

Facultad de Química
Departamento de Química Técnica
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

i 20696437

+ / 1206

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA QUÍMICA Y DE LA CONCENTRACIÓN DE
DISOLUCIONES ACUOSAS DE ALQUILSULFATOS SÓDICOS, DE N-(DODECA-
NOAMIDOPROPIL) BETAÍNA Y DE MEZCLAS DE DODECILSULFATO SÓDICO
Y N-(DODECANOAMIDOPROPIL) BETAÍNA, SOBRE SU CAPACIDAD PARA HU
MECTAR SUPERFICIES DE UN ACERO INOXIDABLE

Memoria que presenta

Francisco Comelles Folch,
Licenciado en Ciencias Químicas
para optar al Grado de Doctor en
Ciencias Químicas



Fdo.: Francisco Comelles Folch

Esta Tesis Doctoral, ha sido realizada en el Departamento de Tecnología Química del Instituto de Tecnología Química y Textil del C.S.I.C. en Barcelona, siendo co-dirigida por:

Prof. Dr.D. J.M. Martínez Moreno (Catedrático de Química Técnica de la Universidad de Sevilla)

Prof. Dr.D. J.J. García Domínguez (Profesor de Investigación del C.S.I.C. de Barcelona)

y apadrinada por el Dr. J.M. Martínez Moreno

Sevilla, Mayo de 1983

Dr. J.M. Martínez Moreno

Dr. J.J. García Domínguez

Los trabajos que han conducido a la realización de la presente Tesis, se han llevado a cabo en el Instituto de Tecnología Química y Textil de Barcelona, bajo la dirección del Dr. J.J. García Domínguez y supervisión del Dr. J. Sánchez Leal, a quienes deseo expresar mi más profundo agradecimiento por su entusiasmo y constante estímulo, que han sido decisivos a lo largo de todo el trabajo, y especialmente para superar los inevitables momentos de desánimo que a unos más que a otros nos invaden durante nuestra tarea investigadora.

Igualmente, quiero manifestar mi más sincero reconocimiento al Dr. J.M. Martínez Moreno, por co-dirigir y aceptar la presentación de esta Tesis en su Departamento de Química Técnica de la Facultad de Químicas de la Universidad de Sevilla y muy particularmente al Dr. C. Gómez Herrera por sus valiosos comentarios y por la ayuda en la interpretación de mecanismos y desarrollo experimental de nuestra investigación.

A los Doctores P. Ribosa y X. Domingo, de la Empresa Tensia-Surfac (Barcelona), agradezco profundamente su interés y colaboración en esta Tesis.

A todos y a cada uno de mis compañeros del Departamento de Tecnología Química, agradezco su entrañable colaboración, tanto en la orientación como en la discusión de algunos de los aspectos estudiados. A la Srta. Solans su apoyo moral, a L. Beltrán la esmerada labor mecanográfica de buena parte de esta Tesis y a la "Asociación de Investigación de la Industria Española de Detergentes, Tensioactivos y Afines" la ayuda prestada en la realización de esta investigación. A todos, mi más sincero reconocimiento.

Finalmente debo hacer mención aparte a mi esposa Inmaculada Carrera por su inestimable colaboración, dibujando pacientemente las gráficas y figuras de esta Tesis.

GLOSARIO

=====

TERMINOS ABREVIADOS

- 1) "Dodecil amido betaína" = es el nombre abreviado de la "N-(dodecanoamidopropil)-betaína".
- 2) "Humectabilidad" ~ Capacidad de una superficie para ser mojada por un medio acuoso.
- 3) c.m.c. = concentración crítica para la formación de micelas (mol L^{-3}); unidad SI = mol por metro cúbico.

MAGNITUDES INTERFACIALES

- 4) W_{ad} = Trabajo de adhesión por unidad de superficie sólido-líquido (MT^{-2}); unidad SI = julio por metro cuadrado.
- 5) W_{coh} = Trabajo de cohesión (MT^{-2}); unidad SI = julio por metro cuadrado.
- 6) W_m = Trabajo de mojado (MT^{-2}); unidad SI = julio por metro cuadrado.
- 7) r = factor de rugosidad, definido como cociente entre el área real y el área aparente de una superficie sólida rugosa.
- 8) S = coeficiente de esparcimiento (MT^{-2}); unidad SI = Newton por metro.
- 9) S_{e1} = coeficiente de esparcimiento correspondiente a la superficie seca del sólido.
- 10) S_{e2} = coeficiente de esparcimiento correspondiente a la superficie del sólido anteriormente sumergido en la disolución de tensioactivo, es decir, en la segunda inmersión (MT^{-2}); unidad SI = Newton por metro.
- 11) γ_L = tensión superficial de un líquido (MT^{-2}); unidad SI = Newton por metro o julio por metro cuadrado.
- 12) γ_S = tensión superficial de un sólido (MT^{-2}); unidad SI = julio por metro cuadrado.

- 13) γ_{SL} = tensión interfacial sólido-líquido (MT^{-2}); unidad SI = julio por metro cuadrado.
- 14) θ = ángulo de contacto; unidad SI = radián.
- 15) θ_{e1} = ángulo de contacto de entrada (o avance) del líquido sobre la superficie seca del sólido, es decir, en la primera inmersión.
- 16) θ_{e2} = ángulo de contacto de entrada (o avance) del líquido sobre la superficie del sólido anteriormente sumergida en la disolución de tensioactivo, es decir, en la segunda inmersión.
- 17) θ_r = ángulo de contacto de retroceso.

MAGNITUDES TERMODINAMICAS

- U = energía interna (ML^2T^{-2}); unidad SI = julio.
- T = temperatura absoluta (θ); unidad SI = kelvin.
- P = presión ($ML^{-1}T^{-2}$); unidad SI = Newton por metro cuadrado.
- V = volumen (L^3); unidad SI = metro cúbico.
- μ_i = potencial químico ($ML^2T^{-2} \text{ mol}^{-1}$) = unidad SI = julio por mol.
- n_i = número de moles (mol).
- A = área interfacial; unidad SI = metro cuadrado.
- S = entropía ($ML^2T^{-2} \theta^{-1}$) = unidad SI = julio por kelvin.
- G = entalpía libre de Gibbs (ML^2T^{-2}); unidad SI = julio.

I N D I C E

Página

1.- <u>INTRODUCCION Y RESUMEN</u>	1
1.1.- Justificación del trabajo	1
1.2.- Plan de trabajo	2
1.3.- Resultados obtenidos	4
2.- <u>ESTUDIO BIBLIOGRAFICO</u>	6
2.1.- "Humectabilidad"	6
2.1.1.- Parámetros físico-químicos implicados en el fenómeno de la humectabilidad	7
2.1.1.1.- Tensión superficial	7
2.1.1.1.1.- Determinación de la tensión superficial	10
2.1.1.2.- Trabajo de adhesión en la interfase sólido-líquido	11
2.1.1.3.- Trabajo de cohesión (24, 25)	11
2.1.1.4.- Angulo de contacto	12
2.1.1.4.1.- Determinación de ángulos de contacto	13
2.1.1.5.- Histéresis de mojado	15
2.1.1.6.- Trabajo de mojado	17
2.1.1.7.- Ecuación de Young	19
2.1.1.8.- Tensión de adhesión y ecuación de Young-Dupré ..	22
2.1.1.9.- Coeficiente de esparcimiento	23
2.1.2.- Tensioactivos y sus estructuras micelares	24
2.1.2.1.- Formación de micelas	26
2.1.2.2.- Formación y características físico-químicas de sistemas micelares mixtos	28
2.1.3.- Adsorción de los tensioactivos en las interfaces..	30
2.1.3.1.- Efectos causados por la adsorción de tensioactivos, en las propiedades superficiales del adsorbente sólido	31

2.1.3.1.1.-	Sustratos con "sitios" fuertemente ionizados	31
2.1.3.1.2.-	Sustratos no polares	32
2.1.4.-	Humectabilidad de sólidos por líquidos	32
2.1.4.1.-	Estudio de la humectabilidad de sólidos por métodos tensiométricos	33
2.1.4.2.-	Ultimas tendencias en el estudio de la interfase sólido-líquido	34
3.-	<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	37
3.1.-	Reactivos químicos y materiales	37
3.1.1.-	Tensioactivos	37
3.1.1.1.-	Octil sulfato sódico	37
3.1.1.2.-	Decil sulfato sódico	37
3.1.1.3.-	Dodecil sulfato sódico	37
3.1.1.4.-	Tetradecil sulfato sódico	38
3.1.1.5.-	N-(dodecanoamidopropil) betaína	38
3.1.2.-	Materiales	39
3.1.2.1.-	Acero inoxidable (Cr ₁₈ Ni ₈ Fe)	39
3.2.-	Aparatos	41
3.2.1.-	Tensiómetro automático (LAUDA)	41
3.2.2.-	Autoanalizador de aminoácidos (BECKMAN 119-C)	42
3.3.-	Métodos y técnicas empleadas	43
3.3.1.-	Determinación de la tensión superficial de soluciones por el método de la placa que se moja perfectamente, de Wilhelmy	43
3.3.2.-	Determinación de la tensión de adhesión, por el método de la placa que no se moja perfectamente ...	45
3.3.2.1.-	Cálculo de ángulos de contacto	47
3.3.3.-	Registro de los ciclos de histéresis de mojado	48

3.3.4.-	Determinación del trabajo de adhesión sólido-líquido	51
3.3.5.-	Determinación de los coeficientes de esparcimiento	52
3.3.6.-	Determinación de la concentración micelar crítica (c.m.c.) de tensioactivos	52
3.3.7.-	Determinación cromatográfica de los productos de hidrólisis de la N-(dodecanoamidopropil) betaína...	53
3.3.7.1.-	Hidrólisis ácida de la N-(dodecanoamidopropil) betaína	53
3.3.7.2.-	Análisis colorimétrico del ácido N,N dimetil-N-(aminopropil) aminoacético	54
4.-	<u>RESULTADOS Y DISCUSION</u>	55
4.1.-	Humectabilidad del acero inoxidable (Cr ₁₈ Ni ₈ Fe) en soluciones de alquilsulfatos con cadenas hidrocarbonadas entre 8 y 14 átomos de carbono	55
4.1.1.-	Determinación de la variación de la tensión superficial de las soluciones en función de la concentración de tensioactivo	55
4.1.1.1.-	Octil sulfato sódico	55
4.1.1.2.-	Decil sulfato sódico	56
4.1.1.3.-	Dodecil sulfato sódico	57
4.1.1.4.-	Tetradecil sulfato sódico	58
4.1.2.-	Determinación de los ángulos de contacto y coeficientes de esparcimiento en función de la concentración de tensioactivo, mediante el registro de los ciclos de histéresis de mojado	59
4.1.2.1.-	Octil sulfato sódico	60
4.1.2.2.-	Decil sulfato sódico	63
4.1.2.3.-	Dodecil sulfato sódico	65
4.1.2.4.-	Tetradecil sulfato sódico	68
4.2.-	Humectabilidad de acero inoxidable (Cr ₁₈ Ni ₈ Fe) por soluciones de dodecil amido betaína	73

4.2.1.-	Determinación de la variación de la tensión superficial de las soluciones en función de la concentración de tensioactivo	73
4.2.2.-	Determinación de los ángulos de contacto y de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración de tensioactivo, mediante el registro de los ciclos de histéresis de mojado	74
4.3.-	Humectabilidad del acero inoxidable ($Cr_8Ni_{18}Fe$), frente a soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína	77
4.3.1.-	Determinación de la variación de la tensión superficial de las soluciones mixtas en función de la concentración total de tensioactivo, para las relaciones molares 6/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/6..	79
4.3.2.-	Determinación de los valores de ángulo de contacto y de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración total de tensioactivo, mediante el registro de los ciclos de histéresis de mojado, para soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relaciones molares de 6/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 y 1/6	87
5.-	<u>DEDUCCIONES Y CORRELACIONES MAS SIGNIFICATIVAS</u>	109
5.1.-	Tensión superficial frente a concentración de tensioactivo	109
5.1.1.-	Para tensioactivos aniónicos y anfotéricos, puros ..	109
5.1.2.-	Para soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y N-(dodecano-amidopropil) betaína	110
5.2.-	Coefficiente de esparcimiento en función de la concentración de tensioactivo, en la humectabilidad del acero inoxidable $Cr_{18}Ni_8Fe$	113
5.2.1.-	Para tensioactivos aniónicos y anfotérico puros ...	113
5.2.2.-	Para soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína	117
5.3.-	Ángulos de contacto en función de la concentración de tensioactivo	124
5.3.1.-	Para tensioactivos aniónicos y anfotérico puros ...	124

5.3.2.- Para soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína 126

5.4.- Correlación entre la concentración crítica de formación de micelas, y el número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba del alquilsulfato 130

5.4.1.- Correlaciones entre la concentración del alquilsulfato para la cual el coeficiente de esparcimiento Se_2 se hace nulo y la concentración de micelas experimental, con el número de átomos de carbono de la cadena alquílica 130

5.4.2.- Correlaciones entre la concentración de alquilsulfato para la cual el coeficiente de esparcimiento Se_1 alcanza un valor constante y la concentración crítica para la formación de micelas experimental, con el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del tensioactivo 132

5.4.3.- Correlación entre el valor experimental de la c.m.c y las relaciones molares para las soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína... 133

6.- CONCLUSIONES 135

BIBLIOGRAFIA 138

I N T R O D U C C I O N Y R E S U M E N

1. INTRODUCCION Y RESUMEN

1.1. Justificación del trabajo

El mojado de un sólido por un líquido es uno de los fenómenos que presenta un campo más amplio de aplicación industrial. Todos los procesos de lavado, tanto de superficies formadas por tejidos de fibras naturales o sintéticas como de superficies sólidas rígidas de muy distintos materiales, así como los fenómenos de adhesión, fundamentales para pinturas y recubrimientos, son aspectos distintos de un mismo fenómeno: la interacción de la superficie de un sólido con un líquido.

Un conocimiento profundo de los fenómenos químico-físicos que tienen lugar en las interfaces sólido-líquido puede facilitar la interpretación del comportamiento de un sólido frente a un líquido, e incluso predecirlo.

El mojado de sólidos por líquidos es un fenómeno que ha merecido el esfuerzo investigador de numerosos científicos. Ya en 1805, Young establecía su ecuación sobre la condición de equilibrio de una gota de líquido depositada sobre una superficie plana y horizontal de un sólido. Entre 1863 y 1887 se establecían los métodos tensiométricos de Wilhelmy y de Sondberg y Sondhaus, que posteriormente Du Noüy perfeccionaría (1919).

A partir de estos inicios, el estudio de la físico-química de la interfase sólido-líquido se ha ido desarrollando, precisándose nuevos términos definitorios de la extensión con que el recubrimiento de un sólido por un líquido tiene lugar, (coeficiente de esparcimiento, de Harkins; trabajo de adhesión, de Young-Dupré; tensión superficial crítica de mojado, de Zisman; etc.).

A lo largo de los años, el estudio del mojado de sólidos, especialmente en su vertiente teórica, se ha ido decantando paulatinamente hacia los sólidos llamados de baja energía superficial, para los que el mojado se realiza en escasa extensión, pudiéndose así eva-

luar mejor las alteraciones del comportamiento humectante de una determinada fase líquida.

La "humectabilidad" de sólidos de alta energía superficial ha quedado relegada a un segundo plano, pese a su evidente importancia práctica. Normalmente a los sólidos de alta energía superficial, se les considera como sólidos que se humectan perfectamente, debido a que, teóricamente, cualquier líquido (con tensiones superficiales menores a 73 mN/m) recubrirá su superficie, dado que el valor de su energía superficial oscila entre varios centenares y miles de milinewtones por metro. No obstante, se puede observar en la práctica la existencia de ángulos de contacto definidos entre gotas de un líquido y algunas superficies sólidas de alta energía superficial. Este fenómeno se hace más evidente al estudiar, mediante los ciclos de histéresis de mojado, los ángulos de contacto correspondientes al avance del líquido sobre el sólido seco.

El presente trabajo se centra en el estudio de la "humectabilidad" de un tipo de acero inoxidable (sólido de alta energía superficial) mediante la determinación de los parámetros indicativos de la extensión con que se produce el avance de una solución de tensioactivo sobre su superficie, lo cual permitirá disponer de un mejor conocimiento de la interfaz sólido-líquido.

La elección del acero inoxidable ($\text{Cr}_{18}\text{Ni}_8\text{Fe}$), como sólido de alta energía superficial a estudiar frente a las diferentes soluciones de tensioactivo, se debe a la importancia de este tipo de material en la industria y en aplicaciones domésticas, como es el caso de utensilios de cocina que se someten a frecuentes lavados con soluciones de tensioactivos.

1.2. Plan de trabajo.

Para realizar el estudio sistemático de la "humectabilidad" del acero inoxidable por soluciones de tensioactivos, se ha seguido el siguiente plan de trabajo:

1) Determinación de la función que rige los cambios de tensión superficial, con respecto a la concentración de tensioactivo, para soluciones de:

- a) serie de los alquisulfatos con número par de átomos de carbono, entre 8 y 14.
- b) N-(dodecanoamidopropil) betaína.
- c) mezclas de dodecil sulfato sódico y N-(dodecanoamidopropil) betaína, en distintas relaciones molares.

A partir de estas funciones, se obtienen los valores de concentración críticas para la formación de micelas (c.m.c.) de dichos tensioactivos, buscándose su posible correlación con los valores de concentración que muestren un máximo valor del coeficiente de esparcimiento "S".

2) Registro de los ciclos de histéresis de mojado entre el acero inoxidable ($Cr_{18}Ni_8Fe$) y las distintas soluciones de tensioactivos descritas en el párrafo anterior, en función de la concentración, lo que permitirá obtener los valores de la tensión de adhesión del líquido sobre el sólido.

En este trabajo se registran, para cada solución y una misma placa de acero inoxidable, dos ciclos de histéresis consecutivos, lo que proporciona datos relativos a la primera inmersión (cuando el líquido entra en contacto con el sólido seco), así como a la segunda inmersión (cuando el líquido entra en contacto con el sólido anteriormente sumergido en la misma solución de tensioactivo).

A partir de los valores de tensión superficial de las soluciones y de las tensiones de adhesión sólido-líquido, se obtienen por cálculo los valores de los ángulos de contacto y los valores del coeficiente de esparcimiento sólido-líquido, correspondientes a la primera y segunda inmersión de la placa de acero en cada una de las soluciones de tensioactivo y, con ellas, la concentración para la cual se produce la mejor "humectabilidad".

1.3. Resultados obtenidos

Las investigaciones realizadas permiten ampliar el conocimiento físico-químico de la interfaz sólido-líquido con las siguientes contribuciones teóricas y experimentales:

- 1) Para las soluciones de alquilsulfatos con cadenas hidrocarbonadas entre 8 y 14 átomos de carbono, existe una relación directa entre valor de equilibrio del ángulo de contacto de entrada sobre la superficie seca del acero y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica.
- 2) Para estas mismas soluciones, los valores de equilibrio de los ángulos de contacto de entrada, sobre la superficie de acero anteriormente sumergida en la solución de tensioactivo, son in dependientes de la longitud de la cadena hidrocarbonada.
- 3) La "humectabilidad" del acero inoxidable se mejora tras su primera inmersión en la solución de tensioactivo, tanto para las soluciones de los alquilsulfatos como para las de la N-(dodecanoamidopropil) betaína.
- 4) El valor de concentración de un alquilsulfato para el cual el coeficiente de esparcimiento sobre la superficie del acero anteriormente sumergida en la disolución de tensioactivo se hace nulo, se corresponde con el valor de la concentración crítica de formación de micelas del tensioactivo.
- 5) El valor de concentración de un alquilsulfato para el cual el coeficiente de esparcimiento sobre la superficie seca del acero alcanza un valor constante, corresponde aproximadamente al valor de la concentración crítica de formación de micelas del tensioactivo.
- 6) La "humectabilidad" del acero inoxidable por soluciones de N-(dodecanoamidopropil) betaína no llega a ser perfecta, es de cir, que su correspondiente valor del coeficiente de esparcimiento no alcanza el valor cero.

- 7) Para las soluciones mixtas de dodecilsulfato y N-(dodecanoamido-propil) betaína estudiadas no se obtiene un mojado perfecto, es decir, no se alcanza un valor nulo del coeficiente de esparcimiento.
- 8) Se sugiere un posible mecanismo de adsorción, vía enlace hidrófobo, del tensioactivo sobre la placa de acero, que justificaría la mejora de la "humectabilidad" en la segunda inmersión de la placa en la solución de tensioactivo, respecto a la de la primera inmersión.
- 9) Para las soluciones mixtas de tensioactivos aniónico y anfotérico, ha resultado ser evidente que:
 - Cuando predomina el dodecil sulfato sódico en la mezcla, la "humectabilidad" empeora tras la primera inmersión.
 - Cuando la relación molar es aproximadamente estequiométrica, la "humectabilidad" no se ve afectada tras una primera inmersión.
 - Cuando predomina la dodecil amido betaína, la "humectabilidad" mejora tras la primera inmersión.
- 10) La "humectabilidad" en la primera inmersión, obtenida para las soluciones mixtas de tensioactivo aniónico y anfotérico, siempre es mejor que la de los componentes de la mezcla por separado.
- 11) Al comparar la "humectabilidad" lograda en la segunda inmersión por las mezclas de tensioactivo aniónico y anfotérico, con respecto a la de los componentes de dichas mezclas por separado, se observa una gran dependencia tanto de la relación molar de estas soluciones mixtas, como de la concentración total de tensioactivos.

ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

2.1. "Humectabilidad"

En las características de este fenómeno intervienen tres series de factores fundamentales:

- 1º) - Propiedades de la fase líquida, sobre todo su tensión superficial y su composición, es decir, si se trata de un líquido puro o de una disolución con uno o varios solutos;
- 2º) - Propiedades de la superficie del sólido, en especial su composición química, su estructura (cristalina o amorfa), su rugosidad y su porosidad;
- 3º) - Propiedades de la interfaz que se forma al entrar en contacto el líquido con la superficie del sólido, dependientes de las propiedades de ambos y sobre todo de las estabilidades termodinámicas y cinéticas de la película interfacial.

A continuación se describen, en apartados independientes, los parámetros químico-físicos implicados en el fenómeno de la "humectabilidad"; las propiedades de las disoluciones acuosas de tensioactivos que pueden influir en el comportamiento humectante de las mismas, tales como la adsorción selectiva en las interfaces y la formación de agregados micelares; y finalmente las características de la "humectabilidad" de los distintos tipos de sólidos, tanto por líquidos puros como por disoluciones de tensioactivos.

2.1.1. Parámetros físico-químicos implicados en el fenómeno de la humectabilidad

NOTA PREVIA: En este apartado se considerarán nulos los aspectos debidos a la gravedad y a las curvaturas de las interfaces.

2.1.1.1. Tensión superficial

Algunos fenómenos debidos a la tensión superficial, como por ejemplo la ascensión capilar, se conocen desde hace cientos de años; incluso Partington (1) cita a Leonardo da Vinci en este aspecto. Esta curiosa propiedad de los líquidos más evidente en el agua, es lógico que atrajera la atención y se aventuraran hipótesis sobre su existencia.

Durante muchos años las explicaciones de los efectos de la tensión superficial, dependían de la supuesta existencia de una "piel elástica" sobre la superficie del líquido. Esta imagen es bastante acertada para describir la contracción espontánea de la superficie del líquido.

Como es bien sabido, entre las moléculas existen unas fuerzas de atracción llamadas de Van der Waals que son las responsables del estado líquido. El fenómeno de la existencia de tensiones superficiales e interfaciales puede explicarse fácilmente en términos de estas fuerzas. Las moléculas localizadas en el seno del líquido se van atraídas en todas direcciones por las moléculas circundantes, de modo que estas atracciones se compensan mutuamente. (Fig. 1).

En cambio, las moléculas situadas en la superficie del líquido no pueden compensar la atracción ejercida por las moléculas del seno del mismo, por lo que aparece una fuerza resultante neta hacia el interior.

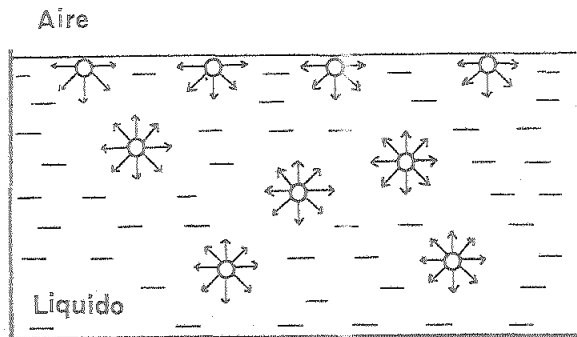


Fig. 1.- Fuerza de atracción entre moléculas en la superficie y en el interior del líquido.

La consecuencia global es una contracción espontánea de la superficie. Por esta razón las gotas tienen tendencia a la esfericidad.

Esta tendencia de los líquidos a contraer su superficie requiere la aplicación de un trabajo para extender dicha superficie, y de aquí el concepto de tensión superficial. Se puede pues definir la tensión superficial como el trabajo requerido para incrementar en una unidad la superficie de un líquido, de modo isotérmico y reversible.

Un ejemplo clásico para ilustrar la tensión superficial es considerar una pequeña armadura rectangular de alambre con un lado móvil, que se introduce en una solución jabonosa, de modo que al retirarlo, queda una película líquida entre los alambres (Fig. 2).

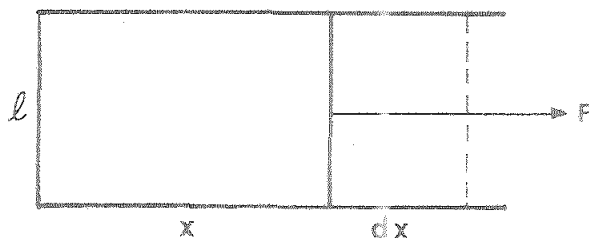


Fig. 2.- Definición física de tensión superficial.

Si se tira de la varilla móvil se observa que la superficie de la película aumenta, pero ésta se retrae espontáneamente al dejarla libre.

La tensión superficial hace que la película se contraiga y que para aumentar su superficie se tenga que aplicar una fuerza en sentido contrario.

El trabajo realizado al desplazar un elemento de longitud "dx" la varilla móvil del marco será:

$$\text{Trabajo mecánico} = F \cdot dx$$

$$\text{Trabajo para aumentar la superficie del líquido} = \gamma_L \cdot 2\ell \cdot dx$$

$$\text{Igualando estos trabajos : } Fdx = \gamma_L \cdot 2\ell \cdot dx$$

$$\text{De aquí : } \gamma_L = \frac{F}{2\ell}$$

La tensión superficial se expresa en unidades de fuerza por unidad de longitud, es decir, en Newtons/metro. No obstante, de la propia definición de la tensión superficial, se ve que puede expresarse también en unidades de trabajo por unidades de superficie.

Otro modo de expresar la tensión superficial es a partir de la expresión total de la energía interna de un proceso:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i + \gamma_L \cdot dA$$

Donde: $T \cdot dS$ corresponde a la parte térmica.

$p \cdot dV$: parte mecánica.

$\sum \mu_i \cdot dn_i$: parte química.

$\gamma_L \cdot dA$: energía de superficie

Se puede expresar la tensión superficial del siguiente modo:

$$\gamma_L = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i}$$

Aunque debido a la dificultad práctica de trabajar a valores de entropía y volumen constantes, se emplea otra expresión en función de la entalpía libre de Gibbs:

$$dG = S.dT + V.dP + \sum \mu_i . dn_i + \gamma_L . dA$$

Entonces:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i}$$

2.1.1.1.1. Determinación de la tensión superficial

Existen varios métodos para la determinación de la tensión superficial de un líquido, y en muchos casos la elección de uno de ellos viene determinada por un compromiso entre la precisión requerida, la disponibilidad del método y la facilidad de aplicación de las correcciones necesarias.

En el presente trabajo se ha utilizado exclusivamente el método de la placa, de Wilhelmy. Este método se describe con detalle en el apartado concerniente a los Métodos y Técnicas empleados en esta Tesis. (3.3.1.).

Entre los métodos más comúnmente usados se encuentran:

- Método de la ascensión capilar (2,3,4,5,6,7).
- Métodos basados en el perfil de una gota depositada sobre una superficie (2,3,8,9,10,11,12).
- Método de la gota que cae (2,3).
- Método del peso de la gota (2,3,13).
- Método de la máxima presión de una burbuja (2,3,14).
- Método del anillo, de Du Noüy (2,3,15,16,17,18).
- Método de la placa, de Wilhelmy (19,20,21,22,23,2,3).

2.1.1.2. Trabajo de adhesión en la interfaz sólido-líquido.

A una interfaz entre un sólido y un líquido puede aplicarse la ecuación de Dupré:

$$W_{ad} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

en donde " W_{ad} " es el trabajo de adhesión sólido-líquido, " γ_S " es la tensión superficial del sólido, " γ_{SL} " es la tensión interfacial entre el sólido y el líquido y " γ_L " la tensión superficial de este último.

" W_{as} " representa el trabajo necesario para separar una interfaz sólido-líquido unidad, formando las correspondientes interfaces sólido-aire y líquido-aire unidad.

2.1.1.3. Trabajo de cohesión (24, 25)

Sea una columna de un líquido A, de sección unidad, que por un hipotético proceso se separa en dos porciones tal como se esquematiza en la Figura 3.

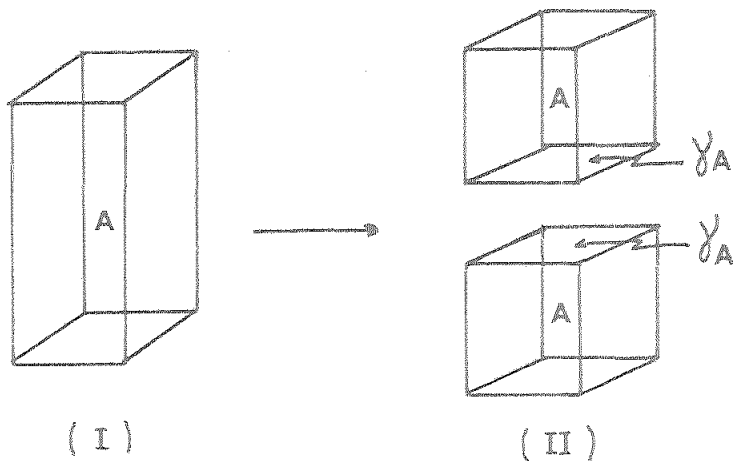


Fig. 3.- Trabajo de cohesión.

La energía puesta en juego en este proceso será la necesaria para crear dos nuevas superficies unidad libres de líquido, por lo tanto:

$$W_{\text{coh}} = 2 \gamma_A$$

Este valor W_{coh} se llama trabajo de cohesión y mide la atracción entre las moléculas de un mismo líquido.

2.1.1.4. Angulo de contacto

Sea una superficie plana y horizontal de un sólido sobre la que se deposita una gota de líquido; se observa que el líquido se extiende en una cierta medida sobre la superficie sólida. Se puede decir que el sólido ha sido mojado, en una cierta extensión, por el líquido. El origen de esta "humectabilidad" radica en unas interacciones entre el sólido y el líquido, que son siempre positivas, es decir, el líquido tiene siempre tendencia a recubrir al sólido, aunque en determinados casos esto suceda en una mínima extensión.

El grado de extensión de un líquido sobre un sólido se pone de manifiesto por el ángulo de contacto, que se forma y puede medirse entre la superficie del sólido y la tangente al perfil del líquido, por la parte interior de contacto entre el sólido y el líquido. (Fig. 4).

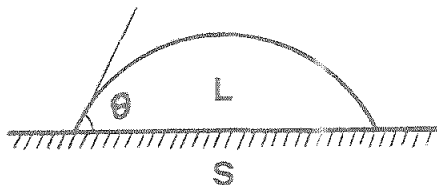


Fig. 4.- Angulo de contacto entre un sólido y un líquido.

Los ángulos de contacto pueden variar entre 0° y 180° , y, según sea su valor, se considera que existe un buen o mal mojado. Algunos autores consideran que, para ángulos entre 0 y 90° se puede admitir que el líquido moja al sólido; mientras que a partir de 90 y hasta 180° , se considera que el sólido no se moja por el líquido.

El caso especial en que el ángulo de mojado es de 0° corresponde al llamado mojado perfecto, en el cual el sólido es recubierto completamente por el líquido, si la cantidad de éste supera la requerida para formar una monocapa de la misma superficie que el sólido.

Esta condición de mojado perfecto es la que permite la determinación de la tensión superficial mediante los métodos tensiométricos, tanto para el del anillo de Du Noüy, como para el de la placa de Wilhelmy.

2.1.1.4.1. Determinación de ángulos de contacto.

Varios son los métodos empleados para el cálculo de los ángulos de contacto. Newman y Good (26) han revisado este tema.

Un método clásico para obtener buenos resultados es el de Adams y Jessop (27), conocido como el método "tilting plate", cuyo fundamento se describe brevemente a continuación:

Una placa del sólido de pocos centímetros de ancho se sumerge parcialmente en el líquido y, mediante un dispositivo adecuado, se va modificando la inclinación de la placa con respecto a la superficie del líquido, hasta el punto en que desaparece el menisco que se forma entre la placa y la línea horizontal de la superficie del líquido. Fowkes y Harkins (28) mejoraron considerablemente este método introduciendo las mismas precauciones técnicas que en el caso de la balanza de Langmuir para determinar presiones en la capa superficial.

Otros métodos más modernos utilizan gotas o burbujas:

Zisman y colaboradores (29,30) observan una gota depositada sobre el sólido con un microscopio provisto de un goniómetro, y miden el ángulo directamente.

Leja y Poling (31) fotografían gotas depositadas sobre el sólido, de manera que una porción de las mismas se refleje en la superficie sólida; el ángulo entre la imagen directa y reflejada es el doble del ángulo de contacto.

Ottewill (32) emplea un método en el que la gota formada con una jeringa micrométrica, se pone en contacto con la superficie sólida. El ángulo de contacto puede medirse por fotografías del perfil de la gota, o directamente por medio de un telemicroscopio provisto de un goniómetro (33).

Otros métodos se basan en calcular indirectamente el ángulo de contacto, a partir de las dimensiones de la gota. Normalmente estos métodos se basan en la ecuación de Laplace (34), que describe la forma de las interfases fluidas.

Uno de estos métodos es el debido a Bashforth y Adams (35), que expresan la ecuación de Laplace en forma adimensional para una gota simétrica en el campo gravitacional.

Se han desarrollado varias técnicas gráficas que se pueden usar en conjunción con la ecuación de Bashforth y Adams, siendo la más precisa la de Smolders (36, 37).

Otro método, que es el que se emplea en esta Tesis, consiste en la aplicación del principio de la placa de Wilhelmy (19) para determinar la tensión superficial, en el caso de que la placa no se moje perfectamente.

Este método se describirá en el capítulo de Parte Experimental de esta Tesis (3.3.1).

Un método que utiliza una placa vertical es el de subida del líquido sobre la placa (38). Este método consiste en acercar una placa suspendida verticalmente hasta que entra en contacto con el líquido. En el contacto se forma un menisco y el líquido sube una altura "h" sobre la placa.

El fundamento teórico se basa en la integración de la ecuación de Laplace, obteniéndose la ecuación:

$$\text{sen } \theta = 1 - \frac{\Delta \rho g \cdot h^2}{2 \gamma_L}$$

De esta expresión se puede obtener el ángulo θ , a partir del valor de h medido sobre la placa, conociendo los otros parámetros de gravedad, tensión superficial del líquido, y la diferencia $\Delta \rho$ de densidades entre el líquido y el aire.

2.1.1.5. Histéresis de mojado

Si una gota de líquido se desliza sobre un plano inclinado de una superficie sólida, la gota presenta una deformación, de modo que aparecen dos ángulos de contacto muy distintos; el llamado " θ_{el} " ángulo de contacto de avance, que es el que presenta el líquido al avanzar sobre el sólido seco, y el θ_r ángulo de contacto de retroceso entre el líquido y la superficie sólida húmeda.

La diferencia entre estos dos ángulos pueden ser muy importantes; por ejemplo, en el caso de agua sobre superficies de minerales se han encontrado valores de más de 50° , y para el caso de mercurio sobre acero inoxidable se han conseguido valores de 154° .

Este efecto de histéresis se detecta cuando una placa de un sólido se introduce verticalmente en el seno de un líquido y posteriormente se retira del mismo. Cuando este proceso se realiza mediante un tensiómetro de mojado que permite el registro en continuo de la fuerza ejercida por el líquido sobre el sólido, se obtienen los llamados ciclos de histéresis de mojado, a partir de los cuales se pueden calcular los ángulos de avance y retroceso. Este método se describirá oportunamente en el apartado de Técnicas empleadas en esta Tesis. (3.3.3).

Las causas de la histéresis son varias, a continuación se citan las más importantes.

a) La contaminación tanto del sólido como del líquido puede originar una histéresis. Sea el caso por ejemplo, de que la superficie sólida está inicialmente contaminada por aceite. En contacto con el agua, la mayor parte del aceite tendría tendencia a esparcirse sobre el agua, y el sólido que emerge tendrá un valor distinto de tensión superficial que el del sólido sobre el cual el líquido avanza. Esto hace que los ángulos de avance y retroceso sean distintos. Fowkes y Harkins (28), en sus experimentos con grafito y talco, encontraron que una limpieza absoluta tanto del sólido como del líquido puede minimizar la histéresis.

Otra posible causa de histéresis es una lenta reordenación de las moléculas de la superficie sólida que está en contacto con el líquido. Así, una superficie que ha estado en contacto con agua puede presentar más grupos hidrofílicos orientados hacia el exterior que una que no lo ha estado, resultando así un ángulo de contacto menor cuando el agua retrocede sobre esta superficie, que cuando el agua avanza por primera vez sobre ella.

Johnson y Dettre postulan que cualquier heterogeneidad de la superficie sólida puede ser causa de histéresis (39). Más recientemente, Newmann y Good (40), a partir de análisis termodinámicos, llegaron a la conclusión de que el mojado de una superficie pulimentada químicamente heterogénea sería idéntico al de una superficie homogénea, con un ángulo de contacto igual al promedio de los ángulos de contacto correspondientes a cada una de las zonas que constituían la superficie heterogénea.

Otro importantísimo factor que contribuye a la histéresis es la rugosidad de la superficie. Varios autores (41, 42, 43, 44) han estudiado la influencia de la rugosidad en las superficies sólidas, y a Wenzel (41) se le atribuye la introducción del factor r de rugosidad.

Este factor r se obtiene del cociente entre el área real y

el área aparente de una superficie sólida teniendo en cuenta la rugosidad, por lo que $r > 1$.

Aplicando este factor a los ángulos de contacto, se tiene

$$\cos \theta_{ap.} = r \cdot \cos \theta_{real}$$

2.1.1.6. Trabajo de mojado.

Trabajo de mojado, o energía libre de mojado, es la energía puesta en juego al ser recubierta la unidad de superficie de un sólido, por un líquido, de modo isotérmico y reversible.

Sea una superficie sólida plana, sobre la cual se deposita una gota de un líquido. La gota del líquido antes de ser depositada sobre el sólido, y debido a la tensión superficial, tiene tendencia a presentar la mínima superficie, es decir, a la esfericidad. Debido a esto, cualquier modificación de esta superficie mínima, implicará un trabajo, que numéricamente será el producto de la tensión superficial del líquido, por el incremento de superficie libre de dicho líquido.

Cuando la gota ha sido depositada sobre la superficie sólida plana y horizontal, su forma se modifica rápidamente, extendiéndose sobre el sólido en una cierta extensión, hasta llegar a un equilibrio, puesto de manifiesto por un ángulo de contacto θ definido.

En la Figura 5 se representa gráficamente el proceso:

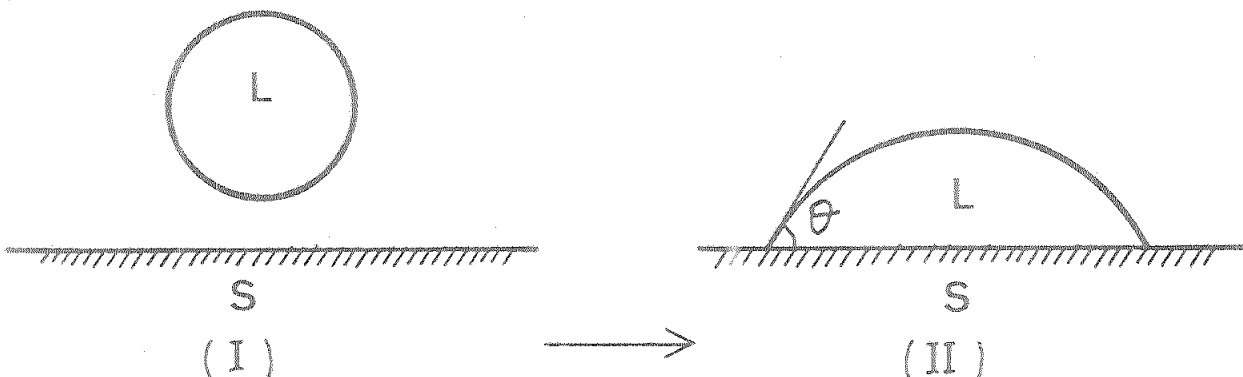


Fig. 5.- Mojado de una superficie sólida plana y horizontal por un líquido.

Para deducir el valor numérico del trabajo de mojado, se efectúa balance de energía por unidad de superficie, en el paso de la situación (I) a la situación (II).

Por una parte, hay la formación de una interfaz sólido-líquido, cuya tensión interfacial es γ_{SL} , debida al esparcimiento del líquido sobre el sólido. Por otra parte existe la desaparición de una superficie libre del sólido cuya tensión superficial es γ_S que ha sido recubierta por el líquido. Por lo tanto, globalmente el trabajo de mojado referido a la unidad de superficie se puede expresar por

$$W_m = \gamma_{SL} - \gamma_S$$

Para comprender mejor el significado de W_m , se recurre a la Figura anterior, analizando con más detalle el proceso de mojado.

Por una parte, para que el líquido se extienda sobre el sólido, es necesario aplicar una energía ya que se incrementa la superficie libre del líquido. Esta energía por unidad de superficie es la tensión superficial.

A pesar de ello, este incremento de la superficie libre del lí

quido al extenderse sobre el sólido se produce espontáneamente. Por consiguiente, esta energía no ha sido proporcionada al sistema por una causa externa, sino que se obtiene de la propia interacción sólido-líquido. En efecto, el trabajo de mojado corresponde a la energía liberada por un sólido al ser recubierto por un líquido, en una unidad de su superficie. De este modo, cualquier sólido tiene tendencia (mayor o menor) a ser recubierto por un líquido, liberando la correspondiente cantidad de energía, la cual es la que emplea el líquido en aumentar su superficie libre. Por ello, el mojado de un sólido por un líquido resulta del equilibrio de dos tendencias opuestas:

- Gasto de energía para aumentar la superficie libre del líquido: γ_L (por unidad de superficie).
- Cesión de energía por el sólido al ser mojado por el líquido: W_m (por unidad de superficie).

El equilibrio entre estas dos tendencias determina el ángulo de contacto en el mojado de un sólido por un líquido.

2.1.1.7. Ecuación de Young

Cuando un líquido se pone en contacto con una superficie sólida hay que considerar tres interfaces; una entre el sólido y el aire (o vapor del líquido), otra entre el líquido y el aire (o vapor) y una tercera entre el sólido y el líquido. Por lo tanto intervienen dos tensiones superficiales (γ_L y γ_S) y una interfacial (γ_{SL}).

En el caso de una gota de líquido, depositado sobre una superficie sólida plana y horizontal, la energía de mojado cedida por el sólido se emplea en incrementar la superficie libre del líquido hasta que, consumida esta energía se llegaba a un equilibrio de la gota sobre el sólido. (2.1.1.6).

Sobre esta gota en equilibrio actúan las fuerzas representadas en la Figura 6.

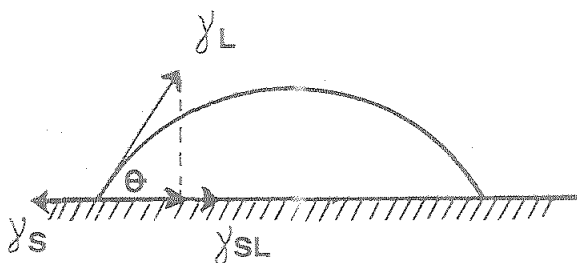


Fig. 6.- Tensiones interfaciales que contribuyen al equilibrio de una gota de un líquido, sobre una superficie sólida plana y horizontal.

Según un argumento debido a Young (45) se puede considerar que las tensiones superficiales e interfaciales actúan como vectores, y que la gota de líquido se encuentra en equilibrio cuando se cumple:

$$\gamma_S = \gamma_L \cdot \cos \theta + \gamma_{SL}$$

o bien

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cdot \cos \theta$$

Esta ecuación fué propuesta por Tomas Young en 1805.

Pese a su aparente sencillez, esta ecuación de Young debe considerarse detenidamente, ya que ha sido criticada y corregida desde su primera versión hasta los momentos actuales.

En primer lugar, hay que hacer notar que los dos términos referentes a las interfaces entre el sólido y el líquido y el sólido y el vapor (γ_{SL} , γ_S) no pueden medirse fácilmente, resultando difícil una comprobación experimental de esta ecuación.

Otras objeciones a la ecuación de Young atañen al equilibrio

termodinámico del sólido. Las superficies sólidas reales pueden ser muy distintas del modelo ideal. Una superficie sólida puede ser rugosa e incluso químicamente heterogénea. En principio, ambas consideraciones pueden incorporarse a la ecuación de Young en forma de correcciones empíricas. Por ejemplo, si la superficie es rugosa, se introduce el factor de corrección r que multiplica $\cos \theta$, donde $r > 1$. La explicación de esta corrección está en que, en la ecuación de Young, el producto $\gamma_L \cdot \cos \theta$ corresponde a la proyección sobre el plano del sólido del vector correspondiente a la tensión superficial. Si la superficie del sólido es rugosa, la proyección $\gamma_L \cdot \cos \theta$ recubrirá una mayor superficie que para el caso de un sólido bien pulimentado. El factor de rugosidad r mide dicho efecto, y la ecuación de Young se convierte en:

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cdot r \cdot \cos \theta$$

Si se considera una superficie sólida químicamente heterogénea, y asumiendo para simplificar que la superficie está dividida en fracciones f_1 y f_2 cuyas composiciones químicas son 1 y 2, puede escribirse:

$$\gamma_L \cdot \cos \theta = f_1 (\gamma_{S_1} - \gamma_{S_1L}) + f_2 (\gamma_{S_2} - \gamma_{S_2L})$$

donde: $f_1 + f_2 = 1$

En el caso real en que se presenta tanto la rugosidad como la heterogeneidad química de la superficie, la ecuación de Young vendrá corregida simultáneamente por los dos factores.

Otro tipo de objeciones se centran en la cuestión de si la superficie está o no en un estado de equilibrio termodinámico. Básicamente puede argumentarse que el líquido ejerce una fuerza perpendicular a la superficie sólida cuyo valor es " $\gamma_L \cdot \sin \theta$ ". En sólidos deformables, la superficie se modifica por acción de dicha fuerza y se llega a un equilibrio, pero en el caso de un sólido rígido, la fuerza no es suficientemente grande como para modificar la superficie sólida y la pregunta que se plan-

tea es si es correcto asumir que la superficie bajo esta fuerza es termodinámicamente la misma que la superficie libre de este efecto.

Naturalmente, para el caso de $\theta = 0$, desaparece la componente $\gamma_L \cdot \sin \theta$, y el líquido se extiende sobre el sólido. Para contestar a esta objeción se ha argumentado que, en la ecuación de Young, lo que aparece es la diferencia $\gamma_S - \gamma_{SL}$, siendo el sólido un elemento común en ambos términos, por lo que se mide realmente solo la diferencia entre una fase adyacente líquida y otra de vapor. Desde este punto de vista, el sólido no puede ser causa de ningún problema, ya que interviene en ambas interfaces.

2.1.1.8. Tensión de adhesión y ecuación de Young-Dupré

El término " $\gamma_L \cdot \cos \theta$ ", que aparece en la ecuación de Young, ha sido denominado por Bartell "tensión de adhesión", cuya notación será " τ ". (46).

Cuando el mojado es perfecto " $\cos \theta = 1$ ", es decir, la tensión de adhesión coincide con la tensión superficial. Este es el fundamento del método de la placa, propuesta por Wilhelmy, para determinar la tensión superficial de los líquidos, en el cual se requiere que el líquido moje perfectamente la placa, generalmente de platino.

Si el mojado de la placa por el líquido no es perfecto, el método de Wilhelmy da la medida de la tensión de adhesión.

La expresión del trabajo de adhesión puede modificarse para introducir en ella la tensión de adhesión. En efecto:

$$W_{ad} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) = \tau + \gamma_L$$

obteniéndose la expresión conocida como ecuación de Young-Dupré. Según esta ecuación, el trabajo de adhesión es la suma de la tensión de adhesión con la tensión superficial.

El valor de "cos θ ", calculado dividiendo la tensión de adhesión de un líquido sobre un sólido por la tensión superficial del líquido, es un parámetro de interés fundamental para conocer como han de producirse los fenómenos de mojado en las condiciones de la práctica.

2.1.1.9. Coefficiente de esparcimiento

Harkins (47) definió el coeficiente de esparcimiento como "disminución de entalpía libre producida durante el mojado de la superficie unidad de un sólido por un líquido". Cuando un líquido se extiende sobre un sólido, por cada unidad de interfaz sólido-aire que desaparece se aumenta en una unidad de interfaz sólido-líquido, aumentando también en una unidad la interfaz líquido-aire.

El valor del coeficiente de esparcimiento "S" viene expresado por

$$S = - \Delta G / A = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L$$

Un modo más intuitivo de expresar el coeficiente de esparcimiento consiste en relacionarlo con el trabajo de adhesión entre el sólido y el líquido " W_{ad} " y con el trabajo de cohesión del líquido " W_{coh} ". En efecto:

$$W_{ad} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \gg \quad W_{coh} = 2 \gamma_L$$

$$W_{ad} - W_{coh} = S$$

Si el trabajo de adhesión es mayor que el trabajo de cohesión, cabe admitir que el mojado será total. En cambio, si la cohesión entre las moléculas del líquido predomina sobre la adhesión entre las del sólido y las del líquido, el mojado no será total.

Otra manera de expresar el coeficiente de esparcimiento es sus

tituir la diferencia " $\gamma_S - \gamma_{SL}$ " por su valor equivalente en la ecuación de Young:

$$S = \gamma_L \cdot \cos \theta - \gamma_L = \gamma_L (\cos \theta - 1)$$

De esta expresión se deduce que, en el caso de un mojado perfecto, el coeficiente de esparcimiento será siempre nulo; mientras que, si el mojado no es perfecto, el valor del coeficiente de esparcimiento será negativo, con un valor absoluto tanto más elevado cuanto peor sea el mojado. Si la superficie del sólido es totalmente liófoba, " $\theta = 180^\circ$ " y " $S = - 2 \gamma_L$ ".

El coeficiente de esparcimiento facilita una idea sobre la capacidad de un líquido para mojar un sólido y permite ordenar los poderes humectantes de una serie de líquidos frente a un sólido determinado.

2.1.2. Tensioactivos y sus estructuras micelares

Un tensioactivo es una sustancia que, presente a baja concentración en un sistema, tiene la propiedad de adsorberse en las superficies o en las interfaces de este sistema, alterando notablemente sus energías superficiales e interfaciales.

El término "interficie" indica la barrera entre dos fases inmiscibles; el término "superficie" indica una interficie en la que una de las fases es un gas, normalmente el aire.

Las energías libres superficiales e interfaciales se definen como el trabajo necesario para crear o incrementar la unidad de superficie o de interficie respectivamente, de modo isotérmico y reversible.

La razón de este especial comportamiento, radica en la particular estructura química de estos compuestos tensioactivos, para los que en una misma molécula coinciden dos grupos de átomos de características radicalmente opuestas: uno de ellos, el grupo hidrófilo, tiene una fuerte afinidad por el agua, mientras que el otro,

llamado resto hidrófobo o lipófilo, es soluble en medios oleosos y presenta una fuerte repulsión frente al agua. Estas estructuras de los tensioactivos se conocen con el nombre de anfifílicas.

Cuando un tensioactivo se disuelve en un medio acuoso, la presencia del grupo hidrófobo causa una distorsión de la estructura líquida del agua, incrementando la energía libre del sistema.

En una solución acuosa de tensioactivo, la distorsión del agua por el grupo hidrófobo del tensioactivo cuando este grupo permanece en el seno del agua, da lugar a que se necesite menos energía para llevar una molécula de tensioactivo a la superficie, que para llevar un molécula de agua. El tensioactivo, por lo tanto, se concentrará en la superficie.

Debido a que se precisa menos energía para llevar sus moléculas a la superficie, la presencia de tensioactivos hace disminuir el trabajo necesario para crear o aumentar la unidad de área superficial, o lo que es lo mismo, la tensión superficial. Por otra parte, la presencia del grupo hidrofílico evita que el tensioactivo sea expulsado completamente del medio acuoso como una fase separada, ya que esto requeriría la desolvación de este grupo.

La estructura anfifílica del tensioactivo determina, no sólo una mayor concentración del tensioactivo en la superficie y la reducción de la tensión superficial del medio acuoso, sino también una orientación de la molécula en la superficie, con su grupo hidrofílico en la fase acuosa, y el grupo hidrofóbico orientado en el aire. (Fig. 7).

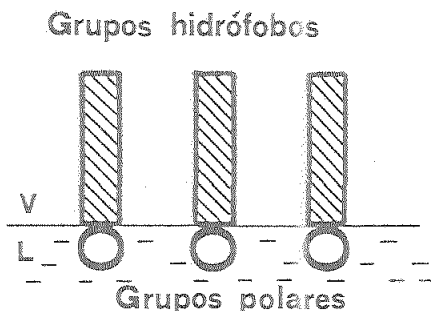


Fig. 7.- Orientación de una molécula de tensioactivo en la interfaz líquido-aire.

Los tensioactivos se clasifican según la naturaleza del grupo hidrófilo, en aniónicos, catiónicos, no-iónicos y anfóteros.

2.1.2.1. Formación de micelas

Otra propiedad de los tensioactivos tan fundamental como la adsorción en las interficies es la formación de agrupaciones coloidales en solución, denominadas micelas. La formación de micelas es un importante fenómeno, debido al gran número de fenómenos químico-físicos, que dependen de las micelas en solución (como la detergencia y la solubilización).

Se denominan micelas las agregaciones de moléculas o de iones anfifílicos orientados de manera que los restos hidrófobos se enlazan, expulsando moléculas de agua en contacto con ellos y quedando rodeados por los grupos polares, con lo que disminuye la energía libre del sistema.

La formación de micelas es otro proceso, juntamente con la adsorción del tensioactivo en la superficie, por el cual se disminuye la energía libre del sistema, alterada por la presencia de un resto hidrófobo en la solución.

La necesidad de admitir la formación de agregados coloidales se puso de manifiesto al estudiar las propiedades de los productos tensioactivos y observarse un comportamiento anómalo de sus soluciones, cuando se sobrepasa un cierto valor de concentración.

Como ejemplo, en la Figura 8, se representan los cambios en distintas propiedades de una solución de dodecil sulfato sódico, un función de la concentración (49).

El término "micela" fue introducido por Mc.Bain en 1953, y a pesar de la reticencia con que se acogió inicialmente, pronto se tuvo en consideración para explicar esta brusca variación de las propiedades de las soluciones de agentes tensioactivos (50).

Como se ve en el ejemplo de la Figura 8, para disoluciones diluidas, el tensioactivo se comporta como un electrólito normal, hasta que, sobrepasado un estrecho margen de concentraciones (zona rayada en la Figura 8), un incremento de concentración conduce a un incremento de la cantidad de tensioactivo agrupada en micelas, mientras que la concentración del monómero permanece independiente de la concentración total del compuesto anfifílico.

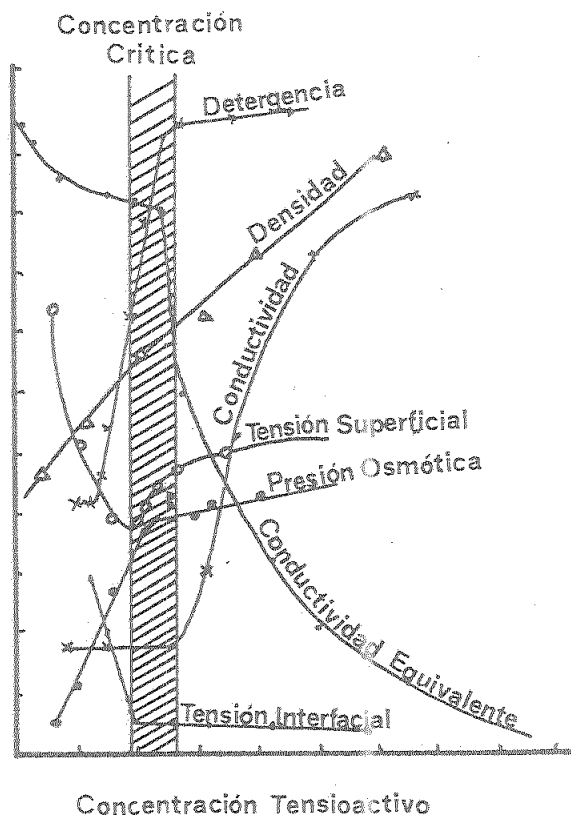


Fig. 8.- Variación de las distintas propiedades de soluciones acuosas de dodecil sulfato sódico en función de la concentración, en la zona de la concentración micelar crítica c.m.c.

Esta concentración para la cual se produce este cambio de propiedades, se denomina "concentración crítica para la formación de micelas" y se abrevia con las siglas "c.m.c."

La determinación del valor de la c.m.c. puede realizarse por la medición de cualquiera de las propiedades que aparecen en la Figura 8 y que cambian bruscamente con la aparición de las micelas, como son la conductividad eléctrica, la tensión superficial, etc....

Otro método bastante empleado se basa en la lectura de la densidad óptica de mezclas de un colorante insoluble en el solvente y de un tensioactivo, cuando varía la concentración de éste, obteniéndose un brusco incremento en la coloración a partir de la c.m.c. aunque se ha objetado que la presencia del colorante puede alterar el valor de la c.m.c.

Mukerjee y Mysels (51) realizaron una evaluación crítica de los métodos de determinación de la c.m.c., además de una extensa recopilación de valores de c.m.c. en soluciones acuosas.

2.1.2.2. Formación y características físico-químicas de sistemas micelares mixtos

Según se ha indicado antes, la posibilidad de formar estructuras micelares constituye una de las características fundamentales de los agentes tensioactivos.

Cuando una solución acuosa contiene simultáneamente dos tensioactivos, pueden formarse las llamadas micelas mixtas, constituidas por ambos tensioactivos, que se hallan en equilibrio con las especies monoméricas en la fase acuosa (52 - 55).

El comportamiento físico-químico de las mezclas binarias de tensioactivos, puede verse grandemente afectado en relación al de las soluciones micelares de los tensioactivos puros, dependiendo este comportamiento tanto del valor de la c.m.c. de la mezcla, como de la distribución de los componentes tensioactivos entre monómeros y micelas en la fase acuosa (56).

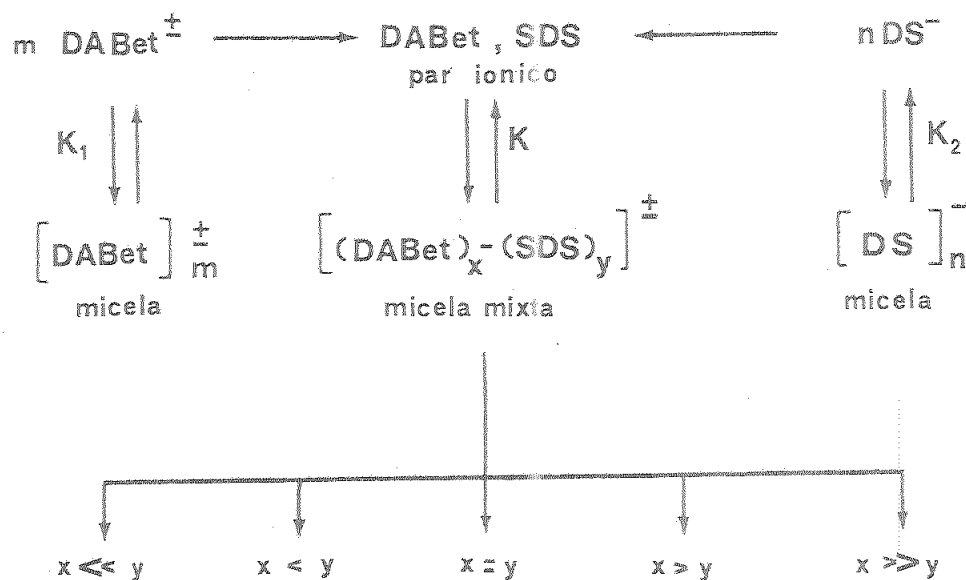
Para el caso de mezclas de tensioactivos homólogos, los valores de c.m.c. observados están comprendidos entre los valores de los tensioactivos puros. Este sería el caso de una mezcla ideal; pero cuando se mezclan tensioactivos de distinto tipo, como por ejemplo aniónicos y no-iónicos, o bien aniónicos y anfóteros, las micelas mixtas formadas presentan desviaciones con respecto a la mezcla ideal.

Esto se pone de manifiesto por la obtención de valores de c.m.c. menores que los de cada uno de los componentes puros de la mezcla (57), y también existe una clara desviación de la idealidad en las propiedades de solubilización.

La formación de micelas mixtas puede causar también importantes alteraciones en propiedades como la tensión superficial, cuando se estudia su variación en función de la concentración.

La comprobación de la formación de micelas mixtas puede realizarse a partir de la variación de la movilidad electroforética, en función de la relación entre uno y otro tensioactivo.

En la Figura 9 se ilustra el mecanismo que probablemente tiene lugar entre dos agentes tensioactivos aniónico y anfotérico, en el proceso de micelización de cada uno de ellos, con sus respectivas constantes de equilibrio K_1 y K_2 (58).



x = concentración de SDS
y = concentración de DA Bet.

Fig. 9.- Equilibrio físico-químico para un sistema aniónico-anfotérico.

Inicialmente puede formarse entre las moléculas de los tensioactivos un llamado "par iónico", concepto introducido por

Bjerrum (56), cuando dos iones de gran tamaño están en solución acuosa.

Se ha demostrado (59), que la presencia de grandes iones de carga opuesta con restos hidrófobos, como son los tensioactivos, distorsionan la estructura de las moléculas de agua circundantes, requiriéndose para que el efecto perturbante sobre la estructura del agua sea mínimo, que los restos hidrófobos de estos iones entren en contacto directo.

Estos pares iónicos pueden reorganizarse en sistemas más estables, las llamadas micelas mixtas, cuya composición depende de la relación molar entre los tensioactivos aniónicos y anfóteros que contienen un cierto número de moléculas de tensioactivo aniónico (x), y de anfótero (y). Por lo tanto, dependiendo de la relación molar de la solución, tales micelas mixtas pueden contener una cantidad equivalente de ambos tensioactivos, o estar enriquecidas en uno u otro de los componentes.

Hay que resaltar la gran estabilidad de las micelas mixtas, que una vez formadas presentan una escasa tendencia a disociarse, como ponen de manifiesto los valores de la constante de equilibrio K , con respecto a los valores de las correspondientes constantes de equilibrio K_1 y K_2 entre monómeros y micelas, para los sistemas tensioactivos puros.

2.1.3. Adsorción de los tensioactivos en las interfaces

Una de las propiedades más característica de los tensioactivos es su tendencia a adsorberse en las interfaces de una manera ordenada. Debido a que la actividad superficial depende de la estructura del tensioactivo, así como del solvente, la temperatura, etc., se ha estudiado el efecto de estas variaciones sobre la adsorción de tensioactivos en diversas interfaces.

En las interfaces sólido-líquido se determina directamente la concentración de tensioactivo adsorbido en la interfaz, en función de la concentración de éste en la fase líquida, cuando

se ha alcanzado el equilibrio para una temperatura dada (isotermas de adsorción).

En las interfaces líquido-aire y líquido-líquido no es tan sencillo determinar la concentración del tensioactivo adsorbido, por lo que en estas interfaces generalmente se estudian las tensiones superficiales e interfaciales respectivamente, en función de la concentración del tensioactivo en la fase líquida.

2.1.3.1. Efectos causados por la adsorción de tensioactivos, en las propiedades superficiales del adsorbente sólido

La adsorción de un tensioactivo sobre un sustrato sólido, puede alterar las propiedades superficiales de este, haciéndolo más hidrófilo o más hidrófobo, según el modo en que esta adsorción se produzca. El mecanismo por el cual se verifica la adsorción, dependerá lógicamente tanto del tipo de tensioactivo en solución, como de las características superficiales del sustrato sólido. En los apartados siguientes se revisan brevemente los casos más característicos.

2.1.3.1.1. Sustratos con "sitios" fuertemente ionizados

Cuando se produce la adsorción sobre el sólido debida a los mecanismos de intercambio iónico y apareamiento de iones, se produce una orientación de las moléculas de tensioactivo adsorbidas, con los grupos hidrófobos hacia la fase acuosa, de modo que se incrementa el carácter hidrófobo de la superficie sólida (60, 61). Esto se pone de manifiesto por un incremento del ángulo de contacto en la interfaz sólido-líquido.

Las superficies cargadas negativamente, (como el cuarzo), en contacto con soluciones de tensioactivos catiónicos presentan también este incremento de la hidrofobicidad (62). Si la adsorción de iones tensioactivos continúa una vez alcanzado el punto de carga cero, estos iones se orientan con el grupo hidrófilo hacia la fase acuosa, de modo que el sustrato adquiere la misma carga que el ión tensioactivo. La con-

secuencia, es el incremento del carácter hidrófilo, de modo que el ángulo de contacto decrece (63).

2.1.3.1.2. Sustratos no polares

La adsorción de tensioactivos sobre sustratos de este tipo convenientemente purificados, es decir, libres de impurezas polares, se produce de modo que el tensioactivo se orienta con el grupo polar hacia la fase acuosa. Esto tiene como consecuencia, que la superficie se hace más hidrófila (64, 65).

2.1.4. Humectabilidad de sólidos por líquidos

El estudio de la humectabilidad de sólidos presenta gran interés, tanto desde el punto de vista práctico por sus numerosas y variadas aplicaciones como desde el punto de vista teórico, para una mejor profundización en el conocimiento de la interfaz sólido-líquido. En el mojado de un sólido por un líquido influirán las características tanto físicas como químicas de ambos. Por consiguiente se hace una distinción entre dos tipos extremos de sólidos atendiendo a su energía libre superficial.

Los sólidos duros tienen energías libres superficiales entre 0,5 y 5 J/m², aumentando estos valores con la mayor dureza y los puntos de fusión más elevados. Ejemplos de estos sólidos son los metales ordinarios, óxidos metálicos, acero inoxidable, sílice, vidrio, rubí y diamante.

Los sólidos blandos tienen puntos de fusión mucho más bajos y sus energías libres superficiales son generalmente menores de 0,1 J/m². Como ejemplos pueden citarse las ceras y la mayoría de los polímeros orgánicos.

A los sólidos con energías libres superficiales elevadas se les denomina sólidos de alta energía superficial y a los de baja energía libre superficial sólidos de baja energía superficial. En cambio, las energías libres de todos los líquidos (excluyendo los me

tales líquidos) son menores de 75 mJ/m^2 a las temperaturas ordinarias. Debido a los valores comparativamente menores de energía superficial de los líquidos orgánicos y de la mayoría de los inorgánicos, se puede esperar que éstos recubran perfectamente a los sólidos de alta energía superficial, ya que resultaría así una gran disminución en la energía libre del sistema. En la realidad se comprueba que esto es así para la mayoría de los casos.

En cambio, debido a que las energías superficiales de tales líquidos son comparables a las de los sólidos de baja energía superficial es lógico que la mayoría de los casos de mojado imperfecto se encuentren entre estas combinaciones.

El mojado de sólidos de baja energía superficial es el más estudiado, sobre todo desde el punto de vista de la investigación, debido a que en estos sólidos se presentan los mojados más imperfectos lo que permite evaluar mejor la acción de los diversos factores que intervienen en el mojado.

2.1.4.1. Estudio de la humectabilidad de sólidos por métodos tensiométricos

Es interesante citar los trabajos de Guastalla sobre el registro de ciclos de histéresis de mojado, ya que en esta técnica se basa la parte experimental de esta Tesis. En (3.3.3) se describirá detenidamente todo el proceso de obtención de estos ciclos y de los parámetros físico-químicos que de ellos se derivan.

El principio de la obtención de estos ciclos reside en el registro gráfico en continuo de la fuerza ejercida por el líquido sobre la placa del sólido suspendida del tensiómetro cuando éste se introduce y retira sucesivamente el seno del líquido.

Guastalla (48, 66, 67, 68, 69) obtiene los ciclos de histéresis del mojado de placas de plexiglas frente al agua y de placas recubiertas de parafina frente al agua. En sus estudios se comprobó el efecto que la rugosidad de la parafina producía so

bre la histéresis, comparando parafina pulimentada, con parafina ordinaria y parafina frotada con un fino cepillo, a fin de aumentar su rugosidad. En estos casos se encontró que a mayor rugosidad mayor ángulo de contacto, como ya era de esperar.

Guastalla (69) estudió también la influencia que ejerce un tensioactivo sobre los ciclos de histéresis. Los mismos experimentos realizados con las placas de parafina frente al agua, se repitieron en presencia de isobutil-naftalensulfonato sódico, con lo que se puso de manifiesto un desplazamiento de los ciclos de histéresis hacia zonas de mayores tensiones de adhesión, o lo que es lo mismo, de menores ángulos de contacto, además de una drástica disminución de las diferencias entre los ángulos de avance y de retroceso, en comparación con el agua pura.

Otros investigadores que han trabajado con ciclos de histéresis son Matalon y E.L. Zichy. Matalon (70) trazó las llamadas "curvas de tracción" representando el valor de la fuerza vertical ejercida sobre las láminas, en función de la altura del borde superior de la placa sobre el nivel cero de la superficie del líquido. E.L. Zichy (71) estudió las interacciones sólido-líquido dependientes del tiempo con una balanza de mojado. En este caso, la placa del sólido se mantiene siempre introducida parcialmente en el líquido, variándose el sentido de avance o de retroceso. Se registran así unos ciclos que reflejan si el comportamiento del sólido frente al mojado varía según el tiempo de contacto con el líquido. Este método permite evaluar los cambios en el mojado debidos a alteraciones en la interfase sólido-líquido.

2.1.4.2. Ultimas tendencias en el estudio de la interfase sólido-líquido

Actualmente las investigaciones sobre el mojado de sólidos por líquidos, se centra en el estudio de la interfase sólido-líquido, como en el caso del trabajo de Navascués y Berry (72), que establecen una teoría de mecánica estadística para dicha interfase y deducen expresiones para la tensión interfacial, trabajo de adhesión y ángulo de contacto.

Del Cerro y Jameson (73) presentan una teoría para determinar la configuración de equilibrio de sistemas conteniendo superficies libres. La teoría se aplica a una gota de líquido depositada sobre un plano sólido. El potencial de interacción se calculó usando un modelo molecular de esferas y suponiendo que las fuerzas de atracción entre moléculas son del tipo London-Van der Waals.

Schwartz (74, 75, 76) propone un modelo físico en el que la tensión en la interfaz sólido-líquido es el resultado de una densidad molecular distinta en la capa de líquido interfacial, que en el seno del líquido. En este modelo se aplican teorías moleculares del estado líquido, juntamente con conceptos de mecánica clásica.

Levine y Neale (77) elaboraron una teoría sobre la extensión del mojado sobre un medio poroso, y Morrow y Mc. Caffery (78) estudian el desplazamiento de un medio poroso mojado uniformemente. Blake y Ruschak (79) estudian el mojado de una placa sólida introducida y retirada en el seno de un líquido variando la velocidad de introducción. Encuentran que mientras a velocidades lentas las líneas de mojado entre sólido y líquido son rectas, cuando la velocidad es suficientemente rápida se obtienen líneas quebradas, en forma de dientes de sierra. Estos autores ofrecen una explicación cuantitativa a este fenómeno, basada en el postulado que, para un sistema dado, existe una velocidad máxima hasta la cual el mojado se realiza satisfactoriamente. El modelo para explicar el mojado considera un proceso de adsorción-desorción, en el cual, cuando la línea de mojado avanza, las moléculas adsorbidas en la interfaz sólido-líquido inicial, son desplazadas por moléculas del líquido que avanza, creándose una nueva interfaz de relativo equilibrio. Este modelo se analiza (80, 81) mediante la teoría de mecánica estadística desarrollada por Eyring (82), deduciéndose una expresión que relaciona el ángulo de contacto dinámico con la velocidad del mojado.

Otro trabajo muy reciente es el de Norman R. Morrow y Mai Dong Nguyen (83) sobre el efecto de la velocidad de formación de la interfaz sobre los ángulos de contacto dinámicos en superficies rugosas de baja energía superficial. En este trabajo se determinan los ángulos de avance y retroceso mediante ascensión capilar en superficies rugosas de politetrafluoretileno para varios líquidos. El método seguido consiste en introducir el tubo de PTFE cuya superficie interna era rugosa, en el interior del líquido, a distintas velocidades midiendo con un catetómetro la altura del líquido en el tubo. Estos autores encontraron que los ángulos de avance tendían a incrementarse ligeramente con la velocidad de formación de la interfaz, mientras que los ángulos de retroceso disminuían ligeramente.

Estas variaciones, no obstante, no sobrepasan los 3°, por lo que la conclusión deducida de estos experimentos, es que la velocidad de formación de la interfaz apenas tiene influencia en los ángulos de contacto, para sistemas en los que no existen cambios de no-equilibrio.

Otro trabajo reciente es el de Gary F. Teletzke (84), quien aplica la teoría del gradiente de fluidos a la investigación del mojado, demostrando que dicha teoría, original de Rayleigh (85) y Van der Waals (86), proporciona una simple pero precisa descripción de las películas fluidas y de sus interacciones con los sólidos, obteniéndose una buena concordancia entre los valores de tensiones interfaciales y ángulos de contacto estimados a través de esta teoría y los obtenidos de observaciones experimentales.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos químicos y materiales

3.1.1. Tensioactivos

3.1.1.1. Octil sulfato sódico

Suministrado por Merck. Referencia n° 12268. No presentó un mínimo apreciable en la representación de la tensión superficial frente a la concentración, por lo que se consideró de pureza apropiada para la preparación de soluciones.

3.1.1.2. Decil sulfato sódico

Suministrado por Merck. Referencia n° 12123. En la representación gráfica de la tensión superficial de las soluciones de este producto, en función de la concentración, se apreció un mínimo indicativo de impureza en la zona de concentraciones próximas a la "c.m.c." La purificación del compuesto se realizó mediante una extracción en continuo con etanol absoluto, para eliminar la posible impureza del alcohol graso insulfatado, seguida de otra extracción en continuo con éter etílico absoluto, para la eliminación de posibles sales inorgánicas.

Después de este proceso de purificación, las soluciones de este producto no presentaron un mínimo de tensión superficial al representar ésta en función de la concentración de tensioactivo.

3.1.1.3. Dodecíl sulfato sódico

Suministrado por Merck. Referencia n° 2969. Las soluciones de este producto presentaron un mínimo al representar la variación de la tensión superficial en función de la concentración. El producto fue sometido por lo tanto a los mismos procesos de purificación mencionados en el punto 3.1.1.2., obteniéndose un

producto adecuado para la preparación de soluciones.

3.1.1.4. Tetradecil sulfato sódico

Suministrado por Merck. Referencia n° 12272. Se evidenció también la existencia de impurezas, mediante un mínimo en los valores de la tensión superficial, cuando éste se representaba en función de la concentración. Este producto fue sometido también a purificación, para eliminar el posible alcohol graso libre y las sales inorgánicas, según se describe en el punto 3.1.1.2.

Las soluciones de este producto así purificado no dieron prácticamente mínimo al representar la tensión superficial en función de la concentración de tensioactivo.

3.1.1.5. N-(dodecanoamidopropil) betaína

Fórmula química: $C_{12}H_{25} - CO-NH-(CH_2)_3 - \overset{+}{N}(CH_3)_2 - CH_2 - COOH$. Sintetizada especialmente para esta investigación por los Laboratorios de Tensia Surfac (Barcelona).

El peso molecular es de 358 gramos por mol.

Por lo que respecta a su cadena hidrocarbonada, su pureza era del 99%, y tras su síntesis contenía cloruro sódico, monocloroacetato sódico y trazas de amino-amida. Para su purificación se procedió a eliminar la amino-amida sódica por tratamiento con ácido monocloroacético, según método convencional.

La posible impureza se eliminó por doble extracción con isopropanol seco en frío. Tras este proceso de purificación, el contenido en N-(dodecanoamidopropil) betaína fue superior al 99%, utilizando el método de hidrólisis y análisis automático de aminoácidos, descrito por Parra y colaboradores (182).

Para simplificar el nombre, se designará sólo como "dodecil amido betaína".

3.1.2. Materiales

3.1.2.1. Acero inoxidable (Cr₁₈ Ni₈ Fe).

Suministrado por Good Fellow Metals-Cambridge (Inglaterra).

Se utilizaron placas rectangulares de 35 x 20 mm, con un espesor de 0,100 mm, para realizar los ensayos tensiométricos de humectabilidad.

Las placas se sometieron a un proceso desengrasante con n - hexano, lavándose posteriormente con alcohol isopropílico y enjuagándose finalmente con agua destilada. Se dejaron secar en la estufa a 105° C, durante media hora.

Al plantear la investigación sobre la influencia de los agentes tensioactivos en el mojado de superficies sólidas, se pensó en los aceros inoxidable como sustrato, debido a su importancia tanto industrial como doméstica. Para conocer si las distintas composiciones del acero podían influir en la humectabilidad por soluciones de tensioactivo, se inició el trabajo ensayando cinco tipos de acero inoxidable austenítico, de composiciones Cr₁₈ Ni₈ Fe; Cr₁₈ Ni₁₀ Fe; Cr₁₈ Ni₈ Ti Fe; Cr₁₈ Ni₈ Mo₃ Fe y Cr₂₅ Ni₂₀ Fe.

Los estudios comparativos de humectabilidad de estos aceros inoxidables pusieron de manifiesto un comportamiento prácticamente idéntico de todos ellos frente a soluciones de tensioactivos.

Para realizar los estudios de humectación fue elegido el acero de composición Cr₁₈ Ni₈ Fe, por ser uno de los tipos más generalmente utilizados como material para la construcción de reactores y conducciones en las industrias químicas y de la alimentación, debido a su excepcional resistencia frente a la mayoría de los reactivos químicos, así como por su corriente empleo doméstico en forma de utensilios de cocina, que deben ser sometidos a frecuentes lavados con soluciones de agentes tensioacti-

vos. Hay que resaltar, por otra parte, que esta composición es especialmente indicada para resistir el ataque del agua marina, lo que aumenta sus posibilidades de aplicación.

3.2. Aparatos

3.2.1. Tensiómetro automático (LAUDA)

El tensiómetro LAUDA es un instrumento para la medición y registro de la tensión superficial de líquidos, de la tensión interfacial entre dos líquidos y de los ciclos de histéresis de mojado de un sólido por un líquido.

El principio de la medición se basa en el registro electrónico de la fuerza que el líquido produce sobre un cuerpo medidor, suspendido de un microcaptador de fuerzas. La fuerza se transforma en una tensión eléctrica continua, que es registrada en función del tiempo. Los cuerpos de medición normalmente empleados son un anillo de platino-iridio (método de Du Noüy) y una placa de platino (método de Wilhelmy). El tensiómetro consta básicamente de tres elementos funcionales: el módulo de medición, el módulo de control y el registrador gráfico.

- El módulo de medición (Fig.10), está compuesto por una guía vertical roscada, a lo largo de la cual se desplaza el soporte de la llamada mesa de atemperación, que contiene el recipiente con el líquido a estudiar, convenientemente termostatzado por circulación de agua proporcionada por un termostato, a través de una doble camisa; un motor para lograr el desplazamiento de la mesa de atemperación a través de la guía, y el sistema microcaptador de fuerzas, del que se suspende el cuerpo de medición que se introducirá en el líquido.
- El módulo de control, desde cuyo panel se ordenan todas las operaciones: avance o retroceso del motor, con el fin de introducir o retirar el cuerpo de medición del seno del líquido; velocidad a la que dichos procesos se efectúan tiempo de pausa entre dos mediciones consecutivas, calibración del aparato, etc.

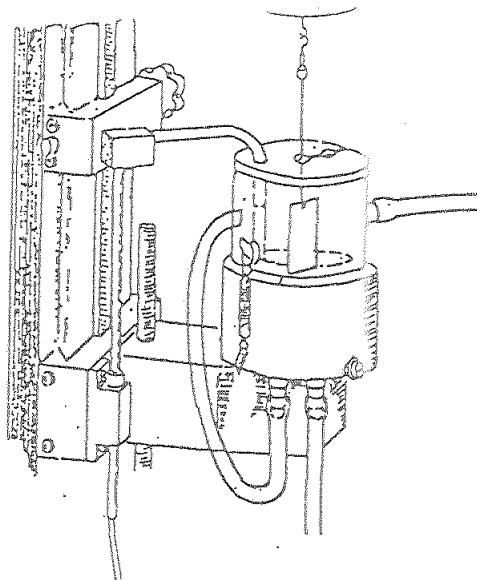


Fig. 10.- Módulo de medición del tensiómetro automático LAUDA

- El registrador, que presenta gráficamente la fuerza ejercida por el líquido sobre el cuerpo de medición, obteniéndose directamente de estas representaciones los valores de tensión superficial o interfacial, o los ciclos de histéresis de mojado, según la técnica utilizada.

3.2.2. Autoanalizador de aminoácidos. (BECKMAN 119-C).

El autoanalizador de aminoácidos BECKMAN 119-C es un instrumento para la determinación cuantitativa del contenido en aminoácidos de un hidrolizado proteico, mediante la elución cromatográfica a través de una columna de resina de intercambio iónico, y posterior determinación colorimétrica del complejo coloreado formado por reacción química entre los grupos α ó ϵ -NH₂ de los aminoácidos y la ninhidrina.

3.3. Métodos y técnicas empleadas

3.3.1. Determinación de la tensión superficial de soluciones por el método de la placa que se moja perfectamente, de Wilhelmy.

La determinación de la tensión superficial de un líquido mediante una placa que se moja perfectamente fue realizada por primera vez por Wilhelmy en 1863 (19), y empleada más tarde por Lord Rayleigh (21), Frumkin (20), Harkins y Anderson (88), y Dervichian (89).

Este método se basa en sumergir en un líquido una placa rectangular que se moja por él perfectamente, de dimensiones conocidas (con un espesor despreciable frente a la anchura) que está suspendida de un tensiómetro, el cual permite determinar la fuerza que el líquido ejerce sobre dicha placa. (Figura 11).

Si la lámina está completamente sumergida en el líquido y se comienza a tirar lentamente de ella, llega un momento en que la arista superior de la lámina alcanza la superficie del líquido, la cual con la paulatina extracción de la placa, se eleva, formándose un menisco que se apoya en dicha arista superior. Este menisco forma

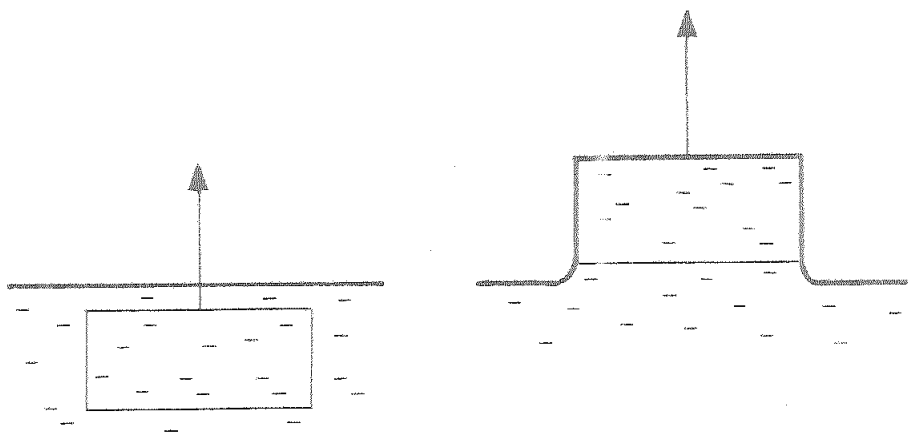


Fig. 11.- Caso de una lámina que se moja perfectamente.

un ángulo de contacto θ con la placa, ángulo que va decreciendo a medida que la placa emerge del líquido. Cuando este ángulo se hace nulo, el menisco queda pegado a la lámina de forma que esta permanece recubierta por una película de líquido (Figura 12). A partir del momento en que el ángulo θ se anula el trabajo realizado por el tensiómetro para extraer la placa se emplea en aumentar la superficie libre del líquido.

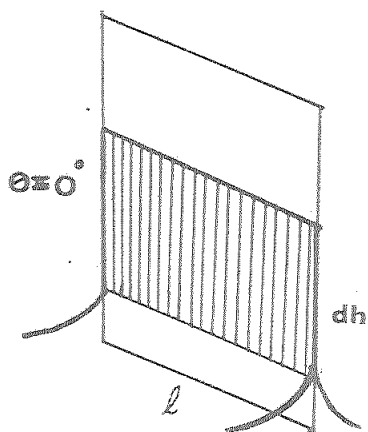


Fig.12.- Recubrimiento de la lámina que se moja perfectamente por una película de líquido.

Si se suponen nulos los efectos de los bordes de la lámina y del espesor de la misma

$$F \cdot dh = \gamma_L \cdot 2l \cdot dh$$

De aquí que pueda determinarse la tensión superficial:

$$\gamma_L = \frac{F}{2l}$$

En la práctica se calibra previamente el tensiómetro, de acuerdo con la anchura de la placa, de modo que proporcione directamente la tensión superficial del líquido.

3.3.2. Determinación de la tensión de adhesión, por el método de la placa que no se moja perfectamente.

En el caso que la lámina empleada no se moje perfectamente, el proceso es diferente. Sea una placa que, al igual que en el caso anterior, se ha sumergido completamente en el líquido (Figura 13). Cuando se sube lentamente hacia arriba la placa mediante el tensiómetro, la arista superior de la placa llega a tocar la superficie del líquido y al continuar la extracción, esta superficie se modifica formando un menisco con un ángulo de contacto que va decreciendo, hasta llegar a un valor determinado θ .

En este momento, la fuerza que el líquido ejerce sobre la lámina es $\gamma_L \cdot 2l \cdot \cos \theta$.

Cuando el tensiómetro continúa tirando de la placa, se observa que la placa sale aparentemente seca a través del menisco, sin que éste se deforme ya más. Los hermanos Guastalla señalan que el operador no trabaja en este momento contra fuerzas hidrostáticas, ni contra la tensión superficial, sino que el trabajo del tensiómetro se emplea en "secar" la placa.

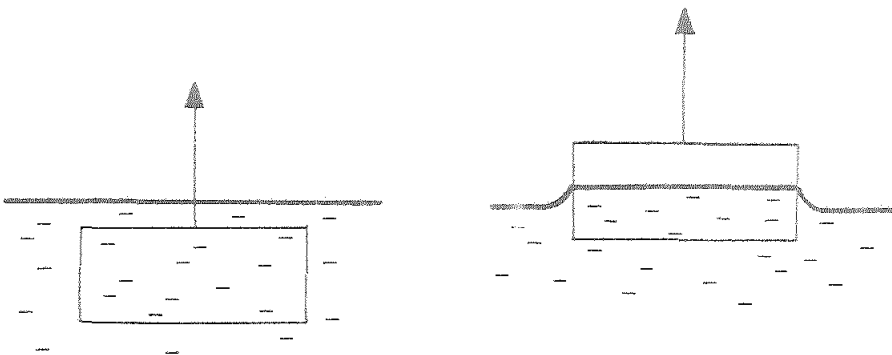


Figura 13.- Caso de una lámina que no se moja perfectamente.

Para interpretar este comportamiento, se presenta en la Figura 14 la placa en equilibrio con el líquido, que forma un menisco con un ángulo constante sobre ella.

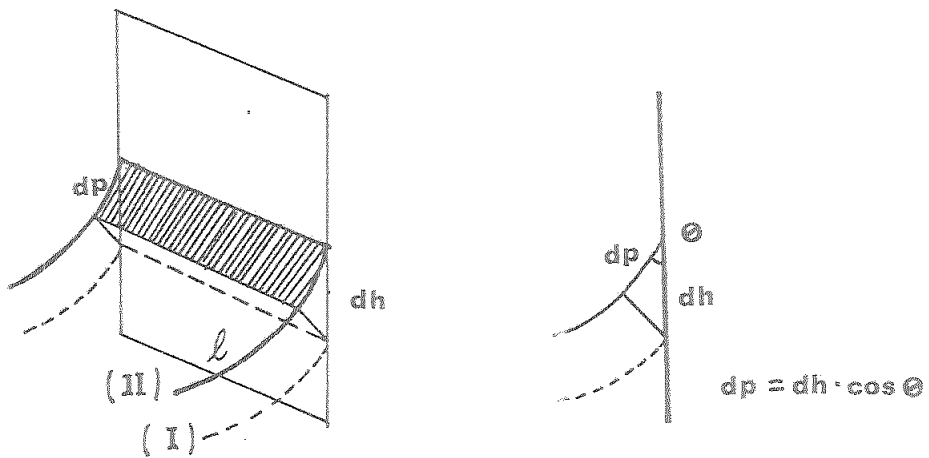


Fig. 14.- Menisco de una lámina que no se moja perfectamente.

En el mojado de la superficie $2l \cdot dh$ de la placa, el menisco del líquido ha pasado de la posición (I) a la (II), incrementándose la superficie libre del líquido, en " $2l \cdot dh \cdot \cos \Theta$ " (superficie rayada de la Figura).

Según se ha indicado anteriormente, el mojado de un sólido por un líquido viene determinado por dos tendencias opuestas: cesión de energía por parte del sólido (W_M : trabajo total de mojado), y gasto de dicha energía por el líquido, incrementando su superficie libre.

En el equilibrio, estas dos tendencias opuestas se contrarrestan, de modo que, al hacer el balance de energía se tiene

$$W_m \cdot 2l \cdot dh + \gamma_L \cdot 2l \cdot dh \cdot \cos \Theta = 0$$

luego $\gamma_L \cdot \cos \Theta = -W_m = \tau$

De aquí que Guastalla introduzca el término "trabajo de secado" representado por la letra τ , que define como el trabajo necesario para "secar" la unidad de superficie de un sólido humedecido, de forma isotérmica y reversible (opuesto al trabajo de mojado W_m)

Cuando el tensiómetro tira de la placa y ésta sale seca del líquido, toda la energía realizada, se emplea en secar la placa:

$$F.dh = \tau.2l.dh$$

de donde
$$\tau = \gamma_L \cdot \cos \theta = \frac{F}{2l}$$

Calibrando previamente el tensiómetro de acuerdo con la anchura de la placa, se obtiene directamente el valor de τ .

Este valor τ que Guastalla (48) define como trabajo de "secado" y que equivale a $\gamma_L \cdot \cos \theta$, corresponde a la llamada tensión de adhesión.

La importancia del concepto de energía de "secado" reside principalmente en el significado físico que da a la diferencia $\gamma_S - \gamma_{LS}$ que aparece en la ecuación de Young. En efecto, cuando Young (9) considera que una gota de líquido sobre una superficie sólida está en equilibrio bajo las acciones de las tensiones sólido-vapor γ_S , sólido-líquido γ_{SL} y la proyección sobre el plano de la superficie sólida de la tensión líquido-vapor o tensión superficial, obtiene la relación

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cdot \cos \theta$$

3.3.2.1. Cálculo de ángulos de contacto

Si mediante una placa de un sólido dado que no se moja perfectamente se determina según la técnica tensiométrica descrita en el apartado 3.3.2., el valor de la tensión de adhesión frente a un líquido de tensión superficial conocida, se tiene que:

$$\tau = \gamma_L \cdot \cos \theta$$

Conocidos τ y γ_L , puede calcularse el valor del ángulo de contacto θ .

$$\cos \theta = \frac{\tau}{\gamma_L}; \text{ de donde se obtiene } \theta.$$

En el trabajo experimental, se realizan para cada líquido, dos mediciones tensiométricas consecutivas: una con la placa que se moja perfectamente (con lo que se obtiene γ_L) y otra con la placa de acero inoxidable (con lo que se obtiene τ), calculando en cada caso el correspondiente valor de θ .

3.3.3. Registro de los ciclos de histéresis de mojado.

A Guastalla se debe la determinación de ciclos de histéresis de mojado mediante un tensiómetro (48, 66, 67, 68, 69).

Estos ciclos de histéresis proporcionan una información fundamental para el estudio del mojado de un sólido por un líquido, ya que permiten conocer el valor de la tensión de adhesión, y a partir de este valor, por cálculo, el de otras variables como son el ángulo de contacto, el trabajo de adhesión y el coeficiente de esparcimiento.

En realidad, en el ciclo de histéresis se determinan dos valores de tensión de adhesión: el valor correspondiente al avance del líquido sobre el sólido, y el de retroceso, los cuales proporcionarán respectivamente los ángulos de contacto de avance y de retroceso.

En la Figura 15 se muestran las distintas fases características del registro de un ciclo de histéresis de mojado, indicándose en cada caso la fuerza ejercida por el líquido sobre la placa, por unidad de longitud.

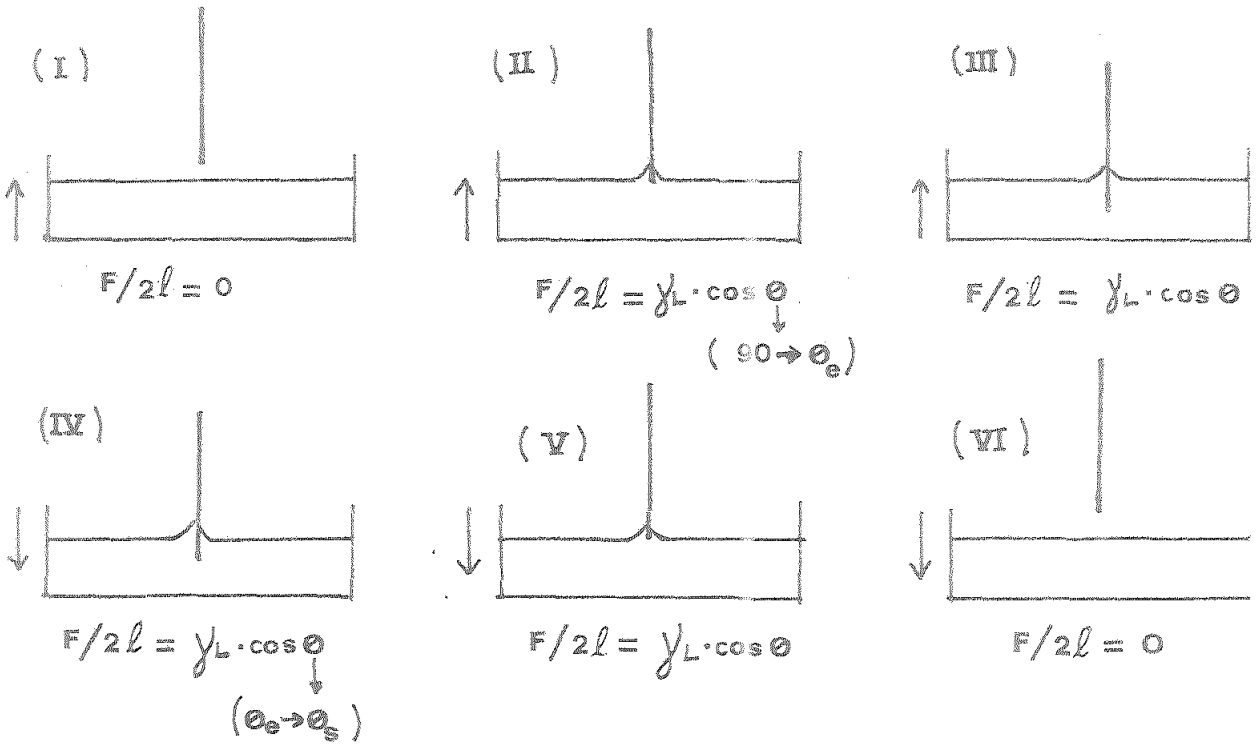


Fig. 15.- Distintas fases de obtención de un ciclo de histéresis de mojado.

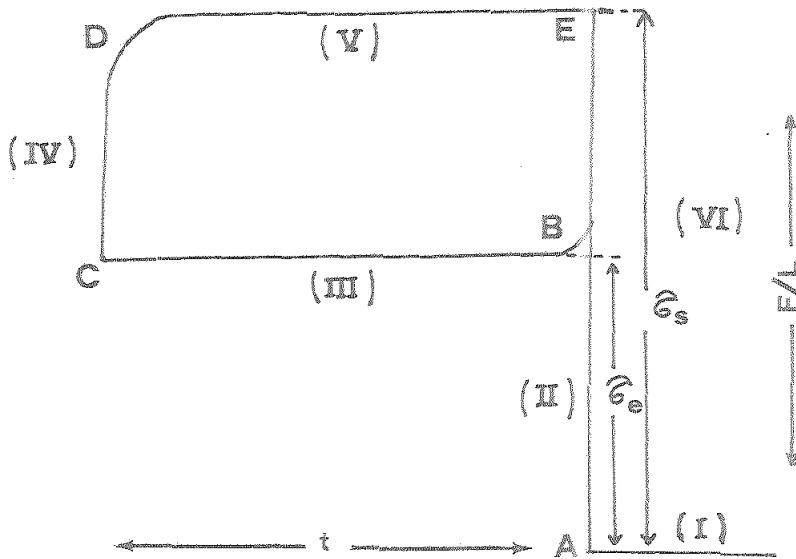


Fig. 16.- Ciclo de histéresis de mojado.

Para cada una de estas fases, se indica con la misma numeración el correspondiente tramo del ciclo de histéresis en la Figura 16.

A continuación se comenta brevemente una de estas fases:

- I) El recipiente que contiene el líquido se aproxima lentamente a la placa, que está suspendida del microcaptador de fuerzas del tensiómetro. Como aún no han entrado en contacto el sólido con el líquido no hay ninguna fuerza que actúe sobre la placa.
En el ciclo de histéresis, esta fase (I) se sitúa pues en la línea de base de fuerza cero.
- II) En este momento, la arista inferior de la placa toca la superficie del líquido, con lo que éste ejerce una fuerza sobre la placa.
Esta fuerza por unidad de longitud viene dada por $\gamma_L \cdot \cos \theta$ y el ángulo θ va variando desde 90° al inicio del contacto, hasta un valor θ_e de equilibrio de entrada de la placa en el líquido.
En el ciclo de histéresis se ve el aumento brusco de la fuerza de A hasta B, correspondiente a la variación del ángulo de contacto.
- III) La placa sigue penetrando en el seno del líquido, pero como se ha alcanzado ya el valor de equilibrio del ángulo de contacto, la fuerza ejercida sobre el sólido por unidad de longitud es constante: $\gamma_L \cdot \cos \theta_e$.
En el ciclo de histéresis, esto corresponde a la línea BC, de fuerza constante.
- IV) En este momento se cambia el sentido del movimiento del soporte de la mesa de atemperación, y la vasija que contiene el líquido empieza a descender, iniciándose la salida de la placa del seno del líquido.
Esto provoca una variación del ángulo de contacto, hasta llegar a otro valor de equilibrio correspondiente a la salida de la placa. Por lo tanto, al variar el ángulo θ_e hasta θ_s ,

la fuerza ejercida sobre la placa también variará. Esto se refleja en el ciclo de histéresis, en el tramo CD.

- V) Aquí se ha alcanzado un ángulo de contacto constante, correspondiente al equilibrio de salida de la placa del interior del líquido. La fuerza es constante y vale $\gamma_L \cdot \cos \theta_s$. En el ciclo de histéresis corresponde al tramo ED.
- VI) En este momento, la placa sale completamente del líquido, con lo que la fuerza se anula, y en el ciclo de histéresis la fuerza cae desde el punto E, hasta la línea de base de fuerza cero.

Aunque en la Figura se han representado los tramos CB y DE correspondientes a las fuerzas constantes, mediante líneas horizontales, en realidad presentan una cierta pendiente, debido al empuje de Arquímedes que actúa tanto más cuanto más se introduce el sólido en el líquido.

Este valor $\tau_e = \gamma_L \cdot \cos \theta_e$, proporcionará el valor del ángulo de contacto de entrada o de avance.

En el caso de la salida o retroceso, se tomará el valor τ_s en el momento que el sólido se separa del líquido, es decir sobre la línea AE del ciclo. A su vez, τ_s proporcionará el valor de ángulo de salida o retroceso.

3.3.4. Determinación del trabajo de adhesión sólido-líquido

En el apartado 2.1.1.2. se ha definido el trabajo de adhesión mediante la expresión:

$$W_{ad} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

Si, mediante la ecuación de Young, se sustituye la diferencia $\gamma_S - \gamma_{SL}$ por su equivalente $\gamma_L \cdot \cos \theta$, tenemos:

$$W_{ad} = \gamma_L + \gamma_L \cdot \cos \theta$$

o lo que es lo mismo:

$$W_{ad} = \gamma_L + \tau$$

Es decir, la suma de la tensión superficial del líquido y la tensión de adhesión entre el sólido y el líquido, proporciona el valor del trabajo de adhesión por unidad de superficie.

3.3.5. Determinación de los coeficientes de esparcimiento.

En el apartado 2.1.1.9., se ha definido al coeficiente de esparcimiento, mediante la expresión:

$$S = \tau - \gamma_{SL} + \gamma_S - \gamma_L$$

Sustituyendo la diferencia $\gamma_S - \gamma_{SL}$ por su expresión equivalente $\gamma_L \cdot \cos \theta$, se tiene:

$$S = \gamma_L \cdot \cos \theta - \gamma_L$$

o lo que es lo mismo: $S = \tau - \gamma_L$

Es decir, la diferencia entre el valor de la tensión de adhesión entre el sólido y el líquido, y la tensión superficial del líquido, proporciona el valor de coeficiente de esparcimiento.

3.3.6. Determinación de la concentración micelar crítica (c.m.c.) de tensioactivos.

La concentración micelar crítica de los tensioactivos, se determinó a partir de las representaciones gráficas de tensión superficial frente al logaritmo del número (adimensional) que indica cuantos milimoles por litro tiene la concentración de tensioactivo.

Estas representaciones permiten determinar el valor de concentración a partir del cual la tensión superficial se estabiliza a un valor constante, indicando el inicio de la formación de agregados micelares.

3.3.7. Determinación cromatográfica de los productos de hidrólisis de la N-(dodecanoamidopropil) betaína. (87).

El contenido en alquilamido betaína ha sido determinado como ácido N,N-dimetil-N-(aminopropil) aminoacético (ADAA) $H_2N-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2CH_2COOH$, a través de la técnica cromatográfica de intercambio iónico. Para ello se aisló inicialmente este derivado procedente de la hidrólisis del tensioactivo anfotérico y se purificó cuidadosamente.

3.3.7.1. Hidrólisis ácida de la N-(dodecanoamidopropil) betaína.

Se realizaron dos modalidades distintas de hidrólisis: a reflujo y en tubo cerrado con atmósfera de nitrógeno. 1 g de la dodecil amido betaína se hidroliza con 15 ml de ácido clorhídrico 6N a reflujo durante 4 horas. Posteriormente la solución se centrifuga a $1.176.000 \text{ m/seg}^2$ durante 20 minutos para separar la capa superior del ácido graso de la capa inferior correspondiente a la solución acuosa del ácido N,N-dimetil-N-(aminopropil) aminoacético la cual posteriormente, se extrae dos veces con n-hexano. Finalmente la solución acuosa se evapora en un rotavapor a sequedad, a fin de eliminar totalmente el ácido clorhídrico. El residuo seco obtenido se trata dos veces con alcohol absoluto a reflujo, durante 5 minutos, a fin de eliminar las sales minerales presentes. La solución etanólica así obtenida se concentra parcialmente y al enfriar en refrigerador cristaliza el compuesto deseado. La purificación final del producto se realiza por sucesivas recristalizaciones en alcohol absoluto, presentando un punto de fusión de $181-183^\circ \text{ C}$. Este producto es el ácido N,N dimetil-N-(amino propil) aminoacético (ADAA) que se ha caracterizado mediante análisis espectroscópicos IR y RNM.

En tubo cerrado en atmósfera de nitrógeno: 1 ml de la solución de N-(dodecanoamidopropil) betaína se hidroliza en un tubo de vidrio Pyrex con 15 ml de HCl 6N en atmósfera de nitrógeno a 108° C , durante 24 horas. Finalizada la hidrólisis, se procede con idéntica metódica experimental de la descrita anteriormente para la hidrólisis a reflujo.

3.3.7.2. Análisis colorimétrico del ácido N,N dimetil-N-(aminopropil) aminoacético.

La rotura del enlace amido de la N-(dodecanoamidopropil) betaína durante la hidrólisis ácida, promueve el aislamiento de un compuesto que presenta un grupo amino en su estructura molecular, lo cual permite su detección colorimétrica mediante el reactivo de ninhidrina-cadmio específico para determinar aminoácidos y otros compuestos aminados. Su determinación analítica se ha realizado mediante autoanalizador de aminoácidos, cuya técnica se basa en la capacidad de separación diferencial que presentan determinadas resinas de intercambio iónico. El análisis del compuesto ADAA mediante el autoanalizador de aminoácidos permite no solo su detección intrínseca, sino que además permite el análisis de otros compuestos aminados (en especial aminoácidos) que pueden estar incorporados a la muestra, sin existir solapamiento entre ellos.

De este modo el contenido en N-(dodecanoamidopropil) betaína de una muestra se ha determinado como compuesto ADAA, a partir de los valores del cromatograma obtenido mediante el autoanalizador de aminoácidos.

RESULTADOS Y DISCUSION

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Humectabilidad del acero inoxidable (Cr₁₈Ni₈Fe) en soluciones de alquilsulfatos con cadenas hidrocarbonadas entre 8 y 14 átomos de carbono

4.1.1. Determinación de la variación de la tensión superficial de las soluciones en función de la concentración de tensioactivo

Las medidas de tensión superficial de las soluciones acuosas de tensioactivo, se realizaron utilizando un tensiómetro LAUDA automático, provisto de termostatación, realizándose las determinaciones a $20^{\circ} \text{C} \pm 0,10^{\circ} \text{C}$, por el método de la placa de platino que se moja perfectamente, de Wilhelmy (3.3.1).

El agua utilizada para la preparación de las soluciones, fue obtenida de un aparato Millipore, que proporciona un agua de 12 Megohms cm de resistividad; se destiló dos veces según NORMA UNE 55 - 521 - 74, obteniéndose un agua con una tensión superficial de 71,8 mN/m, usando el método antes citado.

La preparación de las soluciones se realizó mediante diluciones a partir de una solución madre concentrada. Las soluciones ya preparadas se dejaron estabilizar cierto tiempo antes de medirse la tensión superficial. En el caso de soluciones muy diluidas, el tiempo de estabilización llegó a las 20 horas, manteniéndose el recipiente cerrado bajo atmósfera de nitrógeno.

4.1.1.1. Octil sulfato sódico

Los valores de tensión superficial en función de la concentración de tensioactivo se presentan en la Tabla siguiente y se representan en la Figura 17, en función del logaritmo del número que indica los milimoles por litro que tiene la concentración.

C (mmol/L)	1,4	7,0	13,9	30,0	40,0	60,0	80,0	100,0	120,0	140,0
γ_L (mN/m)	66,2	63,0	61,4	54,5	51,0	44,1	41,2	37,5	36,5	37,0

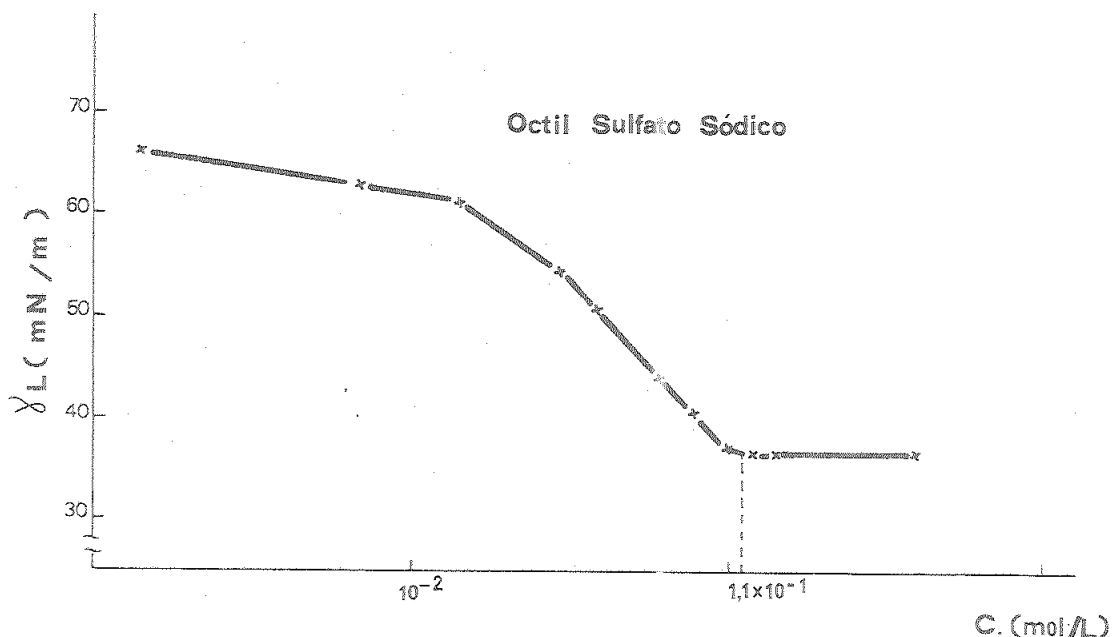


Fig. 17.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración de octil sulfato sódico.

En la bibliografía (51), se encuentran valores de c.m.c. para dicho tensioactivo, alrededor de $118 \cdot 10^{-3} M$, por lo que se considera existe una buena concordancia con el valor que podemos deducir de nuestros datos experimentales $(110,0 \pm 4,0) \cdot 10^{-3} M$.

4.1.1.2. Decil sulfato sódico

Los valores obtenidos se resumen en la Tabla siguiente y se representan en la Figura 18, en función del logaritmo del número que indica los milimoles por litro que tiene la concentración.

C (mmol/L)	2,5	5,0	10,0	14,0	17,5	21,0	24,0	26,0	28,0	30,0	38,5	50,0
γ_L (mN/m)	59,1	52,0	46,5	45,2	39,7	37,5	36,0	35,2	35,0	34,9	34,5	35,0

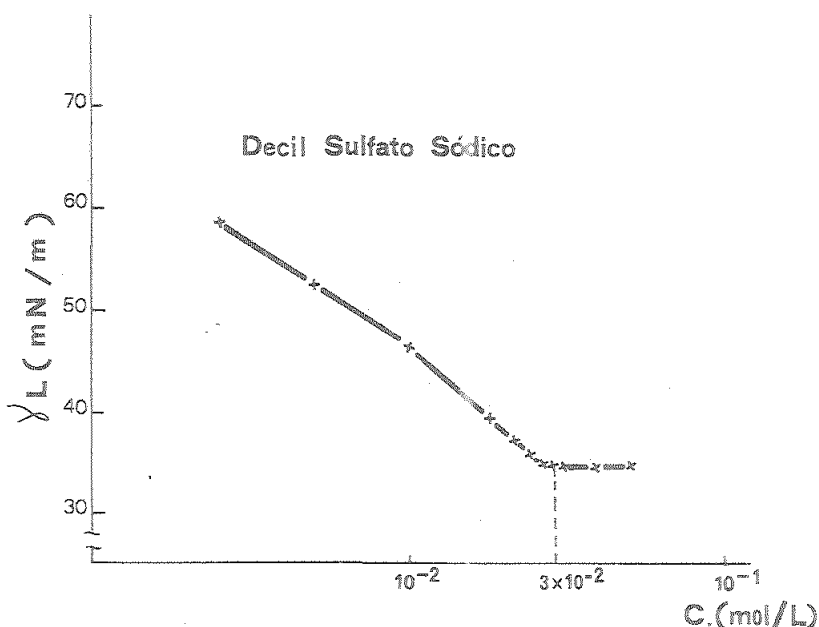


Fig. 18.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración de decil sulfato sódico.

Los valores de c.m.c. consignados en la bibliografía (51) para este tensioactivo, oscilan alrededor de $32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Existe pues una buena concordancia con el valor de c.m.c. que se puede deducir de los resultados experimentales $(30,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

4.1.1.3. Dodecíl sulfato sódico

Los valores determinados se recogen en la Tabla siguiente y se representan en la Figura 19, en función del logaritmo de la concentración.

C (mmol/L)	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	7,0	8,0	10,0
γL (mN/m)	69,5	62,8	58,2	52,0	43,5	36,0	35,0	35,2	35,1

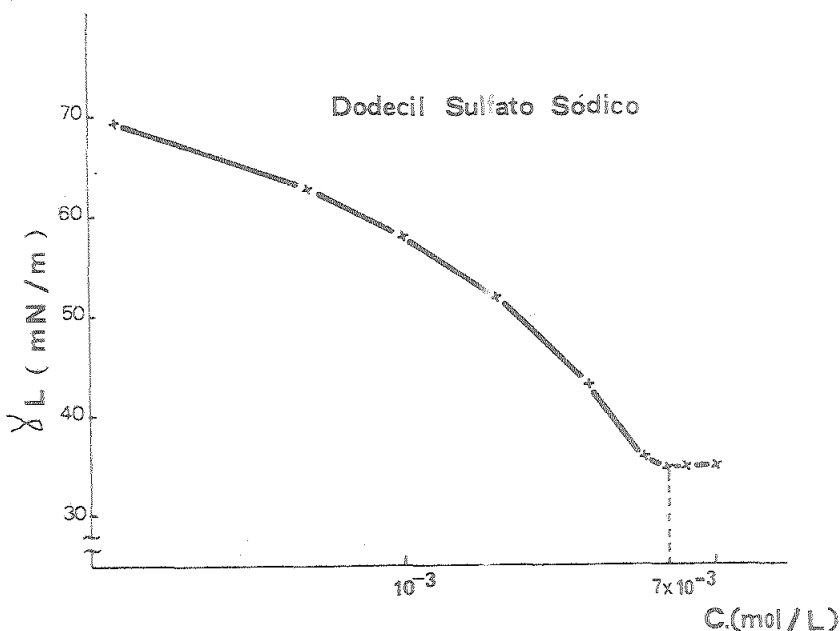


Fig. 19.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración de dodecil sulfato sódico.

Los valores de c.m.c. consignados en la bibliografía (51) oscilan alrededor de $8 \cdot 10^{-3} M$; en nuestro caso el valor determinado experimentalmente fué de $(7,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} M$.

4.1.1.4. Tetradecil sulfato sódico

Los valores de tensión superficial obtenidos para cada una de las concentraciones, se resumen en la Tabla siguiente, y se representan en la Figura 20 en función del logaritmo de la concentración del tensioactivo.

C (mmol/L)	0,08	0,16	0,32	0,63	0,95	1,26	1,60	1,80	2,05	2,50	3,16
γL (mN/m)	57,5	50,3	45,2	42,7	39,1	36,2	33,7	33,0	33,6	33,6	33,6

Los valores de c.m.c. registrados en la bibliografía (51) para este tensioactivo oscilan alrededor de $2 \cdot 10^{-3} M$, muy en concordancia pues, con el valor que se puede deducir de los datos experimentales $(1,90 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} M$.

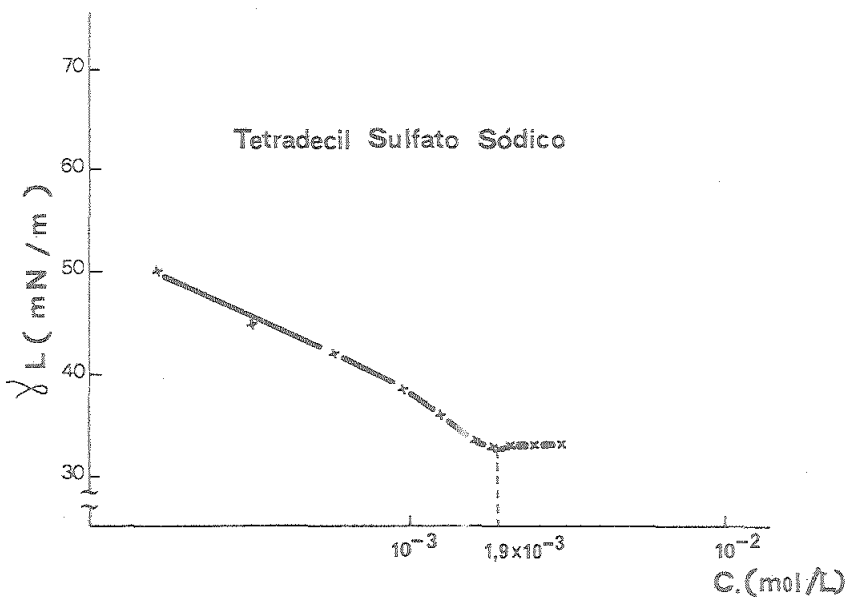


Fig. 20.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración de tetradecil sulfato sódico.

4.1.2. Determinación de los ángulos de contacto y coeficientes de esparcimiento en función de la concentración de tensioactivo, mediante el registro de los ciclos de histéresis de mojado.

Siguiendo la metódica descrita en 3.3.3., se registran los ciclos de histéresis de mojado al sumergir una placa de acero inoxidable en las soluciones de los alquilsulfatos. Para cada solución se realizan dos ciclos consecutivos, obteniéndose así datos relativos al primer y segundo mojado de la lámina metálica. En estos ciclos de histéresis se consideraron los valores de ángulos de contacto y de coeficientes de esparcimiento correspondientes a la introducción de la placa en el líquido, es decir, al avance, debido a que los ángulos de retroceso son muy pequeños, y en la mayoría de casos nulos, lo que impediría poner de manifiesto las diferencias que sobre el mojado tienen los distintos tensioactivos, o sus mezclas.

A partir de los datos de tensión superficial y de tensión de adhesión, se determinan por cálculo los demás parámetros de la interfase sólido-líquido.

En las tablas siguientes (I-IV) se presentan para cada concentración de las soluciones de tensioactivo, los valores correspondientes de tensión superficial γ_L , de tensiones de adhesión a la entrada para la primera inmersión τ_{e_1} , y a la entrada para la segunda inmersión τ_{e_2} , los ángulos de entrada para la primera y segunda inmersión θ_{e_1} y θ_{e_2} respectivamente calculados por la expresión $\cos \theta = \tau/\gamma_L$ y los coeficientes de esparcimiento Se_1 y Se_2 , correspondientes a la primera y segunda inmersión respectivamente. Para cada uno de estos valores se indica su límite de confianza al 95%, calculado a partir del conjunto de duplicaciones de tensiones superficiales y de tensiones de adhesión.

4.1.2.1. Octil sulfato sódico

En la tabla I se resumen las características del mojado del acero inoxidable $Cr_8Ni_{18}Fe$ frente a soluciones de este tensioactivo.

En la Figura 21 se representa la variación de los ángulos de contacto θ_{e_1} y θ_{e_2} en función de la concentración de este tensioactivo.

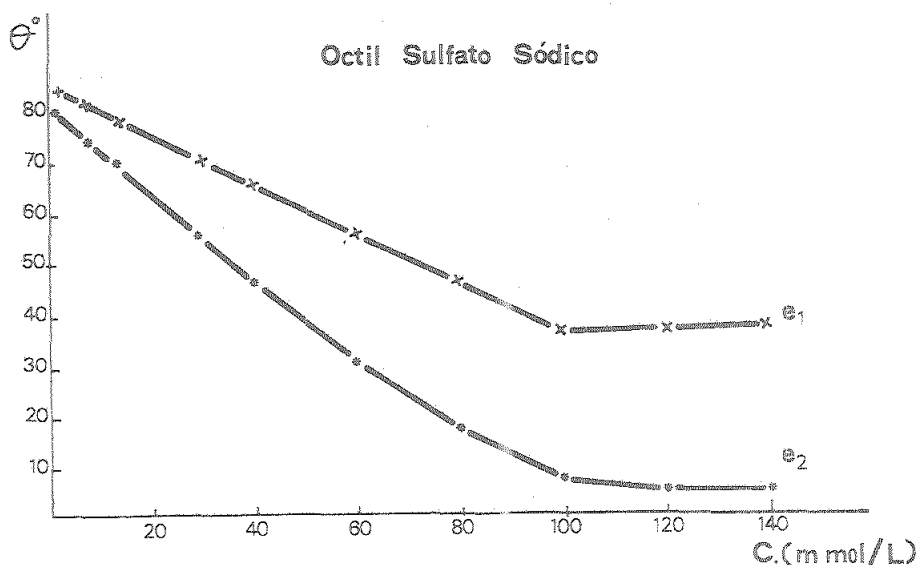


Figura 21.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración de octil sulfato sódico.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión respectivamente).

OCTIL SULFATO SODICO

TABLA I

c (mm)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos \theta_{e_1}$	$\cos \theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
1,4	66,2	8,0	12,3	0,121	0,186	83	80	-58,2	-53,9
7,0	63,0	10,7	18,7	0,170	0,297	81	73	-52,3	-44,3
13,9	61,4	13,9	21,2	0,226	0,345	78	70	-47,5	-40,2
30,0	54,5	18,6	31,3	0,342	0,574	70	55	-35,9	-23,2
40,0	51,0	21,0	35,4	0,423	0,695	65	46	-30,0	-15,6
60,0	44,1	25,6	38,1	0,580	0,864	55	30	-18,5	-6,0
80,0	41,2	28,5	38,7	0,697	0,939	46	20	-12,5	-2,5
100,0	37,5	30,0	37,1	0,800	0,989	37	8	-7,5	-0,4
120,0	36,5	28,9	36,1	0,792	0,989	38	8	-7,6	-0,4
140,0	37,0	29,0	36,5	0,784	0,986	38	9	-8,0	-0,5

- Variación con respecto a la concentración de Octil sulfato sódico, de la tensión superficial, las tensiones de adhesión, el coseno de los ángulos de contacto, los ángulos de contacto, y los coeficientes de esparramiento. (e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Se observa que los valores de ángulo de contacto para la primera inmersión (designados por e_1 en la gráfica) son mayores que los correspondientes a la segunda inmersión (e_2) para la misma concentración de tensioactivo. Esto parece indicar que el primer mojado modifica la placa en sentido de aumentar su carácter hidrófilo, de modo que el posterior mojado queda favorecido.

Se observa también, que estos ángulos disminuyen gradualmente con la concentración de tensioactivo, hasta llegar a una estabilización. En el caso del segundo ángulo de contacto e_2 , esta estabilización se alcanza para una concentración alrededor de la c.m.c. El hecho de que para concentraciones superiores a la c.m.c., el ángulo de contacto ya no se altere, hace pensar que dicho ángulo depende del tensioactivo en forma de monómetro presente en la disolución. De este modo es lógico que la curva del ángulo de contacto siga la misma tendencia que la de tensiones superficiales, cuando se representan en función del valor de la concentración lineal del tensioactivo.

En la Figura 22 se representan los coeficientes de esparcimiento para la primera y segunda inmersión, en función de la concentración de tensioactivo.

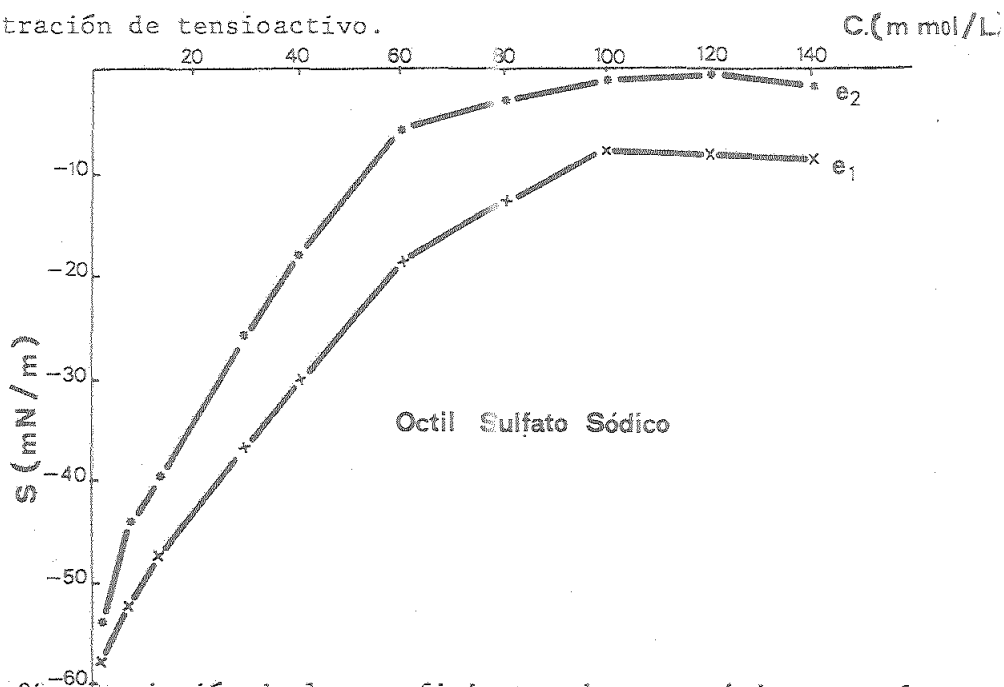


Fig. 22.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración de octil sulfato sódico.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

En esta Figura se observa que la curva correspondiente a la segunda inmersión, es la que consigue valores de coeficiente de esparcimiento menos negativos, o lo que es lo mismo, moja mejor. El mejor mojado se consigue en el margen de concentraciones próximas a la c.m.c. experimental, estabilizándose a continuación. Esto concuerda con los resultados obtenidos con los ángulos de contacto antes mencionados.

4.1.2.2. Decil sulfato sódico

En la Tabla II se representan los datos de mojado obtenidos para este tensioactivo.

En la Figura 23 se representan los ángulos de contacto θ_{e_1} y θ_{e_2} en función de la concentración de tensioactivo.

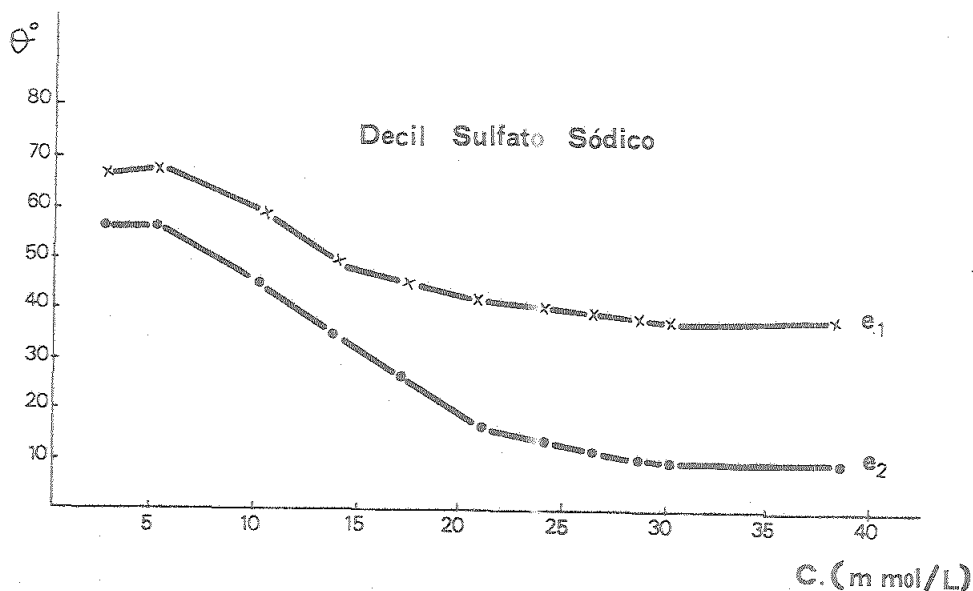


Fig. 23.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración de decil sulfato sódico.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Se observan tendencias semejantes al caso del octil sulfato: los ángulos de contacto correspondientes al segundo mojado son

DECIL SULFATO SODICO

TABLA II

c (mm)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos \theta_{e_1}$	$\cos \theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
2,5	59,1	23,1	33,0	0,391	0,559	67	56	-36,0	-26,1
5,0	52,0	20,3	29,1	0,391	0,559	67	56	-31,7	-22,9
10,0	46,5	23,9	32,9	0,515	0,707	59	45	-22,5	-13,6
14,0	45,2	29,6	37,5	0,656	0,829	49	34	-15,5	-7,7
17,5	39,7	28,1	35,4	0,707	0,891	45	27	-11,6	-4,3
21,0	37,5	27,9	36,0	0,743	0,961	42	16	-9,6	-1,4
24,0	36,0	27,6	34,9	0,766	0,970	40	14	-8,4	-1,1
26,0	35,2	27,3	34,4	0,777	0,978	39	12	-7,8	-0,8
28,0	35,0	27,6	34,5	0,788	0,985	38	10	-7,4	-0,5
30,0	34,9	27,5	34,4	0,788	0,985	38	10	-7,4	-0,5
38,5	34,5	27,2	34,0	0,788	0,985	38	10	-7,3	-0,5
50,0	35,0	27,6	33,3	0,788	0,985	38	10	-7,4	-1,7

- Variación con respecto a la concentración de Decil sulfato sódico, de la tensión superficial, las tensiones de adhesión, el coseno de los ángulos de contacto, los ángulos de contacto y los coeficientes de esparcimiento.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

menores a los del primer mojado, estabilizándose estos ángulos progresivamente con la concentración, siendo para el caso de la segunda inmersión cuando se obtiene el ángulo de contacto menor, el cual se estabiliza para una concentración aproximada a la c.m.c. experimental.

En la Figura 24 se representan los coeficientes de esparcimiento con respecto a la concentración de este tensioactivo.

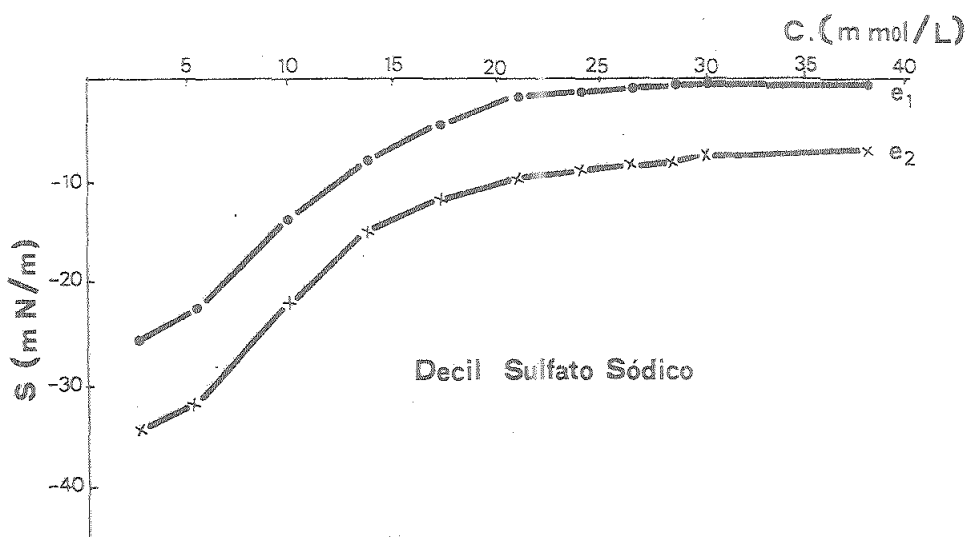


Fig. 24.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración de decil sulfato sódico.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Los resultados representados confirman todo lo establecido para el caso de los ángulos de contacto: el mejor mojado se consigue en la segunda inmersión, y a partir de una concentración del orden de la c.m.c. experimental.

4.1.2.3. Dodecil sulfato sódico

La Tabla III refleja los valores de mojado obtenidos para este tensioactivo. En la Figura 25 se representan los ángulos de contacto para el dodecil sulfato sódico frente al acero inoxidable ($Cr_{18}Ni_8Fe$).

DODECIL SULFATO SODICO

TABLA III

c (mm)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos\theta_{e_1}$	$\cos\theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
0,10	69,5	21,5	24,9	0,309	0,358	72	69	-48,0	-44,6
0,5	62,8	22,5	24,5	0,358	0,391	69	67	-40,3	-38,3
1,0	58,2	22,7	24,6	0,391	0,423	67	65	-35,4	-33,6
2,0	52,0	24,4	26,0	0,469	0,500	62	60	-27,6	-26,0
4,0	43,5	27,4	31,3	0,629	0,719	51	44	-16,1	-12,2
6,0	36,0	23,6	33,8	0,656	0,940	49	20	-12,4	-2,2
7,0	35,0	23,9	34,6	0,682	0,988	47	9	-11,1	-0,4
8,0	35,2	24,5	34,8	0,695	0,988	46	9	-10,7	-0,4
10,0	35,1	24,4	34,6	0,695	0,985	46	10	-10,7	-0,5

- Variación con respecto a la concentración de Dodecil sulfato sódico, de la tensión superficial, las tensiones de adhesión, el coseno de los ángulos de contacto, ángulos de contacto y los coeficientes de esparcimiento.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Se ponen de manifiesto las mismas tendencias que para los anteriores alquilsulfatos aunque, en este caso, las diferencias entre los ángulos correspondientes a la primera y segunda inmersión para concentraciones bajas son menores.

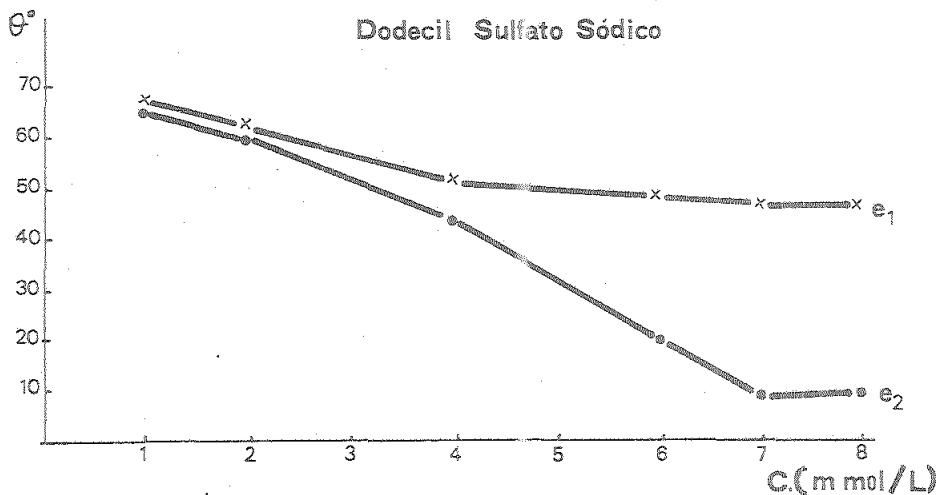


Fig. 25.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración de dodecil sulfato sódico.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Hay que observar no obstante, que la curva correspondiente a los ángulos de primera inmersión se estabiliza mucho antes que la correspondiente a los ángulos de la segunda inmersión; que lo hacen a partir del valor obtenido experimentalmente para la c.m.c.

En la Figura 26 se representan los valores de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración de tensioactivo.

Puede hacerse la misma valoración que para los casos anteriores, ya que las tendencias son las mismas.

TETRADECIL SULFATO SODICO

TABLA IV

c (mm)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos\theta_{e_1}$	$\cos\theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
0,08	57,5	18,7	23,4	0,326	0,407	71	66	-38,7	-34,1
0,16	50,3	17,2	22,8	0,342	0,454	70	63	-33,1	-27,5
0,32	45,2	16,9	22,6	0,375	0,500	68	60	-28,3	-22,6
0,63	42,7	16,7	24,5	0,391	0,574	67	55	-26,0	-18,2
0,95	39,1	18,3	27,2	0,469	0,695	62	46	-20,7	-11,9
1,26	36,2	23,4	30,7	0,643	0,848	50	32	-12,9	-5,5
1,60	33,7	21,7	31,7	0,643	0,940	50	20	-12,0	-2,0
1,80	33,0	21,2	32,0	0,643	0,970	50	14	-11,8	-1,0
2,05	33,6	22,0	32,8	0,656	0,978	49	12	-11,5	-0,8
2,50	33,6	21,6	34,3	0,643	0,985	50	10	-12,0	-0,5
3,16	33,6	21,6	34,1	0,643	0,986	50	10	-12,0	-0,5

- Variación con respecto a la concentración de Tetradecil sulfato sódico, de la tensión superficial, de las tensiones de adhesión, el coseno de los ángulos de contacto, los ángulos de contacto y los coeficientes de espaldamiento.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

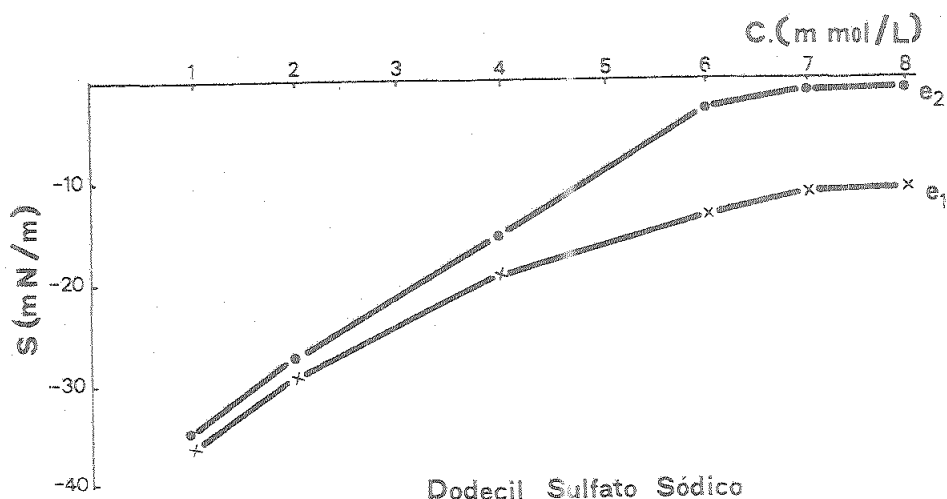


Fig. 26.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración de dodecil sulfato sódico.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

4.1.2.4. Tetradecil sulfato sódico

En la Tabla IV se resumen los datos de mojado obtenidos para este tensioactivo.

En la Figura 27 se representan los ángulos de contacto en función de la concentración de este tensioactivo.

Se observa que la curva de ángulos de contacto correspondientes a la primera inmersión, se estabiliza antes que la correspondiente a los ángulos de la segunda inmersión, que lo hacen para una concentración próxima a la c.m.c. experimental.

En la Figura 28 se representan los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración de tensioactivo.

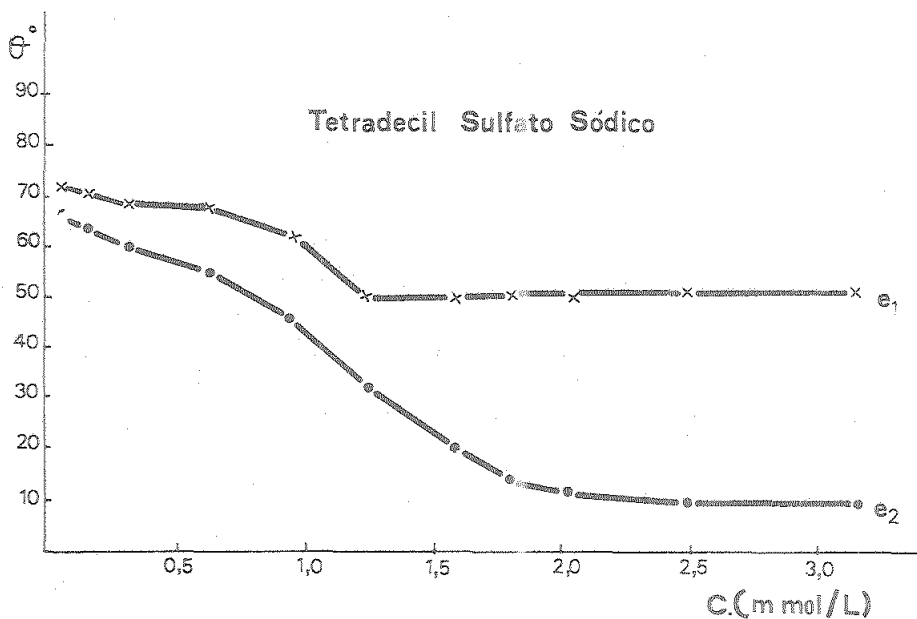


Fig. 27.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración de tetradecil sulfato sódico.
(e₁ y e₂, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

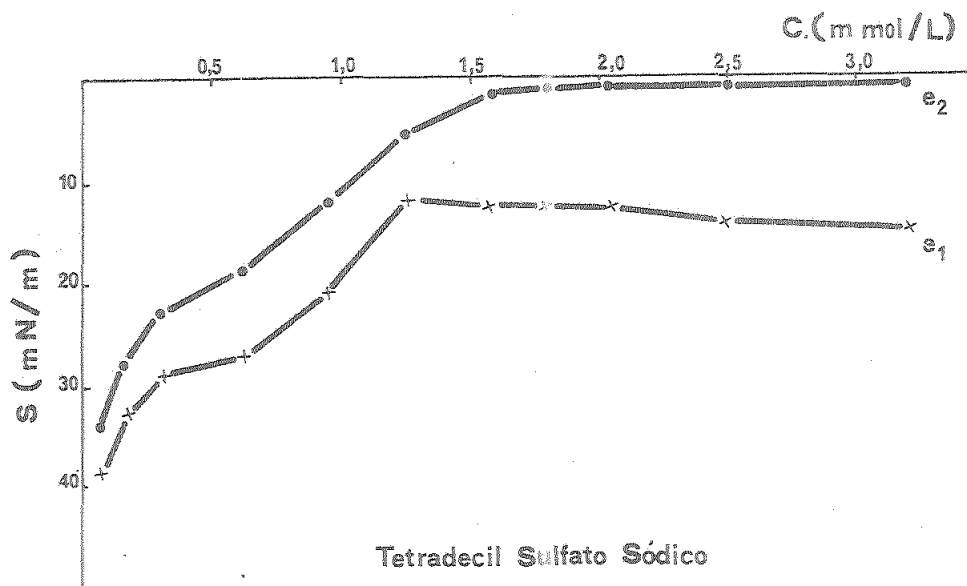


Fig. 28.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración de tetradecil sulfato sódico.
(e₁ y e₂, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Se observa un comportamiento similar al de los anteriores alquilsulfatos.

COMPORTAMIENTO GLOBAL OBSERVADO

Para resumir conjuntamente el comportamiento como agentes de mojado de las soluciones de alquilsulfatos frente al acero $Cr_{18}Ni_8Fe$, se representan en la Figura 29 los valores de todos los ángulos de contacto, y en la Figura 30 los de todos los coeficientes de esparcimiento, siempre en función de la concentración.

Si se observa la Figura 29 cabe destacar las siguientes generalidades.

- 1) Cuanto mayor es el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada del alquilsulfato, menor concentración se precisa para conseguir el máximo efecto de mojado para cada uno de estos productos.
- 2) Cuanto mayor es el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada del alquilsulfato, mayor es el valor de ángulo de contacto de equilibrio para la primera inmersión: por lo tanto, frente a una primera inmersión, cuanto menor la longitud de cadena, mejor mojado.
- 3) Los valores de equilibrio para los ángulos de la segunda inmersión son prácticamente iguales en todos los casos (sobre los $9-10^\circ$), o lo que es lo mismo, el mojado que se consigue en la segunda inmersión es prácticamente independiente de la longitud de cadena del alquilsulfato, lo que haría pensar que la adsorción en el metal ha tenido lugar vía enlace hidrofóbico.
- 4) El valor de concentración de cada alquilsulfato para conseguir el ángulo de equilibrio para la segunda inmersión,

coincide con el valor determinado experimentalmente, de la c.m.c. de cada alquilsulfato, es decir, que a partir de la c.m.c. se obtiene prácticamente el máximo de humectabilidad.

5) Los ángulos de contacto para la primer inmersión son mayores que los correspondientes a la segunda inmersión; es decir, después de la primera inmersión, la placa se moja con más facilidad.

La Figura 30 muestra estas cinco generalidades referidas a los coeficientes de esparcimiento.

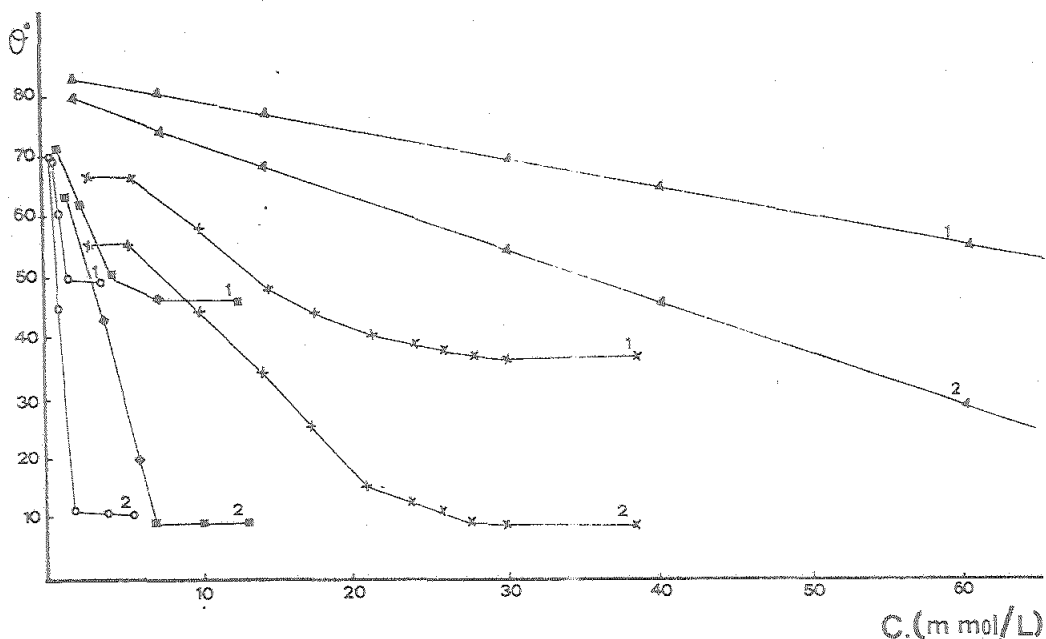


Figura 29.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración para los tensioactivos tipo alquil sulfato, con longitud de cadena hidrocarbonada entre 8 y 14 átomos de carbono.

o Tetradecil sulfato sódico

■ Dodecil sulfato sódico

x Decil sulfato sódico

▲ Octil sulfato sódico

(1 y 2, curvas correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

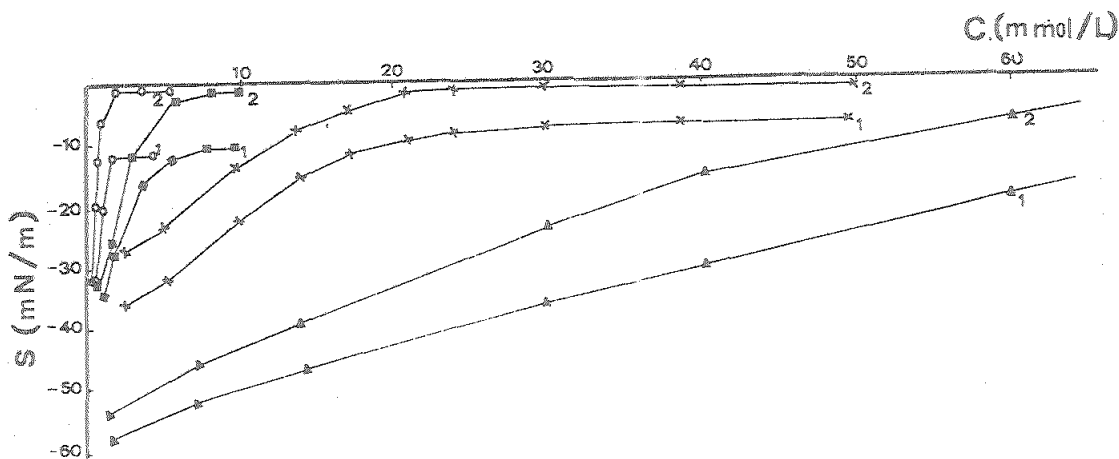


Fig. 30.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, para los tensioactivos tipo alquilsulfato, con longitudes de cadena hidrocarbonada entre 8 y 14 átomos de carbono.

o Tetradecil sulfato sódico.

● Dodecil sulfato sódico.

x Decil sulfato sódico

▲ Octil sulfato sódico

(1 y 2, curvas correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente.

4.2. Humectabilidad de acero inoxidable ($Cr_{16}Ni_8Fe$) por soluciones de dodecil amido betaína.

4.2.1. Determinación de la variación de la tensión superficial de las soluciones en función de la concentración de tensioactivo.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla siguiente, y se representan en la Figura 31.

C (mmol/L)	0,10	0,25	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	12,0
γ_L (mN/m)	46,9	37,3	30,3	28,4	28,5	28,6	28,6	28,7	29,0	29,0

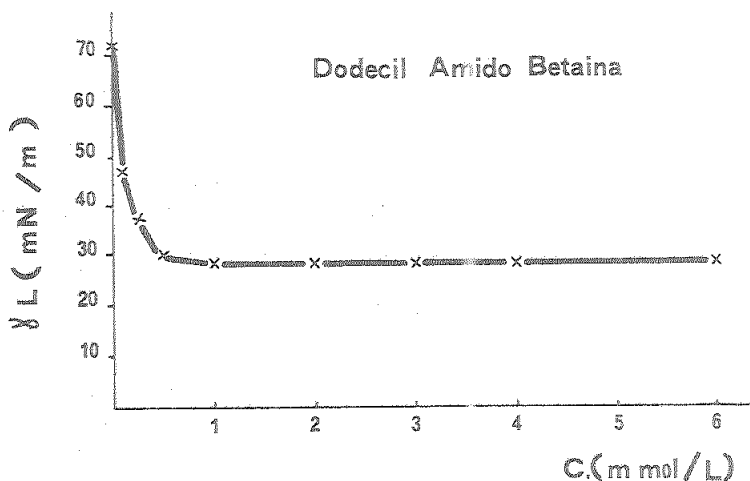


Fig. 31.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración para la dodecil amido betaína.

4.2.2. Determinación de los ángulos de contacto y de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración de tensioactivo, mediante el registro de los ciclos de histéresis de mojado.

En la Tabla V se resumen los datos obtenidos para las soluciones de dodecil amido betaína, en el mojado de acero inoxidable.

En la Figura 32 se representan gráficamente las variaciones de los ángulos de contacto en función de la concentración.

DODECIL AMIDO BETAÏNA

TABLA V

c (mm)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos\theta_{e_1}$	$\cos\theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
0,10	46,9	13,3	22,3	0,285	0,475	74	62	-33,4	-24,4
0,25	37,3	18,7	23,7	0,501	0,635	60	51	-18,6	-13,6
0,50	30,3	16,1	19,9	0,530	0,656	58	49	-14,2	-10,4
1,00	28,4	22,1	25,7	0,777	0,906	39	25	-6,3	-2,7
2,00	28,5	23,1	26,8	0,809	0,940	36	20	-5,4	-1,6
3,00	28,6	22,5	26,6	0,788	0,929	38	21	-6,1	-2,0
4,00	28,6	22,3	27,1	0,781	0,948	38	18	-6,3	-1,5
6,00	28,7	21,9	26,9	0,764	0,939	40	20	-6,8	-1,8
8,00	29,0	22,5	27,2	0,777	0,939	39	20	-6,5	-1,8
12,00	29,0	22,5	27,4	0,777	0,946	39	19	-6,5	-1,6

-- Variación con respecto a la concentración de Dodecil amido betaïna, de la tensión superficial, de las tensiones de adhesión, el coseno de los ángulos de contacto, los ángulos de contacto y los coeficientes de esparcimiento.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

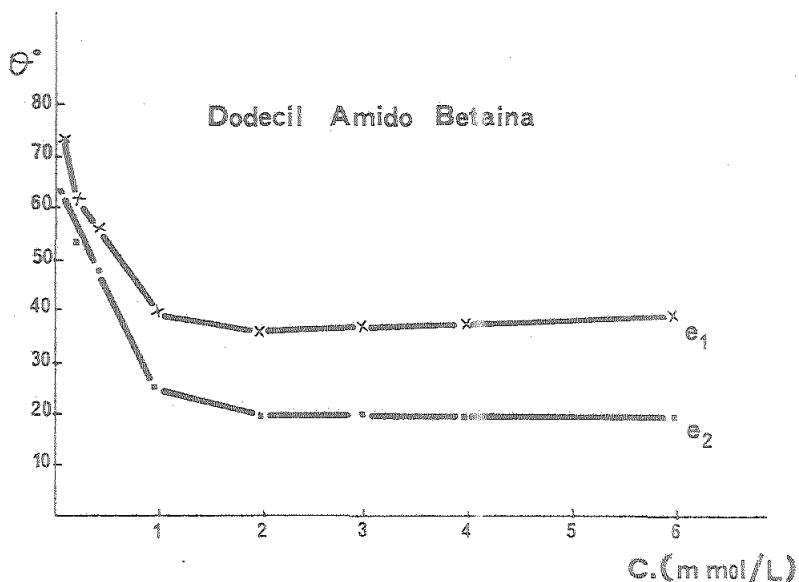


Fig. 32.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración de dodecil amido betaína.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión respectivamente).

En esta Figura se pone de manifiesto un comportamiento global semejante al de los alquilsulfatos, es decir, los ángulos de contacto correspondientes a la segunda inmersión, son menores que los de la primera, y la concentración para la cual el ángulo correspondiente a la segunda inmersión se estabiliza, se aproxima al valor experimental de la c.m.c., con menor precisión que en el caso de los alquilsulfatos.

En la Figura 33 se representan las variaciones del coeficiente de esparcimiento en función de la concentración de dodecil amido betaína.

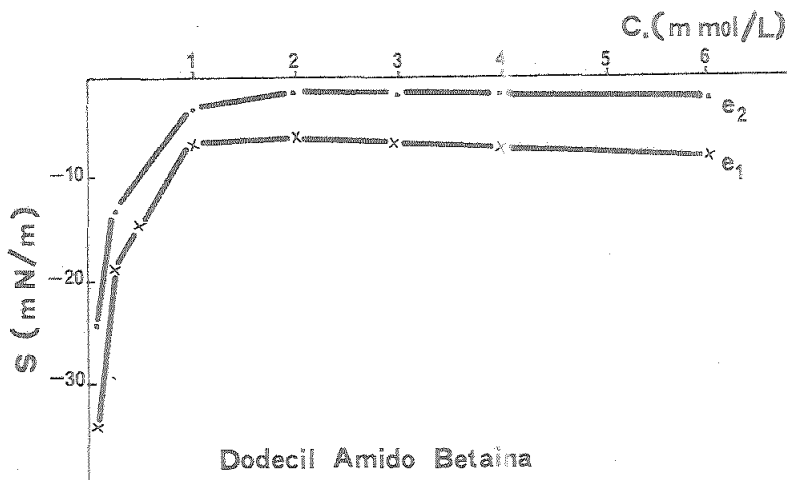


Fig. 33.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración de dodecil amido betaína.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Las mismas conclusiones con respecto al mojado pueden aplicarse a los coeficientes de esparcimiento.

4.3. Humectabilidad del acero inoxidable ($Cr_8Ni_{18}Fe$), frente a soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína.

Una vez examinadas las características humectantes del dodecil sulfato sódico y de la dodecil amido betaína por separado, puede examinarse el comportamiento de mezclas en distintas relaciones molares de estos dos tensioactivos.

El interés por este tipo de mezclas proviene de las importantes conclusiones de un trabajo realizado por J. García Domínguez (87) sobre la inhibición de la adsorción de dodecil sulfato sódico sobre "stratum corneum" en presencia de determinadas cantidades de alquil amido betaína. Esta disminución de la adsorción del dodecil sulfato sódico conduce a una menor irritabilidad de la piel, lo que abre interesantes posibilidades en el campo de la Ciencia Cosmética.

Por esta razón, se pensó que la influencia de soluciones mixtas de un tensioactivo aniónico y un anfotérico sobre el efecto humectante para una superficie sólida metálica merecía ser investigada, a la luz de los resultados obtenidos para alquilsulfatos puros.

De entre los diferentes alquilsulfatos posibles, se ha utilizado en esta fase de investigación, el dodecil sulfato sódico, por tener su molécula la misma longitud de cadena alquílica que la del tensioactivo anfotérico.

Las mezclas de dodecil sulfato sódico y N-(dodecanoamidopropil)betaína se prepararon en distintas relaciones molares desde 1/0 (correspondiente al dodecil sulfato solo) a 0/1 (correspondiente a la dodecil amido betaína sola), pasando por 6/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 y 1/6.

Cuando se cita a una concentración determinada de la mezcla, se indica que esta concentración corresponde a la suma de las concentraciones molares de cada uno de los componentes, conservándose entre estos la relación molar.

Por ejemplo, para una relación molar 2/1 de dodecil sulfato/N-(dodecanoamidopropil)betaína, una concentración total de 6 mmol/L, significa que la solución contiene 4 mmol/L de dodecil sulfato y 2 mmol/L de N-(dodecanoamidopropil) betaína.

Las soluciones de mezclas de dodecil amido betaína y dodecil sulfato sódico se prepararon por dilución a partir de soluciones madre de cada tensioactivo, y se dejaron en reposo el tiempo necesario para que la tensión superficial se estabilizara.

4.3.1. Determinación de la variación de la tensión superficial de las soluciones mixtas en función de la concentración total de tensioactivo, para las relaciones molares 6/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/4, 1/6.

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 6/1.

Los valores obtenidos de tensión superficial frente a la concentración total se resumen en la Tabla siguiente y se representan en la Figura 34.

C (mmol/L)	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0
γ_L (mN/m)	37,6	29,8	27,1	26,5	24,5	25,0	25,2	25,2

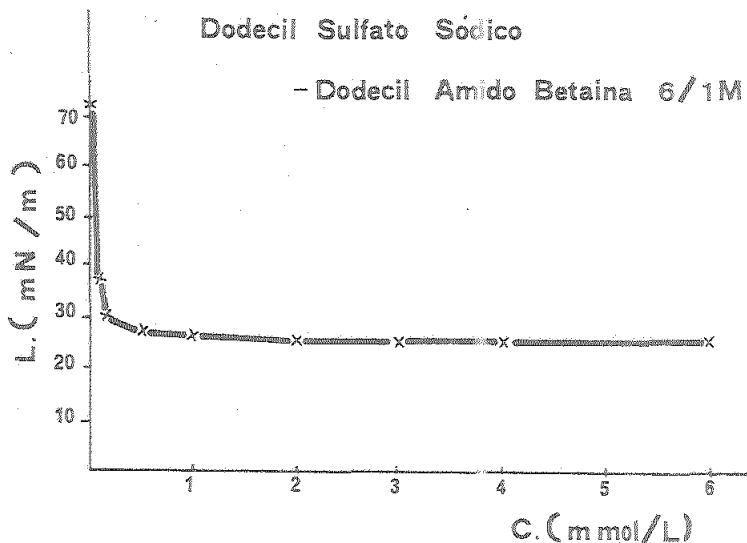


Figura 34.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración, para la mezcla de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 6/1.

La primera observación que sugiere esta curva, es que los valores de tensión superficial alcanzados con esta mezcla, unos 25 mN/m, son bastante menores que los de la N-(dodecanoamidopropil) betaína sola, unos 31 mN/m, y más aún con respecto al dode

cil sulfato sódico, unos 35 mN/m.

Por otra parte, la aparición de valores prácticamente constantes de esta tensión superficial se produce para una concentración ligeramente inferior a la de la N-(dodecanoamidopropil) betaína y considerablemente inferior con respecto al dodecil sulfato sódico (0,5 frente 0,8, y $7,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L respectivamente).

Por estas dos causas, es de esperar que la adición de N-(dodecanoamidopropil)betaína al dodecil sulfato, en dicha proporción de 6/1, mejorará las características humectantes que presentaban cada uno de los tensioactivos independientemente.

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar de 4/1.

En la Tabla siguiente se resumen los valores obtenidos de tensión superficial frente a la concentración, y se representan en la Figura 35.

C(mmol/L)	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	4,0	6,0
γ_L (mN/m)	33,5	30,3	27,1	24,0	24,2	24,6	24,8

En este caso la tensión superficial alcanzada en el equilibrio es de unos 24 mN/m, ligeramente inferior a la de la relación molar 6/1, y la estabilización de la tensión superficial se produce para una concentración aproximada de 1 mmol/L, parecida a la de la N-(dodecanoamidopropil) betaína pura, lo cual es un caso excepcional en la serie.

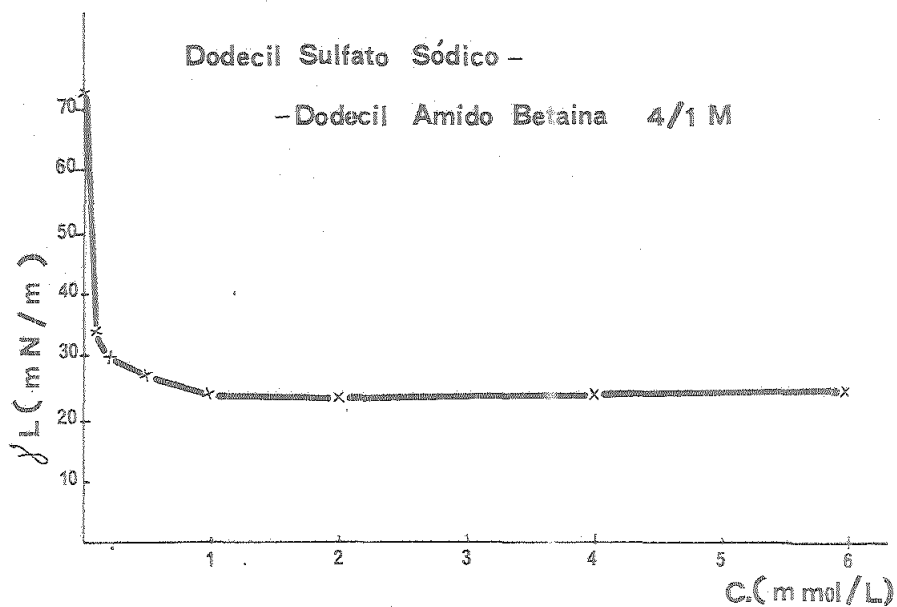


Figura 35.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración, para la mezcla de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 4/1.

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar de 2/1.

Los valores obtenidos de tensión superficial frente a concentración se resumen en la Tabla siguiente y se representan en la Figura 36.

C (mmol/L)	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	12,0
γL (mN/m)	54,1	33,6	28,4	27,5	24,8	23,3	24,7	24,2	26,1	25,6	25,6

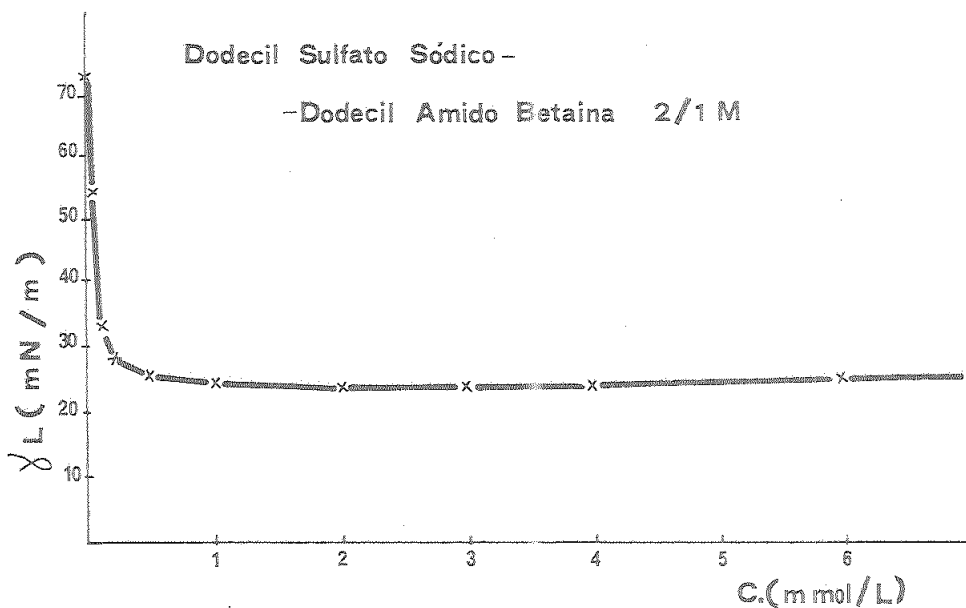


Figura 36.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración, para la mezcla de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 2/1.

Se repite el comportamiento observado para la relación molar 6/1, en cuanto a valores de tensión superficial alcanzados y concentraciones para las cuales esta tensión superficial llega a permanecer prácticamente invariable.

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar de 1/1.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla siguiente y se representan en la Figura 37.

C (mmol/L)	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
γ_L (mN/m)	38,3	29,1	27,7	26,1	25,1	25,0	26,1	25,8	25,8

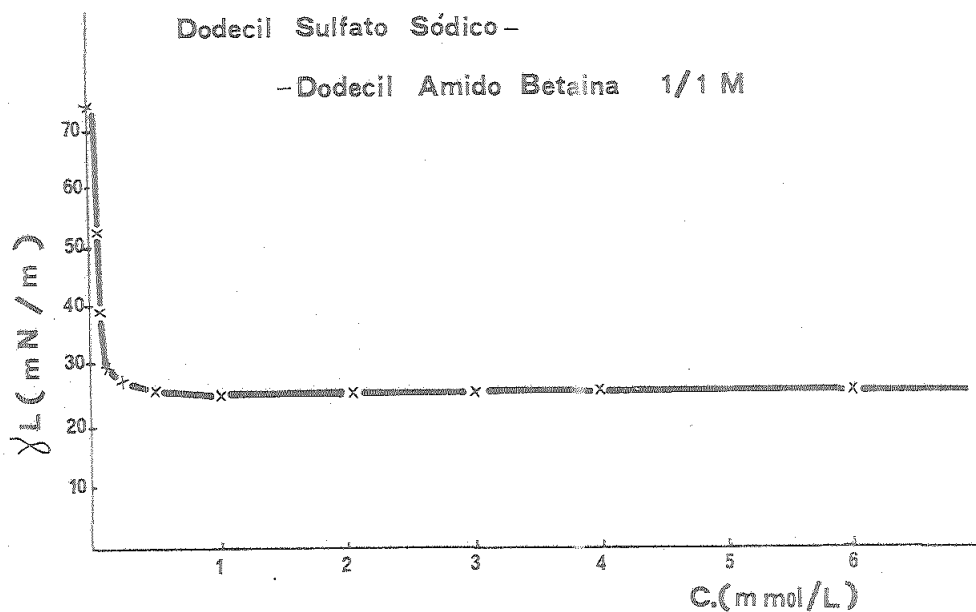


Figura 37.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración, para la mezcla de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 1/1.

El comportamiento de esta mezcla es idéntico al de las relaciones molares 6/1 y 2/1.

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar de 1/2.

C (mmol/L)	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0
γL (mN/m)	39,4	29,7	27,4	25,0	24,1	25,0	25,1	25,3	25,3	25,6

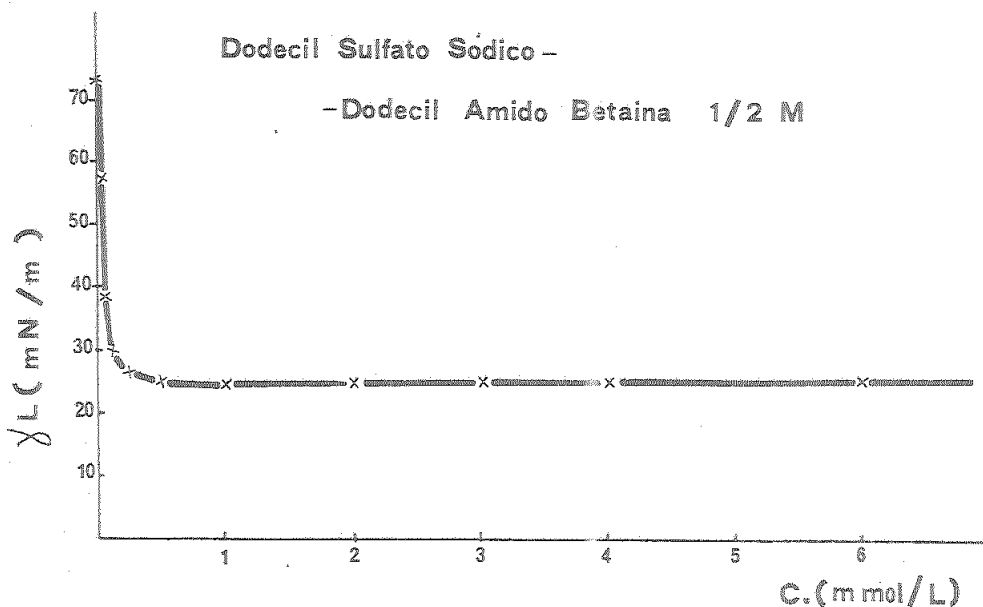


Figura 38.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración, para mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 1/2.

Se observa el mismo comportamiento que para los casos anteriores, excepto para el caso de la relación molar 4/1, en el que existe una pequeña diferencia.

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar de 1/4.

Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla siguiente y se representan en la Figura 39.

C (mmol/L)	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	4,0	8,0
γL (mN/m)	29,0	26,5	25,6	24,3	24,4	25,2	25,6	25,9

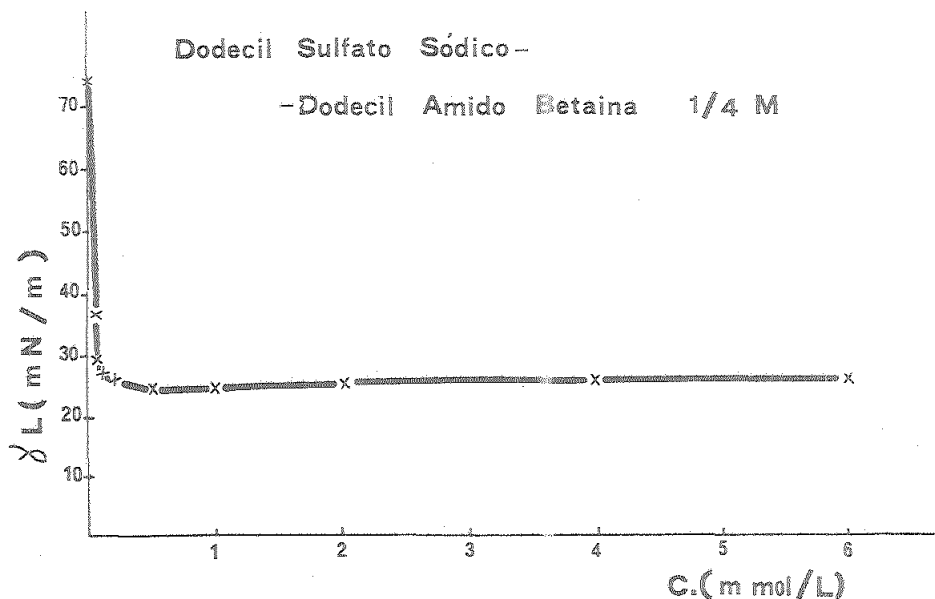


Figura 39.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración, para mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 1/4.

Se siguen observando fenómenos idénticos a los descritos anteriormente, aunque hay que resaltar que en este caso la estabilización de la tensión superficial se produce para una concentración ligeramente menor de tensioactivo.

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar 1/6.

Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla siguiente y se representan en la Figura 40.

C (mmol/L)	0,050	0,10	0,50	1,0	2,0	3,0	5,0
γL (mN/m)	39,8	30,9	25,7	24,7	24,8	24,8	24,8

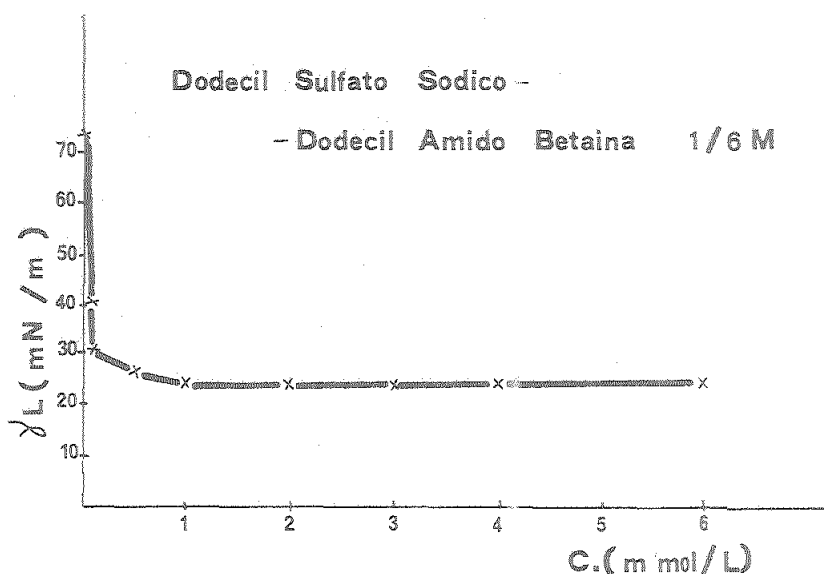


Figura 40.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración, para mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 1/6.

Se observa que, considerando globalmente estas mezclas de dodecil sulfato sódico y N-(dodecanoamidopropil) betaína, proporcionan una tensión superficial del orden de 24-25 mN/m, y unas concentraciones micelares críticas entre 0,5 - 1 mmol/L.

Para resumir gráficamente este comportamiento, se representa, para distintas concentraciones, la tensión superficial frente a las relaciones molares entre dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína (Figura 41).

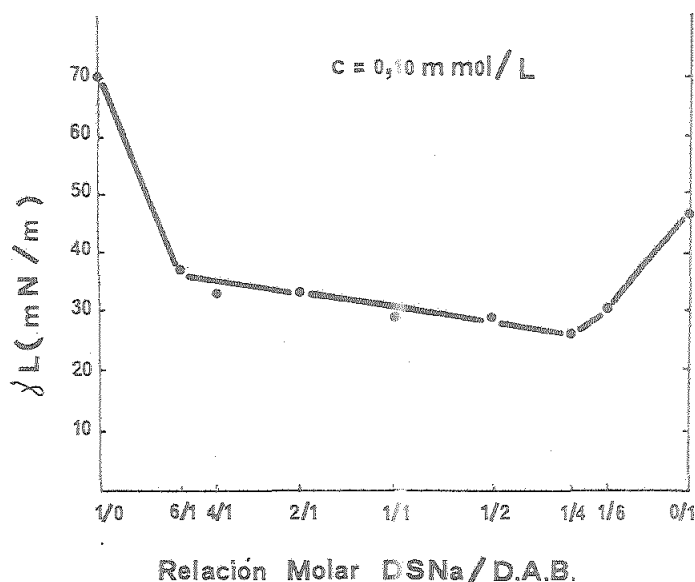


Figura 41.- Variación de la tensión superficial en función de las relaciones molares de las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, a la concentración total de 0,10 mM.

4.3.2. Determinación de los valores de ángulo de contacto y de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración total de tensioactivo, mediante el registro de los ciclos de histéresis de mojado, para soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relaciones molares de 6/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, y 1/6.

Siguiendo la misma metodología descrita anteriormente (3.3.3.), se han determinado a partir de los ciclos de histéresis de mojado, los valores de la tensión de adhesión, y por cálculo, las demás magnitudes que definen la humectabilidad. En las tablas siguientes (VI-XII) se presentan estos valores con sus límites de confianza al 95%, calculados a partir del conjunto de duplicaciones de tensiones superficiales y de tensiones de adhesión.

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar 6/1.

La Tabla VI resume los resultados obtenidos para esta mezcla. A partir de los datos de esta Tabla, se representa gráficamente el ángulo de contacto en función de la concentración (Fig.42).

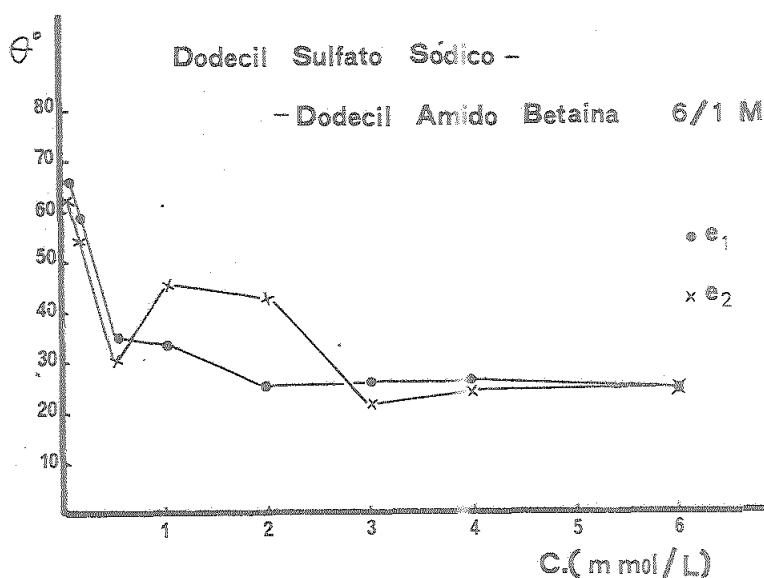


Figura 42.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración, para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar de 6/1.

(e₁ y e₂, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Se observa en esta gráfica un comportamiento anormal del valor del ángulo correspondiente a la segunda inmersión, en función de la concentración. Hasta ahora se ha visto que este ángulo era siempre menor que el de la primera inmersión, es decir, que se conseguía un mejor mojado en la segunda inmersión que en la primera; en este caso, no obstante, en un margen aproximado de concentración entre 0,7 - 2,8 mmol/L, el mojado empeora cuando

DODECIL SULFATO SODICO-DODECIL AMIDO BETAÍNA 6/1 M

TABLA VI

c (mm)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos\theta_{e_1}$	$\cos\theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
0,10	37,6	15,7	17,5	0,418	0,465	66	63	-21,9	-20,1
0,20	29,8	15,3	17,5	0,515	0,588	59	54	-14,4	-12,3
0,50	27,1	22,3	23,6	0,817	0,864	35	30	-5,0	-3,7
1,00	26,5	22,1	18,5	0,834	0,698	34	46	-4,4	-8,0
2,00	24,5	22,7	18,5	0,904	0,737	25	43	-2,4	-6,6
3,00	25,0	22,8	23,6	0,898	0,929	26	22	-2,6	-1,8
4,00	25,2	21,1	23,6	0,892	0,908	26	25	-2,5	-2,4
6,00	25,2	24,3	24,3	0,910	0,910	25	25	-2,4	-2,4

- Variación con respecto a la concentración total de las mezclas de Dodecil sulfato y Dodecil amido betaína en relación molar de 6/1, de la tensión superficial, tensiones de adhesión, coseno del ángulo de contacto, ángulo de contacto y coeficientes de esparcimiento.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

la placa de acero inoxidable se sumerge por segunda vez consecutiva.

Si se comparan los valores de los ángulos de contacto, θ_{e_1} y θ_{e_2} , a las concentraciones 1 y 2 mmol/L de la N-(dodecanoamidopropil) betaína sola y del dodecil sulfato solo, con estos valores obtenidos en la mezcla de ambos tensioactivos para relaciones molares 6/1, se observa que los valores de θ_{e_2} para la mezcla son mayores que para la N-(dodecanoamidopropil) betaína sola, es decir, que, para esta relación molar, la presencia de dodecil sulfato sódico empeora el comportamiento humectante de la N-(dodecanoamidopropil) betaína.

Para concentraciones superiores a 3 mmol/L, los ángulos θ_{e_1} y θ_{e_2} son bastante parecidos por lo que el mojado no se mejora prácticamente para esta relación molar 6/1.

Si se representan los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, se obtiene la Figura 43, que refleja igualmente este comportamiento anómalo del ángulo de contacto θ_{e_2} .

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar 4/1.

Los resultados obtenidos a partir de los ciclos de histéresis, se resumen en la Tabla VII.

Representando gráficamente los valores de los ángulos de contacto en función de la concentración, se obtiene la Figura 44.

DODECIL SULFATO SODICO-DODECIL AMIDO BETAINA 4/1 M

TABLA VII

c (mm)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos\theta_{e_1}$	$\cos\theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
0,10	33,5	19,4	19,4	0,579	0,579	55	55	-14,1	-14,1
0,20	30,0	21,2	21,2	0,707	0,707	45	45	-8,8	-8,8
0,50	27,1	21,7	21,6	0,804	0,799	36	37	-5,3	-5,4
1,00	24,0	20,5	19,8	0,840	0,811	33	36	-3,9	-4,6
2,00	24,2	21,0	19,3	0,868	0,798	30	37	-3,2	-4,9
4,00	24,6	22,2	20,9	0,902	0,848	25	32	-2,4	-3,7
6,00	24,8	22,4	21,5	0,903	0,866	25	30	-2,4	-3,3

- Variación con respecto a la concentración total de las mezclas de Dodecil sulfato sódico y Dodecil amido betaína en relación molar de 4/1, de la tensión superficial, tensiones de adhesión, coseno del ángulo de contacto, ángulos de contacto y coeficientes de esparcimiento, $(e_1$ y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

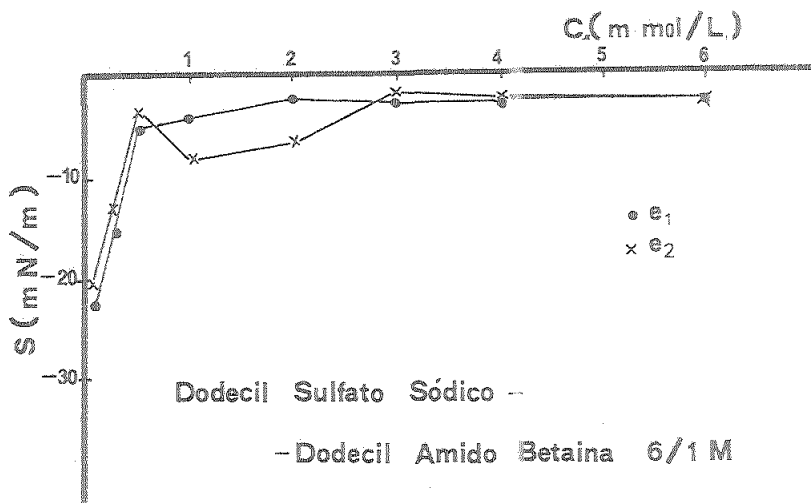


Figura 43.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en la relación molar de 6/1.

(e₁ y e₂, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

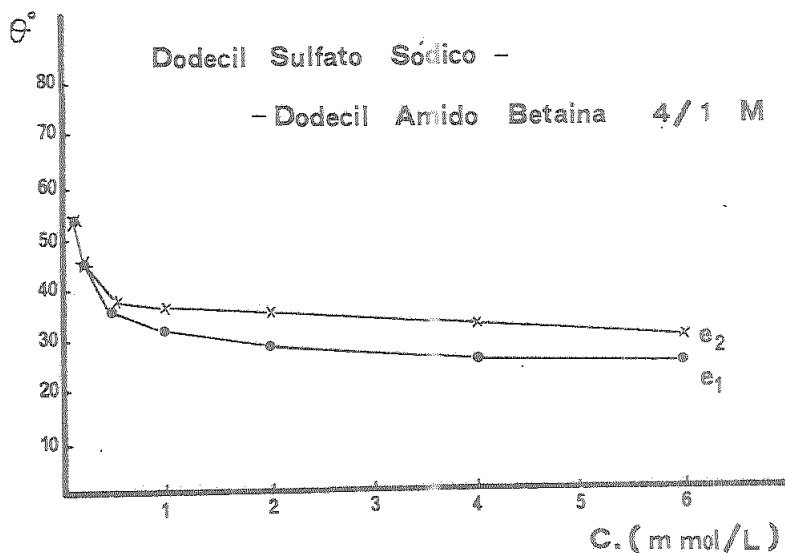


Figura 44.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración, para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar de 4/1.

(e₁ y e₂, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Se observa en la gráfica que los valores de ángulo Θ_{e_2} correspondientes a la segunda inmersión son mayores a los Θ_{e_1} de la primera inmersión. Esto indica que el mojado de la placa para la primera inmersión es mejor que para la segunda, por lo que cabe pensar que la placa se hace más hidrófoba tras la primera humectación en la solución de dodecil sulfato - dodecil amido betaína 4/1 M.

Si se representan los coeficientes de esparcimiento frente a la concentración, se obtiene la Figura 45, en la que puede observarse que los coeficientes de esparcimiento no llegan en ningún caso al valor 0, indicativo del mojado perfecto.

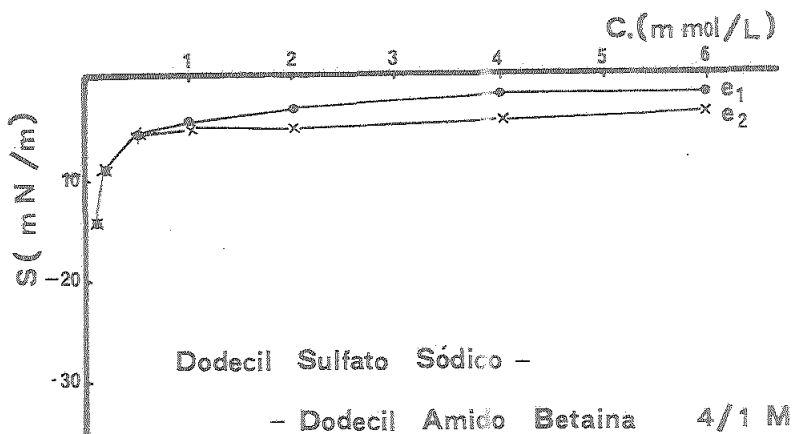


Figura 45.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar de 4/1.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Los valores más elevados de coeficiente de esparcimiento corresponden a la primera inmersión, lo que corrobora los resultados de los ángulos de contacto, pero en ningún caso se llega a un coeficiente de esparcimiento no distinto de cero, como sucede en el caso de los alquilsulfatos puros.

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar 2/1.

En la Tabla VIII se describen los resultados obtenidos a partir de los ciclos de histéresis de mojado.

Representando los ángulos de contacto en función de la concentración, se obtiene la Figura 46.

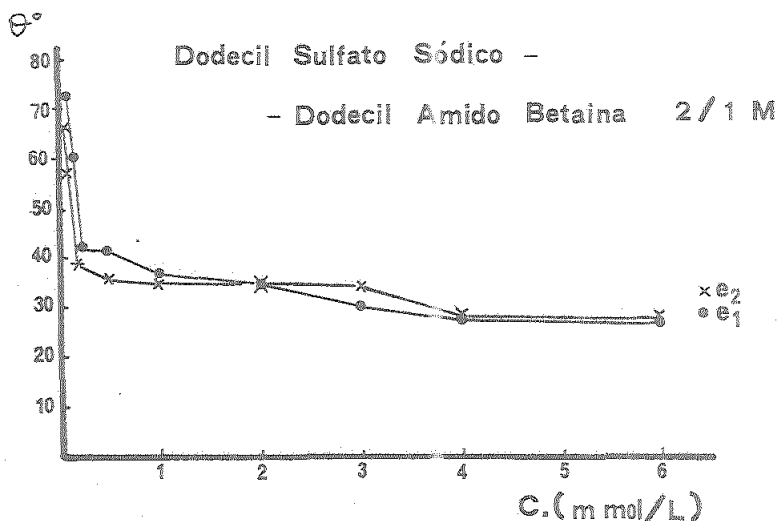


Figura 46.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración, para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar de 2/1.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

En esta Figura se observa que los valores correspondientes a θ_{e_1} y θ_{e_2} son muy parecidos, especialmente para concentraciones superiores a 4 mmol/L, para las que el mojado prácticamente permanece inalterable.

Si se representan los coeficientes de esparcimiento frente a la concentración, se obtiene la Figura 47.

DODECIL SULFATO SODICO-DODECIL AMIDO BETAINA 2/1 M

TABLA VIII

c (mm)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos\theta_{e_1}$	$\cos\theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
0,05	54,1	16,1	21,3	0,298	0,394	73	67	-38,0	-32,8
0,10	33,6	16,7	18,1	0,497	0,539	60	57	-16,9	-15,5
0,20	28,4	21,1	22,1	0,743	0,778	42	39	-7,3	-6,3
0,50	25,7	19,1	20,8	0,743	0,809	42	36	-6,6	-4,9
1,00	24,8	19,8	20,3	0,799	0,819	37	35	-5,0	-4,5
2,00	23,3	19,1	19,1	0,819	0,819	35	35	-4,2	-4,2
3,00	24,7	21,4	20,5	0,866	0,829	30	34	-3,3	-4,2
4,00	24,2	21,6	21,4	0,891	0,883	27	28	-2,6	-2,8
6,00	26,1	23,2	23,0	0,891	0,883	27	28	-2,8	-3,1
8,00	25,6	23,2	23,4	0,906	0,914	25	24	-2,4	-2,2
12,00	25,6	23,2	23,2	0,906	0,906	25	25	-2,4	-2,4

Variación con respecto a la concentración total de las mezclas de Dodecil sulfato sódico y Dodecil amido betaina en relación molar de 2/1, de la tensión superficial, tensiones de adhesión, coseno del ángulo de contacto, ángulos de contacto, y coeficientes de esparcimiento.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

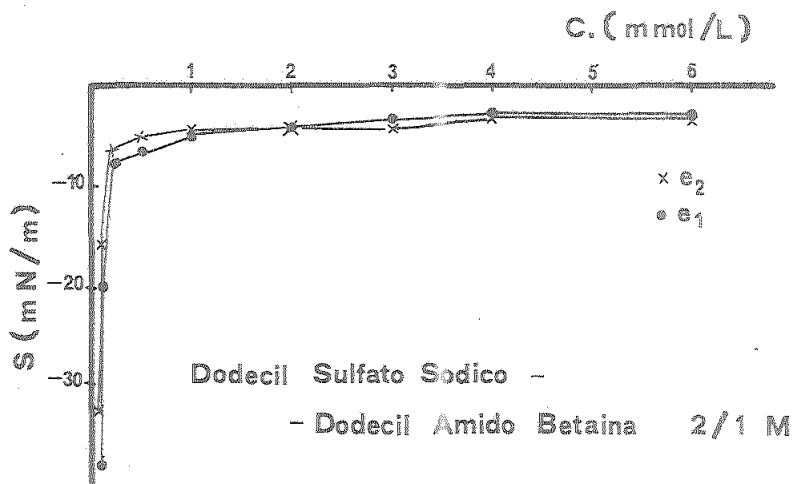


Figura 47.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 2/1.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar 1/1.

Los valores correspondientes a los parámetros estudiados se describen en la Tabla IX.

Si se representan gráficamente los ángulos de contacto en función de la concentración, se obtiene la Figura 48.

Para esta relación molar, hipotéticamente estequiométrica de las mezclas de dodecil sulfato y N-(dodecanoamidopropil) betaína, los ángulos de contacto presentan un comportamiento parecido al encontrado con el dodecil sulfato o con la dodecil amido betaína por separado, es decir, que en la segunda inmersión se obtienen ángulos de contacto menores, o lo que es lo mismo, la humectabilidad es mejor, aunque de hecho para esta solución mixta las diferencias entre los ángulos de la primera y segunda inmersión son sensiblemente inferiores, observándose que, a medida que la concentración aumenta, estas diferencias se reducen

DODECIL SULFATO SODICO-DODECIL AMIDO BETAINA 1/1 M

TABLA IX

c (mM)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos\theta_{e_1}$	$\cos\theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
0,05	38,3	16,0	18,4	0,418	0,480	65	62	-22,3	-19,9
0,10	29,1	19,1	19,9	0,656	0,684	49	47	-10,0	-9,2
0,20	27,7	20,0	21,8	0,772	0,788	44	38	-7,7	-5,9
0,50	26,1	20,0	21,6	0,766	0,829	40	34	-6,1	-4,5
1,00	25,1	20,0	22,6	0,797	0,899	37	26	-5,1	-2,5
2,00	25,0	21,0	22,5	0,839	0,899	33	26	-4,0	-2,5
4,00	26,1	23,1	23,6	0,885	0,904	27	25	-3,0	-2,5
6,00	25,8	22,5	22,5	0,872	0,872	29	29	-3,3	-3,3
8,00	25,8	22,5	22,5	0,872	0,872	29	29	-3,3	-3,3

- Variación con respecto a la concentración total de las mezclas de Dodecil sulfato sódico y Dodecil amido betaina en relación molar de 1/1, de la tensión superficial, tensiones de adhesión, coseno de los ángulos de contacto, ángulos de contacto y coeficientes de esparcimiento. (e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

hasta llegar a desaparecer para una concentración de 6 mmol/L.

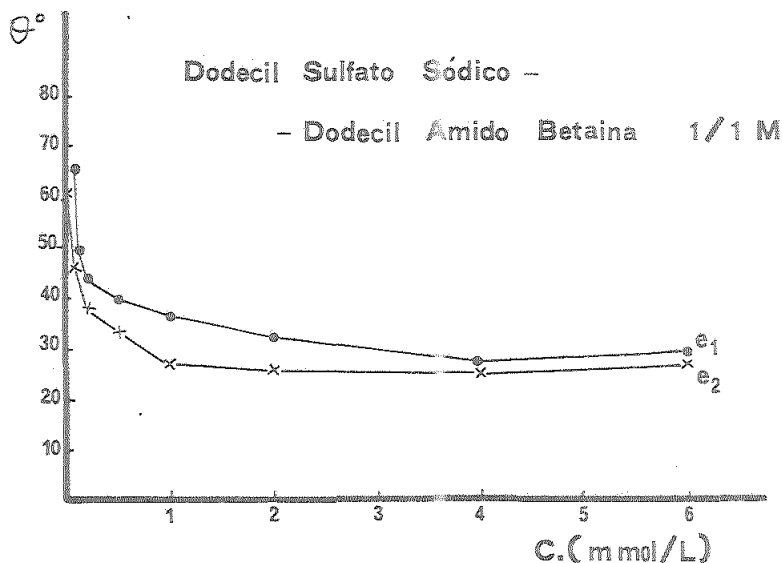


Figura 48.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 1/1.

(e₁ y e₂, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Si se representa los coeficientes de esparcimiento frente a la concentración se obtiene la Figura 49.

Lo dicho anteriormente para los ángulos de contacto es aplicable a los coeficientes de esparcimiento; para la segunda inmersión el mojado es ligeramente superior al obtenido en la primera inmersión, disminuyendo gradualmente esta diferencia, hasta anularse, al aumentar la concentración total de los tensioactivos en la solución.

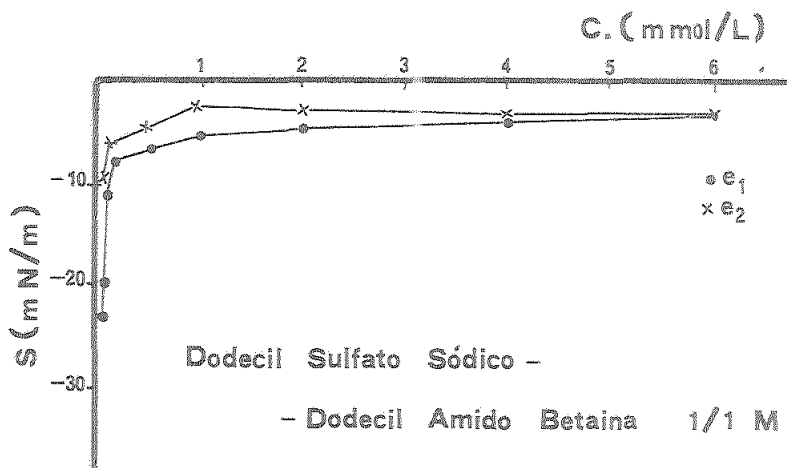


Figura 49.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 1/1.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína en relación molar 1/2.

Los valores experimentales de γ_L , τ , θ , y S , se recogen en la Tabla X para el margen de concentraciones entre 0,06 y 8 mmol/L.

Representando los valores de los ángulos de contacto frente a la concentración, se obtiene la Figura 50.

DODECIL SULFATO SODICO-DODECIL AMIDO BETAINA 1/2 M

TABLA X

c (mm)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos\theta_{e_1}$	$\cos\theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
0,05	39,4	18,0	22,3	0,457	0,566	63	56	-21,4	-17,1
0,10	29,7	19,7	21,6	0,663	0,722	49	43	-10,0	-8,1
0,20	27,4	20,8	22,1	0,759	0,807	40	36	-6,6	-5,3
0,50	25,0	19,4	22,3	0,776	0,892	39	26	-5,6	-2,7
1,00	24,1	19,5	21,9	0,809	0,909	36	24	-4,6	-2,2
2,00	25,0	21,1	23,0	0,844	0,920	32	23	-3,9	-2,0
3,00	25,1	21,0	23,5	0,837	0,936	33	20	-4,1	-1,6
4,00	25,3	21,7	23,8	0,858	0,911	30	19	-3,6	-1,5
6,00	25,3	21,7	23,6	0,858	0,933	30	21	-3,6	-1,7
8,00	25,6	22,0	23,9	0,858	0,934	30	20	-3,6	-1,7

- Variación con respecto a la concentración total de las mezclas de Dodecil sulfato sódico y Dodecil amido betaína en relación molar de 1/2, de la tensión superficial, tensiones de adhesión, coseno de los ángulos de contacto, ángulos de contacto y coeficientes de esparcimiento.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

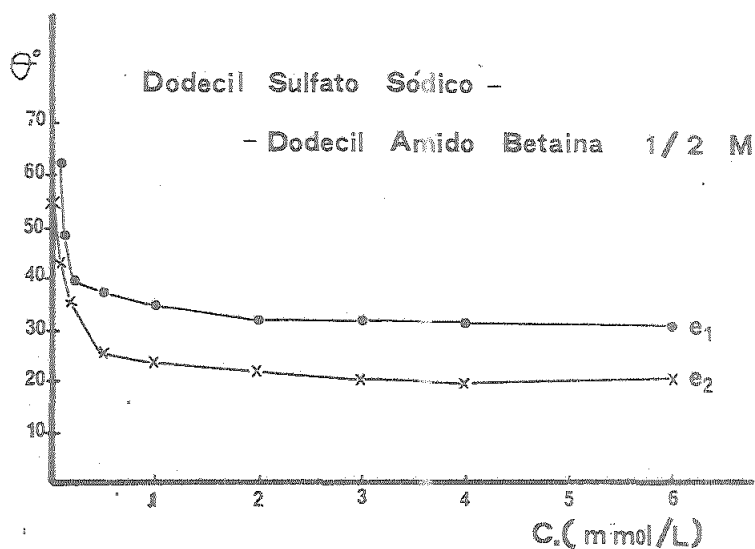


Figura 50.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración, para la mezcla de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 1/2.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

En este caso, el mojado mejora sensiblemente en la segunda inmersión, obteniéndose una clara diferencia entre los ángulos θ_{e_1} y θ_{e_2} .

Representando los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, se obtiene la Figura 51.

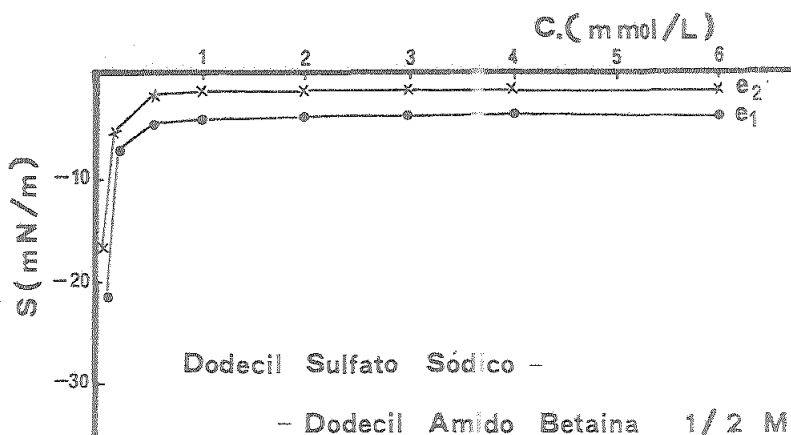


Figura 51.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 1/2.

(e₁ y e₂, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Las curvas de esta gráfica corroboran lo dicho para los ángulos de contacto en cuanto al mojado: en la segunda inmersión, el mojado es más favorable que en la primera, cosa que aquí se pone de manifiesto por unos coeficientes de esparcimiento menos negativos para dicha segunda inmersión.

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar 1/4.

Los valores obtenidos de los parámetros ya indicados en los casos anteriores, se resumen en la Tabla XI.

Representando los ángulos de contacto en función de la concentración, se obtiene la Figura 52.

DODECIL SULFATO SODICO-DODECIL AMIDO BETAINA 1/4 M

TABLA XI

c (mm)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos\theta_{e_1}$	$\cos\theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
0,05	29,0	19,1	20,3	0,659	0,700	49	45	- 9,9	- 8,7
0,10	26,5	19,7	22,8	0,743	0,860	42	31	- 6,8	- 3,7
0,20	25,6	20,8	22,9	0,813	0,895	36	25	- 4,8	- 2,7
0,50	24,3	19,3	21,7	0,794	0,893	37	27	- 5,0	- 2,6
1,00	24,4	20,2	22,3	0,829	0,914	34	24	- 4,2	- 2,1
2,00	25,2	21,2	23,4	0,841	0,929	33	22	- 4,0	- 1,8
4,00	25,6	21,9	24,4	0,857	0,951	31	18	- 3,6	- 1,2
8,00	25,9	22,6	24,7	0,873	0,954	29	17	- 3,3	- 1,2

- Variación con respecto a la concentración total de las mezclas de Dodecil sulfato sódico y Dodecil amido betaina en relación molar de 1/4, de la tensión superficial, tensiones de adhesión, coseno de los ángulos de contacto, ángulos de contacto y coeficientes de esparcimiento. (e₁ y e₂, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

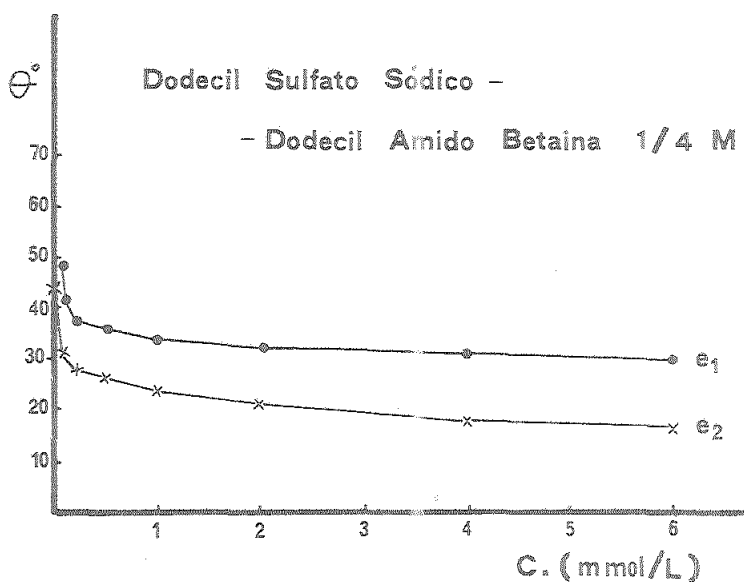


Figura 52.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración, para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 1/4.

(e₁ y e₂, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Para esta relación molar se obtiene un comportamiento idéntico al caso anterior, es decir, un incremento de la humectabilidad al sumergir la placa de acero inoxidable por segunda vez, en la solución mezcla de tensioactivos.

Si se representan los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, se obtiene la Figura 53.

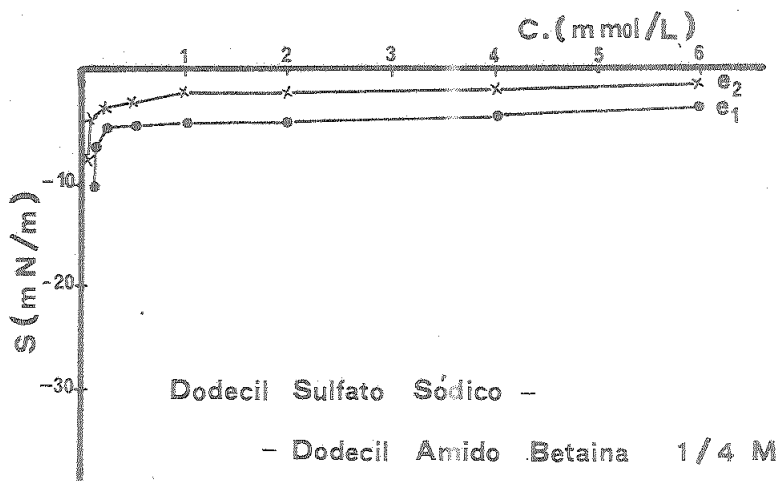


Figura 53.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, para las mezclas de do decil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en re lación molar de 1/4.

(e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Las curvas obtenidas confirman el comportamiento de mojado observado para los ángulos de contacto.

- Mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 1/6.

Para esta última relación mixta, los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XII.

Representando los ángulos de contacto en función de la concentración, se obtiene la Figura 54.

DODECIL SULFATO SÓDICO-DODECIL AMIDO BETAINA 1/6 M

TABLA XII

c (mm)	γ_L (mN/m)	τ_{e_1} (mN/m)	τ_{e_2} (mN/m)	$\cos\theta_{e_1}$	$\cos\theta_{e_2}$	θ_{e_1} (°)	θ_{e_2} (°)	S_{e_1}	S_{e_2}
0,05	39,8	11,7	15,6	0,294	0,392	73	67	-28,1	-24,2
0,10	30,9	19,2	19,7	0,621	0,638	52	50	-11,7	-11,2
0,50	25,7	20,9	23,2	0,813	0,903	36	25	-4,8	-2,5
1,00	24,7	21,2	24,7	0,812	0,946	36	19	-4,9	-1,4
2,00	24,8	22,1	24,7	0,847	0,946	32	19	-4,0	-1,4
3,00	24,8	21,9	23,2	0,883	0,935	28	21	-2,9	-1,6
4,00	24,8	23,1	24,6	0,899	0,957	26	17	-2,6	-1,1
6,00	24,8	22,1	25,1	0,891	0,954	27	17	-2,7	-1,2

- Variación con respecto a la concentración total de las mezclas de Dodecil sulfato sódico y Dodecil amido betaina en relación molar de 1/6, de la tensión superficial, de las tensiones de adhesión, coseno de los ángulos de contacto, ángulos de contacto y coeficientes de esparcimiento. (e_1 y e_2 , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

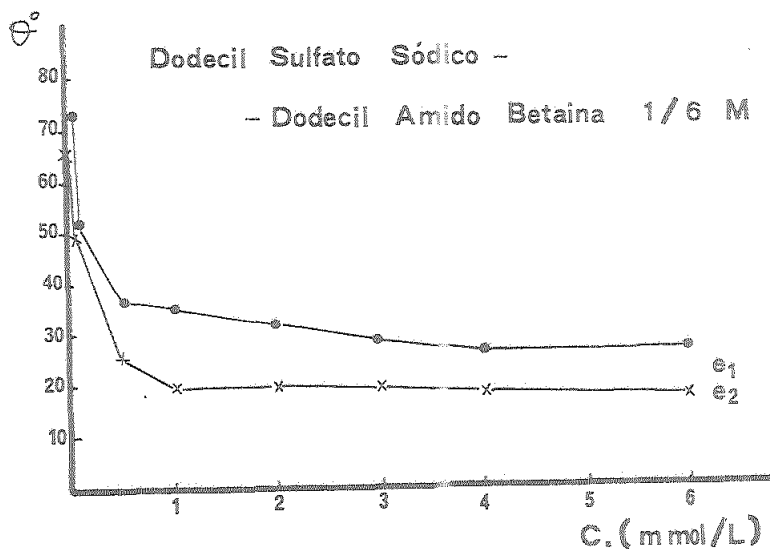


Figura 54.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración, para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar 1/6.

(e₁ y e₂, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Estas curvas son aproximadamente iguales a las obtenidas para las restantes relaciones molares estudiadas en las que predomina la N-(dodecanoamidopropil) betaína sobre el dodecil sulfato sódico.

El mojado, pues, mejora en la segunda inmersión de la placa de acero inoxidable, en la solución de la mezcla de tensioactivos.

Representando los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, se obtiene la Figura 55.

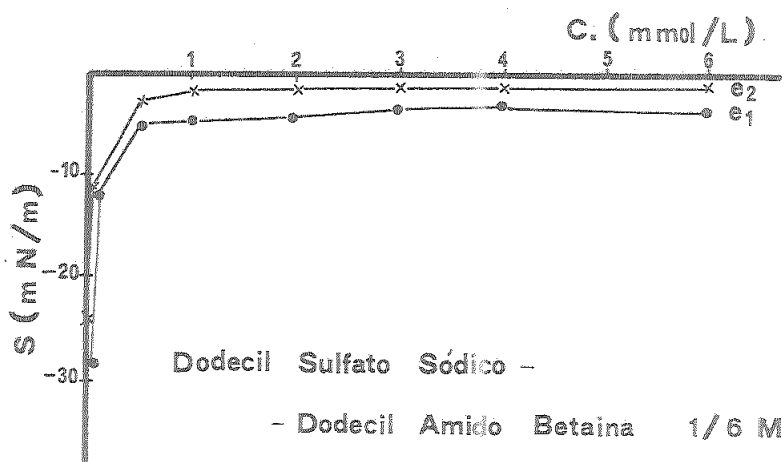


Figura 55.- Variación de los coeficientes de esparcimiento en función de la concentración, para las mezclas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en relación molar de 1/6.

(e₁ y e₂, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

En esta Figura queda reflejada la misma tendencia en cuanto al mojado, encontrada para relaciones molares en las que predomina la dodecil amido betaína sobre el dodecil sulfato sódico; es decir, una segunda inmersión determina un incremento de la humectabilidad del sólido.

DEDUCCIONES Y CORRELACIONES
MAS SIGNIFICATIVAS

5. DEDUCCIONES Y CORRELACIONES MAS SIGNIFICATIVAS

5.1. Tensión superficial frente a concentración de tensioactivo

5.1.1. Para tensioactivos aniónicos y anfotérico, puros

Si se representa la variación de la tensión superficial en función de la concentración para la serie de alquilsulfatos y para la dodecil amido betaína, puros, se obtiene la Figura 56.

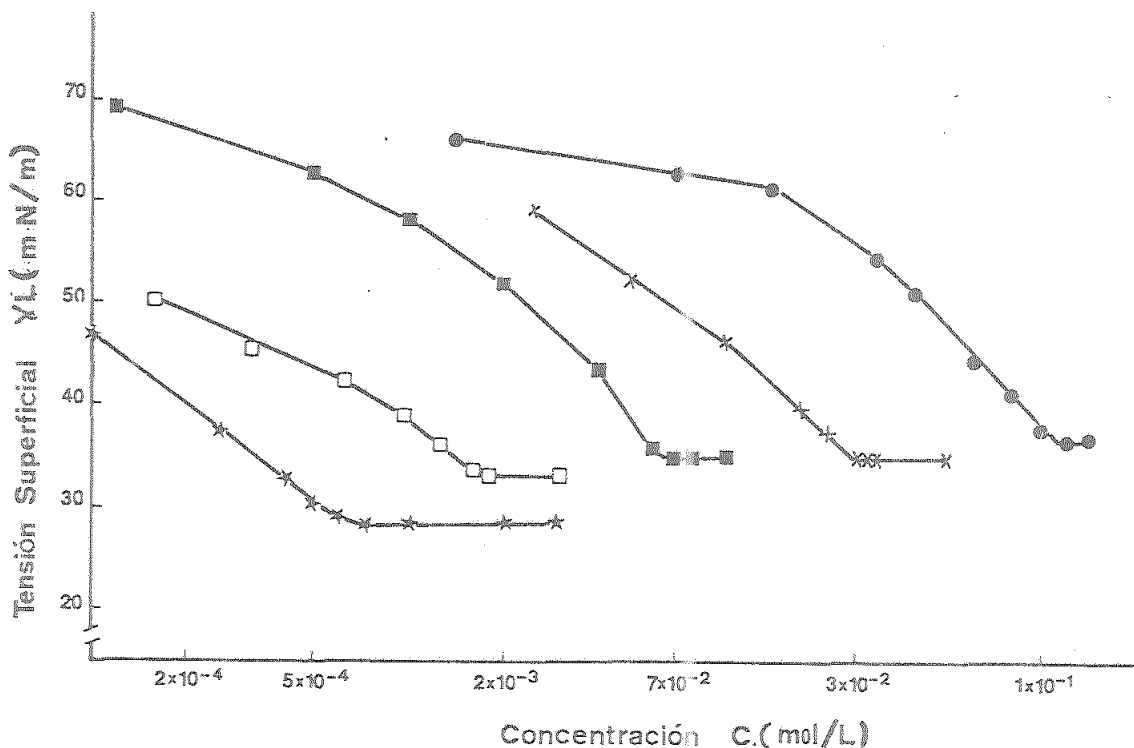


Figura 56.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración para tensioactivos aniónicos y anfotéricos, puros.

- Octil sulfato sódico
- × Decil sulfato sódico
- Dodecil sulfato sódico
- Tetradecil sulfato sódico
- ★ Dodecil amido betaína

Al observar el comportamiento de la N-(dodecanoamidopropil) betaína destacan los valores de tensión superficial mucho menores para cualquier concentración, que los obtenidos con los alquilsulfatos, llegando a permanecer prácticamente constante en unos 28 mN/m, para un valor de c.m.c. notablemente inferior al de los alquilsulfatos. Así pues, una bajísima concentración de N-(dodecanoamidopropil) betaína, causa un brusco descenso de la tensión superficial del agua destilada, enormemente más acusado que para el caso de disoluciones de alquilsulfato.

Es especialmente interesante comparar el comportamiento de la N-(dodecanoamidopropil) betaína con el dodecil sulfato sódico, debido a que con estos dos tensioactivos se forman las soluciones mixtas estudiadas.

5.1.2. Para soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y N-(dodecanoamidopropil) betaína

Es interesante observar el comportamiento de las soluciones mixtas formadas por dodecil sulfato sódico y N-(dodecanoamidopropil) betaína en cuanto a la variación de la tensión superficial frente a la concentración.

En la Figura 57, se recopilan estas variaciones para las distintas soluciones mixtas, representándose de un modo más esquemático en la Figura 58, el comportamiento global de las soluciones mixtas en distintas relaciones molares, mediante una zona rayada.

El comportamiento de estas soluciones mixtas es bastante similar, destacando el hecho de que no se obtengan valores de tensión superficial comprendidos entre los de los componentes puros de la mezcla, como podría pensarse en principio que ocurriera, sino que siempre se obtienen valores inferiores. Parece pues, que se produce un efecto de sinergismo en cuanto a la disminución de la tensión superficial.

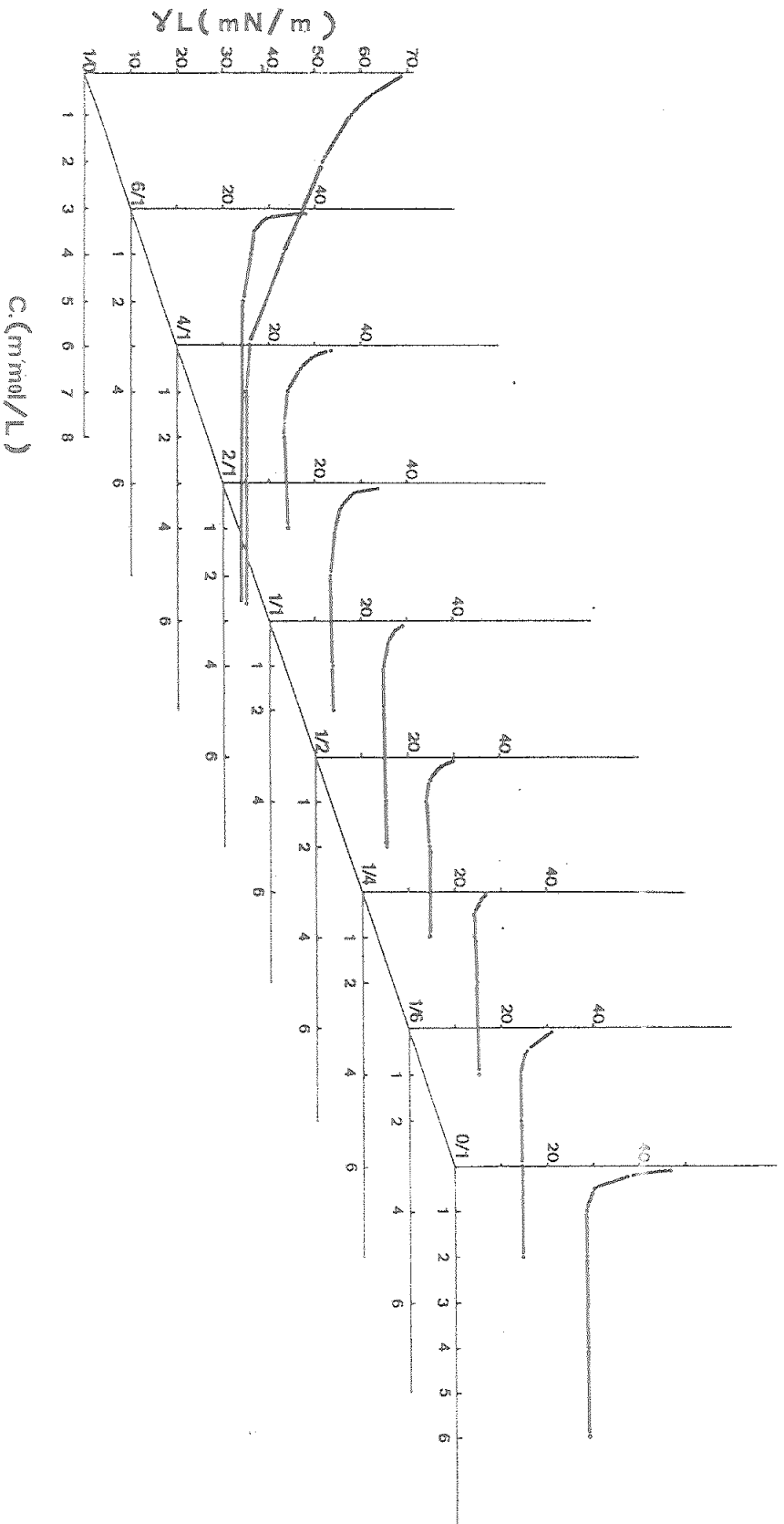


Figura 57. -- Variación de la tensión superficial en función de la concentración, para soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en distintas relaciones molares (De 1/0 a 0/1).

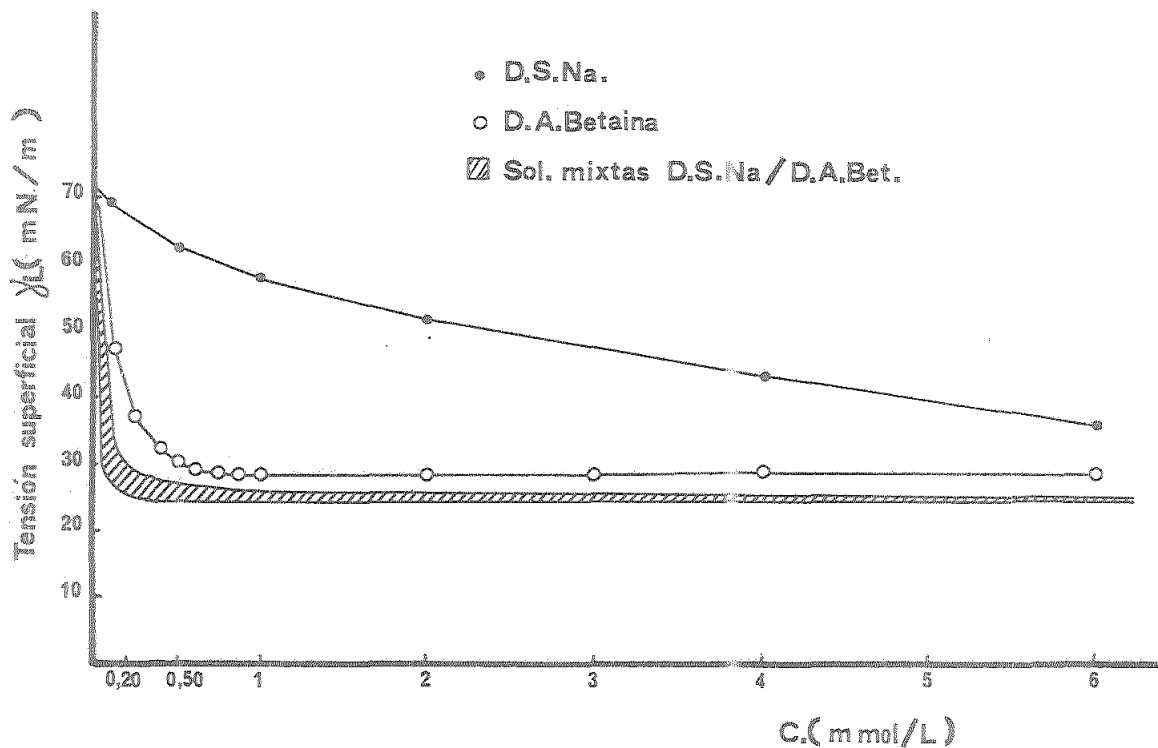


Figura 58.- Variación de la tensión superficial en función de la concentración, para soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en distintas relaciones molares.

- Dodecil sulfato sódico (relación molar 1/0)
- Dodecil amido betaína (relación molar 0/1)
- ▨ Soluciones mixtas D.S Na/D.A.Bet (relaciones molares entre 6/1 y 1/6).

Por otra parte, se pueden considerar globalmente unos valores de c.m.c. para las mezclas inferiores al de los componentes puros. Este comportamiento puede explicarse por la formación de micelas mixtas entre el tensioactivo aniónico y anfotérico, lo que conduce a un cambio notable en las propiedades de la solución mixta. Debido al efecto de los grupos hidrófobos, tanto del dodecil sulfato sódico como de la N-(dodecanoamidopropil) betaína en la solución acuosa, puede pensarse en la formación inicial de pares iónicos (1.2.3.); que posteriormente dan lugar a estados de agregación más estables, definidos como micelas mixtas, con un valor de c.m.c. inferior al de sus componentes puros. Esta diferencia de comportamiento es especialmente acusada si se comparan las soluciones mixtas con la solución de dodecil sulfato puro.

Una pequeña cantidad de N-(dodecanoamidopropil) betaína añadida a una solución de dodecil sulfato sódico, provoca una disminución de la c.m.c. de la disolución, desde un valor de 7 mmol/L, hasta un valor aproximado de 0,2 - 0,5 mmol/L, disminuyendo por otra parte, la tensión superficial hasta valores del orden de 24 - 26 mN/m.

5.2. Coefficiente de esparcimiento en función de la concentración de tensioactivo, en la humectabilidad del acero inoxidable Cr₁₈Ni₈Fe

El valor del coeficiente de esparcimiento proporciona una indicación de la extensión del mojado de un líquido sobre un sólido. Cuando este valor es nulo, se presenta el caso del mojado perfecto, siendo los valores negativos para los casos de mojado imperfecto.

Por esto, es interesante determinar la evolución de estos coeficientes de esparcimiento al variar la concentración de tensioactivo, ya que de aquí se puede deducir la concentración de tensioactivo para la cual el mojado se produce con mayor extensión.

5.2.1. Para tensioactivos aniónicos y anfotérico puros

En la Figura 59 se representan conjuntamente los comportamientos

de la serie de tensioactivos aniónicos tipo alquilsulfato y la N-(dodecanoamidopropil) betaína puros.

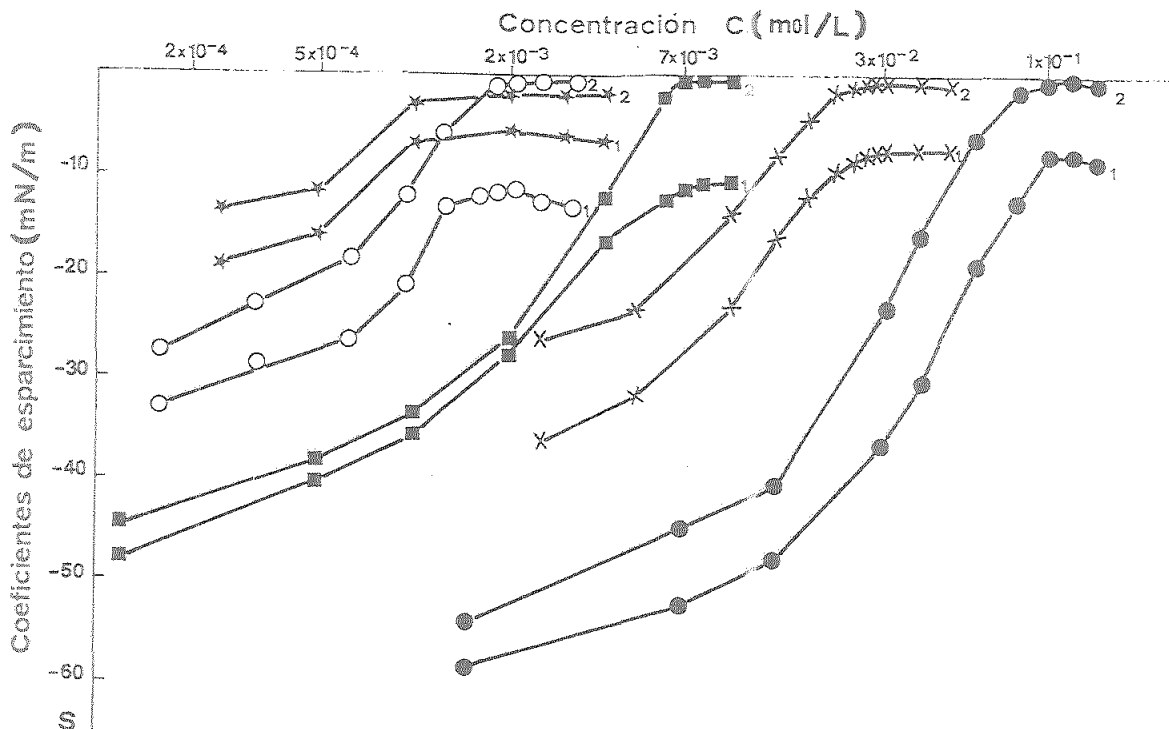


Figura 59.- Variación del coeficiente de esparcimiento en función de la concentración, para tensioactivos aniónicos y anfotérico, puros.

- Octil sulfato sódico
- × Decil sulfato sódico
- Dodecil sulfato sódico
- Tetradecil sulfato sódico
- ★ Dodecil amido betaína

(valores 1 y 2, correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

Sí se considera en primer lugar la familia de los alquilsulfatos, se deduce una serie de interesantes peculiaridades; por una parte, el óptimo mojado para una solución dada de tensioactivo se consigue en la segunda inmersión consecutiva de la placa de acero, alcanzándose en estos casos unos coeficientes de esparcimiento muy próximos al valor cero, es decir, a un mojado perfecto.

Para explicar esta mejor humectabilidad de la placa de acero inoxidable en la segunda inmersión, se propone un posible mecanismo de adsorción hidrofóbica del tensioactivo sobre la placa en la primera inmersión, de modo que ésta queda recubierta de una película líquida en la cual están orientados paralelamente los grupos hidrófilos del tensioactivo. De este modo, la superficie de la placa adquiere un carácter más polar, lo que explicaría el mejor mojado obtenido en la segunda inmersión.

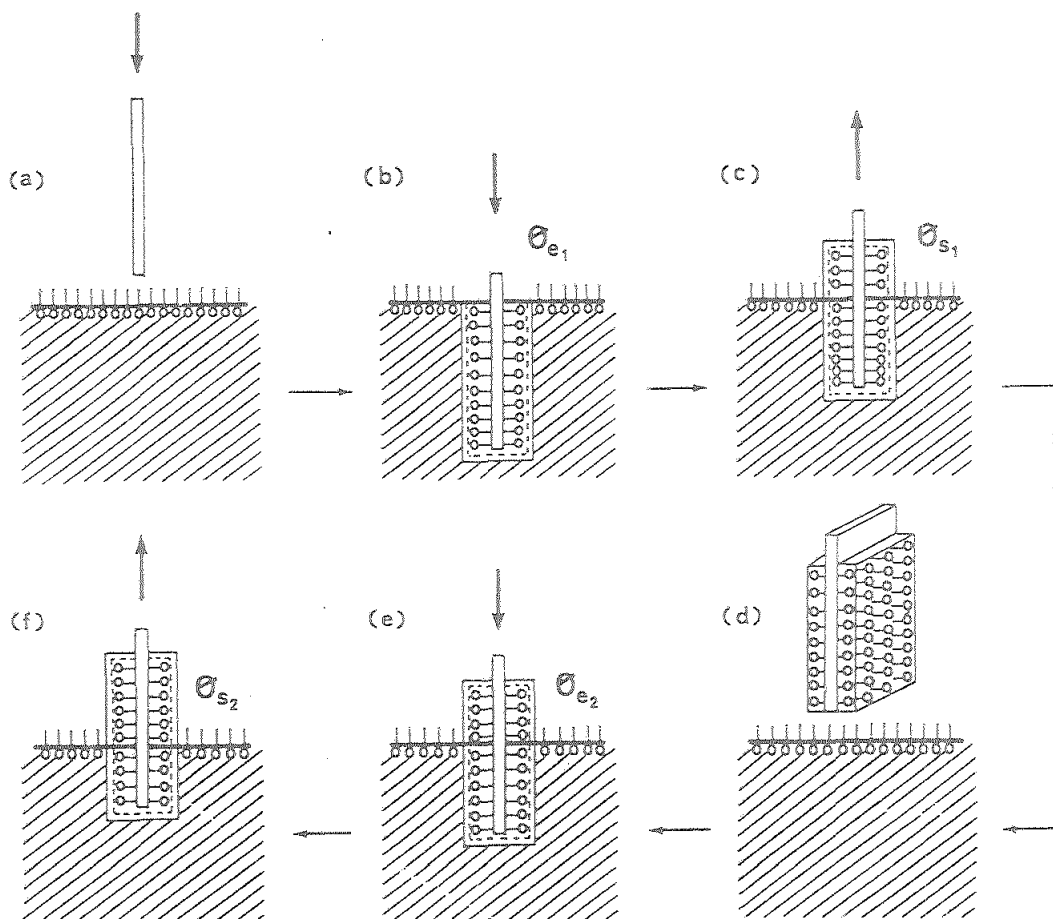


Figura 60.- Modificación de la humectabilidad del acero inoxidable por adsorción de tensioactivo.

En la Figura 60 se esquematiza el proceso en sus distintas etapas: En (a) la placa está seca, antes de la primera inmersión en la solución de tensioactivo. En (b), la placa se introduce en la solución, estableciéndose un ángulo de contacto Θe_1 , al mismo tiempo que se inicia una adsorción, de tipo hidrófobo, del tensioactivo sobre la placa. En (c), la placa se va sacando de la solución del tensioactivo, quedando recubierta de una película líquida en la cual se orientan los grupos polares de las moléculas de tensioactivo adsorbido hidrofóticamente a la placa. En (e), la placa se introduce por segunda vez en la solución, y debido a su mayor carácter hidrófilo, el ángulo de contacto Θe_2 , es menor al Θe_1 anterior.

Otra importante deducción, es que el valor de concentración a partir de la cual el mojado correspondiente a la segunda inmersión es perfecto coincide en gran aproximación con el valor experimental de la c.m.c. para cada tensioactivo tipo alquilsulfato.

De este modo, al igual que para las tensiones superficiales, cuanto más larga sea la cadena hidrocarbonada del tensioactivo, menor concentración se precisará para lograr el mojado óptimo.

De esta manera el octil sulfato, no logrará un mojado perfecto sino a concentraciones mucho más elevadas que sus homólogos de cadena más larga.

La relación entre el valor de c.m.c. y el de óptimo mojado puede justificarse pensando que, para concentraciones de tensioactivo superiores a la c.m.c., el equilibrio entre tensioactivo en forma de monómero y el agregado en forma de micela, se desplaza a medida que éste se adsorbe sobre la placa, en el sentido de disociación en monómero. De este modo, las micelas proporcionan el monómero necesario para que se produzca una adsorción uniforme sobre la placa, quedando ésta perfectamente recubierta de grupos hidrófilos. Por esta razón, la humectabilidad mejora en la segunda inmersión, y permanece ya invariable a pesar de que la concentración de tensioactivo siga aumentando.

Si se consideran los valores de equilibrio para los coeficientes de esparcimiento Se_1 , se observa que existe un ligero aumento de éstos a medida que la longitud de cadena del alquilsulfato decrece. Así, del valor de $Se_1 = -11$ para el tetradecil sulfato sódico, pasamos a $Se_1 = -7$ para el decil y octil sulfato sódico.

Si se observan los valores de Se_1 y Se_2 correspondientes a la N-(dodecanoamidopropil) betaína, puede comprobarse que el segundo mojado sigue siendo mejor que el primero, aunque existen unas significativas diferencias con respecto a la serie de alquilsulfatos.

En primer lugar, el valor de Se_1 es superior (menos negativo) al conseguido para los alquilsulfatos, lo que indica un mejor mojado por las soluciones de N-(dodecanoamidopropil) betaína, frente a esta primera inmersión, cosa que en principio podría atribuirse a la menor tensión superficial de sus soluciones.

No obstante, para la segunda inmersión, el valor Se_2 no es nulo a partir de la c.m.c. como sucede con los alquilsulfatos, sino que se estabiliza aproximadamente para un valor de $Se_2 = -1,8$ mN/m.

Se ve pues, que si bien en el primer mojado mejoramos comparativamente el comportamiento de los alquilsulfatos, en el segundo se produce un ligero empeoramiento.

Por otra parte, el valor de concentración para la cual se consigue el mejor mojado (aunque no el mojado perfecto), se corresponde, en una cierta medida, con el valor experimental de la c.m.c., aunque con mucha menos precisión que para los alquilsulfatos.

5.2.2. Para soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína

En el caso de soluciones mixtas, es interesante observar como varían los valores del coeficiente de esparcimiento según las distintas relaciones molares de la mezcla.

En las Figuras siguientes (61, 62 y 63), se representan separadamente los valores de Se_1 y Se_2 en función de las distintas relaciones molares de las soluciones mixtas, para una serie de concentraciones totales crecientes de tensioactivos.

Al estudiar estas representaciones, deben tenerse en cuenta dos aspectos distintos: por una parte, la comparación entre los coeficientes de esparcimiento correspondientes a la primera y segunda inmersión, para una misma concentración y relación molar, y por otra parte, las variaciones de Se_1 y de Se_2 , en función de las relaciones molares, para cada concentración.

En la Figura 61-a correspondiente a la concentración 0,10 mmol/L, se observa que, tanto los valores de Se_1 como los de Se_2 correspondientes a las mezclas, son mayores que los de los componentes puros (relaciones molares 1/0 y 0/1). Por lo tanto, parece claro que la humectación mejora ostensiblemente al mezclar los dos tensioactivos puros.

Comparando entre sí los valores de Se_1 y Se_2 en la Figura 61-a, se observa que son prácticamente iguales, para cada una de las relaciones molares. Para explicarlo cabe admitir que el poco monómero, presente en la solución para esta baja concentración de 0,10 mmol/L, no se adsorbe, o bien lo hace en una pequeñísima extensión, de modo que no afecta al segundo mojado de la placa.

Cuando para esta pequeña concentración, inferior a la c.m.c. de los tensioactivos tanto puros como en mezcla, se comparan los valores de Se_1 y Se_2 en función de las relaciones molares, se observa globalmente un aumento gradual de estos valores a lo largo de la serie 6/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2 y 1/4, llegándose, para esta última relación molar, a un valor máximo, a partir del cual los valores de Se_1 y Se_2 disminuyen hasta llegar al valor correspondiente a la dodecil amido betaína pura (relación 0/1).

Cuando aumenta la concentración total de tensioactivo hasta un valor de 0,50 mmol/L (Figura 61-b), se observa ya un cambio en

Relaciones Molares D.S.Na/D.A.Betaina

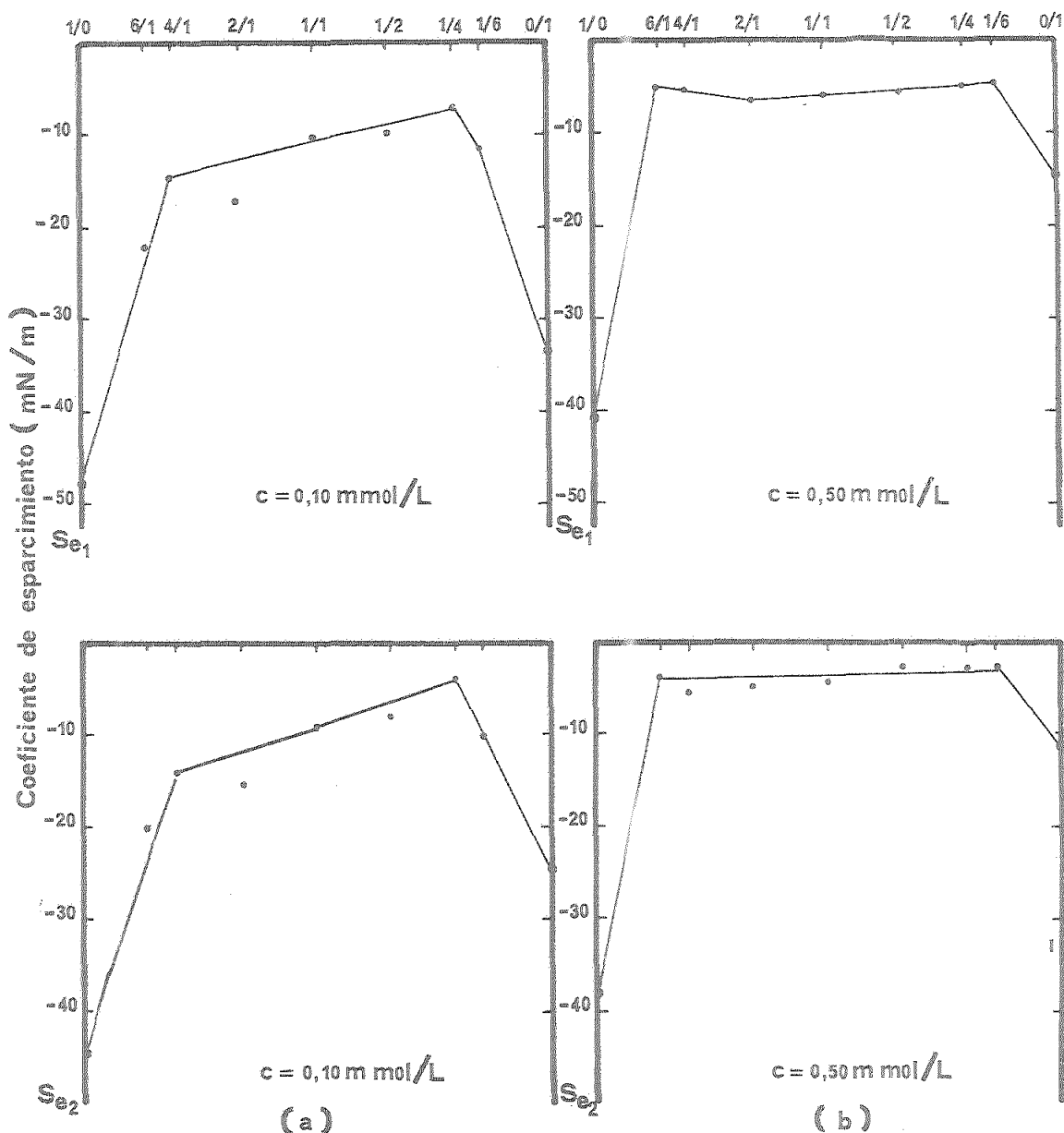


Figura 61.- Variación del coeficiente de esparcimiento en función de las relaciones molares de soluciones mixtas de D.S. Na/D.A. Betaina, para las concentraciones 0,10 y 0,50 mmol/L.

las curvas de los coeficientes de esparcimiento con respecto a la concentración de 0,10 mmol/L: en efecto, para las soluciones mixtas, los valores de Se_1 y de Se_2 prácticamente se mantienen constantes, debido a que se ha alcanzado el valor de la c.m.c. para estas soluciones, mientras que los valores de Se_1 y Se_2 para los tensioactivos puros, aumentan apreciablemente, en especial para el caso de la relación molar 0/1, correspondiente a la N-(dodecano

amidopropil) betaína. Esto se explica por el hecho de que aún no se ha alcanzado el valor de c.m.c. para este tensioactivo, y por lo tanto su humectabilidad aún es susceptible de mejora. Igualmente sucede en el caso del dodecil sulfato sódico, que hasta llegar a una concentración alrededor de 7 mmol/L, verá incrementar su comportamiento humectante con la concentración.

Si se sigue aumentando la concentración hasta 1 mmol/L (Figura 62-a), se observa que los valores de Se_1 y de Se_2 para el dodecil sulfato sódico (relación 1/0) han aumentado, como era de prever, en comparación con concentraciones menores; igualmente ha sucedido con la N-(dodecanoamidopropil) betaína pura, (relación 0/1), para la que se ha alcanzado prácticamente su valor de c.m.c. y por lo tanto, su máxima capacidad humectante.

Relaciones Molares D.S.Na / D.A.Betaina

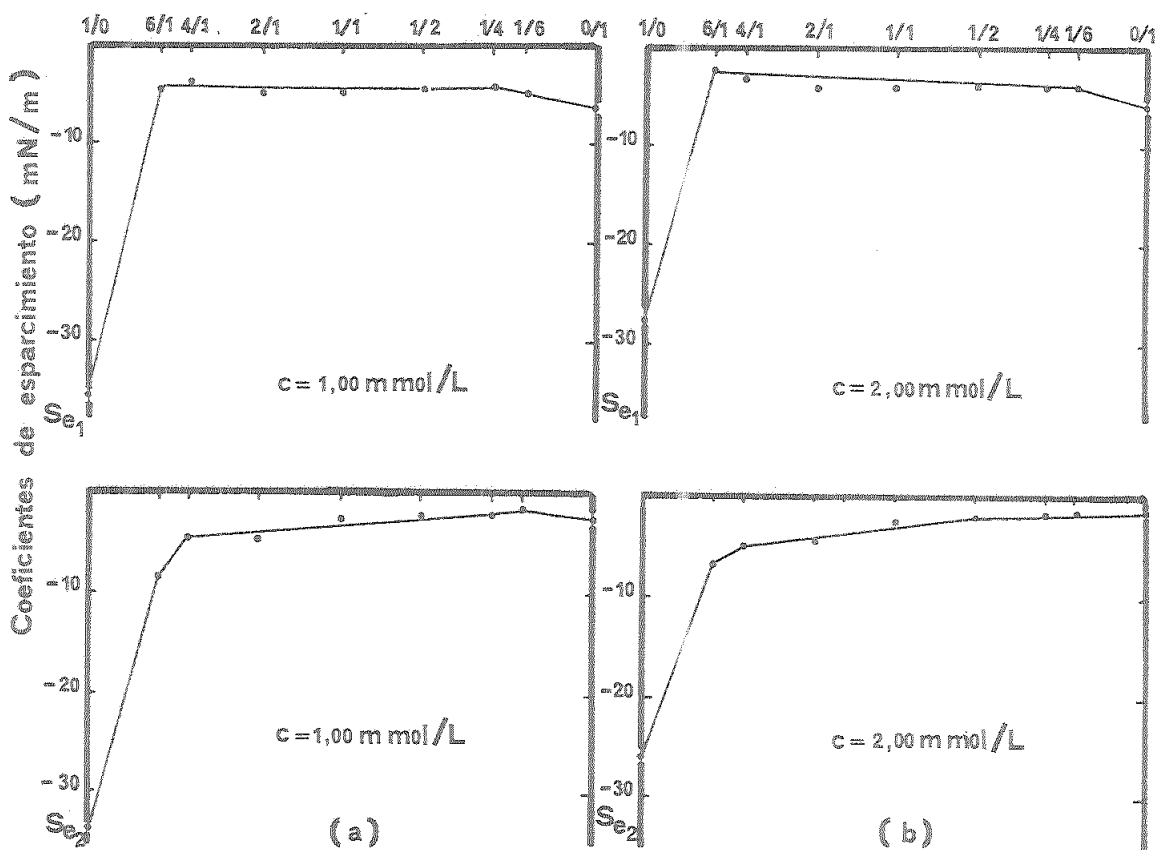


Figura 62.- Variación del coeficiente de esparcimiento en función de las relaciones molares de soluciones mixtas de D.S. Na/D.A.Betaina, para las concentraciones 1,00 y 2,00 mmol/L.

En efecto, el valor Se_2 de la N-(dodecanoamidopropil) betaína es prácticamente igual al de las soluciones mixtas.

Debe llamarse la atención sobre un fenómeno curioso que empieza a manifestarse para esta concentración de 1 mmol/L y es que, para las relaciones molares más enriquecidas en dodecil sulfato sódico (6/1 y 4/1), el valor del coeficiente de esparcimiento correspondiente a la segunda inmersión Se_2 , es menor que su correspondiente Se_1 , contrastando con los otros casos en los que se da siempre que la humectabilidad del acero inoxidable mejora para la segunda inmersión de la placa en la solución de tensioactivo.

Si se considera el sistema cuya concentración de tensioactivo es 2 mmol/L, (Figura 62-b), los valores de Se_1 y Se_2 del dodecil sulfato sódico siguen aumentando, mientras que para las demás relaciones molares, prácticamente no hay modificación. Continúa la aparente anomalía de los valores de Se_2 mayores a los correspondientes Se_1 , para las relaciones molares 6/1 y 4/1, mientras que para la relación molar 2/1, estos valores son prácticamente idénticos, siendo para las demás relaciones, siempre Se_2 menor a Se_1 .

Esta anomalía desaparece, sin embargo, para concentraciones molares superiores, por lo que este efecto no se debe solamente a la relación molar, sino también a la concentración total de tensioactivo.

El hecho de que la aparición de este fenómeno de empeoramiento del mojado en la segunda inmersión, para las relaciones molares 4/1 y 6/1, se produzca para unos intervalos de concentraciones superiores a la c.m.c. de las mezclas (entre 1 y 3 mmol/L, aproximadamente), hace pensar que el equilibrio entre monómeros, pares iónicos y micelas mixtas de tensioactivos (2.1.2.2.), debe jugar un importante papel frente a una modificación en las características humectantes de la superficie metálica. Así pues, la observación de que, para la relación molar 2/1, los coeficientes de esparcimiento Se_1 y Se_2 son prácticamente iguales (sea cual sea la concentración de tensioactivo), sugiere la idea de que en este caso la gran estabilidad de la micela mixta determi-

na una baja disociación en monómeros, de modo que no se produce una adsorción de tensioactivo capaz de modificar la humectabilidad de la placa metálica.

Para las relaciones molares enriquecidas en N-(dodecanoamidopropil) betaína, el comportamiento humectante podría explicarse al igual que para el caso de los alquilsulfatos y la N-(dodecanoamidopropil) betaína puros: Adsorción hidrofóbica de monómeros sobre la placa, que confiere a ésta un carácter más polar, gracias a los grupos hidrófilos del tensioactivo que la recubren.

En el caso de relaciones molares enriquecidas en dodecil sulfato sódico, (4/1, 6/1), donde se produce un incremento del carácter hidrófobo de la placa después del primer mojado, se podría explicar este comportamiento admitiendo que, para estos márgenes de concentraciones (1 a 3 mmol/L), es más estable termodinámicamente un primer estadio de agregación entre moléculas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, formando pares iónicos (2.1.2.2.). Estos pares iónicos se adsorberían sobre la placa metálica, adquiriendo esta un carácter más hidrófobo. El hecho de que, para concentraciones superiores, no se presente este efecto, podría justificarse por un desplazamiento del equilibrio entre pares iónicos y micelas mixtas en favor de estas últimas, con lo que el comportamiento humectante de la placa permanecería prácticamente invariable para la primera y segunda humectación.

Si se va aumentando la concentración, se llega en la Figura 63-b a un valor de 6 mmol/L, para el cual el valor de Se_1 del dodecil sulfato sódico continua aumentando, mientras que para los sistemas con las demás relaciones molares no experimenta ninguna variación el valor de Se_1 .

El valor de Se_2 , para esta concentración ya próxima a la c.m.c. del dodecil sulfato sódico, experimenta un gran aumento hasta alcanzar los mismos valores que ocurre con los sistemas de las demás relaciones molares.

Si se aumentara la concentración hasta 7 mmol/L, Se_2 alcanzaría prácticamente el valor cero, tal como se observa en la Figura 59.

Relaciones Molares D.S.Na/D.A.Betaina

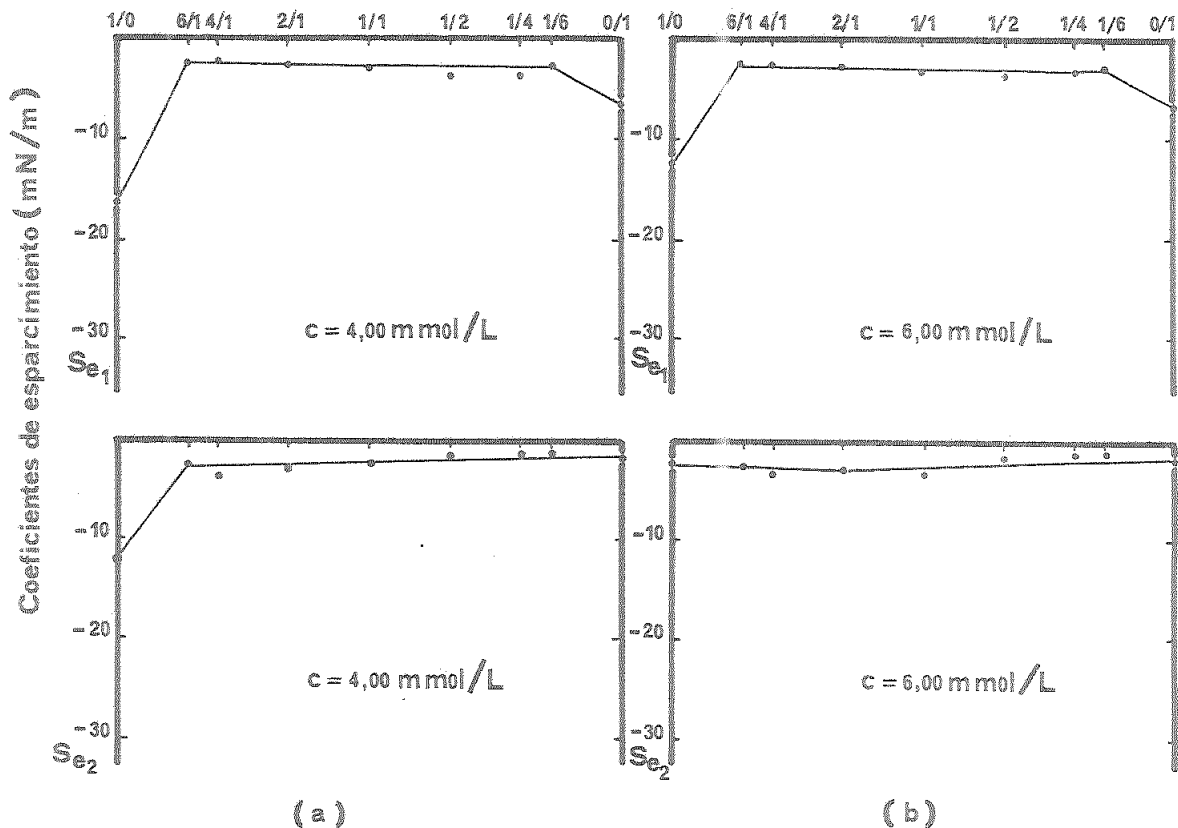


Figura 63.- Variación del coeficiente de esparcimiento en función de las relaciones molares de soluciones mixtas de D.S. Na/D.A. Betaína, para las concentraciones 4,00 y 6,00 mmol/L.

Resumiendo globalmente el comportamiento humectante de las soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y N-(dodecanoamidopropil) betaína puede establecerse que la adición del anfótero al aniónico permite mejorar enormemente el comportamiento humectante de sus soluciones, para concentraciones muy bajas, donde éste tensioactivo presenta una mala humectabilidad. No obstante, si la concentración de dodecil sulfato sódico alcanza el valor de 7 mmol/L, dicho tensioactivo puro consigue una perfecta humectabilidad, mientras que las soluciones mixtas no puedan alcanzar el valor de $Se_2 = 0$ mN/m

5.3. Ángulos de contacto en función de la concentración de tensioactivo.

El parámetro que mejor informa sobre el mojado de un sólido por un líquido es el ángulo de contacto. Por consiguiente el estudio de dicho parámetro, en función de la concentración de tensioactivo, merece ser realizado.

5.3.1. Para tensioactivos aniónicos y anfotérico puros.

En la Figura 64, se representan conjuntamente las curvas correspondientes a la serie de alquilsulfatos y a la dodecil amido betaína.

Los comportamientos observados siguen la tendencia puesta de manifiesto en el caso de los coeficientes de esparcimiento; por una parte, cuanto menor es la longitud de la cadena hidrófoba, mayor es la concentración de tensioactivo que se precisa para lograr los valores mínimos del ángulo de contacto, y por otra parte, se pone de manifiesto que los valores mínimos de ángulo de contacto correspondientes a la segunda inmersión coinciden prácticamente con los valores de c.m.c. obtenidos experimentalmente para cada tensioactivo.

También se puede observar una mejora en la humectabilidad, puesta de manifiesto por los menores valores de los ángulos de contacto, cuando el sólido es introducido por segunda vez consecutiva en la solución de tensioactivo.

Si se comparan los valores de θ_{e_1} para las distintas longitudes de cadena hidrófoba, se observa que el valor de equilibrio disminuye a medida que decrece el número de átomos de carbono de dicha cadena. Así, del valor de 50° que se consigue con el tetradecil sulfato, se llega a unos 37° para el octil sulfato.

Los ángulos de contacto θ_{e_2} son muy parecidos, oscilando sus valores entre 8 y 10 grados.

Si se observan las curvas correspondientes a la N-(dodecanoamido-propil) betaína, se ve que el valor de θ_{e_1} es parecido a los obte

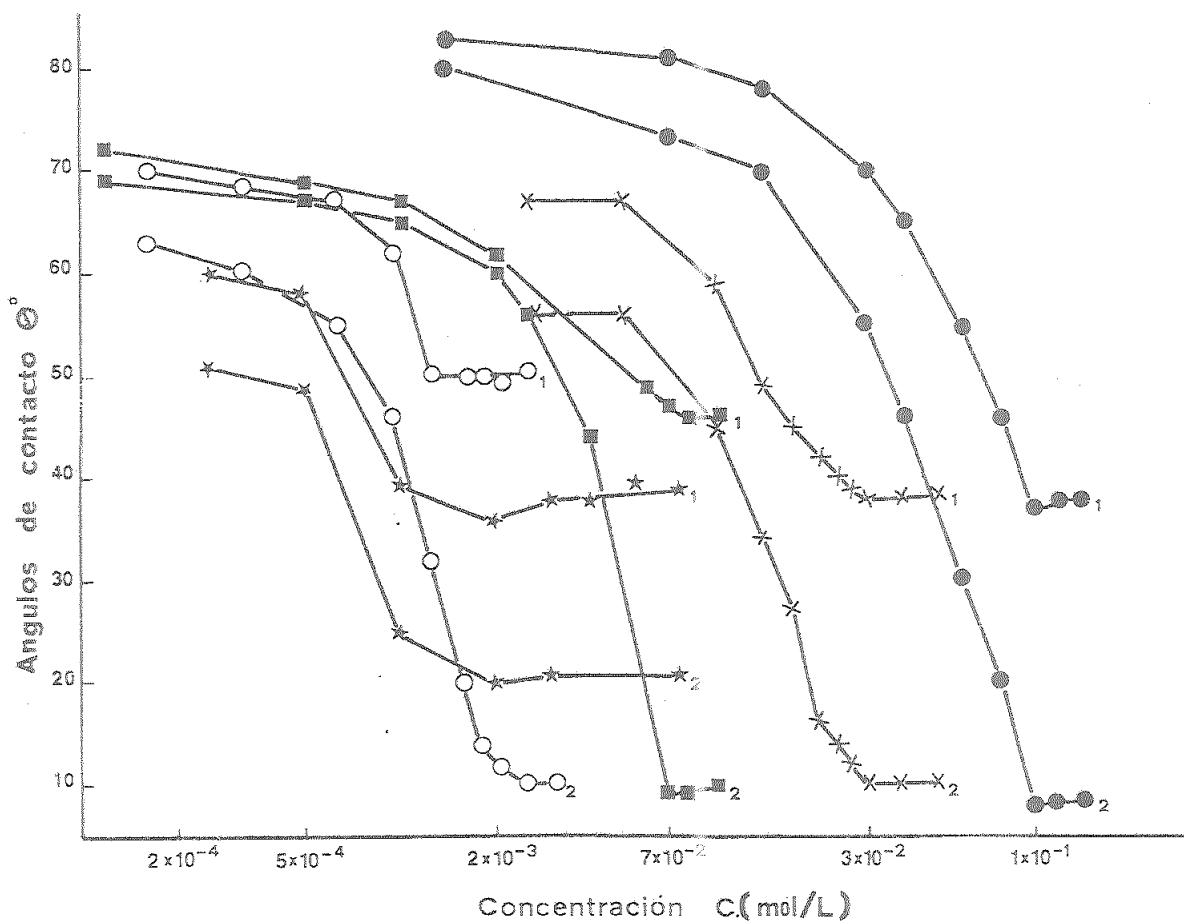


Figura 64.- Variación de los ángulos de contacto en función de la concentración, para tensioactivos aniónicos y anfótero puros.

- Octil sulfato sódico.
- x Decil sulfato sódico.
- Dodecíl sulfato sódico.
- Tetradecíl sulfato sódico.
- ★ Dodecíl amido betaína

(1 y 2, valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

nidos con los decil y octil sulfatos, mientras que el valor θ_{e_2} es mucho mayor que los correspondientes a los alquilsulfatos.

Pueden hacerse aquí las mismas consideraciones que cuando discutimos los valores de los coeficientes de esparcimiento.

5.3.2. Para soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína.

Las curvas de ángulos de contacto en función de las distintas relaciones molares, para concentraciones totales crecientes de tensioactivo, se muestran en las Figuras 65, 66, 67.

Para concentraciones muy bajas como la 0,10 mmol/L de la Figura 65-a, en que no se ha alcanzado el valor de la c.m.c. de ninguna de las soluciones mixtas, se puede admitir que, globalmente, el ángulo de contacto decrece a medida que va aumentando la proporción de N-(dodecanoamidopropil) betaína, hasta llegar a un mínimo para la relación molar 1/4.

Para concentraciones más elevadas, ya del orden de la c.m.c. de algunas de las soluciones mixtas (Figura 65-b), la diferencia entre éstas se hace menor, destacando sus relativamente bajos valores de ángulo de contacto con respecto a los tensioactivos puros.

Para unas concentraciones de 1 ó 2 mmol/L, (Figura 66), se pone de manifiesto el hecho de que los ángulos de contacto θ_{e_2} correspondientes a la segunda humectación, son mayores que sus correspondientes θ_{e_1} , para las relaciones molares de 6/1 y 4/1, mientras que para la relación 2/1 estos dos ángulos son prácticamente iguales, disminuyendo paulatinamente para las demás relaciones molares los valores de θ_{e_2} con respecto a los de θ_{e_1} . Este comportamiento en cuanto a la humectabilidad es análogo al observado para los coeficientes de esparcimiento, descritos en el apartado 5.2.2.

Para estas concentraciones en que ya se ha alcanzado el valor de la c.m.c. de la solución de dodecil amido betaína, se observa que

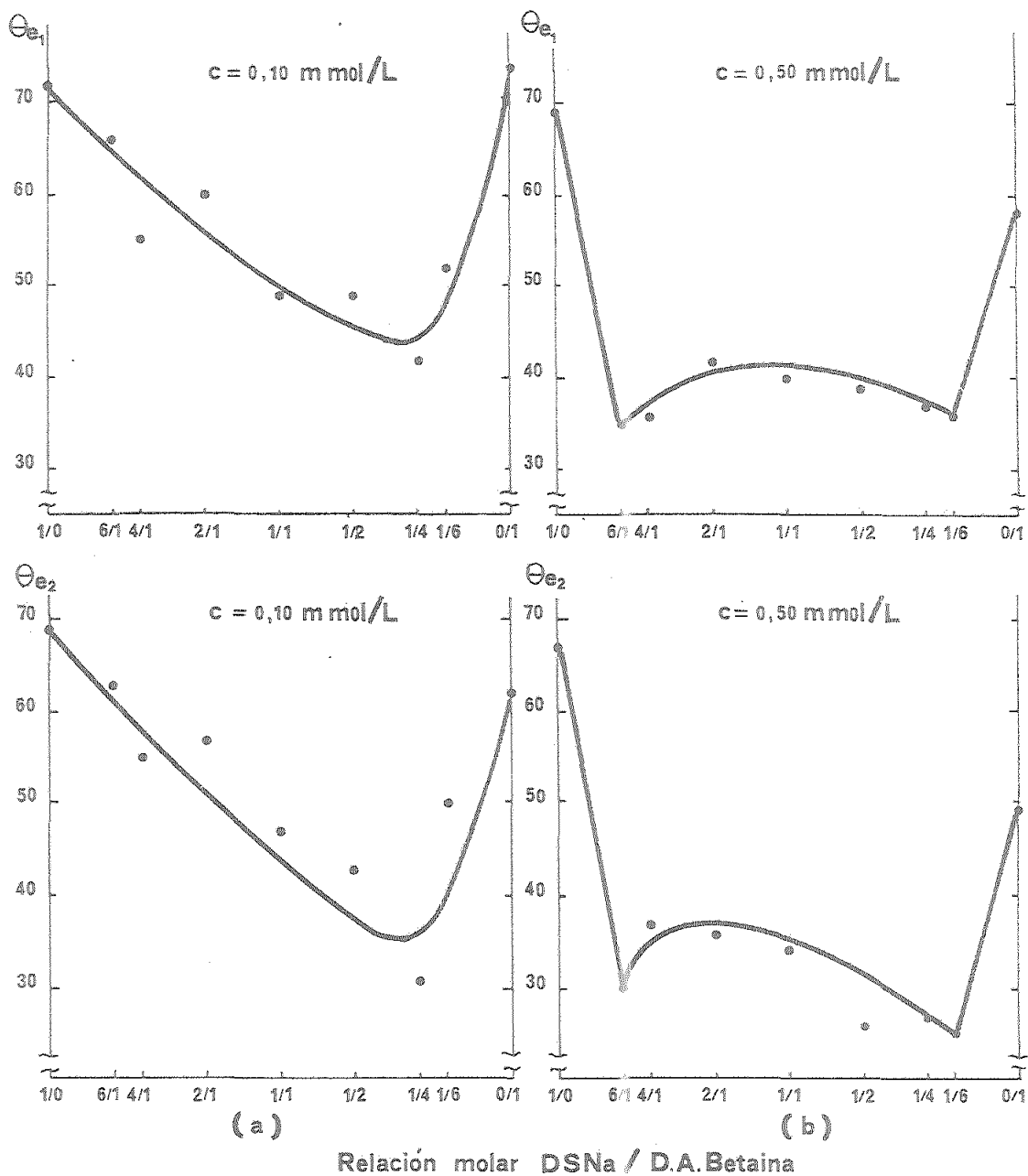


Figura 65.- Variación de los ángulos de contacto en función de las relaciones molares de soluciones mixtas de D.S. Na/D.A. Betaína, para las concentraciones de 0,10 y 0,50 mmol/L.

(Θ_{e1} y Θ_{e2} , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

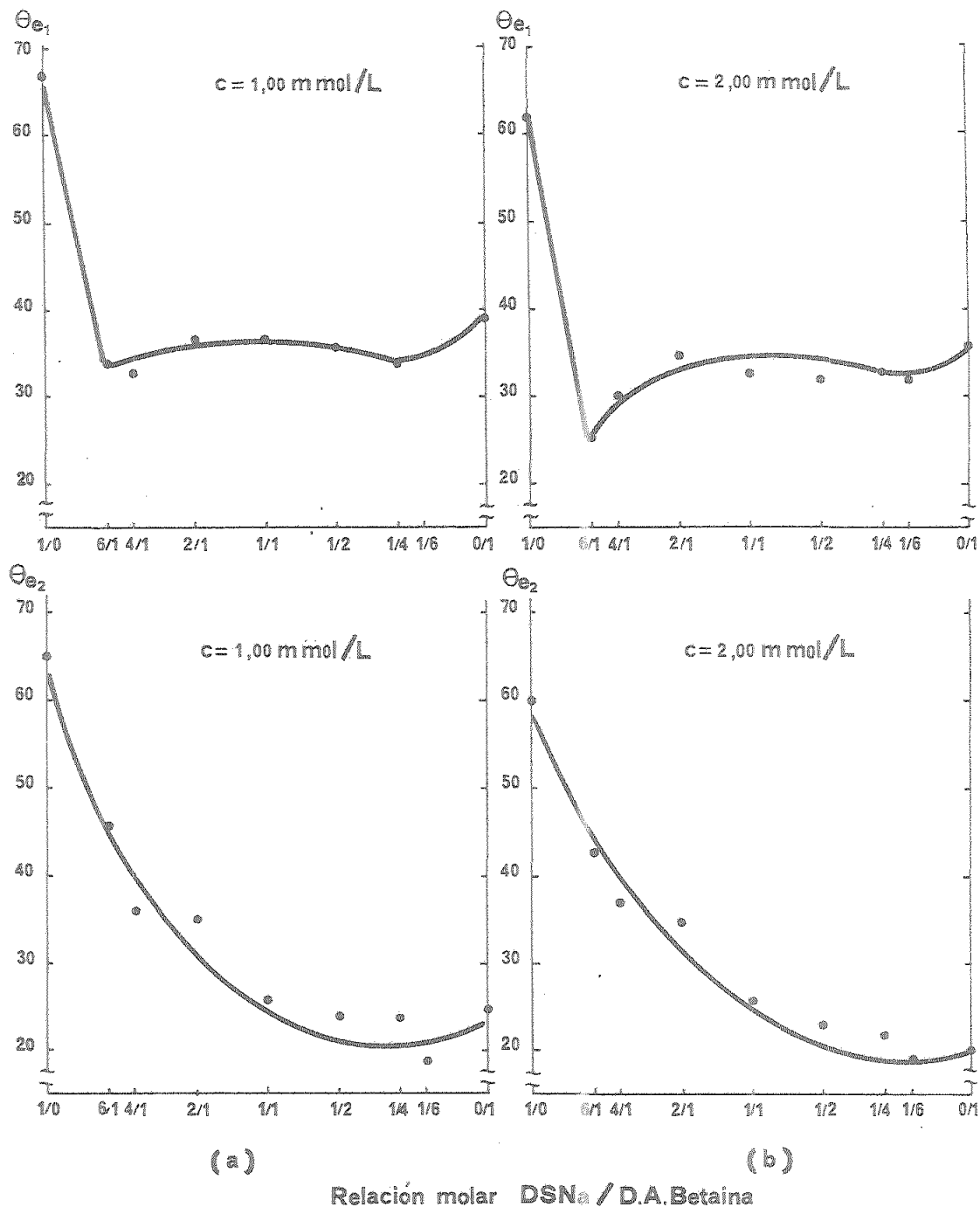


Figura 66.- Variación de los ángulos de contacto en función de las relaciones molares de soluciones mixtas de D.S. Na/D.A. Betaína, para las concentraciones de 1,00 y 2,00 mmol/L.

(Θ_{e_1} y Θ_{e_2} , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

el valor del ángulo θ_{e_2} obtenido para este tensioactivo llega a ser incluso menor que para sus soluciones mixtas con dodecil sulfato sódico.

Para concentraciones más elevadas (Figura 67), las curvas correspondientes a los ángulos θ_{e_1} y θ_{e_2} se diferencian en que mientras los valores de θ_{e_1} para las relaciones molares desde 6/1 a 1/6 se incrementan paulatinamente, lo que indica que el mojado en cuanto a la primera inmersión empeora a medida que va aumentando la proporción de dodecil amido betaína en la solución mixta, para los ángulos θ_{e_2} sucede lo contrario: los valores más elevados corresponden

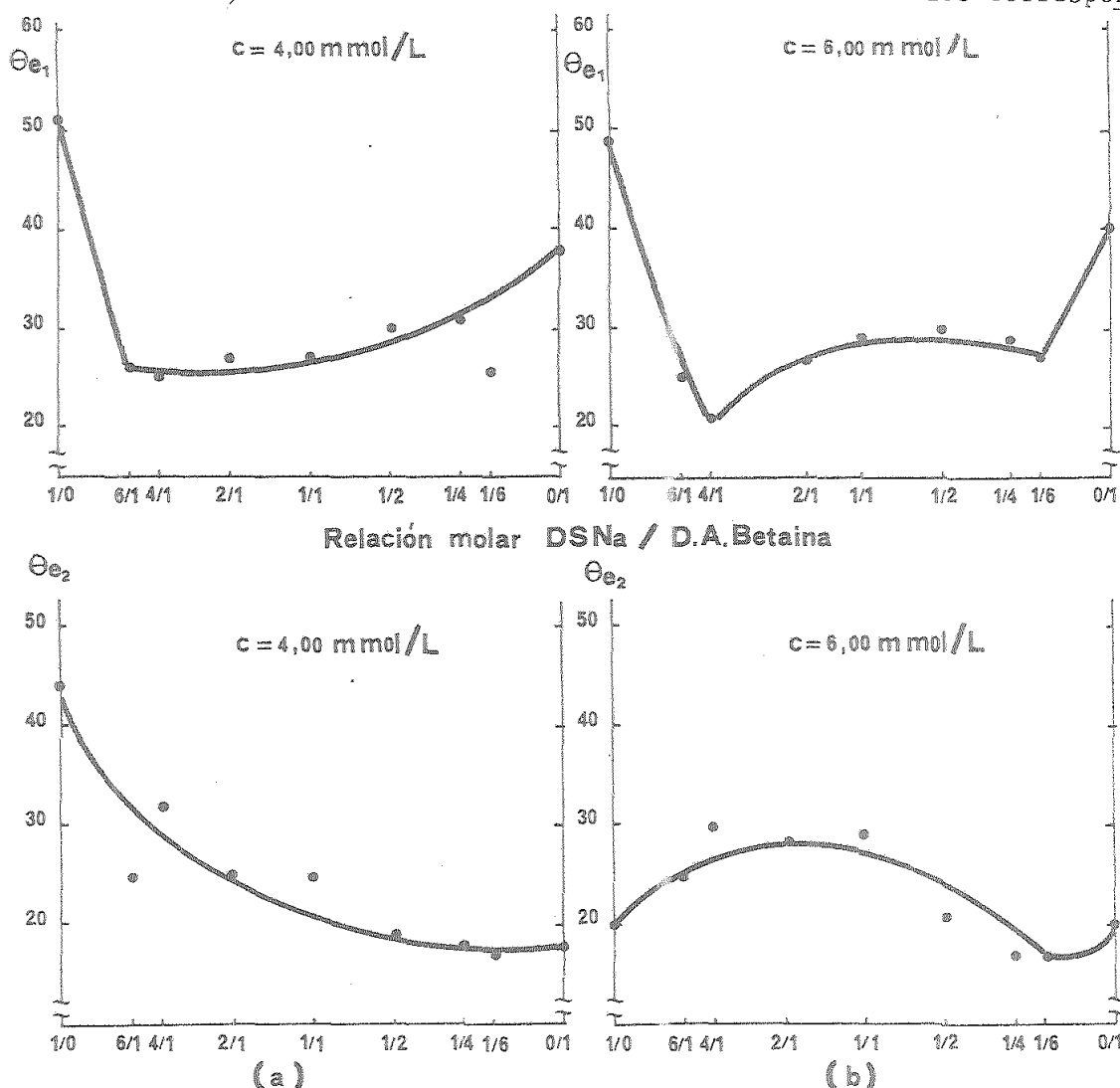


Figura 67.- Variación de los ángulos de contacto en función de las relaciones molares de soluciones mixtas de D.S. Na/D.A. Betaína, para las concentraciones de 4,00 y 6,00 mmol/L (θ_{e_1} y θ_{e_2} , valores correspondientes a la primera y segunda inmersión, respectivamente).

den a las relaciones molares en las que predomina el dodecil sulfato sódico, disminuyendo estos cuando en la solución mixta predomina la N-(dodecanoamidopropil) betaína.

Dado que el comportamiento humectante de estas soluciones mixtas es idéntico al deducido a partir de los coeficientes de esparcimiento, son aplicables las mismas hipótesis formuladas, para justificar los datos experimentales obtenidos.

5.4. Correlación entre la concentración crítica de formación de micelas, y el número de átomos de carbono de la cadena hidrófoba del alquilsulfato.

En la Figura 68, se representa los logaritmos de los números que expresan la c.m.c. en milimoles por litro obtenida experimentalmente para cada alquilsulfato, comparándolos con valores encontrados en la bibliografía (51).

Los valores experimentales obtenidos están ligeramente por debajo de los de la bibliografía, cumpliéndose sin embargo la misma relación lineal, de la cual se deduce que una disminución de dos carbonos en la cadena alquílica ocasiona un incremento de la c.m.c. del orden de las cuatro veces, con respecto al tensioactivo original.

5.4.1. Correlaciones entre la concentración de alquilsulfato para la cual el coeficiente de esparcimiento Se_2 se hace nulo y la concentración de micelas experimental, con el número de átomos de carbono de la cadena alquílica.

En la humectabilidad del acero inoxidable por soluciones de alquilsulfatos, se observa que los coeficientes de esparcimiento correspondientes a la segunda inmersión del sólido en la solución alcanzan prácticamente el valor cero, a partir de una concentración sensiblemente igual a la c.m.c. de cada tensioactivo.

En la Figura 69 se relacionan estas dos concentraciones a escala semilogarítmica con el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada del tensioactivo, confirmándose que la c.m.c. y la

concentración que se hace Se_2 nulo, son prácticamente idénticas. Esto indica que, para la segunda inmersión de la placa de acero inoxidable en las soluciones de alquilsulfatos, dicha placa se moja perfectamente.

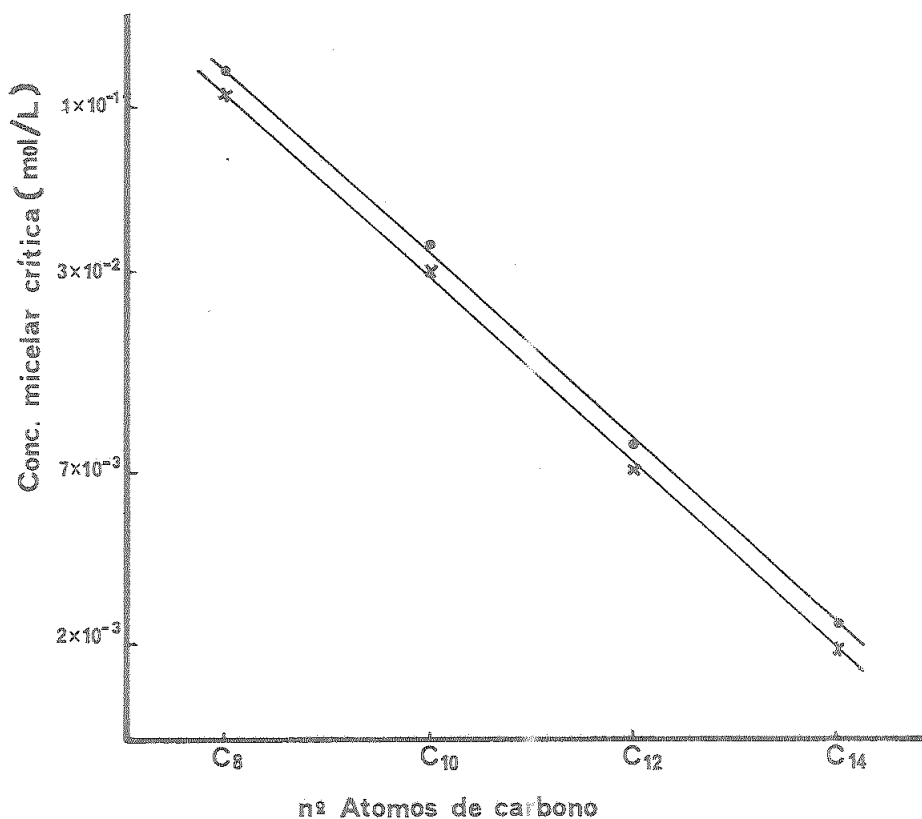


Figura 68.- Variación de la concentración micelar crítica de los tensioactivos de la serie de los alquilsulfatos, en función del número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada.

- Valores obtenidos de la bibliografía.
- x Valores experimentales.

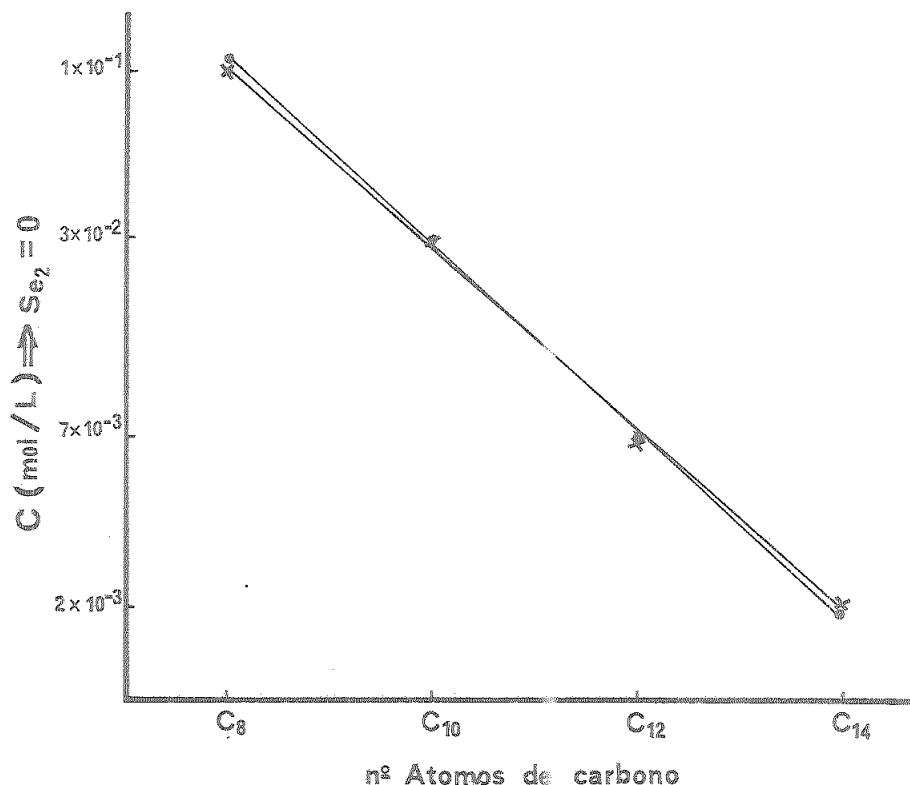


Figura 69.- Relación entre c.m.c. y concentración de tensioactivo tipo alquilsulfato, para la que $Se_2=0$, en función del número de átomos de carbono, de la cadena hidrocarbónica.

- Valores experimentales de c.m.c.
- x Valores de concentración para los que $Se_2=0$.

5.4.2. Correlaciones entre la concentración de alquilsulfato para la cual el coeficiente de esparcimiento Se_1 alcanza un valor constante y la concentración crítica para la formación de micelas experimental, con el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del tensioactivo.

En la humectabilidad del acero inoxidable por soluciones de alquil sulfatos, se observa también una estabilización del coeficiente de esparcimiento correspondiente a la primera inmersión de la placa metálica en la solución.

En la Figura 70 se relaciona la concentración para la cual la estabilización se produce, con el valor de la c.m.c. experimental para cada tensioactivo.

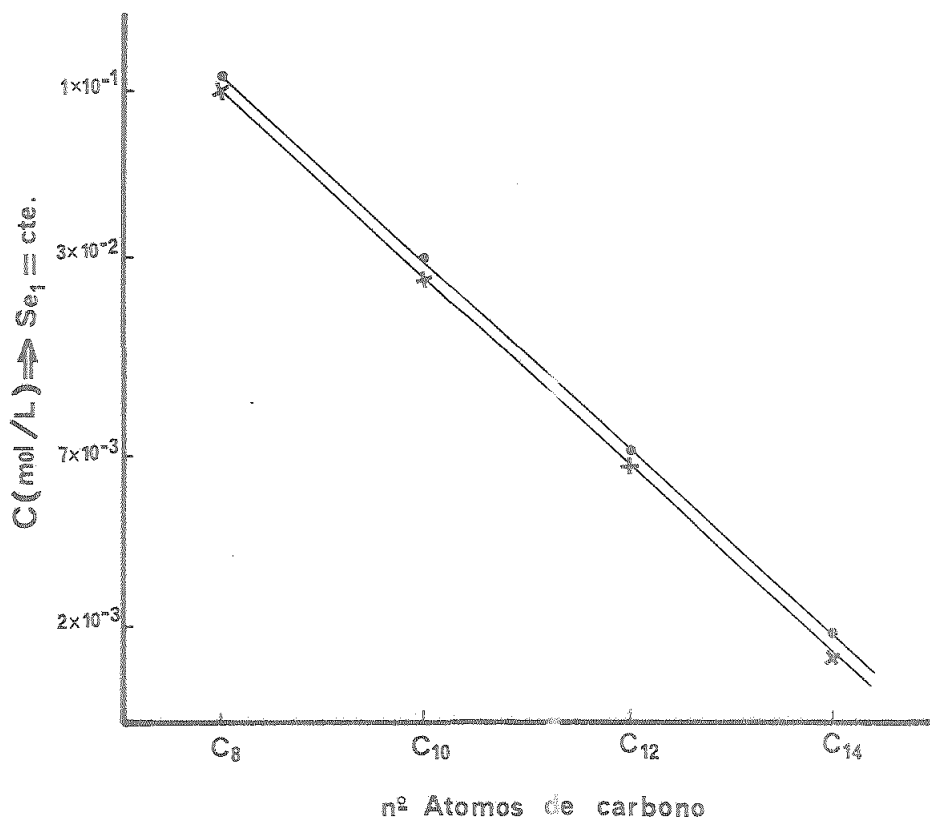


Figura 70.- Relación entre c.m.c. y concentración de tensioactivo tipo alquilsulfato, para la que Se_1 es constante, en función del número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada.

- Valores experimentales de c.m.c.
- x Valores de concentración para los que $Se_1 = cte.$

5.4.3. Correlación entre el valor experimental de la c.m.c., y las relaciones molares para las soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína.

Si se representa la variación de los valores experimentales (aproximados) de c.m.c., en función de las relaciones molares de las soluciones mixtas, se tiene la Figura 71.

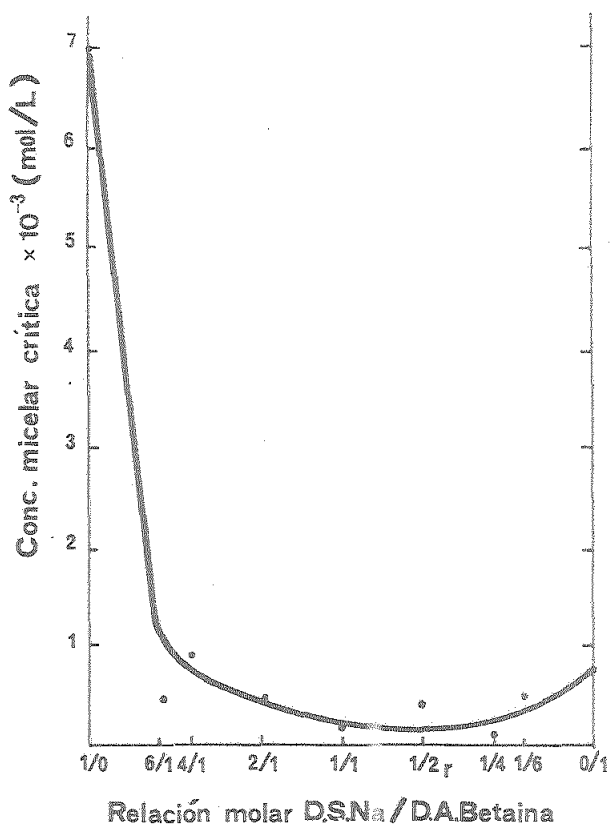


Figura 71.- Variación de la concentración micelar crítica para las soluciones mixtas de dodecil sulfato sódico y dodecil amido betaína, en función de las distintas relaciones molares.

En ella se observa que a excepción del sistema con relación molar 4/1, (para el que su c.m.c. es aproximadamente igual al de la N-(dodecanoamidopropil) betaína, al formarse soluciones mixtas, se obtienen valores de c.m.c. inferiores a los de sus componentes puros.

Esta diferencia de valores entre el tensioactivo puro y las soluciones mixtas es extraordinariamente grande para el caso del dodecil sulfato sódico.

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

El trabajo de investigación fruto de esta Tesis aporta, tanto desde un punto de vista teórico como experimental, nuevos conceptos en la Físico-Química interfacial de un sistema sólido de alta energía superficial y una solución de tensioactivo.

I - Se ha evidenciado teórica y experimentalmente, que existe una correlación entre los valores de coeficiente de esparcimiento de la solución de tensioactivo sobre el sólido y el valor de la c.m.c. de dicho tensioactivo:

- a) Los valores de concentración de tensioactivo tipo alquilsulfato para los que se cumple que el coeficiente de esparcimiento correspondiente a la segunda inmersión (Se_2) alcanza el valor cero, se corresponden con los valores experimentales de la c.m.c., obtenidos con una placa de platino (método de Willhelmy).
- b) Los valores de concentración de tensioactivo tipo alquilsulfato para los que se cumple que el coeficiente de esparcimiento correspondiente a la primera inmersión (Se_1) es constante, se corresponden igualmente con los valores experimentales de c.m.c., aunque con menor exactitud.
- c) Los coeficientes de esparcimiento correspondientes a la segunda inmersión Se_2 del acero inoxidable en soluciones de N-(dodecanoamidopropil) betaína nunca alcanzan valor nulo, ni siquiera al sobrepasar el valor de la c.m.c. de dicho tensioactivo, a diferencia de lo comentado en la conclusión b) para los alquilsulfatos.

II - Del estudio de la correlación encontrada entre ángulo de contacto, longitud de cadena hidrocarbonada del tensioactivo y su carácter iónico se pone de manifiesto que:

- a) Para las soluciones de alquilsulfatos con cadenas hidrocarbonadas entre C_8 y C_{14} y en concentraciones superiores a sus valores de c.m.c., se observa que cuanto mayor es la longitud de la cadena

hidrocarbonada del tensioactivo, menor es la tensión superficial que se consigue. No obstante este hecho, en el mojado del acero inoxidable, se pone de manifiesto de modo inverso, que existe una relación directamente proporcional entre el ángulo de contacto correspondiente a la primera inmersión Θe_1 , y el número de átomos de carbono en la cadena alquílica.

- b) Existe una correlación de comportamiento muy marcada entre soluciones de dodecil sulfato sódico y de N-(dodecanoamidopropil) betaína en cuanto a la humectabilidad del acero inoxidable; ello se explica según el mecanismo de la interacción hidrofóbica-tensioactivo-superficie sólida que se propone en la presente Tesis y que justifica al mismo tiempo el menor ángulo de contacto obtenido para segunda inmersión en relación con la primera.

IV. Investigaciones realizadas sobre la formación de micelas mixtas de un alquilsulfato y N-(dodecanoamidopropil) betaína, en equilibrio con los pares iónicos y los monómeros de ambos tensioactivos, han evidenciado las siguientes conclusiones:

- a) Para las relaciones molares enriquecidas en dodecilsulfato sódico, los ángulos de contacto de la segunda inmersión (Θe_2) son mayores que los correspondientes a la primera (Θe_1) lo que indica que la humectabilidad de la placa metálica decrece tras una primera inmersión.
- b) Para la mezcla hipotéticamente estequiométrica (relación molar 1/1) los ángulos de contacto Θe_1 y Θe_2 son prácticamente iguales, lo que indica que la superficie metálica no se ha visto afectada tras la primera inmersión en cuanto a su carácter iónico o hidrofóbico.
- c) Para las relaciones molares enriquecidas en N-(dodecanoamidopropil) betaína, los valores de Θe_2 , son menores que los correspondientes Θe_1 , lo que es indicativo de una mejora de la humectabilidad tras la primera inmersión.

d) Al comparar los ángulos de contacto de las mezclas con los correspondientes a soluciones que sólo contienen el tensioactivo aniónico o el anfotérico, se observa que el ángulo de contacto de la primera inmersión (θ_{e_1}) es siempre menor para las mezclas y que, en cambio, el ángulo de contacto de la segunda inmersión (θ_{e_2}) depende mucho tanto de la concentración total en tensioactivo como del valor de la relación molar de cada solución mixta.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Partington, J.R.
"Advanced Treatise on Physical Chemistry" 2, pp. 134. London. Longmans Green-Co., (1951).
2. A.W. Adamson
"Physical Chemistry of Surfaces" 3a. Edición (1976) Wiley-Interscience.
3. "Surface and Colloid Science". Vol. 1, Ed. Egon Matijević, (1969) Wiley-Interscience.
4. Bashforth, F. y Adams, J.C.
"An attempt to Test the Theories of Capillary Action". Univ. Press. Cambridge. England (1883).
5. Sugden, S.
J. Chem. Soc. (1921), 1483.
6. Richards, T.W. y Carver, E.K.
J. Am. Chem. Soc. 43, 827 (1921).
7. Harkins, W.O. y Brown, F.E.
J. Am. Chem. Soc. 41, 499 (1919).
8. Andreas, J.M., Hauser, E.A. y Tucker, W.B.
J. Phys. Chem. 42, 1001 (1938).
9. Niederhauser, D.O. y Bartell, F.E.
"Report of Progress-Fundamental Research on the Occurrence and Recovery of Petroleum". Publication of the American Petroleum Institute, The Lord Baltimore Press. Baltimore (1950), pp. 114.
10. Fordham, S.
Proc. Roy. Soc. (London) A, 194, 1 (1948).
11. Stauffer, C.E.
J. Phys. Chem. 69, 1933 (1965).
12. Porter, A.W.
Phil. Mag. 15, 163 (1933).
13. Tate, T.
Phil. Mag. 27, 176 (1864).
14. Sugden, S.
J. Chem. Soc. (1922), 858; (1924), 27.
15. Timberg
Ann. Physik. Erg. Bd, 30, 545 (1887).
16. Sondhauss
Ann. Physik. Erg. Bd, 8, 266 (1878).

17. Du Noüy, Lecompte, p.
J. Gen. Physiol. 1, 521 (1919).
18. Harkins, W.D., Jordan, H.F.
J. Amer. Chem. Soc. 52, 1751 (1930).
19. Wilhelmy, L.
Ann. Phys. 119, 177 (1863).
20. Frumkin, A.
Z. Physik. Chem. 116, 466 (1925).
21. Lord Rayleigh
Phil. Mag (1907) 13, 96.
22. Neumann, A.W. y Tanner, W.
Tenside, 4, 220 (1967).
23. Kloulek, J. y Neumann, A.W.
Tenside, 6, 4 (1969).
24. Harkins, W.D.
JACS, 39 (1917), pp. 354.
25. Harkins, W.D.
JACS, 44, (1922), pp. 2665.
26. Neumann, A.W. y Good, R.J.
Surface Colloid Techniques, Vol. 1 Plenum Press. New York (1976).
27. Adam, K. y Jessop, G.
J. Chem. Soc (1925), 1863.
28. Fowkes, F.M. y Harkins, W.D.
J. Amer. Chem. Soc. 62, 3377 (1940).
29. Bigelow, W.C., Pickett, D.L. y Zisman, W.A.
J. Colloid Sci., 1513 (1946).
30. Johnson, R.E. y Dettre, R.H.
J. Colloid Sci., 20, 173 (1965).
31. Leja, J. y Poling, G.W.
Preprint International Mineral Processing Congress. London. April (1960)
32. Ottewill, R.H.
Comunicación privada. Ver también A.M. Gaudin "Flotation"
McGraw-Hill, New York (1957), pp. 163.
33. Adamson, A.W., Shirley, F.P. y Kumichika, T.
J. Colloid Interface Sci. 34, 461 (1970).
34. Laplace, P.S.
"Mecanique Celeste", supplement to Book 10, J.B.M. Duprat. Paris (1806)

35. Bashforth y Adams
"An attempt to test the theory of Capillary action" Cambridge University Press. Cambridge. England (1892).
36. Smolders, C.A.
Ph. D. Thesis. Rijks Universiteit, Utrech (1961).
37. Smolders, C.A. y Overbeek, J. Th. G.
Rec. Trav. Chim. 80, 635 (1961).
38. Neumann, F.
"Vorlesungen über die Theorie der Capillarität", B.G. Teuber, Leipzig (1893)
39. Johnson, R.E., Jr. y Dettre, R.H.
"Surface and Colloid Science". Vol. 2, Ed. Egon Matijević, Wiley-Interscience, New York (1969).
40. Neumann, A.W. y Good, R.J.
J. Colloid Interface Sci., (1972), 38, 341.
41. Wenzel, R.N.
Ind. Eng. Chem. 28, 988 (1936).
42. Wenzel, R.N.
J. Phys. Colloid Chem.; 53, 1466 (1949)
43. Cassie, A.B.D.
Discuss. Faraday Soc., 3, 11 (1948).
44. Shuttleworth, R. y Bailey, G.L.J.
Discuss. Faraday Soc., 3, 16 (1948).
45. Young, T.
Proc. Roy. Soc. (London) 95, 382 (1805).
46. Bartell, F.E. y Bartell, L.S.
J. Amer. Chem. Soc. 56, 2205 (1934).
47. Harkins, W.D.
JACS, 39 (1917), pp. 354.
48. Guastalla, J. y Guastalla, L.
C.R. Acad. Sci. Paris 226, (1948), 2054.
49. Preston, W.C.
J. Phys. Colloid Chem. 52, 84 (1948).
50. McBain, J.W.
Trans Faraday Soc. 9, 99 (1913).
51. Mukerjee, P. y Mysels, K.J.
"Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems"
NSRDS-NBS 36, U.S. Dept. of Commerce, Washington, DC (1971).

52. Nakagawa, T. y Inoue, H.
Nippon Kagaku Zasshi, 78, 636 (1957).
53. Donn N. Rubingh
Mixed micelles solutions. "Solution Chemistry of Surfactants". Vol. 1
pp. 337. K.L. Mittal, Plenum Press (1979).
54. Lange, H. y Beck, K.H.
Kolloid Z-Z Poly. 251, 424 (1973).
55. Moroi, Y., Mishikido, H., Saito, M. y Matuura, R.
J. Colloid Interface Sci., 52, 356 (1975).
56. Bjerrum, N.
Kgl. Danske Vidensk. Selskab. 7 pp. 1-48 (1926).
57. Nishco, N.
J. Colloid Interface Science,
58. Tomlinson, E. y col.
Ionic Interactions and Phase Stability. "Solution Chemistry of Surfactants" Vol. I, pp. 3 Plenum Press.
59. Diamond, R.M.
J. Phys. Chem., 67, pp. 2513-2517 (1963).
60. Law, J.P. Jr., y Kunze, G.W.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30, 321 (1966).
61. Robb, D.J.M. y Alexander, A.E.
Soc. Chem. Ind. (London) Monograph n^o 25, 292 (1967).
62. McCaffery, F.G. y Mungan, N.
J. Can. Petrol. Technol. 9, 185 (1970).
63. Parfitt, G.D. y Wharton, D.G.
J. Colloid Interface Sci., 38, 431 (1972)
64. Elton, G.A.
2^o Int. Congr. Surface Activity, London (England) Vol III, pp. 161 (1957)
65. Ginn, M.E.
"Cationic Surfactants" Ed. por E. Jungermann, Dekker, New York, pp.372
(1970).
66. Guastalla, L.
J. Chim. Phys. (1952), 49, n^o 5.
67. Guastalla, L.P. y Guastalla, L.
Mém. Serv. Chim. Etat, 34 (1948).
68. Guastalla, L.P.
C.R. Ac. Sc, 230, 824 (1950).
69. Guastalla, L.P.
Ann. Phys., 131 (1960).

70. Matalon, R.
Tesis, Lion (1948).
71. Zichy, E.L.
C.I.D. - Chimie Physique et Applications Practiques des Agents de Surface, Vol. II, pp. 705 (1968).
72. Navascués, G. y Berry, M.V.
"Wetting, Spreading and Adhesion", Ed. por Padday, Academic Press, pp. 83 (1978).
73. Deí Cerro, M.C.G. y Jameson, G.J.
"Wetting, Spreading and Adhesion" Ed. por Padday, Academic Press, pp. 61 (1978).
74. Schwartz, A.M.
"Wetting, Spreading and Adhesion", Ed. por Padday, Academic Press, pp. 93 (1978).
75. Schwartz, A.M.
Adv. Colloid Interface Sci., 4, 349 (1975).
76. Schwartz, A.M.
J. Colloid Interface Sci., 59, 477 (1977).
77. Levine, S. y Neale, G.
"Wetting, Spreading and Adhesion", Ed. por Padday Academic Press, pp. 241 (1978).
78. Morrow, N.R. y McCaffery, F.G.
"Wetting, Spreading and Adhesion", Ed. por Padday, Academic Press, pp. 289 (1978).
79. Blake, T.D. y Ruschak, K.J.
Nature, Vol. 82, pp. 489, Nov. (1979).
80. Blake, T.D.
Thesis, Univ. Bristol (1968).
81. Blake, T.D. y Haynes, J.M.
J. Colloid Interface Sci. 30, 421 (1969).
82. Glasstone, S., Laidler, K.J. y Eyring, H.
"The Theorie of Rate Processes", McGraw-Hill, New York (1941).
83. Morrow, N.R. y Mai Dong Nguyen
J. Colloid and Interface Sci., Vol. 89, Nº 2 (1982).
84. Teletzke, G.F., Scriven, L.E. y Davis, H.T.
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 87, Nº 2 (1982).
85. Lord Rayleigh
Philos. Mag. 33, 209 (1982).

86. Van der Waals, J.D. y Kohnstamm, Ph.
"Lehrbuch der Thermodynamic", Vol. I, Maas and Suchtelen, Leipzig (1908).
87. Balaguer, F., Parra, J.L., Comelles, F., Anguera, S.
XII Jornadas del C.E.D. Ed. 1981, pp. 329.
88. Harkins, W.D. y Anderson, T.F.
J. Am. Chem. Soc., 59, 2189 (1937).
89. Dervichian, D.G.
J. Phys. Rad., 6, 221 (1935).
90. García Domínguez, J.J., Balaguer, F., Parra, J.L., y Pelejero, C.M.
Int. J. of Cosmetic Science, 3, 5768 (1981).

BIBLIOGRAFIA

Indice de Libros consultados.

1. "Physical Chemistry of Surfaces" 3a. Ed. A.W. Adamson. 1976, Wiley-Interscience.
2. "Surfactants and Interfacial Phenomena", M.J. Rosen, 1978, Wiley-Interscience.
3. "Emulsiones" Paul Becher. 1972. Ed. Blume.
4. "Introduction to Colloid and Surface Chemistry" D.J. Shaw, 3a. Ed. Butterworths.
5. "Wetting, Spreading and Adhesion", Ed. por J.F. Padday, 1978. Academic Press.
6. "Solution Chemistry of Surfactants" Ed. por K.L. Mittal, 1979, Plenum Press.
7. "Micellization, Solubilization and Microemulsions" Ed. por K.L. Mittal, 1977, Plenum Press.
8. "Surface and Colloid Science" Ed. por E. Matijević, Vol. 1, 1969, Wiley-Interscience.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. Francisco Couvelles Folds

titulada "Influencia de la naturaleza química y de
la concentración de disoluciones acuosas de alquil
sulfatos sódicos, de N-(Dodeca-caucanidopropil) Betaina"
acordó otorgarle la calificación de _____

Sobresaliente con la de

Sevilla, 18 de octubre 1983

El Vocal,



El Presidente.

El Vocal,

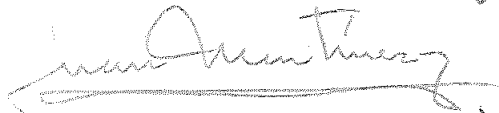


El Secretario,

El Vocal



El Doctorado,



(4) y de mezclas de Dodecilsulfato sódico y N-(Dodeca-caucanidopropil) Betaina, sobre su capacidad para humedecer superficies de un acero inoxidable."