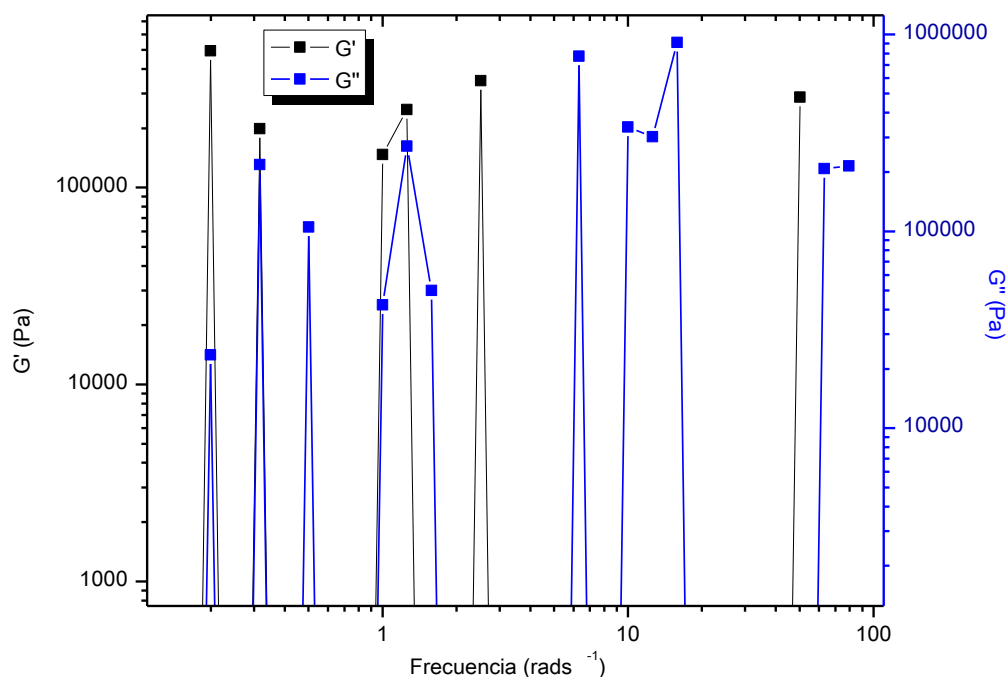


Figura 42. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 40 % en peso de DeSAn a 20 °C.

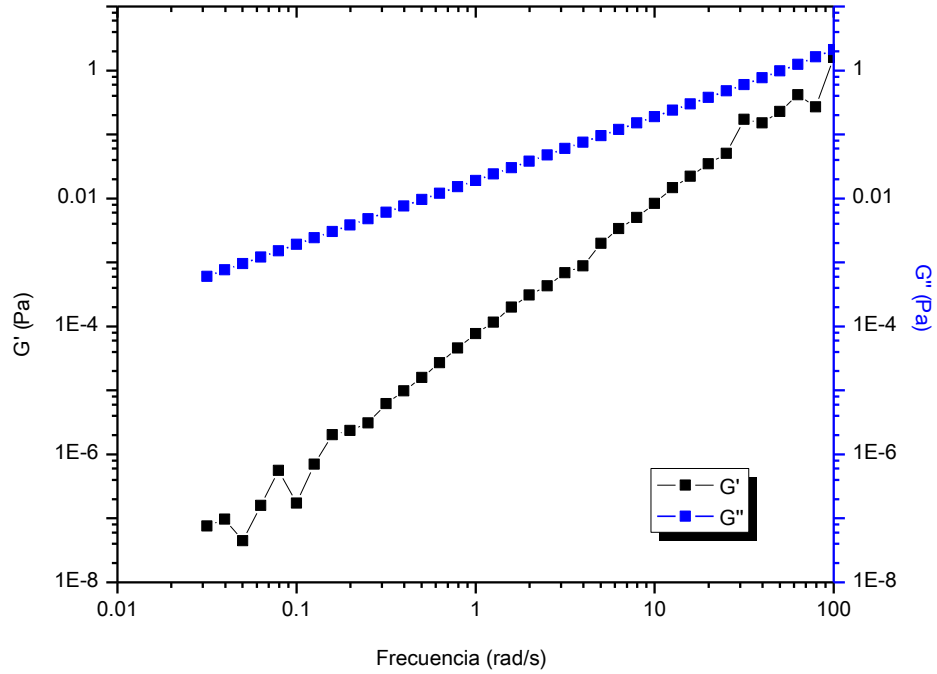


Figura 43. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 40 % en peso de DeSAN a 30 °C.

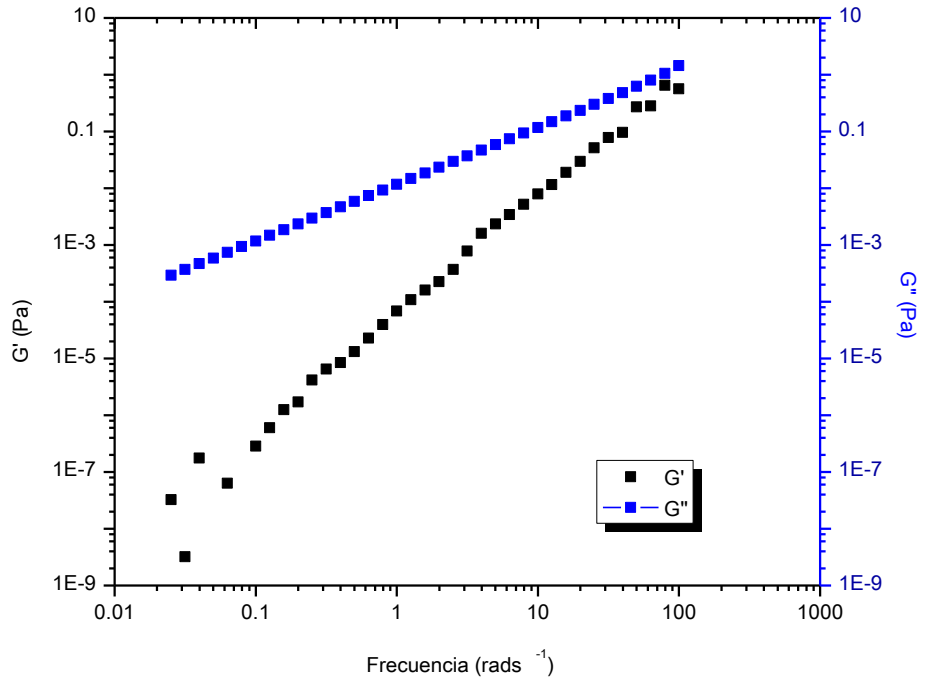


Figura 44. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 40 % en peso de DeSAN a 40 °C.

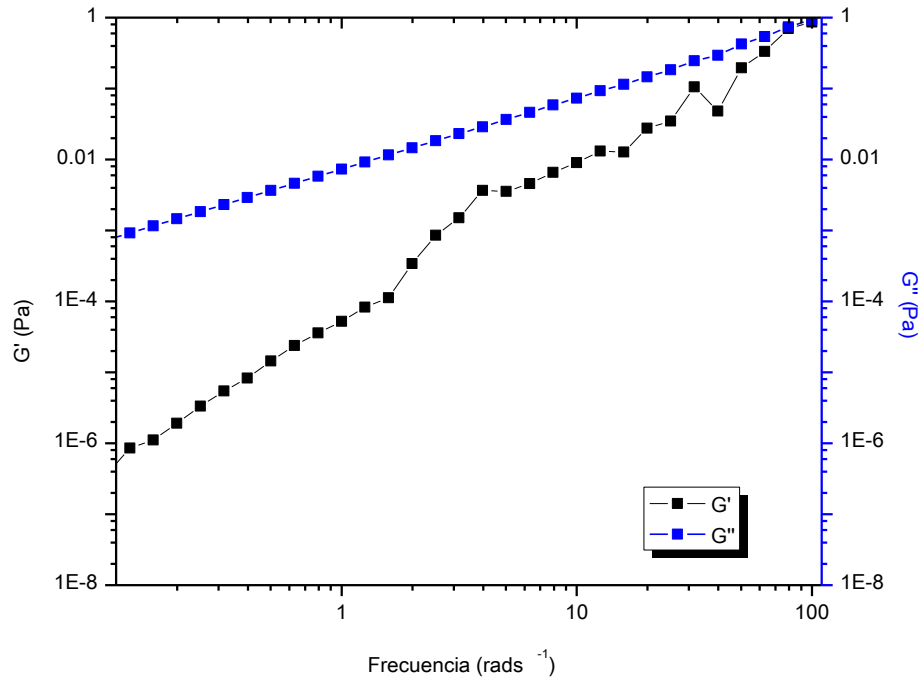


Figura 45. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 40 % en peso de DeSAN a 50 °C.

Las Figura 46 a la Figura 49 muestran los barridos de frecuencia de la concentración del 10 % en peso del DeSAN a las temperaturas de 20 °C, 30 °C, 40 °C y 50 °C. Para este rango de frecuencia y temperatura no existe una frecuencia de cruce por lo que se asume no hay cambio en la estructura del tensoactivo. Se observa que las concentraciones mayores a 40 % en peso no se presentan cambios estructurales a ninguna de las temperaturas de estudio, a menor concentración de tensoactivo (10 % en peso) se comienzan a observar formaciones estructurales a temperaturas mayores (50 °C) y a concentraciones aún más bajas (1% en peso) es donde ocurren más cambios por efecto de la temperatura.

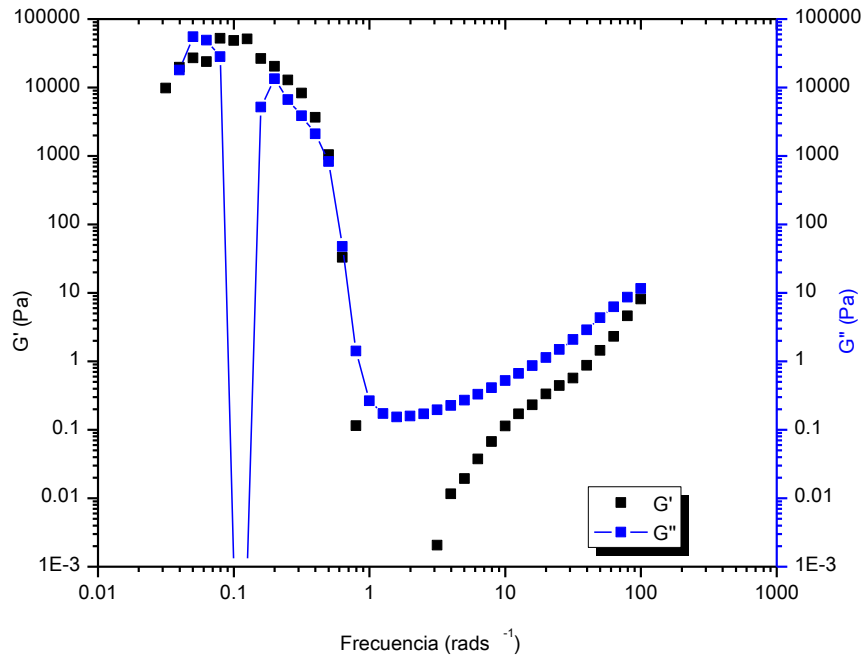


Figura 46. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 10 % en peso de DeSAN a 20 °C.

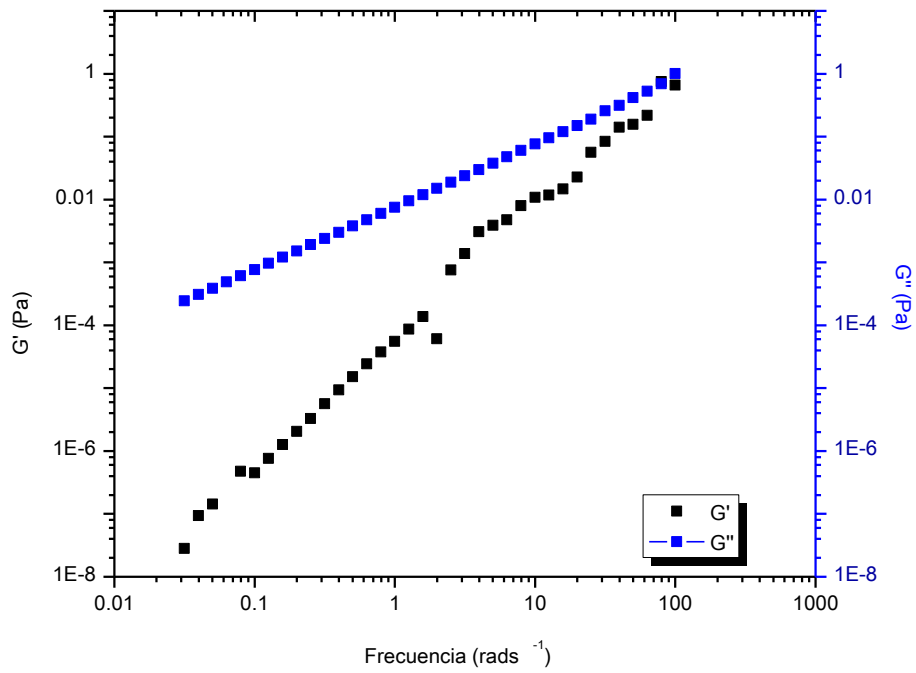


Figura 47. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 10 % en peso de DeSAN a 30 °C.

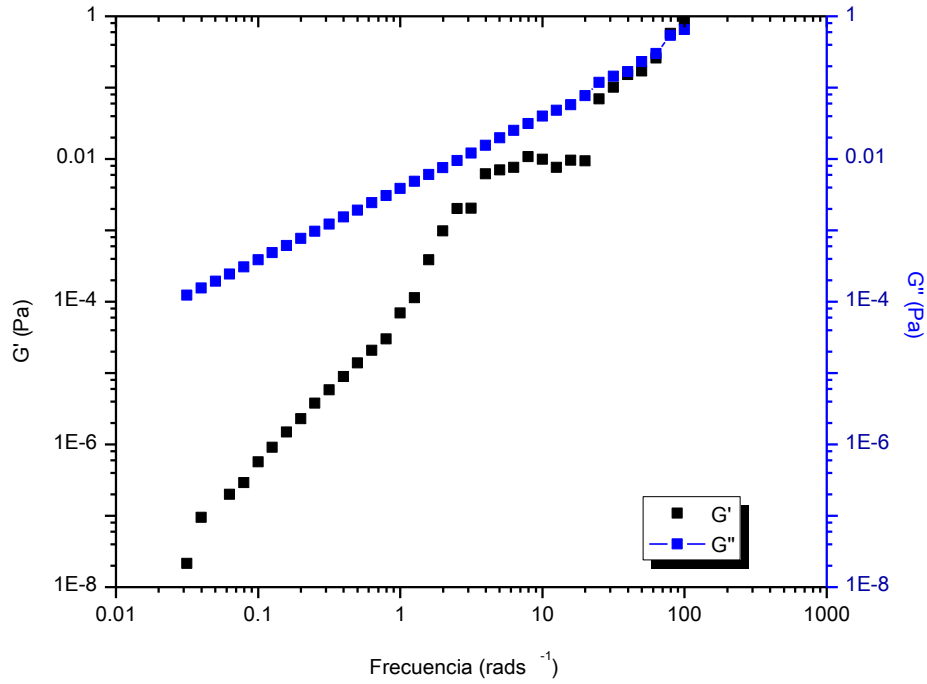


Figura 48. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 10 % en peso de DeSAN a 40 °C.

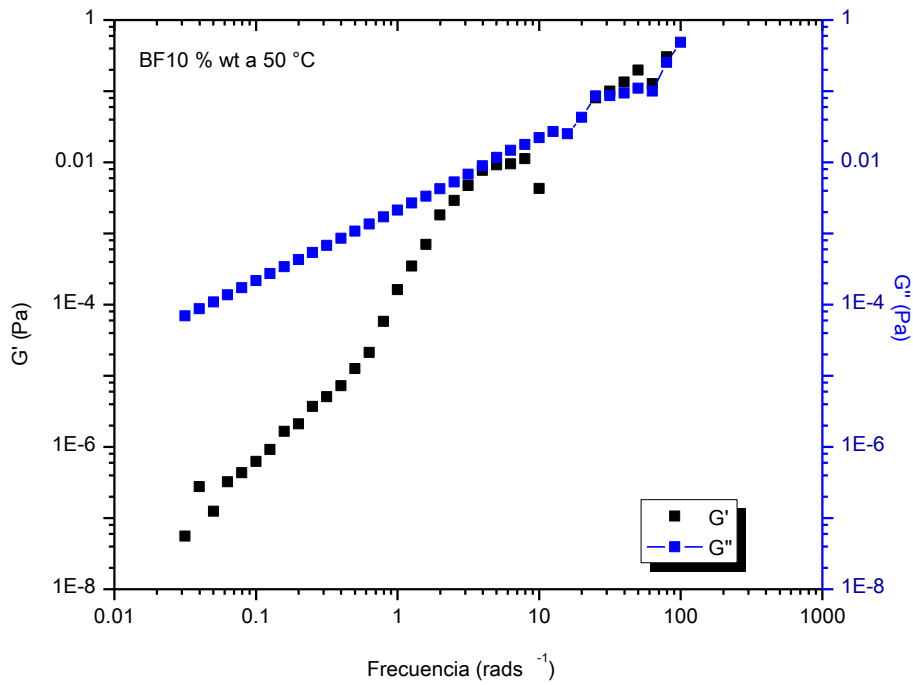


Figura 49. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 10 % en peso de DeSAN a 50 °C.

Las Figura 50 a la Figura 53 muestra que el sistema DeSAN/agua al 1 % en peso a una temperatura constante de 20 °C tiene un comportamiento predominantemente viscoso en un rango de frecuencia de 0.03 a 1.6 rads⁻¹ aproximadamente, a partir de esa frecuencia y hasta aproximadamente 8 rad/s existe un cambio donde el módulo elástico predomina indicando un cambio en la estructura de la muestra. Algo similar se observa a las temperaturas de 30 y 40 °C, el cambio ocurre a partir de 1 rads⁻¹ pero continúa hasta 8 rads⁻¹. Finalmente en 50 °C el cambio concluye en 10 rads⁻¹. Las frecuencias de cruce para las temperaturas de 20, 30, 40 y 50 °C son de 1.75, 1.51, 1.27, 0.66 rads⁻¹ respectivamente.

Se observa que para las frecuencias inferiores a la frecuencia de cruce, el comportamiento que predomina es el viscoso, a medida que aumenta la frecuencia se llega a la frecuencia de cruce y hay un cambio de comportamiento, de viscoso a elástico. Con el aumento de la temperatura, la frecuencia de cruce disminuye. La reducción en la frecuencia de cruce indica que el proceso de fraccionamiento micelar se prolonga conforme la temperatura aumenta [49, 59].

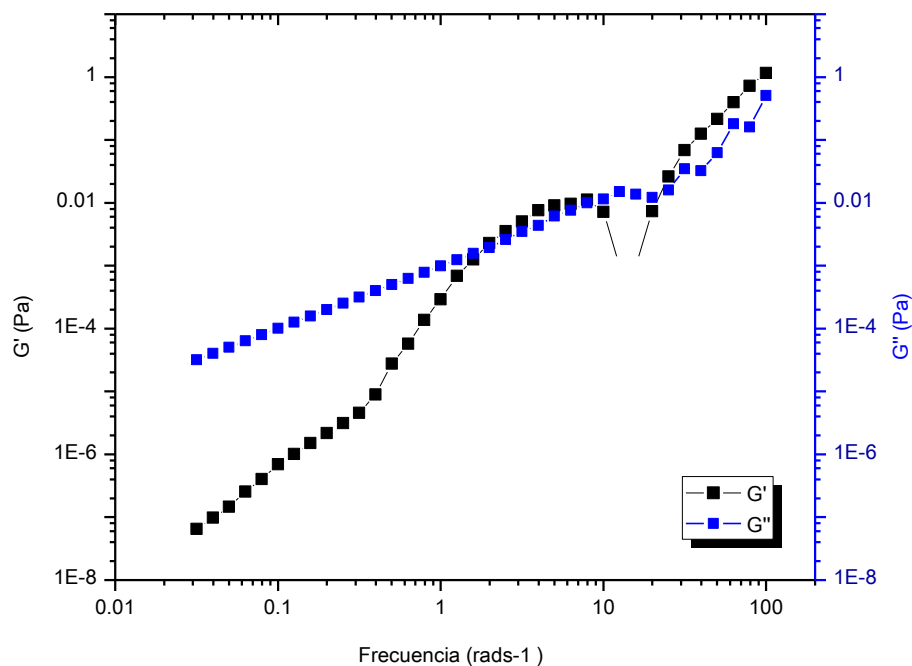


Figura 50. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 1 % en peso de DeSAn a 20 °C.

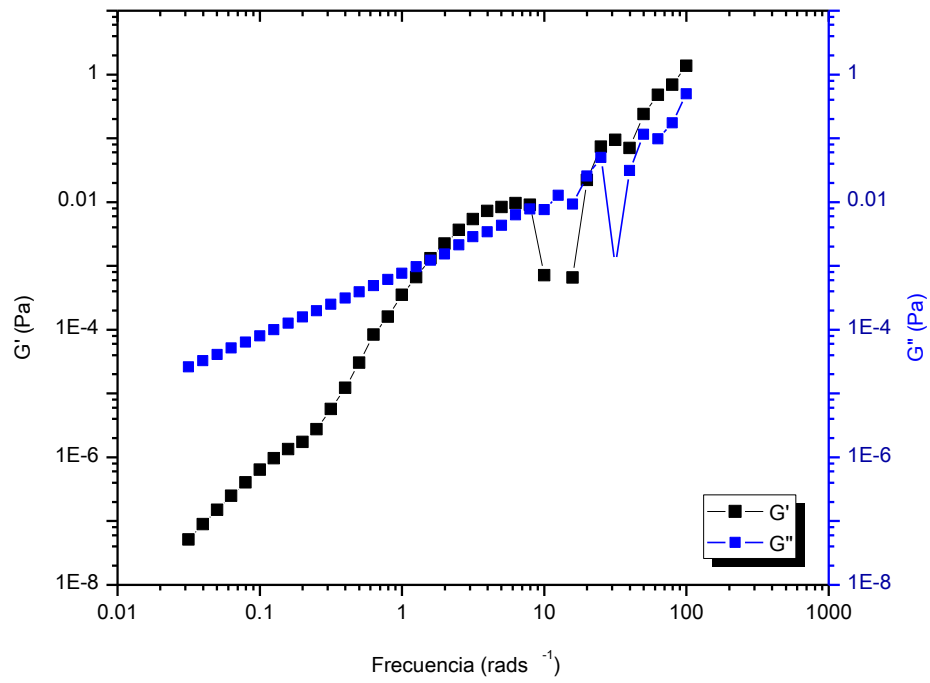


Figura 51. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 1 % en peso de DeSAn a 30 °C.

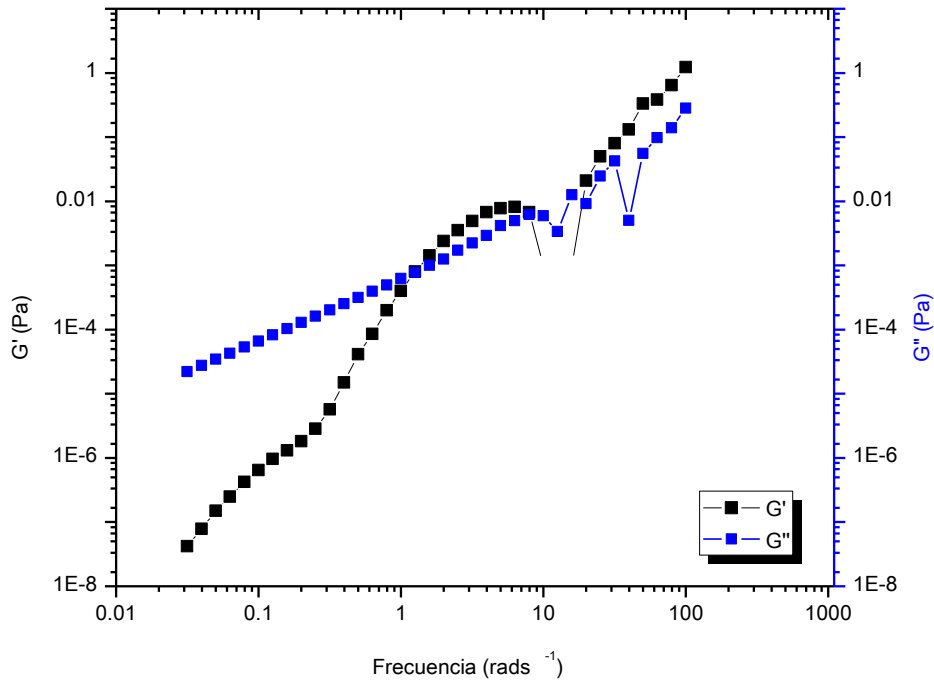


Figura 52. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 1 % en peso de DeSAN a 40 °C.

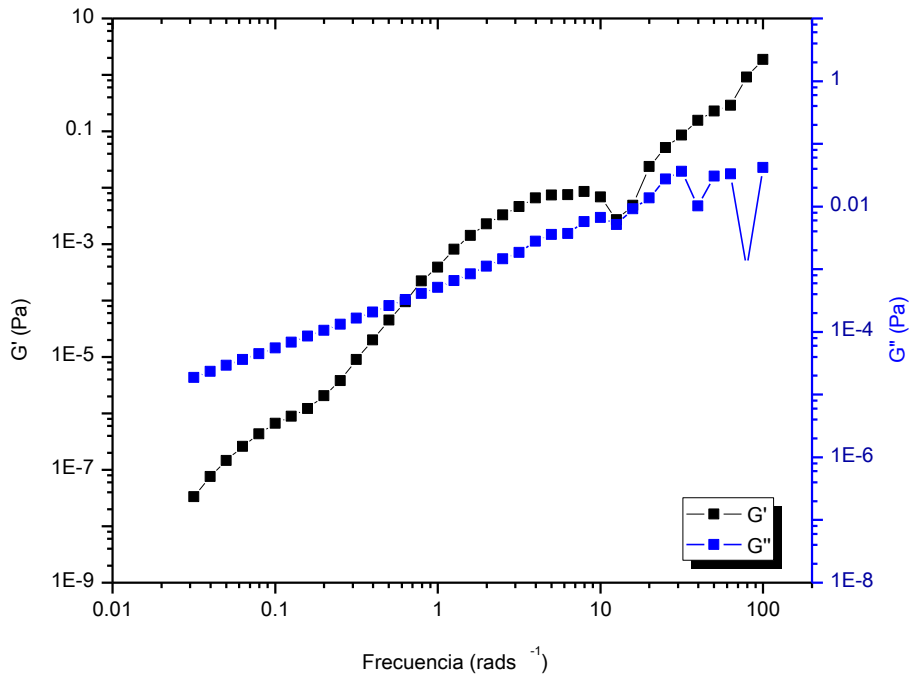


Figura 53. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función del porcentaje de deformación para la solución del 1 % en peso de DeSAN a 50 °C.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El tensoactivo polimerizable decilsulfato de anilinio se sintetizó con éxito mediante el procedimiento reportado por Zaragoza [4], y se comprobó su obtención mediante IR.

Se determinó la concentración micelar crítica (CMC) por las técnicas de conductimetría, tensiometría y turbidimetría. Aunque se realizaron los análisis de viscosidad y densidad, no se logró determinar la CMC por estas pruebas.

De acuerdo a los análisis efectuados se determinó que la CMC del sistema DeSAn/agua se encuentra en el rango de 0.0195 a 0.029 % en peso y no se observó una segunda concentración micelar crítica. Los valores de CMC de éste tensoactivo son menores comparados con los reportados para el decilsulfato de sodio (usado para la síntesis) el cual tiene una CMC de 24, 5, 28 y 33 mL⁻¹ [53] mientras que el valor obtenido por conductimetría para el decilsulfato de anilinio fue de 0.603 mL⁻¹. En general, el aumento en la hidrofobicidad parece causar una mayor tendencia a formar preagregados micelares.

Al sustituir el ion sodio por el anilino para la síntesis del tensoactivo polimerizable decil sulfato de anilino (DeSAn) se mejora la propiedad conductora de este, permitiendo que sea un elemento conductor en alto grado [60] de modo que al poseer esta propiedad es un posible precursor para la obtención de compuestos de polímeros eléctricamente conductores [4].

El diagrama de fases del sistema DeSAn/agua se realizó a partir de los resultados obtenidos por las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía de luz polarizada (MLP). Por éstas se observó que las muestras presentan una estructura cristalina que con el aumento de temperatura van dando lugar a más área de fase líquida. El sistema también presentó el congelamiento de agua interfacial a temperaturas menores de 0°C, además se detectaron transiciones a temperaturas elevadas, características de la formación de fase

lamelar, que se corroboraron al visualizar que las muestras no presentaron texturas apaisadas sino más bien tipo estrías características de esta fase.

Este trabajo contribuye con rangos de concentración y temperaturas del sistema DeSAn/agua para el desarrollo de nuevas estructuras reactivas y sus posibles aplicaciones. El sitio reactivo del tensoactivo decilsulfato de anilinio no se encuentra en la fase orgánica de la emulsión (doble enlace carbono-carbono) como se encuentra con tensoactivos polimerizables tradicionales [61, 62] sino en el grupo anilinio.

El decilsulfato de anilinio (DeSAn) aquí propuesto al contar con una naturaleza anfifílica presenta varias aplicaciones potenciales. Por ejemplo, en la estabilización de polimerizaciones en emulsión (macroemulsión, suspensión, miniemulsión o microemulsión) y combinando puede funcionar como un monómero para la síntesis de polianilina eléctricamente activa, DeSAn presenta la posibilidad de obtener materiales compuestos poliméricos eléctricamente conductores [4].

Se recomienda:

1.- Repetir el análisis de viscosidad para todas las muestras en el viscosímetro de bola, e incluir muestras con mayor concentración de tensoactivo (5, 10, 20, 30 y 40% en peso).

2.- Realizar el análisis de velocidad de sonido para todas las muestras. Este análisis se inició pero debido a fallas con el equipo no se terminaron las pruebas.

REFERENCIAS

1. Synthesis and characterization of high molecular weight hydrophobically modified polyacrylamide nanolatexes using novel noionic polymerizable surfactants. Al-Sabagh, A.M. and Kandile, N.G. Egyptian Journal of Petroleum, 2013.
2. Recent developments in materials synthesis in surfactant systems. John, Vijay T. Elsevier, 2002.
3. Poly-aniline synthesis by electrochemical oxidation. Restrepo. 2005.
4. Synthesis of core-shell composites using inverse surfmer. Zaragoza-Contreras. Journal of Colloid and Interface Science, 2012.
5. Holmberg, Krister, Bo Jönsson, Bengt Kronberg y Lindman, Björn. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. John Wiley & Sons, 2002.
6. Surfactant industry: Worldwide trends and prospects in Colombia. Alvarez, Mario. Palmas, 2004.
7. Colloid and surface chemical aspects of mesophases (liquid-crystals). Tamamushi, B. Pure & Appl. Chem, 1980.
8. Polymerization of rodlike Micelles. R.Kline, Steven. Langmuir, 1999.
9. Eastoe, Julian. Surfactants and Nanoscience. Elsevier, 2014.
10. Carboximetilcelulosa anfifílica: síntesis, caracterización y estudio en disolución. López, Eduardo Bordallo. Santiago de Compostela, 2014.
11. Hierarchically Ordered Oxides. Yang, Peidong. Chemical and Biomolecular Engineering, 1998.
12. Catalytic Pd Nanoparticles Synthesized Using a Lyotropic Liquid Crystal Polymer Template. Ding, J. H. Chem. Mater, 2000.

13. Microporous Polymeric Composite Electrolytes from Microemulsion Polymerization. Xu, W. Langmuir, 1999.
14. Ordered Poly(p-phenylenevinylene) matrix nanocomposites via Lyotropic Liquid-Crystalline Monomers. Smith, R. C., Fischer, W. M. and Gin, D. L. J. Am. Chem. Soc. 1997.
15. Polymerization of cationic surfactant phases. Summers, M. Langmuir, 2001.
16. Synthesis and characterization of new cationic quaternary ammonium polymerizable surfactants. Samakande, A., Hartmann, P.C. and Sanderson, R.D. Elsevier, 2006.
17. Myers, Drew. Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications. New York : John Wiley & sons, 1999.
18. Propiedades, aplicaciones y producción de biotensoactivos. Jiménez, I.D. and Medina, M.S.A. Rev. Int. Contam. Ambient. 2010.
19. Cañas, Julian Sustersick. Síntesis y caracterización de un tensoactivo tipo gemelo. Síntesis y caracterización de un tensoactivo tipo gemelo. Distrito Federal, 2004.
20. Surfactants a primer. S.P., Warren. 1998.
21. Efecto de surfactantes polimerizables en la distribución del tamaño de película, pH, viscosidad, contenido de sólidos y de monómero residual de una resina estireno-butilacrilato. Rios, Luis A. 2013.
22. Adsorption and adsolubilization of polymerizable surfactants on aluminum oxide. Attaphong, C., Asnachinda, E. and Charoensaeng, A. Journal of Colloid and Interface Science, 2010.

23. Structural evolution during micelle polymerization. Kline, S. R. *J. Appl. Crystallogr.* 2000.
24. On the shear thickening flow of dilute CTAT worm-like micellar solutions. Macías, E. R. *Jornal of Rheology*, 2003.
25. Templating Hollow Polymeric Spheres from Catanionic Equilibrium Vesicles: Synthesis and Characterization. McKelvey, C. A. 2000.
26. Polymerization in Polymerizable Vesicle Bilayer Membranes . Jung, M. *Langmuir*, 2000.
27. Polymerisation of liquid crystalline phases in binary surfactant water systems. 1. Allyldodecyldimethylammonium bromide and allyldidodecylmethylammonium bromide. McGrath, K. M. *Colloid polym. Sci.* 1996
28. Concentrated polymerized cationic surfactant phases. Summer, M. and Eastoe, J. 2003.
29. Controlled polymerizations with constrained geometries. T. Aida, K. Tajima. *Chem. Commun.* 2000.
30. Mayers. *Surfactant Science and Technology*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2006.
31. Enhanced crude oil biodegradation and rhamnolipid production by *Pseudomonas stutzeri* strain G11 in the presence of Tween-80 and Triton X-100. Celik , G.Y., Aslim, B. and Beyatli, Y. *J. Environ, Biol*, 2008.
32. Salager, Jean-Louis. *El mundo de los tensoactivos*. Venezuela. Cuaderno FIRP S311-A, 1992.
33. Critical Micelle Concentration. A Transition Point for Micellar Size Distribution . Nagarajan, E. Ruckenstein. *The journal of Physical Chemistry*, 1975.

34. Interaction of hexadecylpyridinium bromide with glycine in aqueous medium using the Krafft temperature from conductivity measurement. Ahmad, M. N. *Journal of Molecular Liquids*, 2016.

35. The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. Chakraborty, Tanushree. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011.

36. The energetics of micelle formation . Philips, J. *Transactions of the Faraday Society*, 1995.

37. Micellization of AOT in aqueous sodium chloride, sodium acetate, sodium propionate, and sodium butyrate media: A case of two different concentration regions of counterion binding. I.M. Umlong, K. Ismail. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005.

38. Aggregation and adsorption properties of sodium dodecyl sulfate in water–acetamide mixtures. D. Das, K. Ismail. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008.

39. Spectrophotometric and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar system modified by alcohols and salts. Benito, I. and García, M.A. *Colloids and Surfaces*, 1997.

40. Critical micelle concentrations and interaction parameters of aqueous binary surfactant:ionic surfactant mixtures. Akisada, Hideo. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005.

41. Investigation of structure-surface properties relationship of semi-flourinated polymerizable cationic surfactants. Benbayer, Chahinez. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013.

42. Rapid determination of surfactant critical micelle concentrations using pressure-driven flow with capillary electrophoresis instrumentation. Stanley, F.E. *Journal of Chromatography*, 2009.

43. Properties of surface-cross-linked micelles probed by fluorescence spectroscopy and their catalysis of phosphate ester hydrolysis. Chadha, Geetika and Zhao, Y. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013.

44. Síntesis y caracterización de fases y reológica del sistema 4-vinilbenzoato del cetiltrimetilamonio (CTVB)/agua. J.F.A., Soltero and Alvarez-Ramírez, J. G. *Guadalajara*, 2005.

45. Vesicles formed by mixed cationic surfactants as novel pseudostationary phase in electrokinetic chromatography. Lu, J., Ni, X. and Cao, Y. *Journal of Chromatography*, 2014.

46. Polymerized surfactant aggregates: Characterization and utilization. Fendler, Janos H. and Tundo, Pietro. *Acc. Chem. Res.*, 1984.

47. Phenol and phenolate sorption differently affect the bilayer properties of cationic DODAC vesicles. Van der, M.P., Hakimhashemi, M. and Sabatino, P.V. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, pp. 2015.

48. Características e identificación de los cristales líquidos liotrópicos. Pasquali, R., Bregni, C. and Serrao, R. 2006, *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 2006.

49. Phase and rheological behavior of the polymerizable surfactant CTAVB and water. Soltero, J.F.A. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006.

50. Sodium dodecyl sulfate-poly(amidoamine) interactions studied by AFM imaging, conductivity, and Krafft temperature measurements. Singh Bakshi, Mandeep. *Elsevier*, 2004.

51. van Os, N. M., Haak, J. R., Rupert, L. A. Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants. Amsterdam : Elsevier, 1993.

52. Spectrophotometric and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar system modified by alcohols and salts. Benito, I. and García, M.A. Colloids and Surfaces, 1997.

53. A thermometric titration study on the micelle formation of sodium decyl sulfate in water. Király, Zoltan. Journal of colloid and interface science, 2001.

54. Gonzalez, Claudia Paricia Bañuelos. Diagrama de fases y caracterización reológica de los sistemas Anilina/SDS/Agua y PANI/SDS/Agua. Guadalajara.

55. The effect of aniline hydrochloride hidrotrope on the phase behavior of SDS/Water sistem . Marcial, Silvia. T Huerta. J. Surfactant Deterg. 2017.

56. Phase diagram of sodium dodecyl sulfate-water sistem. 1. A calorimetric study. Kékicheff, Gabrielle-Madelmont. J Colloid Interface, 1989.

57. Thermal transitions in surfactant-based lyotropic liquid crystals. . Schulz, PC. Thermochim Acta. 1994.

58. Ferry, JD. Viscoelastic properties of polymers. 3rd. New York : Wiley, 1980.

59. Rheology Cetyltrimethylammonium p-Toluenesulfonate-Water System. 3. Nonlinear Viscoelasticity,. Soltero, J.FA, Bautista, F and Puig. Langmuir, 1999.

60. Poly-aniline synthesis by electrochemical oxidation. Restrepo, Hector, Cervera, Jesus and Alonso, Bibian. Dyna, 2005.

61. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 6. Influence of reaction parameters on particle size and molecular weight in poly(N-

vinylpyrrolidone)-stabilized reactions. Lacroix-Desmazes, P. *Macromolecules*, 1996.

62. Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 10. Characterization of the Surface Activity of New Polymerizable Surfactants Derived from Maleic Anhydride. S. Abele, M. Sjöberg. *Langmuir*, 1997.