

# Effects of mixed anionic and nonionic surfactants on their interfacial properties

Mirentxu de Zubeldia<sup>a</sup>, Elizabeth Gallipoli<sup>a</sup>, Aaron Muñoz<sup>b</sup>, Maritnela Gómez<sup>a</sup>, Juan C. Pereira<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

<sup>b</sup>Laboratorio de Biofísica, Centro de Investigaciones Médica y Biotecnológica de la Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

---

## Abstract.-

This research studied the mixtures of anionic and nonionic surfactant in aqueous solutions on their interfacial properties. Mainly they are studying the behaviors of such surfactants as surface tension, foamability, foam stability and crystal formation in the different concentrations and molar ratios studied. Among the most important findings it is that the behavior of the carboxylate as a micelle formation and surface excess is best when mixed, as the anionic surfactant properties attributed as protect and enhance its adsorption repulsion. The carboxylate showed greater foamability than nonylphenol ethoxylate. All mixtures taken showed the hexagonal liquid crystal phase, mostly between 40 and 70 % concentration.

**Keywords:** surfactants; surface tension; foamability; stability of foams; liquid crystals.

## Efectos de las mezclas de surfactantes aniónicos y no-iónicos sobre sus propiedades interfaciales

### Resumen.-

Esta investigación estudió las mezclas de surfactantes aniónicos y no-iónicos en soluciones acuosas sobre sus propiedades interfaciales. Principalmente, estudiando el comportamiento que presentan dichos surfactantes en cuanto a la tensión superficial, espumabilidad, estabilidad de la espuma, formación de cristales a diferentes concentraciones y relaciones molares estudiadas. Se obtuvo que el comportamiento del carboxilato de sodio en la formación micelar y el exceso superficial es mejor cuando está en mezcla, debido a que el surfactante aniónico le atribuye propiedades como proteger la repulsión y mejorar su adsorción. El carboxilato de sodio presentó mayor espumabilidad que los nonilfenoletoxilados (NFE). Todas las soluciones realizadas presentaron cristales líquidos de la fase hexagonal, la mayoría entre el 40 y 70 % m/m de concentración.

**Palabras clave:** surfactantes; tensión superficial; espumabilidad; estabilidad de las espumas; cristales líquidos.

Recibido: enero 2017

Aceptado: junio 2017

### 1. Introducción

Los surfactantes son algunos de los productos más versátiles de la industria química, por su capacidad de absorberse en la interfase entre

dos sustancias totalmente inmiscibles entre sí y por la estructura polar-apolar que poseen. Existe una amplia variedad de surfactantes (aniónicos, catiónicos, no-iónicos, gemelos, anfóteros) y la aplicación de cada uno dependerá de la necesidad que se requiera [1].

Pereira mostró como se puede modular las propiedades interfaciales de los surfactantes en las formulaciones químicas [2]. Camacaro estudio el efecto de la salinidad en un barrido de formulación sobre las propiedades de espuma de la fase

---

\* Autor para correspondencia

Correo-e: jcpereir@uc.edu.ve (Juan C. Pereira)

acuosa del sistema [3]. En los sistemas como las espumas es clave lograr una buena estructuración del surfactante. Los cristales líquidos resultan sistemas bien importantes en la modulación de las propiedades de los surfactantes en un sistema disperso. Emulsiones y espumas son estabilizadas por surfactantes adsorbidos en la interfase y en algunos casos están como cristales líquidos [4]. La modulación de estas propiedades depende de las mezclas de los surfactantes entre ellos y con aditivos que forman la formulación completa.

El objetivo planteado en esta investigación se encuentra enfocado en analizar los efectos presentes en las mezclas de surfactante aniónicos y no-iónicos en soluciones acuosas sobre sus propiedades interfaciales.

## 2. Sección experimental

Se prepararon soluciones de los surfactantes aniónicos y no-iónicos en sus distintas relaciones molares 1:3, 1:1 y 3:1 (carboxilato/NFE-10 y carboxilato/ NFE-15), donde inicialmente se obtuvo el surfactante aniónico mediante la hidrólisis alcalina del aceite de coco (origen artesanal) con hidróxido de sodio, etanol y agua; pesando  $(30,1585 \pm 0,0001)$  g de aceite de coco y preparando una solución acuosa de  $(15,3049 \pm 0,0001)$  g de hidróxido de sodio disuelto en una mezcla de  $(60 \pm 1)$  mL de agua destilada y  $(90 \pm 1)$  mL de etanol al 95 %, dicha mezcla fue agregada rápidamente al aceite de coco pesado anteriormente y se procedió a calentar por 45 min con agitación constante y adicionando pequeñas cantidades etanol-agua 120 mL de solución 50:50, durante el tiempo de agitación. Finalizado el proceso de hidrólisis, se tituló la muestra con ayuda de una solución ácida de HCl y se procedió a la preparación de las soluciones. Las diferentes soluciones se prepararon en balones aforados de 250 mL al 5 % en peso de las relaciones molares establecidas y luego se diluyeron a concentraciones por debajo de 5 %. Las mismas se dejaron aproximadamente por 48 horas en reposo, para luego medir la concentración micelar crítica mediante el método del anillo, utilizando un tensiómetro de superficies modelo 59951-14,

marca Cole-Parmer, con un rango 0 a 90 dinas/cm y un anillo de platino. Se calibró el equipo, con la tensión superficial del agua. Esta medición se realizó en un recipiente limpio y seco, y se colocó en el equipo para su posterior medición. De la misma manera se realizaron las mediciones para las diferentes concentraciones de los surfactantes puros y sus mezclas.

Posteriormente, se estudió la espumabilidad y estabilidad de la espuma de los surfactantes puros y sus mezclas, mediante el método estático de Ross-Miles. En un tubo graduado se agregó  $(1,0 \pm 0,1)$  mL de la solución a estudiar, adicionando  $(4,0 \pm 0,1)$  mL del mismo líquido por goteo constante con la ayuda de una bureta de 25mL, rápidamente se anotó la altura de la espuma formada y el tiempo de colapso con un cronómetro. Esta prueba se realizó tres veces para cada solución a estudiar.

Por otro lado, se estudió de la presencia de cristales líquidos en la mezcla de surfactantes mediante la técnica de microscopia óptica. Inicialmente se prepararon diluciones, tanto de los surfactantes puros (carboxilato, NFE-10 y NFE-15) como de las mezclas carboxilato/NFE en las relaciones molares ya establecidas, en concentraciones de 10 % hasta 100 % p/p con la ayuda de la balanza analítica. Cabe destacar que se dejaron reposando aproximadamente 3 semanas con la finalidad de que la solución se homogenizará adecuadamente, a temperatura ambiente. Luego se observaron los cristales líquidos en el microscopio óptico de luz polarizada, colocando una gota de la solución a estudiar con la ayuda de una pipeta pasteur en la laminilla histológica, se fijó el polarizador de la manera correcta y finalmente se tomó foto del cristal obtenido.

## 3. Resultados y discusiones

### 3.1. Síntesis del surfactante aniónico

Uno de los objetivos planteados en la investigación, es obtener el surfactante anionico mediante hidrólisis alcalina. Esta técnica también se le conoce como saponificación donde se está hidrolizando un ester (aceite de coco) en medio básico (NaOH). La reacción química que se efectúa para la obtención del surfactante aniónico

se representa en forma general en la Figura 1, la misma se lleva a cabo en dos etapas, en la primera ocurre la descomposición de los ingredientes en sus partes útiles (adicción nucleofílica- eliminación del grupo saliente) y en la segunda se lleva a cabo la formación del carboxilato (surfactante aniónico) [5].

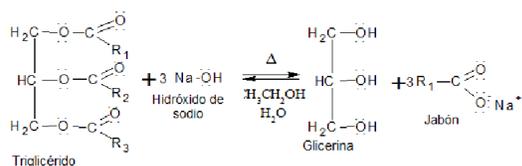


Figura 1: Reacción de hidrólisis alcalina.

Durante esta etapa, el medio de reacción fue un volumen suficiente para que el hidróxido se mezclará en forma homogénea con el triglicérido. Por otro lado, el hidróxido de sodio en solución acuosa, ya que los iones del hidróxido por ser buen nucleófilo ataca al grupo acilo que se encuentra en el extremo carboxilo de los ácidos grasos formando un intermedio tetraédrico y liberándolos del triglicérido. Una vez que se separa los ácidos, se produce la eliminación del ion alcóxido y se forma el correspondiente ácido carboxílico, para que luego los tres iones de hidróxido reaccionen con el glicerol y se produzca la formación de la glicerina, este último paso es exotérmico y desplaza los dos equilibrios anteriores hacia la formación del producto, haciendo que el proceso sea irreversible.

Finalizando el proceso de hidrólisis alcalina, se obtuvo una solución líquida totalmente homogénea y amarilla, el surfactante aniónico obtenido se denomina carboxilato de sodio. Las moléculas del producto poseen en promedio una cola de aproximadamente 12 átomos de carbono, unida a un grupo carbonilo, proporcionándole a la molécula las propiedades anfífilas para cualquier detergente o producto.

La reacción se tituló para estimar el rendimiento con el consumo de NaOH en la reacción de saponificación y la masa de surfactante aniónico obtenido. Se preparó una solución diluida de ácido clorhídrico ( $0,42 \pm 0,01$ ) mol /L, siendo éste el medio ácido y la muestra obtenida el medio básico.

Cada análisis se realizó por triplicado y en cada titulación se añadió controladamente un volumen de muestra problema hasta que la cantidad de soluto fue químicamente equivalente a la cantidad de sustancia con la cual reaccionó, esto se observó con un cambio físico que se generó en la muestra. El consumo de NaOH de acuerdo al balance estequiométrico de la reacción observada en la Tabla 1 fue alto. Esto indica que el aceite de coco reaccionó en su totalidad formando el carboxilato de sodio y la glicerina.

Tabla 1: Datos expresados en moles de la hidrólisis alcalina de una muestra de aceite de coco.

Moles que reaccionaron	
NaOH ( $n_{\text{OH}} \pm 4 \times 10^{-5}$ )	Triglicérido ( $n_{\text{OH}} \pm 4 \times 10^{-5}$ )
0,37320	0,12440
Moles producidos	
Glicerina ( $n_{\text{OH}} \pm 4 \times 10^{-5}$ )	Jabón ( $n_{\text{OH}} \pm 4 \times 10^{-5}$ )
0,12440	0,37320

### 3.2. Medidas de tensión superficial

Posterior a la titulación, se procedió a analizar las propiedades del surfactante, donde dichas propiedades son caracterizadas principalmente por ciertos parámetros, uno de esos parámetros es la concentración micelar crítica (CMC). La cuál es, la concentración mínima de tensión superficial para formar espontáneamente las micelas, cuando se está a concentraciones por debajo de la CMC todos los tensioactivos se encuentran en forma de monómeros, a medida que se aumenta dicha concentración se observa una disminución de la tensión superficial y se da la formación micelar [1]. En las mezclas estudiadas dicho comportamiento se obtendrá dependiendo de la relación molar de cada surfactante.

En la Figura 2 a la Figura 6, se observa la misma variación característica de la tensión superficial en función del logaritmo de la concentración para cada surfactante, tanto puro como sus mezclas, también se puede apreciar la tendencia que presenta cada una. Dicha tendencia en todas las Figuras

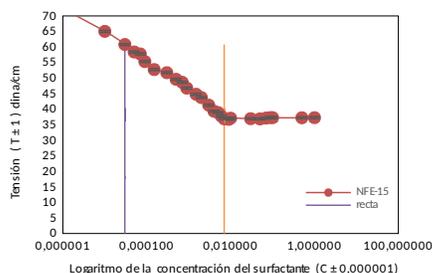


Figura 2: Isoterma de Gibbs para el surfactante aniónico en agua para la interfase líquido-aire.

presentan el mismo comportamiento que la reportada en la literatura, es decir, que los surfactantes a medida que aumenta su concentración pasan de ser un monómero a formas micelares, ya sea micelas ricas en ambos surfactantes o micelas puras de surfactantes puros.

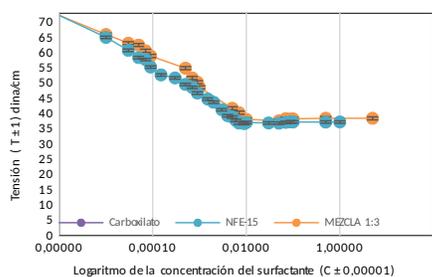


Figura 3: Isoterma de Gibbs para el surfactante no-iónico (NFE-15) en agua para la interfase líquido-aire.

Analizando el comportamiento que presentan los surfactantes solos (Figura 2 y Figura 3) inicialmente cada uno parte de la tensión del agua (72 mN/m), y a medida que se incrementa la concentración de surfactante se observa una disminución en la tensión superficial. El NFE-15 (Figura 3), es el que forma micelas a una concentración mucho menor que el carboxilato de sodio (surfactante aniónico).

Este surfactante forma micelas con mayor facilidad ya que inicialmente las moléculas saturan la superficie, generando así que las mismas se localicen en el seno del líquido, donde los efectos hidrofóbicos llegan a un punto que son muchos mayores a los efectos hidrofílicos y traen como consecuencia la formación micelar. Por otro lado para el caso del carboxilato de sodio su formación

micelar es más compleja debido a las fuerzas de repulsión que existe entre las moléculas por tener cargas iguales.

Tabla 2: Propiedades superficiales de las soluciones acuosas de los surfactantes estudiados.

Surfactantes	CMC <sup>a</sup> (%m/v) ±0,00001	Exceso superficial [(mol m <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup> ] ±0,3 × 10 <sup>-7</sup>	Área molar (m <sup>2</sup> /mol)± 0,001
Carboxilato de sodio	15,00000	2,72 × 10 <sup>-6</sup>	3,053
NFE-15 <sup>b</sup>	0,00700	4,08 × 10 <sup>-6</sup>	4,072

a: concentración micelar crítica.

b: nonilfenol etoxilado de 15 moles.

Para el NFE-15 con respecto al carboxilato de sodio se observa que tiene mayor exceso superficial (Tabla 2), es de esperarse ya que dicha molécula (carboxilato de sodio) es ionizada en la solución acuosa y a pesar de que la estructura molecular del NFE-15 es mucho más grande que el carboxilato de sodio esta no se ioniza en la solución.

Esta propiedad está directamente relacionada con el área molar que ocupa cada molécula, es decir; que el NFE-15 ocupe mayor cantidad de monómeros en la superficie a pesar de que su área molar es mayor Tabla 2. El área molar se calcula mediante la ecuación (1), la misma determina el área que ocupa una molécula de surfactante en la superficie.

$$r = \frac{-\left(\frac{dY}{dLnC}\right) CMC}{nRT} - 0,001 \quad (1)$$

Donde:

$\left(\frac{dY}{dLnC}\right)$ : pendiente de la curva

R: constante de los gases ideales (8,3143 J/mol K)

T: temperatura del sistema (299,0 K)

r: exceso superficial (mol m<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>

n: 1 para surfactantes no iónicos y 2 para aniónicos.

De la Figura 4 a la Figura 6 se representa el comportamiento de los surfactantes solos como de las mezclas de los mismos. Cada una relaciona la concentración del surfactante en función de la tensión superficial.

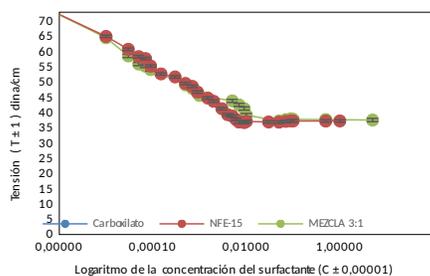


Figura 4: Isoterma de Gibbs para la mezcla de surfactantes a una relación molar 1:3 de aniónico/NFE-15 en agua para la interfase líquido-aire.

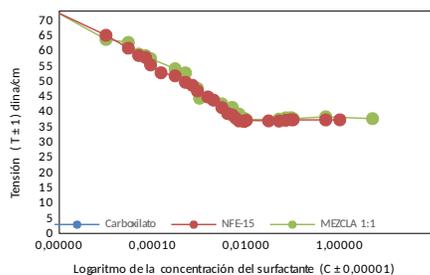


Figura 5: Isoterma de Gibbs para la mezcla de surfactantes a una relación molar 3:1 de aniónico/NFE-15 en agua para la interfase líquido-aire.

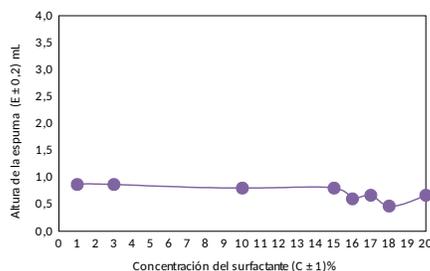


Figura 6: Isoterma de Gibbs para la mezcla de surfactantes a una relación molar 1:1 de aniónico/NFE-15 en agua para la interfase líquido-aire.

El comportamiento que se observa, es muy parecido, es decir la influencia que tiene el surfactante no iónico con respecto al surfactante aniónico en cuanto a la formación micelar es alta. Quiere decir que para la mezcla de NFE-15 con carboxilato de sodio en sus distintas relaciones molares la formación micelar va estar sujeta al surfactante no iónico.

En otras palabras, el surfactantes no-iónico por formar micelas a menores concentraciones en

comparación con el aniónico, al estar en mezcla, el mismo dirigirá la formación micelar de dicha mezcla.

La diferencia que presentan estas mezclas entre sí, es que dependiendo de la relación molar que se tenga de cada surfactante, las micelas serán ricas de surfactante aniónico en unos casos más que en otros.

Esto indica que la formación micelar de esta mezcla se generará por la propiedad que le proporciona el surfactante NFE-15 a la solución. Otro factor que es importante acotar es que a pesar de que la cantidad de surfactante no-iónico en algunos casos sea menor (relación 3:1) la tendencia de la curva asemeja su comportamiento al de los surfactantes no-iónicos, es decir que la formación micelar aunque se tenga menor cantidad de NFE siempre será controlada por este surfactante no-iónico [6, 7].

Haciendo una comparación general de los surfactantes cuando están solos a cuando están en mezcla se puede notar que, para el surfactante aniónico le es factible estar en mezcla ya que así su formación micelar es mejor y se da a concentraciones muchos más bajas, esto es porque los surfactantes no iónicos protegen la repulsión entre los grupos de cabeza aniónico en la micela.

Tabla 3: Propiedades superficiales de las soluciones acuosas de las mezclas de los surfactantes: carboxilato de sodio y nonilfenol etoxilado de 15 moles (NFE-15).

Relaciones molares	CMC <sup>a</sup> (%m/v) ±0,00001	Exceso superficial [(mol m <sup>-2</sup> ) <sup>-1</sup> ] ±0,3 × 10 <sup>-7</sup>	Área molar (m <sup>2</sup> /mol) ±0,001
1:1	0,01000	3,83 × 10 <sup>-6</sup>	4,339
1:3	0,00900	4,08 × 10 <sup>-6</sup>	4,073
3:1	0,05000	2,42 × 10 <sup>-6</sup>	6,855

a: concentración micelar crítica.

En cuanto al exceso superficial que presentan las mezcla de carboxilato de sodio con NFE, observando la Tabla 3, se puede ver la influencia que tienen ambos surfactantes en dicha mezcla con respecto a esta propiedad. Quiere decir que el exceso superficial que tienen los surfactantes cuando está en mezcla es mejor a cuando están solos. Dicha propiedad está relacionada con el área

molar, si se analiza el área molar de estas mezclas, se puede observar en la Tabla 3 las diferencia que hay entre los surfactantes solos a cuando está en mezcla, esto puede deberse a que, cuando se determina el área para cada surfactantes por separado, en dicha área está presente solo un surfactante con un tamaño característico, pero cuando está en mezcla, el área contemplará la presencia de dos surfactantes distintos con tamaños diferentes, es por ello que sus valores son diferentes. Para la CMC que presentan las mezclas en sus distintas relaciones molares. Para la mezcla de carboxilato de sodio con NFE-15 la CMC fue diferente para cada relación molar establecida, quiere decir que la interacción que ocurrió con los surfactantes fue afectando por la cantidad del mismo en las mezclas. Es decir, aunque el NFE-15 controló la formación micelar de esta mezcla, el carboxilato de sodio no le permitió formar sus agregados a concentraciones más bajas.

### 3.3. Propiedades de Espuma

Por otro lado, luego de preparar las diluciones de los surfactantes aniónicos y no-iónicos solos y sus mezclas en sus distintas relaciones molares 1:3, 1:1 y 3:1 (carboxilato/NFE-10 y carboxilato/NFE-15), se determinó la espumabilidad y el tiempo de estabilidad de la espuma mediante el método de Ross-Miles.

Estas diluciones fueron preparadas a concentraciones tanto por encima como por debajo a la CMC, debido a que el máximo de espumabilidad normalmente se presenta en la concertación micelar crítica, sin embargo, depende mucho de la estructura del surfactante y naturaleza del mismo. Es importante, estar claros que las espumas son sistemas dispersos, formadas por burbujas de gas separadas por capas de líquidos y la espumabilidad es la cantidad relativa de espuma producida en un proceso de generación estandarizado y se basa en la medición de la altura máxima que alcanza la misma. La estabilidad de la espumas es relativo a la persistencia de la espuma, el cual se refiere al envejecimiento, durante el cual ocurren una serie de mecanismos de decaimiento de la espuma ya formada y se basa en medir el tiempo en que permanece la espuma [3,5,8].

En la Figura 7 se observa que para el carboxilato de sodio la espumabilidad permanece casi constante hasta 14 %, empezando a disminuir con pequeñas fluctuaciones en 15 % (CMC) y en 18 % disminuye un poco más. La espumabilidad estudiada con este método fue similar para los tres surfactantes solos, alrededor de 0,5 y 1 mL; sin embargo, ligeramente se puede observar que el orden de espumabilidad para los tres surfactantes es carboxilato>NFE-15>NFE-10.

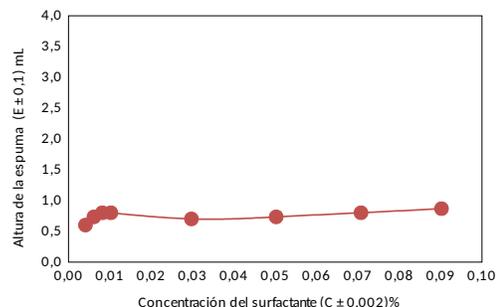


Figura 7: Altura de la espuma formada por el surfactante carboxilato.

La Figura 8 y 9 correspondiente a la altura de la espuma en función de la concentración del NFE-15 y el NFE-10, se observa que la espumabilidad se encuentra entre 0,5 mL y 1mL, no presenta cuantiosa variación de espumabilidad en las diferentes concentraciones. Por otro lado, esta formación de espuma también está relacionada con el tipo de surfactante que se usa, para este caso por lo general los surfactantes no-iónicos, no son buenos espumantes, ya que normalmente en los nonilfenoletoxilados, sí el número de grupo óxido de etileno (EON) es muy bajo, el surfactante no es suficientemente soluble en el agua. Sin embargo, si éste es demasiado grande, el grupo hidrófilo es muy voluminoso y ocupa mucha área superficial y la adsorción de ésta es penalizada [7], este último es el motivo por el cual este tipo de surfactantes no produce gran cantidad de espuma.

El tiempo de colapso de la espuma para el carboxilato Figura 10 es sumamente rápido cuando la concentración es mayor de 3 %, por debajo de esta, la espuma dura un poco más, debido a que el estiramiento entre la película de líquido entre dos burbujas es menor; sin embargo se puede decir

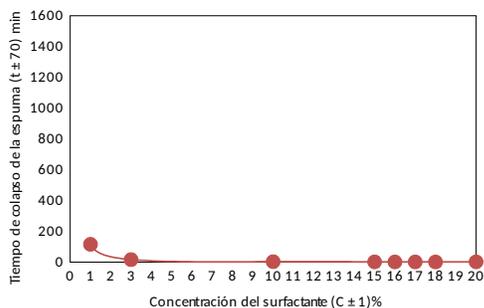


Figura 8: Altura de la espuma formada por el surfactante NFE-15.

que la espuma con el carboxilato no es persistente en el tiempo, como se observa en la Figura 8. Esto puede deberse al efecto de Gibbs-Marangoni ya que mientras mayor es la concentración de surfactante, la película de líquido se expone con el líquido que tiene una tensión superficial mayor, generando así que la superficie se restaure, si el drenaje ocurre más rápido que la renovación del líquido el colapso es más rápido, si no ocurre, la espuma es más estable

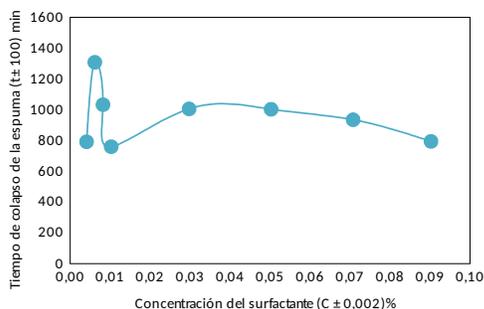


Figura 9: Altura de la espuma formada por el surfactante NFE-10.

Dicho efecto también explica el comportamiento de los NFE. Por otra parte, la estabilidad de la película del líquido es baja. Esto podría explicarse por la buena solubilidad del carboxilato, lo que nos permite la formación de los gradientes de tensión superficial. Es importante señalar también que a mayor concentración la espumabilidad es menor como se mencionó anteriormente, por ello el tiempo de colapso también será menor.

Comparando el comportamiento de los tres surfactantes solos con respecto a la formación de

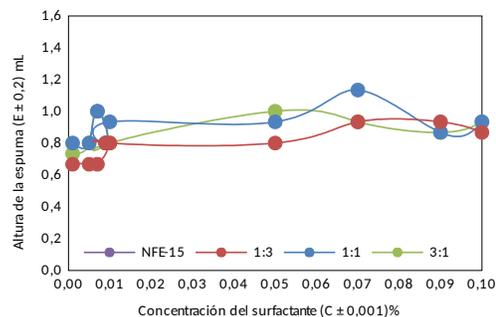


Figura 10: Tiempo de colapso de la espuma formada por el surfactante carboxilato.

espuma se puede observar en la Figura 7, Figura 8 y Figura 9 el que generó mayor espumabilidad, a pesar de no estar en las mismas concentraciones fue el carboxilato de sodio. Esto se le atribuye al hecho que ellos son más solubles en el agua y migran rápidamente a la superficie, para formar una película relativamente coherente (por combinación de las interacciones repulsivas entre las cabezas polares y la cohesión lipofílica entre las cadenas) y generar mayor espuma. En cuanto a la estabilidad de los mismos (ver Figura 10, Figura 11 y Figura 12) el que presentó menor estabilidad es el carboxilato de sodio, en comparación con los NFE de 10 y 15 moles, esto es debido a que el carboxilato genera mayor tensión entre las películas de líquido y las zonas adyacentes. Otro parámetro que podría explicar el comportamiento de la espumabilidad de los surfactantes es el criterio de la CMC, ya que el mismo establece que cuando se tiene bajas concentraciones de surfactantes, la tensión es parecida a la del agua y por ello no hay un gradiente de tensión apreciable por estiramiento de la película, a medida que aumenta la concentración de surfactante aumenta la espumabilidad, una vez que se alcanza la CMC se invierte el proceso, ya que después de la CMC hay presencia de micelas, por ende la formación de espuma disminuye.

Al comparar la estabilidad de ambos surfactantes (Figura 11 y Figura 12) se puede apreciar que a una concentración de 0,005 % se observa una diferencia, ya que para el NFE-15 hay un máximo de 1300 min y con el NFE-10 es de 1000 min.

Esto se debe a que la estabilidad está muy

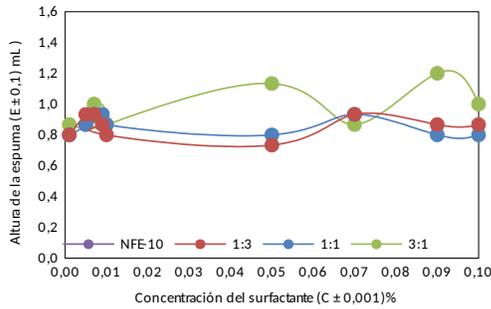


Figura 11: Tiempo de colapso de la espuma formada por el surfactante NFE-15 moles.

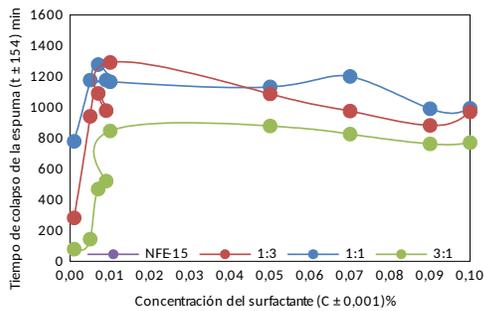


Figura 12: Tiempo de colapso de la espuma formada por el surfactante NFE-10 moles.

relacionada con la tensión entre las zonas estiradas de la película y la zona adyacente, mientras menor sea dicha diferencia, mejor será la consistencia y la estabilidad de la espuma. Sin embargo, en la mayoría de los casos lo que se quiere es formación de espuma con poca estabilidad. Y en este caso los NFE no generan gran cantidad de espuma, pero su estabilidad en comparación con el carboxilato de sodio es bastante alta.

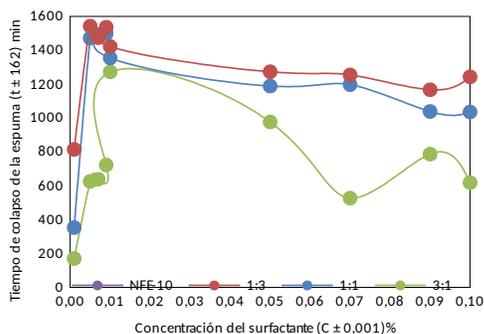


Figura 13: Altura de la espuma formada por el NFE-15 y las mezclas de los surfactantes carboxilato/NFE-15

Con respecto a las mezclas de los surfactantes, se observa que en la Figura 13 correspondiente a la altura de la espuma en función de la concentración del NFE-15 y de sus mezclas se evidencia que las tres relaciones molares tienen el mismo comportamiento; sin embargo, la relación molar 1:1 tiene la máxima espumabilidad en 0,07 %. Por otro lado la Figura 14 se observa que la mezcla carboxilato/NFE-10 en las relaciones molares 1:1 y 1:3 tienen el mismo comportamiento; pero la relación 3:1 presenta mayor espumabilidad en 0,05 y 0,09 % ya que tiene mayor cantidad de carboxilato de sodio.

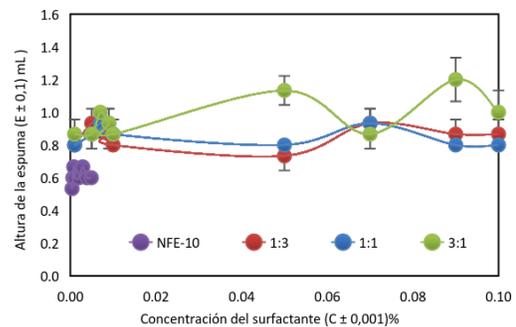


Figura 14: Altura de la espuma formada por el NFE-10 y las mezclas de los surfactantes carboxilato/NFE-10.

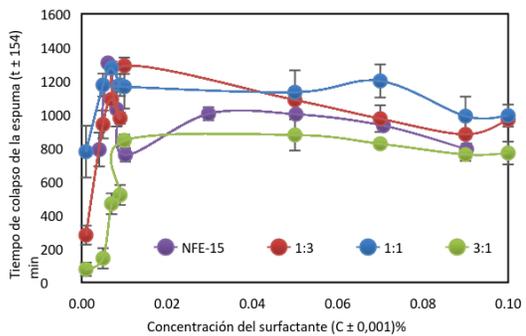


Figura 15: Tiempo de colapso de la espuma formada por el NFE-15 y las mezclas de los surfactantes carboxilato/NFE-15.

Finalmente, comparando la Figura 13, 14, 15 y Figura 16, se observa que la mezcla 1:3 de carboxilato/NFE-10 tuvo más estabilidad de la espuma en todas las concentraciones estudiadas que las demás, sin embargo genero menos espumas, que es de esperar ya que se tiene mayor presencia de NFE-10. Por otra parte la mezcla que

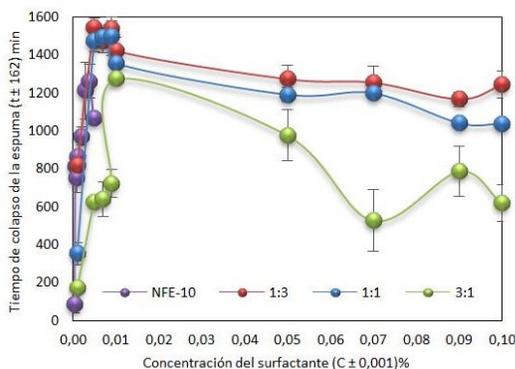


Figura 16: Tiempo de colapso de la espuma formada por el NFE-10 y las mezclas de los surfactantes carboxilato/NFE-10.

presento menor estabilidad de la espuma fue la de carboxilato/NFE-15 en todas las concentraciones, excepto en 0,07 y 0,1 % que fue la mezcla 3:1 de carboxilato/NFE-10.

Esto debido a que se tiene mayor presencia de carboxilato de sodio y por otro lado su interacción con el NFE-15 es más difícil que con el de 10. Todas las mezclas presentan un aumento brusco de 0,001 a 0,01 % de concentración aproximadamente.

También se observa la sinergia que tienen las mezclas, ya que las espumas son persistentes en el tiempo a pesar de que el carboxilato solo no lo es, e incluso las relaciones que tiene mayor cantidad de NFE (1:3) su estabilidad cuando está en mezcla es mayor que cuando está solo.

### 3.4. Formación de cristales líquidos

Para el estudio de la presencia de cristales líquidos en la mezcla de surfactantes mediante la técnica de microscopía óptica con luz polarizada. Es importante resaltar que las texturas se identificaron por comparación con fotomicrografías de la literatura. Y que los cristales líquidos liotrópicos que se pueden observar son de las fases laminar y hexagonales, ya que son las que presentan birrefringencia al observarse con el microscopio con luz polarizada porque presentan estructuras anisotrópicas; las fases cúbica no la podremos observar porque son isotrópicas [4, 8, 9].

La evidencia adicional de la estructura de fase está dada por la viscosidad aparente, ya el orden

viscosidad que se observa por lo general es cúbico > hexagonal > laminar. Esto debe ser utilizado con precaución debido a unas fases laminares raras tienen una alta viscosidad, pero algunas fases hexagonales (con sal presente) tienen una baja viscosidad [4]. La fase hexagonal no fluye bajo la influencia de la gravedad [8].

Todas las estructuras birrefringente que se pueden observar de la Figura 17 a la Figura 19 se debe a que la muestra se observa brillante con el microscopio cuando se ve entre dos polarizadores cruzados debido a las estructuras anisotrópicas que poseen, cuyas propiedades varían con la dirección, dándose el fenómeno de birrefringencia, donde un rayo de luz incidente se divide en otros dos que están polarizados perpendicularmente entre sí. Si el rayo de luz incide paralelamente a una cierta línea, el eje óptico, ocurre una refracción sencilla y no doble. El fenómeno de la doble refracción es responsable de la imagen al microscopio polarizante, a la que se denomina textura óptica, que se observa al cruzar los polarizadores. La textura óptica se debe a la orientación superficial de los directores en los límites de la muestra y a los defectos en su estructura cristalina [10]. Por otro lado, las otras concentraciones que no presentaron birrefringencia se trata de una muestra isotrópica. En el NFE-10 al 40% de concentración, se observa en la Figura 17 una birrefringencia a 40X y al aumentar el objetivo de 400X se observó una textura compuesta del tipo mosaico con retículos de unidades positivas, que representa cristales líquidos de la fase laminar, el cual iban moviéndose hasta que desaparecían a los pocos minutos, lo que se corrobora con Rosevear que expone que esta fase se presenta una transición gradual desde la unidad a la siguiente [11].

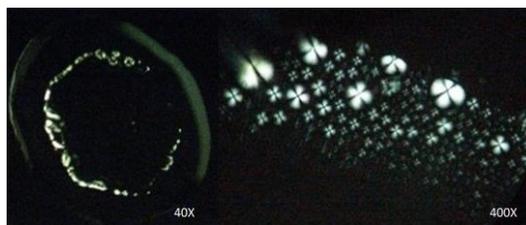


Figura 17: Observación microscópica con luz polarizada con 40X y 400X sucesivamente, NFE-10 al 40%.

El surfactante aniónico utilizado presentó birrefringencia al 50 y 60 % de concentración, pero con la peculiaridad de que la birrefringencia iba apareciendo poco a poco, a medida que se secaba la gota, debido a que precipita por evaporación de agua a partir de una dispersión isotrópica

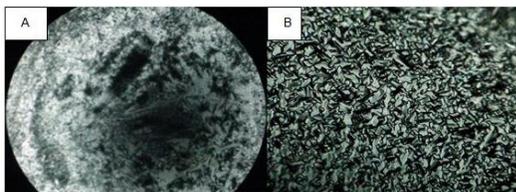


Figura 18: Observación microscópica con luz polarizada para el carboxilato; (A) con 100X al 50 % de concentración, (B) con 400X al 60 % concentración.

A mayor concentración, la birrefringencia surgía más rápido. En la Figura 18 se observan birrefringencias, (A) con una textura no geométrica simple, estas se presentaron en 50 % de concentración y la (B) una textura con forma de abanico al 60 % de concentración, ambas de la fase hexagonal.

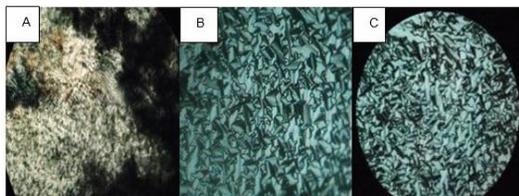


Figura 19: Observación microscópica con luz polarizada de la mezcla carboxilato: NFE-15 3:1 molar, (A) con 100X al 70 % de concentración, (B) con 400X al 60 % concentración y (C) con 400X al 50 % de concentración.

La mezcla 3:1 de carboxilato/NFE de 15 moles presentó birrefringencias en concentraciones del 50 al 70 %. En la Figura 19 (A), se observa que al 70 % presenta una textura de la fase hexagonal de tipo no geométrica simple y para 60 y 50 % de concentración (Figura 19 (B) y (C)) presentaron texturas en forma de abanico, que también son cristales líquidos liotrópicos de la fase hexagonal, el cual la textura iba apareciendo a medida que se secaba. Esta última textura se observa como unidades aisladas por evaporación de agua a partir de una dispersión isotrópica [11].

La mezcla carboxilato/NFE de 10 moles, en relación 3:1, presentó birrefringencia en 90 y 100 % de concentración, como se observa en la Figura 20 representando una textura de cruces de extinción. La muestra no fluye bajo la influencia de la gravedad para ambas concentraciones, por lo que representa la fase hexagonal. Los espacios en negro que se observan en la respectiva figura puede que sea debido a la coexistencia de una fase isotrópica inmersa dentro de una matriz de una fase.

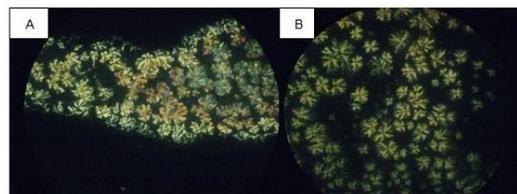


Figura 20: Observación microscópica con luz polarizada de la mezcla 3:1 molar de carboxilato/NFE 10 moles a 400X, (A) al 90 % de concentración y (B) al 100 % de concentración.

La fase laminar consiste en bicapas de moléculas de una sustancia anfifílica separadas entre sí por capas de agua. Como las moléculas individuales en una monocapa no tienen una fuerte interacción a las de la siguiente, esto permite que las capas se deslicen fácilmente sobre otra y manteniendo su disposición periódica de apariencia cristalina, y ayuda a explicar la relativa fluidez, incluso de los tensioactivos concentrados en la fase laminar [8]. Es importante destacar que los cristales líquidos liotrópicos son de gran importancia para las industrias, ya que se encuentran en formulaciones farmacéuticas y cosméticas, así como en sistemas biológicos [8]. Las aplicaciones prácticas de la fase laminar han estado en el tratamiento como un champú. La fase hexagonal ofrece posibilidades interesantes como, un producto gomoso para la hidratación, jabón para automóvil, un concentrado para proveedores de jabón líquido, y como un champú. El de tipo fase isotrópica elástica rígida sobre la región de alto porcentaje de agua de fase hexagonal obtenido de jabón de coco de potasio ha sido comercializado como un jabón textil. Las lociones y cremas son normalmente composiciones de dos fases, y a

menudo implican cristales finos en lugar de fases mesomórficas [12]. Para las emulsiones que tengan mayor proporción de cristales líquidos, mayor será su estabilidad, ya que de esta forma se mantienen separados entre sí a los glóbulos que constituyen la fase dispersa [10, 13].

Las propiedades de mezclas de surfactantes pueden ser moduladas mediante su combinación entre surfactantes no iónicos y aniónicos. La solubilización de sustancia apolares como grasas en solución acuosa es una aplicación industrial que requiere el conocimiento de las propiedades evaluadas en este trabajo.

#### 4. Conclusiones

La formación micelar y adsorción del carboxilato de sodio es mejor cuando está en mezcla ya que el surfactante no iónico le permite apantallar contra la repulsión y mejorar su adsorción. Los surfactantes nonilfenoletoxilados resultaron bajos espumantes, pero la espuma formada fue relativamente estable. El carboxilato de sodio presentó mayor espumabilidad que los nonilfenoletoxilados, pero su espuma mostró baja estabilidad. En las relaciones molares 1:1 y 3:1 de las mezclas de carboxilato de sodio y NFE de 10 y 15 moles, los surfactantes no iónicos son los que proporcionan mayor espumabilidad. Se formaron cristales líquidos de la fase laminar entre el 30 y 50 % de concentración de nonilfenoletoxilado de 10 moles. El NFE de 15 moles se observaron cristales líquidos de la fase hexagonal con 30 % de concentración.

Se presentaron cristales líquidos de la fase hexagonal desde el 30 al 100 % de concentración con el carboxilato de sodio. Todas las mezclas realizadas presentaron cristales líquidos de la fase hexagonal, la mayoría entre el 40 y 70 % de concentración.

#### Agradecimientos

Los Autores agradecen al CDCH por el financiamiento de este trabajo mediante el proyecto N° 2010-003.

#### Referencias

- [1] Milton J. Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley, third edition, 2004.
- [2] Juan Pereira. Estado del arte sobre efecto de los alcoholes en las propiedades interfaciales de los surfactantes. *Revista Ingeniería UC*, 19(2):76–85, 2012.
- [3] G. Camacaro. Influencia de la formulación de sistemas surfactante aceite-agua sobre las propiedades de las espumas. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2012.
- [4] Gordon Tiddy. Surfactant-water liquid crystal phases. *Physics Reports*, 57(1):1 – 46, 1980.
- [5] I. G. Wade. *Química Orgánica*. Pearson Educación S. A., 5<sup>a</sup> edición, 2004.
- [6] Tohren C.G. Kibbey, Thomas P. Yavaraski, and Kim F. Hayes. High-performance liquid chromatographic analysis of polydisperse ethoxylated non-ionic surfactants in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 752(1):155–165, 1996.
- [7] German Urbina-Villalba, Isaac Reif, María Lupe Márquez, and Estrella Rogel. Theoretical study on the structure and interfacial areas of nonyl phenol ethoxylated surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 99(2):207 – 220, 1995.
- [8] Ricardo C Pasquali, Carlos Bregni y Rosa Serrao. Características e identificación de los cristales líquidos liotrópicos. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 37(2):38–53, 2006.
- [9] J. K. Madden. Ice cream. In *Foams: Physics, Chemistry and Structure*, chapter 11. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989.
- [10] F. B. Rosevear. The microscopy of the liquid crystalline neat and middle phases of soaps and synthetic detergents. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 31(12):628–639, 1954.
- [11] F. B. Rosevear. Liquid crystals: The mesomorphic phases of surfactant compositions. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 19(9):581–594, 1968.
- [12] Verónica C. Belandria G. Estabilización de espumas no acuosas en presencia de sólidos finos. Trabajo Especial de Grado, Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2001.
- [13] Ricardo C Pasquali, Carlos Bregni, and Rosa Serrao. Estructura de las principales fases líquido-cristalinas liotrópicas. *Acta Farmacéutica Bonaerense*, 24(3):453–457, 2005.