



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas**

Sección de Estudios de Postgrado e Investigación
(S.E.P.I.)

T E S I S

***ESTUDIO DE UNA EMULSION O/W DE UNA
RESINA EPOXI DISPERSA EN AGUA MEDIANTE
EL USO DE UN COPOLIMERO TRIBLOQUE***

Que para obtener el grado de Maestro en
Ciencias en Ingeniería Química

P R E S E N T A

ING. ELIZETT USCANGA HERNANDEZ

DIRECTOR: DR. JUAN RAMON AVENDAÑO GÓMEZ

CO-DIRECTOR: DR. JOSE MANUEL DEL RÍO GARCIA



MÉXICO, D. F.

DICIEMBRE, 2007



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 22 del mes de Noviembre del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de La ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:

"ESTUDIO DE UNA EMULSION O/W DE UNA RESINA EPOXI DISPERSA EN AGUA MEDIANTE EL USO DE UN COPOLIMERO TRIBLOQUE"

Presentada por el alumno:

USCANGA

Apellido paterno

HERNANDEZ

materno

ELIZETT

nombre(s)

Con registro: A

0	5	0	3	4	3
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: **MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

DR. JUAN RAMON AVENDAÑO GOMEZ

Director de Tesis

DR. JOSE MANUEL DEL RIO GARCIA

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

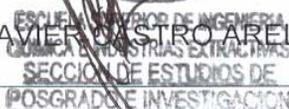
DR. SALVADOR ALFARO HERNANDEZ

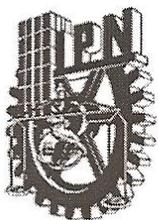
DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE

DR. JESUS GRACIA FADRIQUE

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSE JAVIER CASTRO ARELLANO





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F., el día 28 del mes de Noviembre del 2007 el (la) que suscribe ING. ELIZETT USCANGA HERNANDEZ alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA** con número de registro A050343, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de los DRS. JUAN RAMON AVENDAÑO GOMEZ Y JOSE MANUEL DEL RIO GARCIA y ceden los derechos del trabajo intitulado ESTUDIO DE UNA EMULSION O/W DE UNA RESINA EPOXI DISPERSA EN AGUA MEDIANTE EL USO DE UN COPOLIMERO TRIBLOQUE, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos de Investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección juan_avendan@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma

Elizett Uscanga Hernández

Dedicatoria

*En primera instancia, doy gracias a **Dios**, por darme la vida y por sembrar en mí la fuerza y la voluntad de cumplir las metas propuestas en mi vida.*

*A mi hija **Katia**, una niña que da luz a mi vida, un ser maravilloso, quién es el centro de mi mundo, por quién lucho día con día y a quién amo con todo mi corazón, dedico éste y cada uno de los proyectos realizados en mi vida. Porque a través de la inocencia y gran amor que me brinda hace que todo se vea de manera diferente. Porque con sus enseñanzas de vida, tengo como objetivo diario, el mejorar como madre y como persona.*

*Dedico éste trabajo de manera muy especial a mis **padres Efraín Uscanga Carrasco y Saturnina Hernández Villeda**, por el gran amor que les tengo; porque a ellos debo en gran parte los logros que he tenido a lo largo de mi vida a través de sus consejos, su comprensión, valores y principios que han fomentado en mí como persona; ya que sin el apoyo incondicional que me han brindado en todo momento, no hubiera sido posible la culminación de éste trabajo.*

*A mis hermanos **Pilar, Miguel y Efraín**, por el lazo tan fuerte que nos une, por toda una vida compartida que nos hace mantenernos unidos en cualquier situación. Expreso por ello mi más sincero agradecimiento por todo su apoyo para conmigo, especialmente en los momentos difíciles por los cuales he pasado.*

*A mis sobrinas queridas, **Stephany y Adriana**, las pequeñas niñas tiernas, simpáticas y traviesas a las que quiero muchísimo.*

*A **Sandra y Leonardo**, porque ellos también me han proporcionado su ayuda y apoyo cuando lo he necesitado, lo cual agradezco sinceramente.*

A toda mi familia en general, porque todos ellos son parte importante en mi vida...

Agradecimientos

Agradezco al **Instituto Politécnico Nacional** por la oportunidad de ser parte de una institución educativa de alta calidad y gran prestigio.

A la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas** y a la **Sección de Estudios de Posgrado e Investigación** por el apoyo que se les brinda a los estudiantes.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la beca proporcionada durante el tiempo de mis estudios de maestría.

Al **Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI)** del IPN, por el apoyo económico proporcionado.

Un agradecimiento muy especial al **Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez** por haberme apoyado en todo lo necesario para la realización de éste trabajo como director de Tesis, además agradezco todos sus consejos y conocimientos proporcionados para mi crecimiento como profesionista durante la maestría.

Agradezco muy particularmente al **Dr. José Manuel del Río García** por toda la ayuda brindada y por el tiempo dedicado en la realización de éste trabajo como director de Tesis, así como por sus valiosos consejos y opiniones para el mejoramiento de mi desarrollo profesional.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo** por la oportunidad de permitirme trabajar gran parte del desarrollo experimental en el Laboratorio de Nanocalorimetría a cargo del Dr. José Manuel del Río García.

Por otro lado, agradezco al **Laboratorio de Catálisis** de la sección de posgrado de la **ESIQIE**, por el apoyo que me brindaron en los experimentos de fluorescencia.

Agradezco también a la **Univesidad Autónoma de México (UAM-I)** por haberme permitido llevar a cabo los experimentos de tensión superficial en el Laboratorio de Termodinámica por cortesía del Dr. Donato Valdez.

En general, expreso mi agradecimiento a todos los **profesores investigadores de la sección de posgrado** de la **ESIQIE**, por haber contribuido en mi desarrollo profesional y por todos los conocimientos que me proporcionaron durante mi estancia en la maestría.

Finalmente, y no por ello menos importantes, agradezco a todos mis amigos y compañeros de la maestría, especialmente a **Karla, Miriam, Williams y Anibal**, por su amistad, apoyo y comprensión. Por hacer de mi estancia en la maestría, una agradable experiencia al haberlos conocido.

A todos ellos y a los que de alguna manera contribuyeron en el presente trabajo...Gracias.

** Reflexión **

*Es un esfuerzo triunfar,
no es imposible, se puede llegar a la meta
levantándonos cada vez
que tropecemos en el camino.
Cada fracaso en nuestras vidas
es un capítulo más de nuestra historia.
¡Desanimarse, jamás!
Hay que aprender de los errores
y seguir adelante con nuevas metas si quieres triunfar.*

*Todo es cuestión de actitud.
La escalera de la vida es muy alta,
no basta con sólo mirarla,
sino cada escalón,
verlo como un triunfo,
hasta que llegues a la cima
y goces de tu sueño,
alcanzado con el sudor de tu esfuerzo.
Esto es lo más valioso,
porque te ayuda a crecer y valorar
las pequeñas cosas de la vida.*

Hoy, he llegado a la conclusión de que los pequeños y grandes triunfos alcanzados, son producto de lo que alguna vez soñamos. Así que una vez que se ha logrado alcanzar una meta, vale la pena empezar nuevamente a soñar...

Elizett Uscanga Hernández

CONTENIDO

<i>Lista de figuras</i>		<i>iv</i>
<i>Lista de tablas</i>		<i>vii</i>
<i>Nomenclatura</i>		<i>viii</i>
<i>Resumen</i>		<i>ix</i>
<i>Abstract</i>		<i>x</i>
Introducción		1
Capítulo 1	Generalidades y <i>Antecedentes</i>	4
1.1	Tensoactivos	4
1.1.1	Tipos de tensoactivos	5
1.2	Actividad superficial e interfacial en sistemas micelares	6
1.3	Efecto hidrófobo en solución acuosa	6
1.4	Propiedades físicas de sistemas micelares y formación de micelas	6
1.4.1	Concentración micelar crítica	8
1.4.2	Factores que afectan la concentración micelar crítica	8
1.4.3	Termodinámica de micelización	9
1.4.4	Estructura de las micelas	15
1.5	Emulsiones	16
1.5.1	Superficie interfacial en una emulsión	17
1.5.2	Tensoactivos en emulsiones de resinas	18
1.5.3	Clasificación de Emulsiones	18
1.5.4	Macroemulsiones	19
1.5.4.1	Estabilidad de macroemulsiones	19
1.5.5	Microemulsiones	21
1.5.6	Nanoemulsiones	21
1.6	Descripción de los copolímeros tribloque	22
1.7	Descripción de las resinas epoxi	25
1.7.1	Resinas epoxi bisfenol A	26
1.7.2	Propiedades, usos y aplicaciones de las resinas epoxi	27
1.8	Aplicaciones de Emulsiones O/W de resinas epoxi en agua	27
1.9	Aplicaciones de los copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO de la serie del Synperonic de acuerdo a sus características generales	29
1.9.1	Efecto de la temperatura sobre la estructura del sistema	30
1.9.2	Efectos que contribuyen a la deshidratación de la parte interna de la micelas	34
1.9.3	Investigaciones sobre la determinación de la <i>cmc</i> de los PEO-PPO-PEO	37
1.9.4	Sistemas ternarios con copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO	41

1.10	Contribución del estudio de la emulsión O/W de una resina epoxi dispersa en agua	42
	Referencias	43
Capítulo 2	Técnicas experimentales y métodos aplicados	47
2.1	Materiales	47
2.2	Preparación de las muestras	48
	2.2.1 Preparación de la solución micelar	48
	2.2.2 Elaboración de la emulsión O/W de resina epoxi bisfenol A	49
2.3	Dispersión de luz por Turbiscan. Estabilidad de la emulsión O/W	49
	2.3.1 Descripción del dispersor de luz Turbiscan	51
2.4	Mediciones de tensión superficial	52
	2.4.1 Tensión superficial e interfacial	53
	2.4.2 Descripción del equipo para las medidas de tensión superficial	53
	2.4.3 Condiciones de operación en las medidas de tensión superficial	54
2.5	Mediciones de fluorescencia	54
	2.5.1 Fluorescencia	54
	2.5.2 Descripción del equipo para las medidas de fluorescencia	55
	2.5.3 Condiciones de operación en las medidas de fluorescencia	55
	2.5.4 Método de Pireno I ₁ /I ₃	56
2.6	Mediciones de densidad y velocidad del sonido	57
	2.6.1 Densimetría de oscilación mecánica	57
	2.6.2 Velocidad del sonido	58
	2.6.3 Descripción del equipo para las medidas de densidad y velocidad del sonido	59
	2.6.4 Condiciones de operación para las medidas de densidad y velocidad del sonido	59
	2.6.5 Descripción del sistema experimental	60
	2.6.6 Descripción de la celda de medición	60
	2.6.7 Determinación de las concentraciones en la celda de medición	62
	2.6.8 Parámetros termodinámicos	62
	2.6.9 Método termodinámico de Guggenheim para el cálculo de propiedades parciales	64
	2.6.10 Fraccionalización del sistema	65
	2.6.11 Compresibilidades adiabáticas específicas y parciales	66
2.7	Dispersión dinámica de luz (DLS)	67
	2.7.1 Fundamento de dispersión dinámica de luz	67
	2.7.2 Equipo utilizado para el estudio de dispersión dinámica de luz	68
	2.7.3 Condiciones de operación en el estudio de dispersión dinámica de luz	69
	2.7.4 Funciones de correlación	69
	2.7.5 Métodos de análisis en dispersión dinámica de luz	72
	2.7.5.1 Análisis monomodal	72
	2.7.5.2 Análisis por cumulantes	73
	2.7.5.3 Análisis multimodal	74
	2.7.5.4 Análisis mediante CONTIN	74
	Referencias	76

Capítulo 3	Resultados y discusión	77
3.1	Estudio del sistema micelar	78
3.1.1	Análisis del comportamiento de la solución micelar a través de las medidas de densidad y velocidad del sonido	78
3.1.1.1	Determinación de la <i>cmc</i> del C ₁₆ TAB para verificación del sistema experimental	78
3.1.1.2	Estudio del Synperonic PE/F108 en agua	80
3.1.2	Determinación de la <i>cmc</i> mediante tensión superficial	83
3.1.3	Determinación de la <i>cmc</i> mediante fluorescencia	84
3.1.4	Comparación de la <i>cmc</i> entre las medidas por tensión superficial y fluorescencia	87
3.1.5	Análisis del comportamiento del sistema micelar por DLS	89
3.1.5.1	Resultados del análisis mediante CONTIN	89
3.1.5.2	Resultados del análisis mediante el ajuste bimodal	91
3.1.5.3	Contribuciones de los modos difusivos en solución acuosa de Synperonic PE/F108	93
3.1.5.4	Determinación de los coeficientes de difusión del Synperonic PE/F108 en solución acuosa	94
3.1.5.5	Cálculo del radio hidrodinámico de la estructura micelar del Synperonic F108 en solución acuosa	95
3.1.5.6	Determinación de los coeficientes de difusión aparentes del sistema micelar de Synperonic PE/F108 en solución acuosa	96
3.2	Estudio de la emulsión O/W	98
3.2.1	Influencia de la composición en la estabilidad de la emulsión O/W	98
3.2.2	Comportamiento de la emulsión O/W estable	99
3.2.3	Análisis de la emulsión O/W mediante coeficientes de difusión por DLS	100
3.2.3.1	Contribuciones de los modos difusivos en la emulsión O/W	103
3.2.3.2	Determinación de los coeficientes de difusión para la emulsión O/W	105
3.2.3.3	Cálculo del radio hidrodinámico de la estructura de la emulsión O/W	106
3.2.3.4	Determinación de los coeficientes de difusión aparentes de la emulsión O/W	108
3.2.4	Análisis de la emulsión O/W mediante compresibilidades	109
3.2.4.1	Determinación de compresibilidad específica adiabática	109
3.2.4.2	Determinación de la compresibilidad relativa	110
3.2.4.3	Determinación de compresibilidades parciales	112
3.2.4.4	Comportamiento de la compresibilidad parcial de los componentes de la emulsión O/W	113
	Referencias	118
	Conclusiones	120

Lista de figuras

- Figura 1.1** Esquema de los diferentes tipos de tensoactivos.
- Figura 1.2** Representación esquemática de la dependencia de concentración de algunas propiedades físicas de soluciones micelares en la región de la *cmc*. (Lindman and Wennerström. 1980).
- Figura 1.3** Proceso de la formación de micelas.
- Figura 1.4** Aumento de la pendiente ($d\pi/d\ln x$) hasta llegar a un máximo (A. M. N. Torres y J. G. Fadrique. 2005)
- Figura 1.5** Estructuras de las micelas: a. esférica, b. laminar, c. cilíndrica.
- Figura 1.6** Representación esquemática de la interfase en una emulsión.
- Figura 1.7** Tipos de emulsiones: de aceite en agua y de agua en aceite.
- Figura 1.8** Representación esquemática de un copolímero tribloque PEO-PPO-PEO
- Figura 1.9** Micelas o agregados de los copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO de la serie del Synperonic (Jean-Louis Salager. 1993)
- Figura 1.10** Estructura molecular de los copolímeros tribloque de la serie Synperonic
- Figura 1.11** Grupo epoxídico de una resina epoxi
- Figura 1.12** Estructura molecular de una resina epoxi bisfenol A
- Figura 1.13** Distribución del tiempo de relajación del Synperonic F88 a concentración de 0.05 g/ml, a diferentes temperaturas (Wyn Brown and Karin Schillén. 1992)
- Figura 1.14** Variación del número de agregación aparente en función de la temperatura, del Synperonic P85 (Stephen M. King et. al. 1997)
- Figura 1.15** Representación esquemática de la conformación de micelas de copolímeros dibloque y tribloque PEO/PPO (David Attwood et. al. 1997)
- Figura 1.16** Esquema de los complejos tensoactivo-copolímero, formados por 4 moléculas de tensoactivo y 1 molécula de copolímero (R. De Lisi, S. Milioto. 2003)
- Figura 1.17** Representación esquemática de las moléculas de tensoactivo y copolímero tribloque en las regiones premicelar y postmicelar (R. De Lisi et. al. 2006)
- Figura 1.18** Capacidad calorífica del Synperonic P104 en función de la temperatura, a diferentes concentraciones de tensoactivo (Paschalis Alexandridis et. al. 1995)
- Figura 1.19** Volumen específico parcial en función de la temperatura para los Synperonic's P104 y F108, determinado de las medidas de densidad (Paschalis Alexandridis et. al. 1995)
- Figura 1.20** Intensidad de dispersión de luz en función de la temperatura para los Synperonic's P104 y F108, determinada por DLS (Paschalis Alexandridis et. al. 1995)
- Figura 1.21** Relación de intensidades de Pireno en soluciones acuosas de los copolímeros P104 y F108, en función de la temperatura, determinada por fluorescencia (Paschalis Alexandridis et. al. 1995)
- Figura 1.23** Tensión superficial experimental del Pluronic P105 en solución acuosa en función de la concentración del P105, a 25 y 30° C (Per Linse and Hatton. 1997)
- Figura 1.24** Determinación de la *cmc* del Synperonic F108 mediante medidas de tensión superficial (Josias R. Lopes and Watson Loh. 1998)
- Figura 1.25** Curva de tensión superficial de solución acuosa de Pluronic P105 en función de la concentración de copolímero en escala logarítmica (Vieira and Thomas. 2002)
- Figura 2.1** Mecanismos de desestabilización. Cremado y sedimentación
- Figura 2.2** Mecanismos de desestabilización. Floculación y coalescencia
- Figura 2.3** Esquema de la estabilidad de un sistema
- Figura 2.4** Analizador de los mecanismos de inestabilidad de dispersiones concentradas. Turbiscan MA 2000

Figura 2.5 Principio teórico del *Turbiscan*

Figura 2.6 Esquema de las medidas de *retro-difusión* y energía transmitida de un sistema

Figura 2.7 Tensiómetro digital *KRÜSS* modelo *K10ST*. U.A.M.I

Figura 2.8 Espectrofluorómetro *Shimadzu*, modelo *RF-5301*

Figura 2.9 (a) Fluorescencia de Pireno en solución acuosa de SDS a concentraciones por debajo y por arriba de la *cmc*. (b) Variación de la relación de intensidad de los picos III y I, en función de la concentración de surfactante (*Robert J. Hunter, 1995*)

Figura 2.10 Oscilador de vidrio en forma de U, que contiene la muestra líquida. Los puntos A y B representan el llenado y vaciado del tubo

Figura 2.11 Analizador de densidad y sonido DSA-5000 Anton Para

Figura 2.12 Sistema experimental empleado para las mediciones de densidad y velocidad del sonido

Figura 2.13 Celda de medición y puntos importantes del sistema experimental

Figura 2.14 Fraccionalización del sistema de la emulsión O/W

Figura 2.15 Representación esquemática de un experimento de Dispersión de luz (*Bruce J. Berne and Robert Pecora. 1976*)

Figura 2.16 Medición de intensidad y la función de correlación en dispersión de luz dinámica: (a) variación de la intensidad de la luz dispersada con el tiempo t ; (b) variación de la función de correlación con el tiempo de retardo t_d . (*Paul C. Hiemenz, Raj Rajagopalan. 1997*)

Figura 3.1 Representación gráfica de la determinación de la *cmc* a través de datos experimentales de densidad y velocidad del sonido en función de la concentración del $C_{16}TAB$

Figura 3.2 Variación del volumen molar aparente (a) y de la compresibilidad adiabática molar aparente (b), en función de la concentración de surfactante $C_{16}TAB$.

Figura 3.3 Comportamiento de la densidad (a) y la velocidad del sonido (b) en función de la concentración de Synperonic PE/F108 en solución acuosa (sistema diluido)

Figura 3.4 Comportamiento de la densidad (a) y la velocidad del sonido (b) en función de la concentración de Synperonic PE/F108 en solución acuosa (sistema concentrado)

Figura 3.5 Representación gráfica de la determinación de la *cmc* del Synperonic PE/F108 a través de las medidas de tensión superficial

Figura 3.6 (a) Fluorescencia de pireno en solución de Synperonic PE/F108 en función de la concentración de surfactante, (b) Señal de pireno a concentraciones por debajo y por arriba de la *cmc*

Figura 3.7 Variación de la relación I_1/I_3 de Pireno en solución de surfactante, en función de la concentración de Synperonic PE/F108

Figura 3.8 Comparación de la *cmc* del Synperonic PE/F108 entre las técnicas experimentales de tensión superficial y fluorescencia

Figura 3.9 Representación gráfica de la función de correlación de campo eléctrico en función del tiempo de retardo (t_d) a concentraciones de 1, 7 y 30 g/L de surfactante Synperonic PE/F108

Figura 3.10 Representación gráfica de la distribución del coeficiente de difusión mediante el análisis por CONTIN, a concentraciones de 1 y 30 g/L de surfactante Synperonic PE/F108

Figura 3.11 Representación gráfica del ajuste bimodal de la función de intensidad G_2 como una dependencia del tiempo, a una concentración de 1 g/L de surfactante Synperonic PE/F-108

Figura 3.12 Representación gráfica de las funciones de correlación g_1 y g_2 normalizadas, como una dependencia del tiempo, a una concentración de 1 g/L de surfactante Synperonic PE/F-108

Figura 3.13 Representación gráfica de las contribuciones a_1 y a_2 obtenidas mediante el análisis por el ajuste bimodal, a concentraciones de 1-15 g/L, 20, 25 y 30 g/L de surfactante Synperonic PE/F108

Figura 3.14 Variación de los coeficientes de difusión, en función de la concentración de surfactante Synperonic PE/F-108 obtenidos mediante el ajuste bimodal

Figura 3.15 Variación del coeficiente aparente en la solución micelar, en función de la concentración de Synperonic PE/F108

Figura 3.16 Análisis de la emulsión O/W mediante el Dispersor de Luz Turbiscan

Figura 3.17 Función de correlación de intensidad g_2 normalizada, a 3 g/L de surfactante Synperonic F108

Figura 3.18 Función de correlación de intensidad g_2 normalizada, a 7 g/L de surfactante Synperonic F108

Figura 3.19 Función de correlación de intensidad g_2 normalizada, a 28 g/L de surfactante Synperonic F108

Figura 3.20 Variación de las contribuciones a_1 , a_2 y a_3 de los modos difusivos presentes en la emulsión O/W, a diferentes concentraciones de Synperonic PE/F108

Figura 3.21 Variación de los coeficientes de difusión D_1 , D_2 y D_3 en función de la concentración de resina, para diferentes concentraciones de surfactante en la emulsión O/W

Figura 3.22 Variación del coeficiente de difusión aparente D_{app} , en función de la concentración de resina, a diferentes concentraciones de surfactante Synperonic F108: 3, 5, 7, 14, 21, y 28 g/L

Figura 3.23 Comparación de la compresibilidad relativa entre datos experimentales y del ajuste polinomial, en función de la concentración de resina a diferentes concentraciones de Synperonic PE/F108: $C_s = 3$ g/L, $C_s = 7$ g/L, $C_s = 14$ g/L, y $C_s = 28$ g/L

Figura 3.24 Variación de la compresibilidad parcial de los componentes de la emulsión O/W en función de la concentración de resina, a diferentes concentraciones de surfactante Synperonic PE/F108 en emulsión O/W: $C_s = 3$ g/L, $C_s = 7$ g/L, $C_s = 14$ g/L, y $C_s = 28$ g/L

Figura 3.25 Representación de la interacción copolímero-resina en la emulsión O/W

Lista de tablas

Tabla 1.1 Valores de los grupos *a* (PEO) y *b* (PPO) de los copolímeros tribloque de la serie *Synperonic*

Tabla 1.2 Propiedades de los copolímeros tribloque de la serie *Synperonic* (UNIQEMA o ICI)

Tabla 1.3 Propiedades de los copolímeros tribloque de las serie *Synperonic* (Poloxamer's). (BASF, The Chemical Company)

Tabla 1.4 Aplicaciones de emulsiones O/W de resinas epoxi dispersas en agua

Tabla 1.5 Patentes relacionadas con emulsiones O/W de resinas epoxi dispersas en agua

Tabla 3.1 Radios hidrodinámicos del sistema micelar de Synperonic PE/F108 en solución acuosa

Tabla 3.2 Concentraciones de resina y volúmenes de la emulsión O/W utilizados en los experimentos por DLS

Tabla 3.3 Radios hidrodinámicos de la estructura de la emulsión O/W

Tabla 3.1 Radios hidrodinámicos del sistema micelar de Synperonic PE/F108 en solución acuosa

Tabla 3.2 Concentraciones de resina y volúmenes de la emulsión O/W utilizados en los experimentos por DLS

Tabla 3.3 Radios hidrodinámicos de la estructura de la emulsión O/W

Nomenclatura

β	coeficiente de compresibilidad
<i>cmc</i>	concentración micelar crítica
<i>cmt</i>	temperatura micelar crítica
<i>Cr</i>	concentración de resina
<i>Cs</i>	concentración de tensoactivo
<i>D</i>	coeficiente de difusión
DLS	dispersión dinámica de luz
ρ	densidad
GPC	cromatografía de permeación de gel
G_2	función de correlación de intensidad
g_1	función de correlación temporal de campo eléctrico
g_2	función de correlación temporal normalizada de intensidad
<i>I</i>	Intensidad en los espectros de fluorescencia
<i>k</i>	compresibilidad adiabática específica
K	constante de Boltzman
L-H	lipofílico-hidrofóbico
M	peso molecular
NMR	resonancia magnética nuclear
η_0	viscosidad del solvente
O/W	denotación para una emulsión de aceite en agua
PEO	óxido de polietileno
PPO	óxido de polipropileno
<i>s</i>	vector de dispersión
SANS	dispersión de neutrones de ángulo pequeño
SAXS	dispersión de rayos X de ángulo pequeño
SLS	dispersión estática de luz
t_d	tiempo de retardo (tiempo de medición en DLS)
<i>u</i>	velocidad del sonido
v_e	volumen específico
V	volumen
W/O	denotación para una emulsión de agua en aceite
w_1	fracción másica de la fracción 1 (tensoactivo en agua)
w_2	fracción másica de la resina
Υ	tensión superficial
λ	longitud de onda
θ	ángulo de dispersión

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo una investigación sobre una emulsión del tipo O/W de una resina epoxi bisfenol A dispersa en agua mediante un tensoactivo no iónico copolímero tribloque denominado comercialmente como Synperonic PE/F108 de fórmula molecular $\text{PEO}_{132}\text{-PPO}_{56}\text{-PEO}_{132}$. El estudio se estructuró en dos partes: en la primera se abordó el estudio del copolímero tribloque en solución micelar, y la segunda comprendió el estudio de la emulsión O/W una vez estabilizada. Se utilizaron diversas técnicas experimentales, tales como densimetría, tensión superficial, fluorescencia, dispersión de luz por Turbiscan para analizar la estabilidad, y dispersión dinámica de luz (DLS); las cuales permitieron entender el cambio conformacional y de interacción que presentan ambos sistemas.

Un parámetro determinante para emprender el presente trabajo es la concentración micelar crítica (*cmc*) del Synperonic PE/F108. El cálculo de la *cmc* se determinó a través de medidas de tensión superficial y de fluorescencia. El resultado de la *cmc* en ambas técnicas experimentales empleadas fue satisfactorio debido a que los valores obtenidos se encuentran dentro del mismo orden (0.08-0.09 g/L), y son comparables con el dato que proporciona el fabricante del copolímero tribloque Synperonic PE/F108 (0.069 g/L).

Los estudios de dispersión dinámica de luz, tanto para el sistema micelar de tensoactivo como para la emulsión O/W, permitieron determinar una estimación del radio hidrodinámico. En el sistema micelar se encontraron dos morfologías diferentes, atribuidas a monómeros de copolímero en solución acuosa, y por otro lado a micelas de copolímero, con radios hidrodinámicos de 1 y 5.9 nm respectivamente. El segundo sistema analizado fue la emulsión O/W, en el que la dispersión dinámica de luz permitió determinar tres morfologías, las cuales se atribuyen a la presencia de monómeros, micelas y agregados complejos (conocidos como “clusters” por su denominación en inglés). Los tamaños de éstas estructuras son de 3 nm para monómeros, 39 nm para micelas y 1664 nm para “clusters”. Al comparar los resultados entre el sistema micelar y los de la emulsión, se observa un aumento en el tamaño de los monómeros y de las micelas. El radio hidrodinámico de dichas estructuras es más pequeño en solución micelar que en el caso de la emulsión. Esto puede ser atribuido a un cambio en la conformación de las moléculas del copolímero tribloque, y el de las micelas es atribuido al hinchamiento de éstas al interactuar con las moléculas de resina.

Finalmente, las medidas de densidad y velocidad del sonido tuvieron como objetivo hacer un análisis termodinámico a través de propiedades parciales, tal como la compresibilidad parcial de los componentes de la emulsión O/W. Este análisis permitió comprender efectos de cambios de conformación en el tensoactivo y efectos de hidratación en la resina epoxi.

Abstract

In this work an investigation was carried out on an emulsion of type O/W of a dispersed resin epoxy bisfenol A in water by means of a surfactant nonionic triblock copolymer denominated commercially like Synperonic PE/F108 of molecular formula $\text{PEO}_{132}\text{-PPO}_{56}\text{-PEO}_{132}$. The study was structured in two parts: in the first part the study was approached of the triblock copolymer in micelle solution, and the second part included the study of emulsion O/W once stabilized. Diverse experimental techniques were used, such as measures of densimetry, superficial tension, fluorescence, light scattering by Turbiscan to analyze the stability, and dynamic light scattering (DLS), which allowed to understand the structural behavior and of interaction that both systems present.

A determining parameter to undertake the present work is the critical micelle concentration (*cmc*) of Synperonic PE/F108. The calculation of the *cmc* was determined through measures of superficial tension and fluorescence. The result of both used experimental techniques was satisfactory because the obtained values are within he himself order (0.08-0.09 g/L), and are comparable with the data that provides the manufacturer of the triblock copolymer Synperonic PE/F108 (0,069 g/L).

The studies of dynamic light scattering, as much the micelle system of tensoactivo like for emulsion O/W, allowed to determine an estimation of the size by means of the hydrodynamic radius. In the micelle system were two different morphologies, attributed to copolymer monomers in micelle solution, and on the other hand to micelles of copolymer, with hydrodynamic radius of 1 and 5.9 nm respectively. The second analyzed system was the emulsion O/W, in which the dynamic light scattering allowed to determine three morphologies, which are attributed to the monomer presence, micelles and complex aggregates (known like “clusters” by its denomination in English). The sizes of these structures are of 3 nm for monomers, 39 nm for micelles and 1664 nm for “clusters”. When comparing the results between those of the micelle system and those of the emulsion, an increase in the size of monomers and micelles is observed. The hydrodynamic radius of these structures is smaller in micelle solution that in the case of the emulsion. The increase in the size of monomers when analyzing the micelle solution and the emulsion it can be attributed to a change in the conformation of molecules of the triblock copolymer, and the one of micelles is attributed to the swelling of these when interacting with resin molecules.

Finally, the measures of density and sound speed had like objective to make a thermodynamic analysis through partial properties, as the partial compressibility of the components of emulsion O/W. This analysis allowed to understand the effects of changes of conformation in the surfactant and effects of hidratación in the resin epoxy.

Introducción

En la actualidad, el uso extensivo de resinas epoxi en las industrias de adhesivos, recubrimientos y automotriz tiene un impacto económico y ambiental considerable. Las resinas epoxi son materiales que requieren una transformación química, que ocurre por lo general a través de una polimerización^{1,2}. En las últimas décadas se ha generado una gran cantidad de investigaciones sobre éste tema^{3,4}. Otra aplicación de estas emulsiones son las encaminadas a recubrimientos y rociado uniforme de superficies en la aplicación de pinturas y adhesivos.

La característica más importante que presenta una resina epoxi polimerizada es su resistencia mecánica al impacto y al calor, motivo por el cual presenta una alta viscosidad y como consecuencia se hace más difícil su manipulación en un proceso a nivel industrial. Ante tal situación, es necesario abatir su viscosidad que es del orden de 150 poises a una magnitud de entre 1 y 5 poises.

Generalmente, el empleo de solventes orgánicos volátiles como fenol, xileno y benceno ha sido una alternativa de uso recurrente en las dispersiones de resinas epoxi en procesos de transformación química. Sin embargo, la adición de solventes orgánicos volátiles es muy costosa y contribuye a degradar de manera importante la calidad del aire, aumentando gradualmente la cantidad de contaminantes en el medio ambiente, y generando al mismo tiempo mayores problemas de salud humana. Por lo tanto, un esfuerzo encaminado al estudio del comportamiento de sistemas de resinas dispersas en agua mediante un tensoactivo, es valioso para contribuir a la sustitución de solventes volátiles por agua y de ésta manera disminuir el grado de contaminantes en el medio ambiente. Por lo que las dispersiones de resinas epoxi en agua son una alternativa atractiva al uso de solventes orgánicos volátiles.

En este trabajo se llevó a cabo un estudio fisicoquímico, haciendo hincapié en el comportamiento termodinámico de una emulsión de una resina epoxi en agua. Para ello se utilizó un tensoactivo copolímero tribloque no iónico denominado Synperonic PE/F108, que tiene como función solubilizar la resina epoxi, y de esta forma obtener una emulsión del tipo aceite en agua, representada como O/W. En donde la resina es la fase dispersa, el agua es la fase dispersante o fase continua y el tensoactivo es el agente activo de superficie.

Tomando en cuenta lo anterior, el objetivo central de este trabajo es estudiar el comportamiento de una emulsión estable de una resina dispersa en agua en función de la composición. El término estabilidad en el contexto de emulsiones significa que la morfología de la emulsión O/W debe mantenerse durante un determinado tiempo. Para entender este comportamiento en condiciones de estabilidad, se estudiaron parámetros tales como la compresibilidad adiabática y los coeficientes de difusión.

La presente tesis esta estructurada en 3 capítulos, a continuación se describe brevemente el contenido de cada uno de ellos.

En el capítulo 1 se presenta una introducción acerca de los sistemas micelares (tensoactivos en medio acuoso) y de los diferentes tipos de emulsiones. Se hace una descripción de los copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO y de las resinas epoxi; teniendo en cuenta sus propiedades y características específicas. Además, se presenta y discute el estado del arte de trabajos realizados con el tensoactivo empleado, incluyendo los métodos experimentales que se han utilizado para su estudio. Por otro lado, se hace un análisis del alcance del trabajo y de la contribución que se puede aportar al área científica.

En el capítulo 2 se hace una descripción detallada de los materiales empleados: el tensoactivo Synperonic PE/F108, la resina epoxi y el agua. Posterior a esto, se explica la forma de preparación de las muestras utilizadas. Se describen las etapas desarrolladas durante el trabajo de investigación y las técnicas experimentales aplicadas. Se hace hincapié en el fundamento teórico, características de los equipos utilizados y cuidados que se deben tomar en cuenta al realizar un experimento, dependiendo de la técnica experimental; así como las condiciones de operación a las que se llevó a cabo el desarrollo experimental. Las técnicas experimentales que se usaron fueron: mediciones de *tensión superficial*, *fluorescencia*, *densidad* y *velocidad del sonido* y *dispersión dinámica de luz (DLS)*. Se presentan también los métodos empleados en cada técnica experimental, aplicados para el tratamiento de los datos y la interpretación de resultados.

En el caso de las medidas de fluorescencia, se describe el *método de Pireno 1:3* para la determinación de la concentración micelar crítica (*cmc*). Posteriormente, se describe el *método termodinámico de Guggenheim* que se aplicó para obtener las compresibilidades parciales de los componentes de la emulsión O/W a través de las mediciones de densidad y velocidad del sonido. Además, se describen los métodos de análisis que se pueden aplicar en los resultados de los experimentos de dispersión dinámica de luz, como el *análisis monomodal*, *análisis multimodal* y *análisis mediante CONTIN*.

Finalmente, en el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos de cada técnica experimental, clasificados en dos partes. En la primera se presentan resultados acerca del estudio del sistema micelar (tensoactivo en agua) sin presencia de resina. En la segunda, se muestran resultados provenientes del estudio de la emulsión O/W, en la cual se encuentran presentes los tres componentes de estudio (tensoactivo, agua y resina). Se hace un análisis, discusión e interpretación de dichos resultados, tomando en cuenta la variación de concentraciones de los componentes y cómo afectan en el comportamiento del sistema, principalmente en la estabilidad y por lo tanto en la morfología de las partículas dispersas de la emulsión O/W. Como parte final de este trabajo, se hacen algunas recomendaciones y sugerencias para el mejoramiento o continuación de éste trabajo en investigaciones futuras, así como las posibles aplicaciones en diferentes áreas tales como investigación, industrial o tecnológica.

CAPITULO 1

Generalidades y antecedentes

En el campo de las emulsiones, los tensoactivos juegan un papel muy importante en la estabilidad de las mismas; en términos generales, esto se debe a que los tensoactivos son agentes de superficie. Debido a esto tienen usos múltiples en recubrimientos de medios acuosos y pueden tener diversas aplicaciones en las que adoptan diferentes nombres según el uso al que son destinados, tales como agentes de adherencia, detergentes, emulsificantes, dispersantes, agentes efervescentes, agentes penetrantes, entre otros⁵.

1.1 Tensoactivos

Los tensoactivos⁶ son componentes químicos conocidos como sustancias anfifílicas que afectan las fuerzas interfaciales entre dos fases.

Un tensoactivo⁷, generalmente consiste en una molécula que se puede representar esquemáticamente por la fórmula L-H. En la que un extremo representa la parte lipofílica o hidrófoba de la molécula (L, afinidad por el aceite), es en general un grupo hidrocarbonado tal como el dodecil benceno o el tridecano. El otro extremo es la parte hidrófila o polar de la molécula (H, afinidad por el agua) que es en general un grupo polar oxigenado.

1.1.1 Tipos de tensoactivos

Existen diferentes tipos de tensoactivos según la forma de disociación del grupo hidrófilo en fase acuosa. A pesar de la gran variedad de sustancias que corresponden a la fórmula L-H, estas poseen numerosas propiedades en común; en general, el comportamiento global de cada tensoactivo depende de la importancia relativa de las dos tendencias H y L. Sin embargo, las sustancias anfífilas presentan siempre la particularidad de que una de las partes del tensoactivo tendrá afinidad al solvente en el que es inmerso, mientras que la otra no. En general, los tensoactivos se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónico y anfotéricos. (Fig. 1.1)

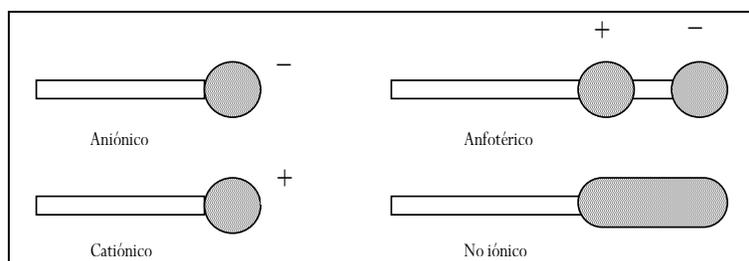


Figura 1.1 Esquema de los diferentes tipos de tensoactivos

Tensoactivos aniónicos. En solución se ionizan y el grupo hidrófobo queda cargado negativamente. Son los tensoactivos más conocidos y utilizados porque su síntesis es la más económica.

Tensoactivos catiónicos. Este tipo de tensoactivos son lo contrario de los tensoactivos aniónicos. Son aquellos que en solución forman iones, quedando cargado positivamente el grupo hidrófobo de la molécula. Estos son muy utilizados en pinturas látex debido a que pueden neutralizar las cargas de un tensoactivo aniónico que también puede estar presente en las pinturas látex. También son utilizados para producir emulsiones asfálticas estables.

Tensoactivos no iónicos. Este tipo de tensoactivos dependen fuertemente de los grupos hidroxilo para crear la acción hidrófila. Son a menudo mejores a los tensoactivos aniónicos o catiónicos para emulsiones.

Tensoactivos anfotéricos. Los tensoactivos anfotéricos, contienen cargas positivas y negativas. Estas cargas pueden neutralizar la una a la otra y a un pH determinado. Se comportan como si fueran no iónicos. Generalmente presentan propiedades catiónicas en soluciones ácidas y propiedades aniónicas en soluciones alcalinas.

Los tensoactivos aniónicos y catiónicos pueden ser absorbidos en partículas sólidas, en las que resulta un cambio de superficie, y la repulsión entre las partículas cargadas evita la aglomeración. Por otro lado, los tensoactivos no iónicos son dispersantes efectivos, particularmente el alquilfenol y los condensados de óxido de etileno.

1.2 Actividad superficial e interfacial en sistemas micelares⁸

La fuerte adsorción de las moléculas de tensoactivo a la superficie o a una interfase en forma de una capa molecular (o monocapa) orientada se llama *actividad superficial*. La actividad superficial es un fenómeno dinámico, puesto que el estado final de una superficie o interfase representa un equilibrio entre las tendencias a la adsorción y a la disolución completa debido a la agitación térmica de las moléculas. Las moléculas de tensoactivo tienden a acumularse en la interfase y esto favorece una expansión de la misma, lo cual ha de ser contrarrestado por la tendencia de la interfase a contraerse bajo las fuerzas normales de la tensión interfacial⁹.

1.3 Efecto hidrófobo en solución acuosa

La termodinámica del efecto hidrófobo¹⁰ y las interacciones hidrófobas han sido estudiadas ampliamente en las últimas décadas. Las sustancias hidrófobas se definen como sustancias fácilmente solubles en muchos solventes no polares, y muy poco solubles en agua, son distintas de sustancias que generalmente son solubles en todos los solventes¹¹. En solución acuosa, las moléculas anfífilas presentan a menudo un fenómeno de asociación por la interacción hidrófoba. Debido a este fenómeno se pueden formar dímeros o trímeros en los cuales se minimiza la superficie de contacto entre las partes hidrófobas (L) y el solvente acuoso polar.

1.4 Propiedades físicas de sistemas micelares y formación de micelas

Para los tensoactivos de cadena lipofílica suficientemente larga (típicamente 10 o más grupos metileno) puede existir una asociación a mayor escala, llamada *micela*. Una micela es un agregado que puede contener varias decenas o centenas de moléculas de tensoactivo. La dimensión y la geometría de estos agregados dependen esencialmente de la estructura del tensoactivo y del ambiente físico-químico.

Los sistemas micelares¹² presentan propiedades físicas especiales. En soluciones diluidas actúan como electrolitos normales, pero a concentraciones bien definidas presentan cambios bruscos en la mayoría de sus propiedades físicas, tales como la turbidez, presión osmótica, conductividad eléctrica, tensión superficial, entre otras (Fig. 1.2).

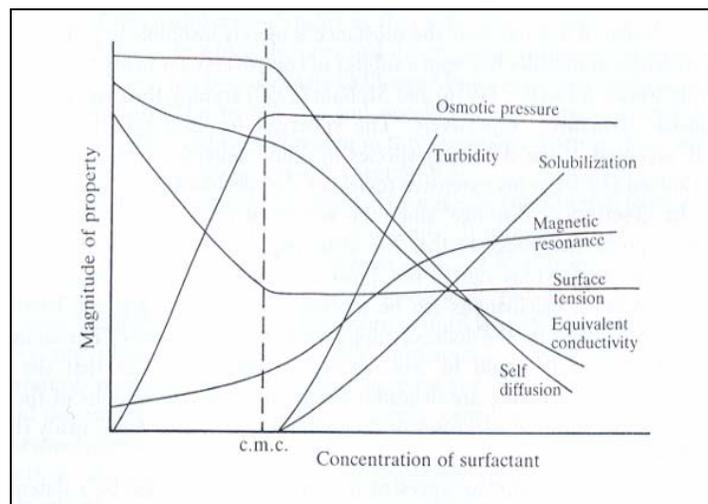


Figura 1.2 Representación esquemática de la dependencia de concentración de algunas propiedades físicas de soluciones micelares en la región de la *cmc* (Lindman and Wennerström. 1980)

Este fenómeno aparentemente anómalo se debe a la formación de agregados organizados o micelas de las moléculas de tensoactivo. En solución acuosa las cadenas lipófilas hidrocarbonadas se orientan hacia el interior de las micelas, mientras que los grupos hidrófilos quedan en contacto con el medio acuoso (Fig. 1.3).

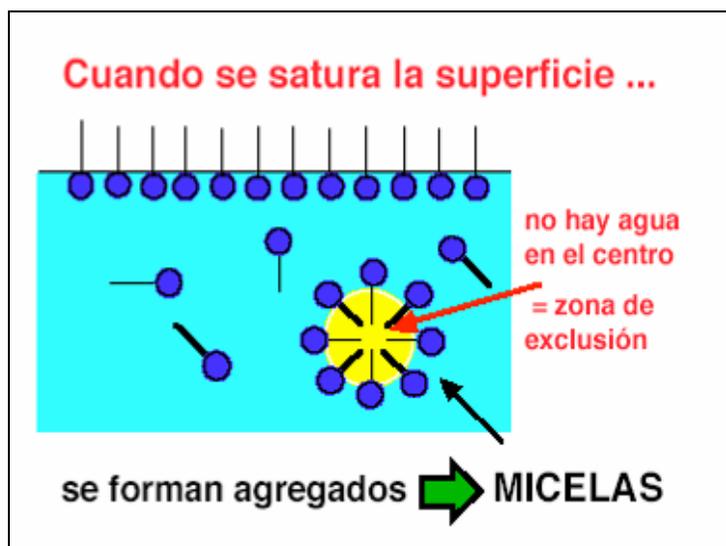


Figura 1.3 Proceso de la formación de micelas

La formación de micelas o el proceso de micelización¹³, depende en gran medida de las condiciones experimentales tales como la temperatura, tipo de solvente, aditivos, etc. Los cambios en dichas condiciones pueden tener efectos significativos en las propiedades de las micelas.

1.4.1 Concentración micelar crítica

La concentración por encima de la cual se aprecia la existencia de micelas, se llama *concentración micelar crítica (cmc)*. El concepto de una “concentración crítica” es inexacta pero conveniente¹¹. La concentración micelar crítica corresponde a una región de transición^{8,9}; en realidad no es un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el tensoactivo es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí.

En general, por debajo de la *cmc*, las propiedades termodinámicas de las soluciones de tensoactivo siguen leyes ideales o regulares del mismo tipo que aquellas de las soluciones que contienen un soluto de gran dimensión molecular. En esta región, el monómero se encuentra libre en solución. Por el contrario, encima de la *cmc* se observa un comportamiento fuertemente no-ideal y una actividad casi constante: En esta región una cantidad de monómeros se encuentra libre en solución, y el resto forma agregados micelares. En ciertos casos extremos, se pueden obtener estructuras de tipo gel o cristal líquido, lo que indica que existen interacciones muy fuertes.

Las tensiones superficial e interfacial de un sistema que contiene un tensoactivo puro no varían cuando la concentración de este último sobrepasa su *cmc*; en otros términos, se puede decir que un exceso de micelas no cambia en nada la actividad superficial o interfacial. Sin embargo, la magnitud de los fenómenos de solubilización micelar varía con la cantidad de micelas. Por ejemplo, las disoluciones de tensoactivo por encima de la *cmc* pueden solubilizar otras sustancias orgánicas insolubles incorporándolas dentro de las micelas.

1.4.2 Factores que afectan la concentración micelar crítica

Existe una variedad de información acerca de los factores que afectan la *cmc* de varios tensoactivos, por ejemplo de Mukerjee and Mysels¹⁴ y de Mukerjee and Cardinal¹⁵. En general, la *cmc* se ve afectada en una disminución, en los siguientes casos:

- 1) Con un aumento de la parte hidrófoba de las moléculas de tensoactivo. Para una serie homóloga, cada grupo CH_2 añadido hace que la *cmc* disminuya en orden de magnitud (el \ln de la *cmc* es lineal con el número de carbonos).
- 2) Con la adición de electrolitos se reduce la *cmc* debido al apantallamiento de las fuerzas repulsivas.

Generalmente, la *cmc* de un tensoactivo depende de su grupo hidrófilo (tipo, tamaño, contra-ión) y de su grupo lipofílico (longitud, ramificación)⁹.

Por otra parte, la concentración micelar crítica, que se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas, puede determinarse mediante numerosos métodos gráficos¹⁶ debido a que diversas propiedades fisicoquímicas presentan en ésta zona una discontinuidad en su variación en función de la concentración de tensoactivo (Fig. 1.2). Los métodos más empleados se basan en la variación de la tensión superficial (todo tipo de tensoactivos) y de la conductividad electrolítica de las soluciones (sólo tensoactivos iónicos). Sin embargo, también existen otros métodos para la determinación de la *cmc* como los métodos espectroscópicos^{17,18} o a través de las mediciones de sus propiedades físicas en función de la concentración.

La variación en el valor de la *cmc* depende de la técnica experimental empleada debido a que la respuesta de las diferentes propiedades fisicoquímicas en función de la concentración de tensoactivo no es la misma. Sin embargo, mientras las medidas sean datos cercanos a la zona de transición, la variación en el valor de la *cmc* no excede generalmente del 1 o 2 %¹⁵.

1.4.3 Termodinámica de micelización

La micelización es un proceso que se lleva a cabo cuando la superficie de una solución se encuentra saturada por moléculas de un agente superficial, entonces, las moléculas tienden a migrar al seno del líquido formando agregados o micelas, lo cual refleja un estado de mínima energía en el sistema¹⁹. Cuando se consideran la energía de micelización en términos de las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas del tensoactivo, se deben tomar en cuenta los siguientes factores:

- Una vez que la superficie está saturada, las interacciones intermoleculares entre las cadenas hidrocarbonadas en el interior de las micelas representan una situación energéticamente favorable.

- La micelización permite una fuerte interacción entre las partes hidrófobas de las moléculas de tensoactivo. Este es un factor importante en la formación de micelas, y por supuesto en cualquier proceso de adsorción.

Ecuación de adsorción de Gibbs.

Por otra parte, si la tensión de superficie de un líquido disminuye por la adición de un soluto, se puede determinar a través de la ecuación de Gibbs²⁰ que el soluto debe ser adsorbido en la interfase. La adsorción puede ser una cantidad suficiente para considerarla como una capa de soluto en la superficie.

Considerando lo anterior, la formación de micelas se puede describir a través de la termodinámica de superficies mediante la *ecuación de adsorción de Gibbs* para fases fluidas, considerando los siguientes aspectos para su aplicación:

- 1) En procesos de adsorción líquido-vapor.
- 2) Enfocada al comportamiento de la tensión superficial de tensoactivos en solución acuosa.
- 3) Considerando una variación de la concentración en la superficie del líquido.

La ecuación de Gibbs-Duhem a temperatura constante, derivada de la primera y segunda ley de la termodinámica²¹, se puede expresar en términos del potencial químico considerando su aplicación en la superficie de un líquido:

$$d\pi = \sum \Gamma_i d\mu_i = \sum \frac{n_i}{A} d\mu_i \quad (1.1)$$

Donde π es la presión superficial de la solución definida como la diferencia entre la tensión superficial del solvente (π_s) y la de la disolución (π_d), Γ es la concentración del tensoactivo en la superficie, μ_i es el potencial químico de la especie i en solución, n_i es el número de moles del componente i , y A es el área de la superficie.

Para una solución de dos componentes, la ecuación 1.1 se expresa como:

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.2)$$

Considerando que el componente 1 es el solvente y 2 el soluto, en el momento en que la superficie se satura del componente 2, la concentración del componente 1 Γ_1 es cero en éste punto, por lo tanto la ecuación 1.2 se reduce a:

$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.3)$$

Por otro lado, el potencial químico ideal en términos de la fracción mol del componente 2 se define como:

$$\mu_2 = \mu^0 + RT \ln x_2 \quad (1.4)$$

Si la derivada de μ_2 es:

$$d\mu_2 = RT d \ln x_2$$

La concentración del soluto en la superficie²² resulta como:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (1.5)$$

Donde, x es la concentración del tensoactivo en fracción mol en la solución, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta. En la ecuación 1.5, la concentración de superficie depende sólo de la derivada ($d\pi/d \ln x$). La figura 1.4 muestra el comportamiento típico de la presión superficial de un tensoactivo con respecto a la composición en términos de $\ln x$.

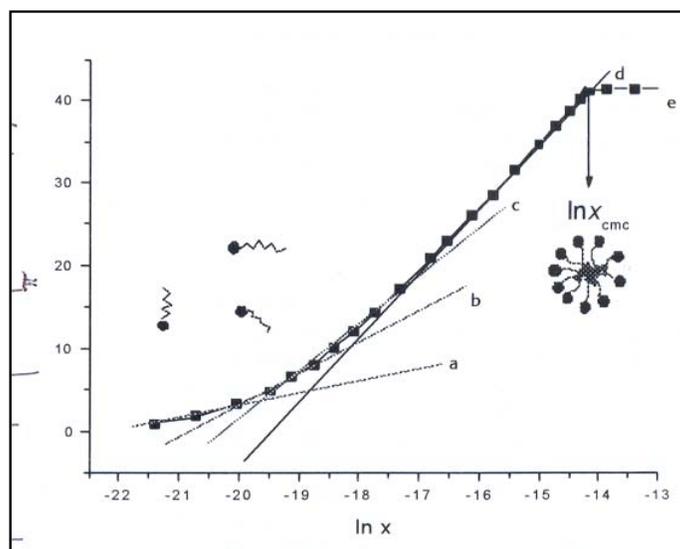


Figura 1.4 Aumento de la pendiente ($d\pi/d \ln x$) hasta llegar a un máximo (A. M. N. Torres y J. G. Fadrique. 2005)

En la figura 1.4 se observa un aumento continuo en la pendiente ($d\pi/d \ln x$) a medida que aumenta la concentración de tensoactivo en la solución, hasta un punto característico con un valor máximo y constante de la presión superficial.

Cuando la derivada es máxima, hay un cambio de régimen en el punto donde se inicia una trayectoria en la que la presión superficial es máxima y permanece constante. La concentración en este punto corresponde al logaritmo natural de la concentración micelar crítica: $\ln x_{cmc}$. El valor de la cmc marca el cambio de régimen en la variable experimental medida.

Se puede ver que en las vecindades de la cmc, las condiciones de frontera son:

- La presión superficial es máxima ($\pi \rightarrow \pi_m$)
- La concentración superficial del tensoactivo se satura hasta un punto crítico ($\Gamma \rightarrow \Gamma_m$)
- La concentración del tensoactivo en la solución se incrementa hasta un punto crítico en el que se inicia la formación de micelas ($x \rightarrow x_{cmc}$).

En una región cercana a la cmc, la derivada ($d\pi/d\ln x$) es máxima y además se comporta linealmente (Fig. 1.4). Este comportamiento lineal puede emplearse para integrar la ecuación de adsorción de Gibbs, tomando en cuenta las condiciones de frontera anteriores. Así, integrando la ecuación 1.5 se obtiene:

$$\pi = \pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{cmc} + \Gamma_m RT \ln x \quad (1.6)$$

En la ecuación 1.6, la pendiente corresponde al término $\Gamma_m RT$ y la ordenada al origen es $\pi_m - \Gamma_m RT \ln x_{cmc}$, de la cual se puede determinar el valor de la cmc.

Otra alternativa para el cálculo de la cmc es a través de la primera derivada de la presión superficial π en función del logaritmo natural de la composición $\ln x$, debido a que la concentración superficial Γ alcanza un valor máximo de saturación.

Es importante mencionar que la integración de la ecuación de adsorción de Gibbs permite fundamentar termodinámicamente el procedimiento gráfico que comúnmente se emplea para la determinación de la cmc²¹ (medidas de presión o tensión superficial).

Otro enfoque desde el punto de vista cinético para justificar la formación de micelas a una determinada concentración de moléculas de tensoactivo, es a partir de la química de soluciones, la cual explica el proceso de micelización a través de la ley de acción de masas²¹. En esta teoría se considera un equilibrio entre las moléculas no asociadas (monómeros) y las asociadas (micelas), representado como:

$$mX = \frac{(X)_m}{c^{(1-x)}} \quad (1.7)$$

Donde, c es la concentración de monómeros en la solución, x es la fracción de unidades de monómeros agregados y m es el número de unidades de monómeros por micela.

Aplicando la ley de acción de masas, se tiene lo siguiente:

$$K = \frac{cx/m}{[c(1-x)]^m} \quad (1.8)$$

La ecuación 1.8 indica que la discontinuidad en una propiedad física debida a la cmc , depende de los valores de c , x y m , los cuales cambian abruptamente en la región de transición de monómeros a micelas, provocando una discontinuidad en las propiedades de la solución. Tal comportamiento se puede verificar experimentalmente para la determinación de la cmc .

La ecuación 1.8 se puede considerar como una constante de equilibrio K , para la cual existe un cambio en la energía libre estándar ΔG° . Ambos parámetros se pueden relacionar si se considera la micelización de 1 mol de surfactante:

$$\Delta G^\circ = -\frac{RT}{m} \ln K \quad (1.9)$$

Sustituyendo el valor de K en la ecuación 1.9, se obtiene:

$$\Delta G^\circ = -\frac{RT}{m} \ln\left(\frac{cx}{m}\right) + RT \ln[c(1-x)] \quad (1.10)$$

Considerando que en la cmc , $x = 0$, la ecuación 1.10 queda como:

$$\Delta G^\circ = RT \ln(cmc) \quad (1.11)$$

Esta aproximación es una alternativa relacionada con la formación de micelas, al tratar el proceso de micelización como una simple separación de fases en una forma asociada, con la concentración de surfactante no asociada, la cual permanece constante antes de la cmc .

Ecuación BET

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) representa una base en la interpretación de isothermas multicapas y se aplica en adsorción de gases y vapores en superficies y sólidos porosos, como también en absorción de vapor, especialmente de agua, por polímeros y otros materiales homogéneos. La isoterma de adsorción de BET se considera como una estimación cualitativa, más que cuantitativa. El principal uso de la ecuación de BET es para la determinación de áreas de superficie.

Por otra parte, existen investigaciones acerca de la relación entre la isoterma de adsorción BET y la ecuación de Gibbs (*J.G. Fadrigue.1999*²³) para la determinación de una ecuación de estado de superficie que describe la adsorción en una monocapa y en multicapa, comportamiento característico de los tensoactivos no iónicos.

La ecuación de BET y la adsorción de Gibbs se relacionan mediante:

$$\theta = \frac{x}{\Gamma_m RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T = \frac{\beta x}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad 1.12$$

Donde θ es la cobertura de la superficie, Γ_m es la concentración de superficie máxima o de saturación, π es la presión de superficie, R es el constante de los gases, T es la temperatura absoluta, x es la concentración de soluto en la superficie activa de la solución, y β es equivalente a la constante de Henry en dos dimensiones.

Al resolver la ecuación 1.12, se obtienen las siguientes ecuaciones de estado de superficie:

$$\pi = \Gamma_m RT \ln(1 + \beta x) \quad 1.13$$

$$\pi = \Gamma_m RT \ln \left(1 + \beta \frac{x}{1-x} \right) \quad 1.14$$

A partir de la ecuación 1.13, se puede hacer la transformación de la isoterma de Langmuir en una ecuación de estado de superficie. La ecuación 1.14 se conoce como ecuación de estado de superficie de Langmuir-BET (LB). A través de la ecuación 1.14 se puede determinar cuando el sistema llega a condiciones de saturación en una solución analítica, es decir, las condiciones de la concentración micelar crítica, como en el caso de la ecuación de adsorción de Gibbs.

Para expresar la ecuación 1.14 en términos de la cmc, se puede resolver la ecuación 1.6 para β , tomando en cuenta que:

$$\theta = \frac{\beta x}{(1-x)(1-x+\beta x)} = 1$$

Despejando a β de la ecuación anterior, se obtiene que: $\beta = \left(\frac{1-x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2$

Por lo tanto, la forma final de la ecuación de estado de superficie LB resulta como:

$$\pi = \Gamma_m RT \ln \left[1 + \left(\frac{1-x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \frac{x}{1-x} \right] \quad 1.15$$

La ecuación 1.15 se puede reducir para concentraciones micelares, las cuales se encuentran en un rango típico entre $10^{-7} < x_{cmc} < 10^{-3}$:

$$\pi = \Gamma_m RT \ln \left[1 + \frac{x}{x_{cmc}^2} \right] \quad 1.16$$

Y en la región de la cmc, la ecuación 1.16 se escribe como:

$$\pi(cmc) = -\Gamma_m RT \ln x_{cmc} \quad 1.17$$

Por medio de la ecuación 1.17 se puede explicar el comportamiento de los tensoactivos no iónicos, de los cuales la mayoría presentan concentraciones micelares críticas bajas y presiones superficiales altas, por lo tanto, son más hidrofílicos. Es importante señalar que una alternativa para demostrar la funcionalidad de la ecuación 1.17 es comparar la presión superficial experimental en la cmc, con la presión superficial predecida cuando el valor de la concentración micelar crítica y la concentración de superficie máxima son conocidas.

1.4.4 Estructura de las micelas

Se ha desarrollado la teoría micelar referente a la estructura de las micelas en base a tres supuestos. El primero fue establecido por Hartley²⁴, que propuso una forma esférica para las micelas, y sugirió que estas son gotitas de dimensiones coloidales con los grupos cargados en la superficie.

La mayor parte de los conocimientos experimentales que se tienen apoyan este modelo. La otra hipótesis fue elaborada por McBain²⁵, quien propuso que también existen formas laminares. Finalmente Harkins²⁶ consideró la posibilidad de que existan micelas de formas cilíndricas. Otras investigaciones²⁷ acerca del mecanismo de la formación de micelas y su estructura, aseveran que las estructuras de las micelas se deben en gran medida a las propiedades de equilibrio. Esto significa que las fuerzas que controlan la estructura micelar se balancean y pueden distorsionar la forma de la micela fácilmente.

Las micelas formadas en soluciones diluidas de tensoactivo son aproximadamente esféricas. Al aumentar la concentración adoptan estructuras elipsoidales, cilíndricas y laminares. Las micelas laminares o cilíndricas, existen probablemente sólo en disoluciones concentradas (>10 %) ⁹. En la figura 1.5 se muestran las estructuras que pueden adoptar las micelas.

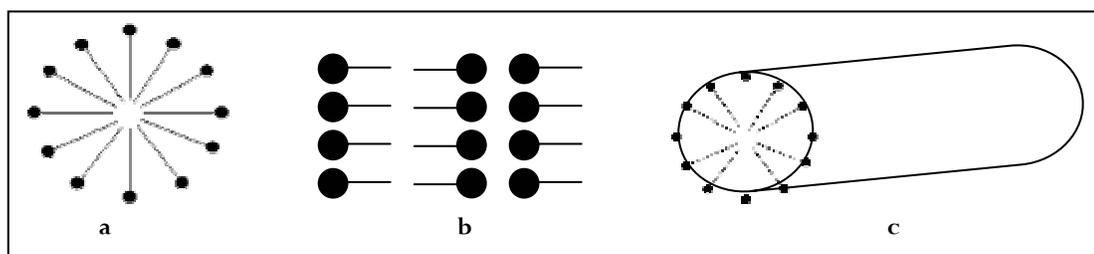


Figura 1.5 Estructuras de las micelas: a. esférica, b. laminar, c. cilíndrica

1.5 Emulsiones

Con el tiempo se ha reunido una gran cantidad de literatura sobre emulsiones, debido a la gran importancia que tienen en un amplio número de industrias²⁸.

Una *emulsión* es un sistema disperso en el que las fases son líquidas no miscibles o parcialmente miscibles. En general, es una mezcla de dos líquidos inmiscibles estabilizados por un tensoactivo.

Una emulsión consta de pequeñas gotas de un líquido suspendidas en otro líquido continuo, debido a la presencia indispensable de un agente estabilizador (o emulsificante) en la interfase o límite entre los dos líquidos (Fig. 1.6). Del emulsificante dependen principalmente las propiedades esenciales de la emulsión.

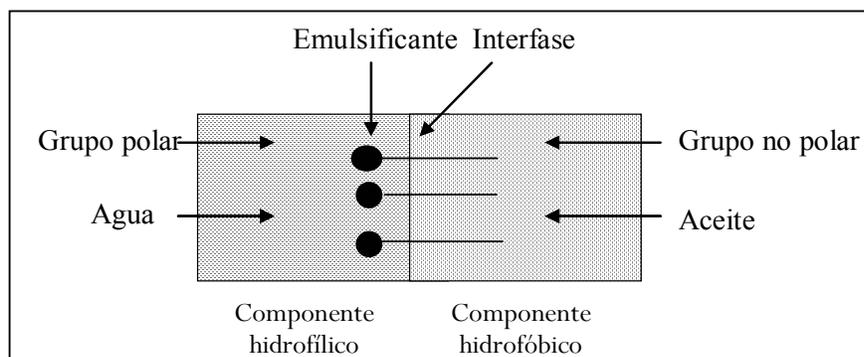


Figura 1.6 Representación esquemática de la interfase en una emulsión

Las gotas de las emulsiones forman la fase dispersa o fase interna, y el líquido en el que están dispersas se conoce como medio de dispersión, fase externa o fase continua.

El tamaño de partícula de las gotas dispersas en la fase continua generalmente se encuentra en un rango entre 0.1-10 μ . De hecho, en cualquier emulsión existe una amplia gama de tamaños de partícula de diámetro promedio, el cual cambia con el tiempo, dependiendo de la estabilidad de la emulsión⁵. Una emulsión puede llegar a mantenerse relativamente estable por tiempo indefinido cuando las gotitas tienen el tamaño preciso para alojarse en la interfase, algún agente estabilizador.

1.5.1 Superficie interfacial en una emulsión

En una emulsión, un tensoactivo es un material utilizado para producir mezclas más o menos estables de líquidos inmiscibles como aceite en agua, promueve o incrementa la facilidad de solubilidad o mezclado de ambos líquidos inmiscibles, reduciendo la tensión interfacial que existe entre las dos fases. Los tensoactivos producen interfases estables entre el aceite u otros materiales y agua.

La característica más importante en emulsiones de agua y aceite es que existe una película interfacial entre la fase de agua y la fase de aceite²⁹. La película interfacial previene de alguna manera los mecanismos o fenómenos de desestabilización, tales como la coalescencia (o la fusión de las gotas dispersas). Por lo tanto, las propiedades de una emulsión dependen crucialmente de las propiedades estáticas y dinámicas de la película interfacial.

1.5.2 Tensoactivos en emulsiones de resinas³⁰.

Para la preparación de una emulsión, se requiere una combinación de energía mecánica, térmica y un adecuado tensoactivo. La selección del tensoactivo es muy importante para determinar las propiedades de la emulsión tales como la estabilidad, tamaños de partícula, viscosidad, etc. Es necesario hacer un balance entre las partes hidrófoba e hidrófila de la emulsión para maximizar la concentración de tensoactivo en la interfase aceite (resina)/agua.

En la mayoría de los experimentos de emulsiones, cualquier variación en las condiciones experimentales influye en las propiedades de la emulsión final. Para obtener el tamaño de gota más pequeño, es esencial optimizar los parámetros del proceso de emulsificación, tales como: temperatura de emulsificación o relación de mezclado entre tensoactivos, cuando se utiliza más de un tensoactivo.

1.5.3 Clasificación de Emulsiones

Las emulsiones se clasifican en base a dos criterios:

- 1) La primera clasificación parte de que, una de las fases es acuosa y la otra es un aceite. Si en una emulsión el aceite es la fase dispersa y el agua la fase continua, se denomina emulsión de aceite en agua (O/W)*.

Por el contrario, si el medio acuoso o el agua es la fase dispersa y el aceite la fase externa, se denomina emulsión de agua en aceite (W/O). La figura 1.7 muestra un esquema de éstos dos tipos de emulsiones.

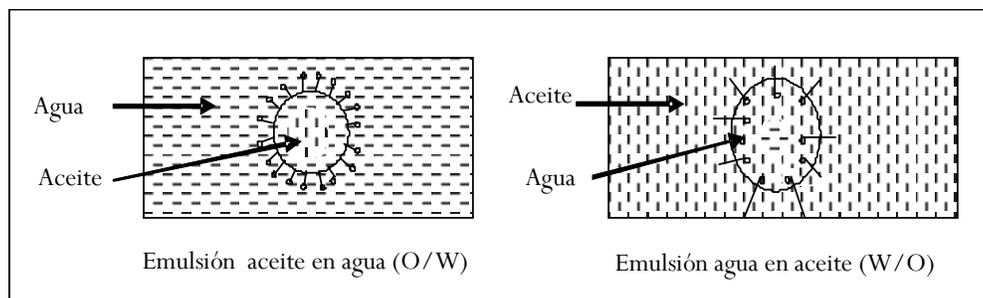


Figura 1.7 Tipos de emulsiones: de aceite en agua y de agua en aceite

La notación O/W es común en el campo de emulsiones por sus siglas en inglés oil-water, que significan aceite-agua. Se utiliza ésta notación ya que en español no podrían distinguirse una de la otra.

Existen varios métodos para identificar el tipo de emulsión, referentes a la clasificación anterior:

- Generalmente, una emulsión O/W tiene una textura cremosa y las emulsiones W/O tienen un aspecto graso.
- La emulsión se mezcla fácilmente con líquidos que son miscibles con el medio de dispersión.
- Las emulsiones se colorean con facilidad con tintes que son solubles en el medio de dispersión.
- La conductividad eléctrica generalmente es mucho mayor en emulsiones O/W que en las W/O, ya que la conductividad eléctrica depende de la fase continua. Por lo tanto, una emulsión O/W conducirá la electricidad con mayor facilidad debido a que el agua es la fase continua.

2) La segunda clasificación de emulsiones es de mayor complejidad. Esto se debe a que las emulsiones pueden ser diferentes de acuerdo al tamaño de partícula de las gotas dispersas en la fase continua; dependiendo de esto, se llaman: Macroemulsiones, Microemulsiones y Nanoemulsiones³¹.

1.5.4 Macroemulsiones

Las Macroemulsiones son dispersiones continuas termodinámicamente inestables de dos líquidos inmiscibles y un emulsificante. Son sistemas dispersos constituidos por dos líquidos insolubles entre sí, uno de los cuales se halla uniformemente disperso en el seno del otro en la forma de pequeñas gotas²⁴. Los tamaños de partícula de las macroemulsiones se encuentra entre el rango de 0.01 mm – 0.1 mm.

Las macroemulsiones se preparan por *dispersión*, proporcionando la energía mecánica requerida para dispersar una de las fases, generando así una gran área interfacial. También por *condensación*, utilizando energía química basada en reactantes para transformar el volumen de fases mediante inestabilidades por manejo de superficie dentro de las gotas en la emulsión²⁶.

1.5.4.1 Estabilidad de Macroemulsiones

La estabilidad de las macroemulsiones^{5,9} depende de los mecanismos de inestabilidad que se pueden presentar con el tiempo, provocando que la emulsión evolucione con un cambio gradual de su morfología. Los mecanismos de desestabilización en una macroemulsión pueden ser los siguientes:

Cremado: Se debe a diferencias en densidades entre la gota y la fase continua. Cuando un aceite queda suspendido en forma de gotas independientes en el seno de un líquido más denso, como el agua, las gotas tienden a subir a la superficie. En el cremado, las gotas se hallan reunidas y pueden incluso adherirse o formar grumos, sin coalescer.

Floculación: La floculación es la aglomeración de partículas en microflóculos y después en flóculos más grandes que tienden a depositarse en el fondo. Es el proceso hidrodinámico en el que se efectúan colisiones de partículas desestabilizadas favoreciendo la agregación (cohesión) entre ellas, logrando formar aglomerados de partículas. Es un proceso reversible.

Maduración de Oswald: Es la difusión de las moléculas de las gotas más pequeñas hacia las gotas más grandes.

Coalescencia: Es el proceso en el que dos gotas se fusionan o funden para formar una de mayor tamaño.

Cuando el cremado o la sedimentación ocurren, se tiene mayor posibilidad de que se presente el fenómeno de coalescencia debido a la aglomeración o “compactación” de las partículas y al contacto físico entre ellas.

La estabilidad de una macroemulsión implica minimizar lo mayor posible estos mecanismos; en cambio, la desestabilización implica promoverlos. El término de estabilidad de una emulsión es referido al estado en que ésta no cambia instantáneamente su morfología, después de haber sido sometida a algún tipo de perturbación como agitación, vibración, cambios de temperatura, centrifugación o a tensiones de cualquier otra naturaleza^{24,26}. Una emulsión que es capaz de mantener su morfología durante un determinado tiempo, suficiente para ser utilizada de la forma que mas convenga, se considera como una emulsión estable.

La estabilidad depende de diversos factores como son el tamaño de partícula, la diferencia de densidades de las dos fases, la viscosidad de la fase continua, los cambios sobre las partículas, la naturaleza, eficiencia y cantidad del agente de superficie utilizada; así como también las condiciones de almacenamiento, incluyendo altas y bajas temperaturas, agitación y vibración, y diluciones o evaporaciones. Por otro lado, la estabilidad de una emulsión se determina por la recíproca de la velocidad inicial de separación de la fase interna bajo una fuerza centrífuga constante, o por la variación del área de la interfase de la emulsión, o bien, por la distribución de los tamaños de partículas.

1.5.5 Microemulsiones

Las *microemulsiones* son sistemas termodinámicamente estables³² generalmente de baja viscosidad, que contienen aceite, agua, tensoactivos o cotensoactivos³³. Los tamaños de las microemulsiones se encuentran en el rango de 0.1-10 μ . Están compuestas de gotas o estructuras cilíndricas cuyos tamaños pueden ser calculados de argumentos geométricos simples, o estructuras bicontinuas³⁴. Tienen características propias tales como tensión interfacial muy baja, área interfacial grande y capacidad para solubilizar componentes acuosos y solubles en aceite. Acerca de éste tema, existe una gran cantidad de investigaciones^{35, 36}.

La estabilidad de las microemulsiones se puede ver influenciada por la adición de sales u otros aditivos, así como por la temperatura o presión. La estabilidad termodinámica de las microemulsiones ha sido investigada ampliamente por Ruckenstein y Chi³⁷, quienes consideraron que la energía libre de formación involucra a la energía libre interfacial, a la energía de interacción entre las gotas y a la entropía de dispersión.

El estudio de microemulsiones se puede llevar a cabo mediante diferentes técnicas experimentales³⁸, como dispersión dinámica de luz (DLS), resonancia magnética nuclear (NMR), dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS), dispersión de neutrones de ángulo pequeño (SANS), entre otras. Además se puede estudiar la dinámica de la microestructura de emulsiones a través de mediciones de viscosidad, densidad y velocidad del sonido; y las dimensiones características de la estructura se pueden determinar mediante la conductividad eléctrica.

1.5.6 Nanoemulsiones

Se les llama emulsiones verdaderas, con gotas en la fase dispersa y un área superficial muy pequeña. Las gotas son tan pequeñas que la gravedad no les afecta y no precipitan. Las nano-emulsiones se pueden aplicar como formulaciones en las industrias farmacéutica, cosmética, fitosanitaria, etc., pudiendo solubilizar principios activos hidrófilos y lipófilos. Asimismo pueden utilizarse como medios de reacción para la obtención de nanopartículas y materiales (catalizadores, materiales cerámicos, poliméricos, etc.). Las nanoemulsiones se preparan a través de métodos de emulsificación de condensación o de baja energía, con la incorporación sucesiva de uno de los componentes a la mezcla, con ligera agitación. Las ventajas que tienen son:

- 1) Menor consumo de energía y equipos menos costosos que la emulsificación por métodos convencionales de dispersión.
- 2) Estabilidad superior a un año.

1.6 Descripción de los copolímeros tribloque

La estructura química molecular de éste tipo de tensoactivos está formada por bloques copolímeros que consisten de unidades de óxido de polietileno (PEO) y óxido de polipropileno (PPO), correspondientes a las partes hidrófila e hidrófoba respectivamente (Fig. 1.8).

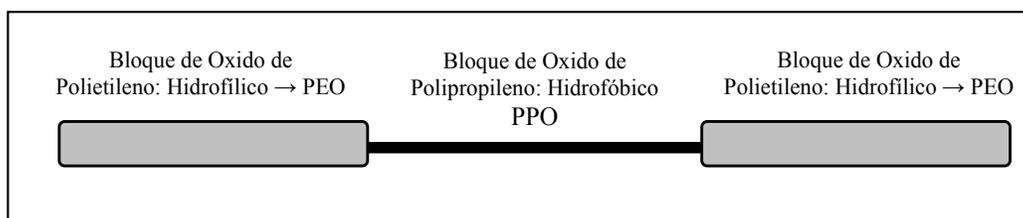


Figura 1.8 Representación esquemática de un copolímero tribloque PEO-PPO-PEO

De acuerdo a la forma que presentan los copolímeros tribloque en cuanto a su estructura³⁹, las moléculas de Synperonic en agua, forman agregados con una configuración diferente a los tensoactivos comunes (Fig. 1.9). Por otro lado, la capacidad de solubilización de los copolímeros tribloque está dictaminada por la parte hidrófoba.

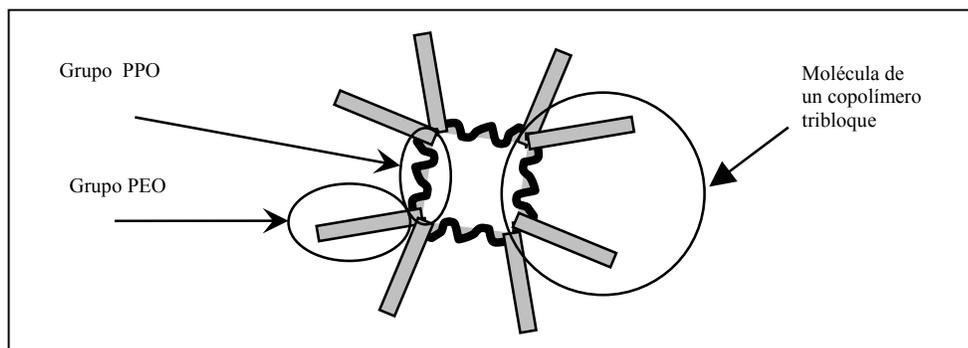


Figura 1.9 Micelas o agregados de los copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO de la serie del Synperonic (*Jean-Louis Salager. 1993*)

En la figura 1.10 se muestra la estructura molecular de un tensoactivo copolímero tribloque no iónico de manera más detallada.

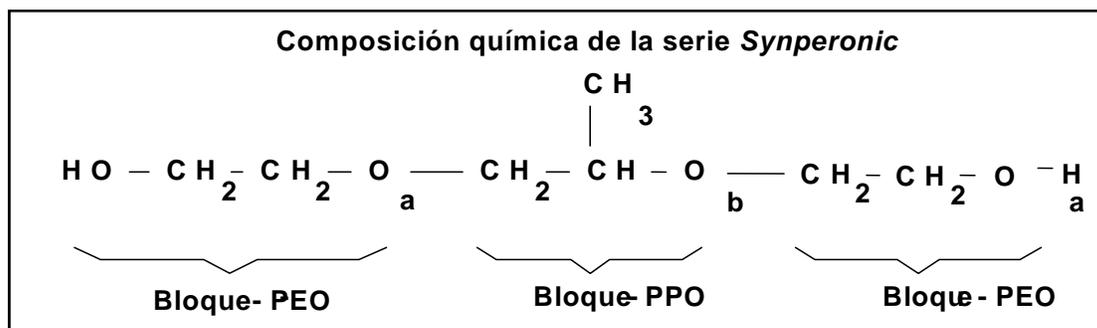


Figura 1.10 Estructura molecular de los copolímeros tribloque de la serie *Synperonic*

En la figura 1.10, la letra *a* se refiere a la parte hidrófila y la parte *b* es la parte hidrófoba. Cada *Synperonic* difiere de acuerdo a la longitud de cadena de cada grupo PEO y PPO que corresponden al número de *a* y *b* respectivamente. En la tabla 1.1 se muestran los números de *a* y *b* para diferentes copolímeros tribloque correspondientes a la serie del Poloxamer. Estos datos fueron publicados por parte de la compañía BASF, The Chemical Company.

Tabla 1.1 Valores de los grupos *a* (PEO) y *b* (PPO) de los copolímeros tribloque de la serie *Synperonic*

Synperonic F	Poloxamer	Grupo a (PEO)	Grupo b (PPO)
L 44	124	12	20
F 68	188	80	27
F 87	237	64	37
F 108	338	141	44
F 127	407	101	56

Las características y propiedades de los copolímeros tribloque, tales como el peso molecular, la apariencia y la solubilidad, dependen de la longitud de las cadenas de unidades PEO y PPO. Cada copolímero *Synperonic* es diferente según la porción de los grupos hidrófilo e hidrófobo que contienen en su molécula. En la tabla 1.2 se muestran las propiedades de los tensoactivos copolímero tribloque del *Synperonic* proporcionadas por UNIQEMA.

Dispersión de una resina epoxi en agua, empleando un tensoactivo. Estabilización de la emulsión del tipo O/W

Tabla 1.2 Propiedades de los copolímeros tribloque de la serie *Synperonic* (UNIQEMA o ICI)

Característica	Synperonic PE/F108	Synperonic PE/F88	Synperonic PE/F127	Synperonic T707
Clasificación	No iónico	No iónico	No iónico	No iónico
Formulación química	EO / PO Co polímero	EO / PO Co polímero	EO / PO Co polímero	EDA EO / PO Co polímero
Contenido activo: % w/w	< 99	< 99	< 99	< 99
Símbolo peligroso	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica
Forma física a 25° C	Escamas	Escamas	Escamas	Escamas
Color	Blanco	Blanco	Blanco	Beish
Contenido de agua (% w/w)	<0.75	<0.75	<0.75	<0.75
Valor de Hidróxido (mg KOH/g)	6.5-8.9	7.8-11.8	8.5-11.5	17.3-19.5
pH, 2.5 acuoso	5-7.5	5-7.5	5-7.5	9-11
Peso molecular aproximado	14,000	11,800	12,000	12,500
Viscosidad (mPa.s) a 77° C	8,000	2,800	3,120	675
Gravedad específica a 77° C	1.06	1.06	1.05	1.06
Punto de fusión (° C)	59.2	58	56.2	51
Solubilidad en agua	soluble	soluble	soluble	soluble
Solubilidad en otros	Etanol	Etanol	Etanol, tolueno	no hay datos
Punto de combustión (° C)	242	127	255	>150

Cabe señalar que en la tabla anterior, se muestran los tensoactivos recomendados por UNIQEMA para emulsiones de resinas epoxi en agua, así como sus principales características. En la tabla 1.3 se presentan las propiedades físicas más importantes de estos copolímeros tribloque, publicadas por *BASF, The Chemical Company*.

Tabla 1.3 Propiedades de los copolímeros tribloque de las serie *Synperonic* (Poloxamer's).
(*BASF, The Chemical Company*)

Producto	Peso molecular promedio	Forma física	Punto de fusión (°C)	Viscosidad (cps)	Cloud Point (°C) 1% Conc.	Cloud Point (°C) 10% Conc.	% en peso de oxietileno	Valor del HLB
F68 (188)	8400	Solid	52	1000	>100	>100	81.8 ± 1.9	29
F127 (407)	12600	Solid	56	3100	>100	>100	73.2 ± 1.7	22
F87 (237)	7700	Solid	49	700	>100	>100	72.4 ± 1.9	24
L44 (124)	2200	Liquid	16	440	65	73	46.7 ± 1.9	16
F108 (338)	14600	Solid	57	2800	>100	>100	83.1 ± 1.7	27

Por otra parte, *BASF* ha reportado los valores de la concentración micelar crítica (*cmc*) sólo para tres copolímeros tribloque:

- Poloxamer 188 (equivalente a Synperonic F 68) 6.0 micromoles/ litro
- Poloxamer 338 (equivalente a Synperonic F 108) 4.74 micromoles/ litro
- Poloxamer 407 (equivalente a Synperonic F 127) 2-3 micromoles/litro

Los valores de la *cmc* anteriores son muy pequeños en comparación con otros tensoactivos no iónicos. Estos valores únicamente son estimados. La *cmc* de estos tensoactivos no se ha reportado ampliamente en la literatura científica, por lo que el valor de la *cmc* del Poloxamer 338 puede ser una referencia para el presente trabajo de tesis.

1.7 Descripción de las resinas epoxi

Una *resina epoxi*⁴⁰ o *poliepóxido* es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o "endurecedor".

Las resinas epoxi están constituidas comúnmente de dos componentes que se mezclan previamente antes de ser utilizados; al mezclarse reaccionan causando la solidificación de la resina; su curado se realiza a temperatura ambiente. Durante ese curado o secado se forman enlaces cruzados lo que hace que su peso molecular sea elevado.

En estado no endurecido, la estructura química de una resina epoxi (conocida también como una resina etoxilínica) está caracterizada por el grupo epoxídico (Fig. 1.11).

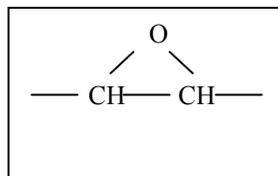


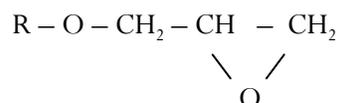
Figura 1.11 Grupo epoxídico de una resina epoxi

En la preparación de resinas epoxi, existen dos métodos de adición de un grupo epoxídico. En el primer método reacciona una sustancia que contiene ya un grupo epoxi tal como la epíclorhidrina, con una sustancia que tenga átomos de hidrógeno reemplazables. En el segundo método se utiliza un ácido paracético (u otro compuesto donante de hidrógeno) para efectuar la epoxidación de un compuesto olefínico.

El producto que se obtiene del primer método es un compuesto de glicidil, que en los casos más importantes es un glicidil éter, amina o éster. Los glicidil éteres incluyen las resinas epoxi bisfenol A.

1.7.1 Resinas epoxi bisfenol A

Las resinas poxi más frecuentes son producto de una reacción entre epiclorohidrina y bisfenol-A. El bisfenol A se obtiene a partir de fenol y acetona. Las resinas epoxi bisfenol A se adhieren a la mayoría de las cosas, y son las más versátiles de todas las resinas con propiedades adhesivas de alta resistencia. Al reaccionar la epiclorohidrina con una sustancia que tenga una estructura molecular con átomos de hidrógeno reemplazables tal como los grupos hidroxilo, se puede obtener un glicidil éter del tipo:



Los compuestos glicidílicos de bisfenol A son los ejemplos más característicos de un glicidil éter. La estructura molecular de una resina epoxi bisfenol A se representa por lo general de la siguiente forma (Fig. 1.12), tomando en cuenta la reacción química de la cual se parte.

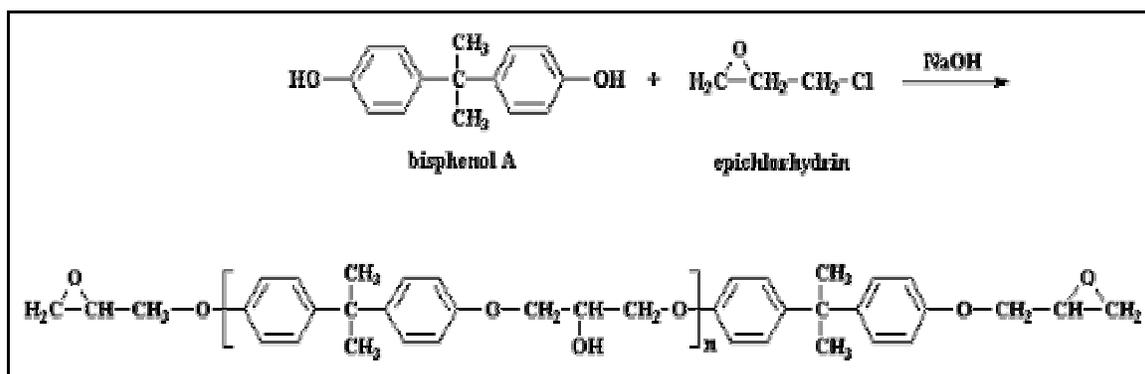


Figura 1.12 Estructura molecular de una resina epoxi bisfenol A

La reacción inicial tiene lugar entre el grupo epoxi de la epiclorohidrina y el grupo hidroxilo de la molécula de bisfenol A. Cabe señalar que en la molécula de la figura 1.12, el valor de *n* afecta el grado de viscosidad de la resina. Cuando el valor de *n* aumenta, la resina se hace progresivamente más viscosa. Por otro lado, las resinas de peso molecular más alto pueden obtenerse al añadir mayor cantidad de bisfenol A.

1.7.2 Propiedades, usos y aplicaciones de las resinas epoxi

Las principales propiedades que presentan las resinas epoxi son:

1. Humectación y de adherencia son óptima.
2. Buen aislamiento eléctrico.
3. Buena resistencia mecánica.
4. Resistencia a la humedad.
5. Resistencia al ataque de fluidos corrosivos.
6. Resistencia a temperaturas elevadas.
7. Excelente resistencia química.
8. Poca contracción al curar.
9. Excelentes propiedades Adhesivas.

Dependiendo del peso molecular, las resinas epoxi pueden tener muchas aplicaciones, desde adhesivos hasta recubrimientos para latas y tambores. Los usos más destacados de las resinas epoxi son:

- Pinturas y acabados.
- Adhesivos.
- Aplicaciones de las resinas epoxi en la industria de la construcción para unir bloques y como argamasa en edificios, además unión entre hormigones, morteros, juntas, membranas, anclajes, pinturas y reparación estructural.
- Materiales compuestos.
- Sistemas eléctricos y electrónicos.
- Aplicaciones náuticas, y en partes estructurales en aeronaves.

1.8 Aplicaciones de Emulsiones O/W de resinas epoxi en agua

La tecnología de emulsiones de resinas dispersas en agua tiene una amplia aplicación en reacciones de polimerización para materiales utilizados como recubrimientos, pinturas epoxi, etc., y en algunas otras áreas industriales. Sin embargo, la formulación de este tipo de emulsiones no es un tema reportado en la literatura científica debido principalmente a que los propietarios de esta información son empresas privadas que aplican dichas formulaciones en los productos que procesan, por consecuencia se encuentra protegida bajo patentes. Algunos ejemplos de empresas que trabajan actualmente con la tecnología de emulsiones O/W, particularmente de resinas en un medio acuoso, se muestran en la tabla 1.4.

Tabla 1.4 Aplicaciones de emulsiones O/W de resinas epoxi dispersas en agua

Empresa	Producto
Empresas Fabricantes de Pinturas	Polímeros dispersos en agua.
UNIQUEMA	Emulsificación de resinas para recubrimientos acuosos y adhesivos.
Air Products and Chemicals, Inc	Formulaciones que contienen catalizadores p/ polimerización.
Henkel, Grupo Girsá	Resinas dispersas del tipo O/W para fabricar adhesivos.
Shell, Resolution Inc.	Formulaciones de resinas dispersas en mezclas de: propilenglicol-metil éter y agua.

En *UNIQUEMA*²⁷ por ejemplo, se utilizan tensoactivos no iónicos copolímeros tribloque del tipo PEO-PPO-PEO de la serie de Synperonic's: PE/F108, PE/F88, PE/F127 y T707. Para llevar a cabo la dispersión de resinas epoxi en agua, se emplea el método del punto de inversión de la emulsión (EIP por sus siglas en inglés). En general, los mejores resultados obtenidos son con Synperonic PE/F 108. Los especialistas sugieren que algunas veces se puede utilizar una mezcla de éste Synperonic PE/F 108 con otro tensoactivo de la misma serie de Synperonic o con el Synperonic T707, sin embargo, la mejor elección para un resultado óptimo se puede encontrar a través de los experimentos de emulsificación para cada caso en particular.

Otra empresa que está inmersa en la tecnología de agentes emulsificantes para el uso de materiales epoxi en sistemas de emulsiones de resinas epoxi en agua, es *Air Products and Chemicals, Inc. (APC, Inc.)*⁴¹ Esta empresa también se dedica al estudio y mejora continua de la formulación para la elaboración de recubrimientos epoxi en un medio acuoso, que tienen como aplicación la protección de materiales de acero en ambientes corrosivos. En sus productos finales, *APC, Inc.* obtiene dispersiones de tamaños de partícula entre 0.5-2.0 μ mediante la adición de un tensoactivo no iónico, y en algunos casos utilizan un co-solvente. Para evaluar sus productos, realizan diversas pruebas tales como: medición de la temperatura mínima de formación de la película (MFFT por sus siglas en inglés); evaluación del agente emulsificante; y formulaciones para pruebas anticorrosivas.

El método que sigue *APC, Inc.* para asegurar la emulsificación completa, es adicionar un exceso de tensoactivo no iónico a la formulación. Un nivel del 4% del tensoactivo basado en el peso de la resina epoxi, es suficiente para alcanzar la emulsificación completa.

De acuerdo a la investigación bibliográfica, se encontró que existen algunas patentes que tienen cierta similitud con el tema que se desarrolló en el presente trabajo. Con esto se verifica que la tecnología de dispersiones de resinas en agua es un campo de interés en el área productiva, por lo cual, su formulación y metodología de elaboración se encuentran protegidas bajo patentes. En la tabla 1.5 se muestran algunas de las patentes más recientes sobre éste tema.

Tabla 1.5 Patentes relacionadas con emulsiones O/W de resinas epoxi dispersas en agua

Título de Patente	Número	Autor (es), Fecha	Empresa de aplicación
Stable oil in water emulsions and a process for preparing ⁴² .	EP0649867	Akay Galip (GB) 1995-04-26	UNILEVER PLC (GB)
A continuous process of extruding and mechanically dispersing a polymeric resin in an aqueous or non-aqueous medium ⁴³ .	WO0071608	Keillor Peter Thompson III; Pate James E. 2000-11-30	DOW CHEMICAL CO [US]
A method of making an aqueous dispersion of particles comprising an epoxy material for use in coatings ⁴⁴ .	EP1213317	Wang Yongcai; Schroeder Kurt Michael; Bello James Lee; O'connor Kevin M. 2002-06-12	EASTMAN KODAK CO (US)
Auto depositing anionic epoxi resin water dispersion ⁴⁵ .	WO03042275	Bammel Brian; Mcgee John; Yang Zhiqi. 2003-05-22	HENKEL KGAA (US)
Oil-in-water emulsions ⁴⁶ .	EP1462487	Hori Hitoshi; Inoue Tsuyoshi; Hayashi Yasuhiro; Muramoto Hisaichi. 2004-09-29	NIPPON PAINT CO LTD [JP]

1.9 Aplicaciones de los copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO de la serie del Synperonic de acuerdo a sus características generales

Los copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO de la serie Synperonic, también son conocidos con diferentes nombres comerciales, tales como Poloxamer's o Pluronic's (por BASF), o Synperonic's (por ICI). Sus aplicaciones son muy amplias en la industria química debido a las características generales que presentan, principalmente por el efecto que tiene la temperatura en su estructura micelar.

1.9.1 Efecto de la temperatura sobre la estructura del sistema

Se han realizado diversas investigaciones acerca de la estructura micelar de los copolímeros tribloque. En 1992⁴⁷ Wyn Brown y Karin Schillén estudiaron los copolímeros F87 ($M = 7700$), F88 ($M = 10800$), y L81 ($M = 2750$), en función de la temperatura y la concentración por dispersión dinámica de luz (DLS). Analizaron la distribución del tiempo de relajación y determinaron que existen estados de agregación complejos en solución acuosa. Además, determinaron que la existencia de monómeros, micelas y agregados más grandes, depende de la temperatura y la concentración.

Los tamaños promedio de las estructuras fueron: monómeros de 15-30 Å, micelas de 80-130 Å, y clusters de 800 Å. Determinaron la distribución del tiempo de relajación a diferentes temperaturas en un rango de 25-50° C (Fig. 1.13).

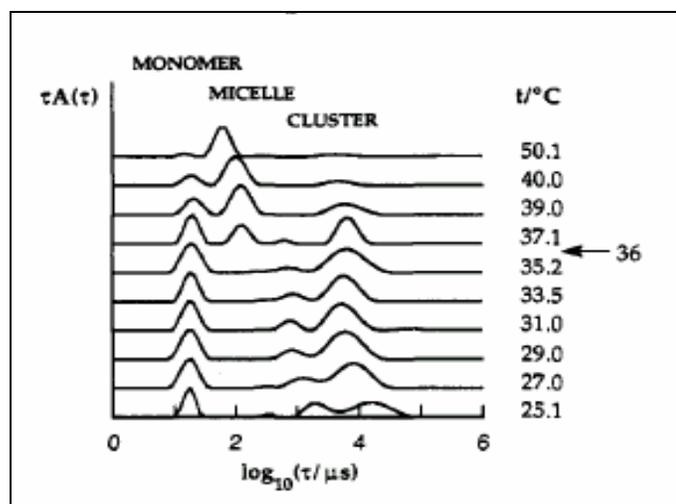


Figura 1.13 Distribución del tiempo de relajación del Synperonic F88 a concentración de 0.05 g/ml, a diferentes temperaturas (Wyn Brown and Karin Schillén.1992)

La figura 1.13 muestra la estructura micelar del copolímero tribloque F88 a 3 tiempos de relajación a diferentes temperaturas, los cuales fueron atribuidos a la presencia de monómeros, micelas y agregados complejos (clusters) en solución acuosa.

En 1993, otros autores, tales como Mortensen K. y Pedersen J. S.⁴⁸ también encontraron que hay un cambio en la forma de las micelas de los copolímeros tribloque de esferas a cilindros, a temperaturas entre 60 - 70° C, a través de estudios por dispersión de neutrones de ángulo pequeño (SANS) y DLS.

Determinaron que a temperaturas menores a 15°C, los monómeros son cadenas Gaussianas con radios de 17 Å y a temperatura ambiente coexisten micelas esféricas con tamaños entre 40-50 Å. Mientras que a 95°C existen agregados de las moléculas del copolímero que se ordenan en estructuras laminares originando suspensiones opacas, y que a altas concentraciones de Synperonic P85 se origina la formación de cilindros flexibles con simetría hexagonal.

Posteriormente, en 1994 *Wyn Brown y Karin Schillén*⁴⁹ realizaron otra investigación del Synperonic P85 para estudiar con más profundidad la estructura micelar de los copolímeros tribloque en soluciones diluidas mediante dispersión dinámica de luz (DLS). Las mediciones por DLS revelaron que existe una transición en la forma de las micelas, de esferas a cilindros a una temperatura alrededor de 70° C. Determinaron que la longitud de los cilindros rígidos se encuentra alrededor de 1050 Å. Trabajaron a bajas concentraciones de Synperonic P85, a 0.05 % en peso de tensoactivo, donde los efectos de la fricción entre partículas impide la determinación de la longitud.

En el mismo año, *Wyn Brown et. al.*⁵⁰ estudiaron el copolímero tribloque P94 (PEO₂₁PPO₄₇PEO₂₁) de peso molecular de 4600 kg/mol, en función de la temperatura en un rango de trabajo entre 5-85° C y una concentración de 40 % en peso. Utilizaron las técnicas de Reología y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Observaron propiedades viscoelásticas complejas al aumentar la temperatura. Establecieron un diagrama concentración-temperatura para ver las regiones de la formación compleja de micelas y de geles a altas concentraciones de copolímero. Analizaron la solución acuosa de P94 por DLS a 90° de ángulos de dispersión a diferentes temperaturas (15.1° C, 25.2° C y 60.4 ° C). Determinaron los tiempos de relajación y observaron 2 modos difusivos, atribuidos a monómeros en solución acuosa y a micelas.

En 1997, *Stephen M. King et. al.*⁵¹ investigaron la dependencia de la temperatura sobre la estructura micelar del Synperonic P85 en solución acuosa por dispersión de neutrones de ángulo pequeño (SANS). Encontraron 2 transiciones a 24° C y a 62° C. En la primera transición determinaron la temperatura de micelización crítica, en la cual observaron formas esféricas de las micelas con un radio de 4.4 ± 0.1 nm a 33° C, posteriormente observaron formas elipsoidales en la fase micelar. En la siguiente transición (a 62° C) la forma de las micelas cambiaba de elipsoides a cilindros rígidos. Por otro lado, a 73° C determinaron el diámetro de los cilindros (10-12 nm), así como la longitud de los mismos (400 nm) a una concentración de 1 % en peso de tensoactivo, observadas a través de la determinación del número de agregación aparente y del peso molecular como se muestra en la figura 1.14.

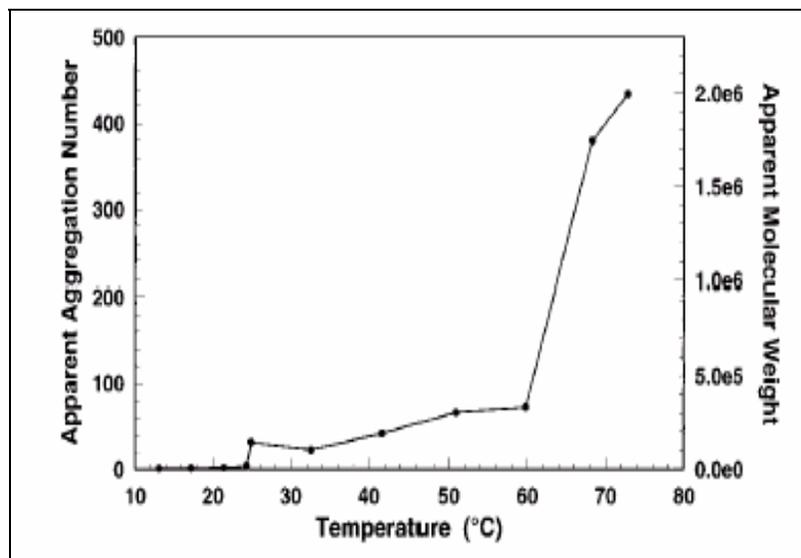


Figura 1.14 Variación del número de agregación aparente en función de la temperatura, del Synperonic P85 (Stephen M. King et. al. 1997)

En la figura 1.14, se puede ver el efecto de la temperatura sobre el número de agregación del Synperonic P85. En general, el comportamiento del número de agregación cambia substancialmente. La región de bajas temperaturas (10-24° C) corresponde a la presencia de monómeros únicamente, antes de la *cmt* (temperatura micelar crítica). La región posterior (25-61° C) se atribuye a la presencia de micelas, tanto esféricas (a 33° C) como elipsoidales (alrededor de 34° C en adelante). Finalmente, a 62° C se presenta una transición en el número de agregación como se mencionó antes, la cual es atribuida a un cambio en la forma de las micelas, de elipsoidal a cilíndrica.

Por otro parte, en 1997 David Attwood y colaboradores⁵² analizaron diferentes copolímeros dibloque y tribloque en soluciones acuosas, tales como: $PEO_{102}PPO_{37}$, $PEO_{103}PPO_{34}$, $PEO_{52}PPO_{34}PEO_{52}$, $PEO_{57}PPO_{46}PEO_{57}$ y $PPO_{19}PEO_{113}PO_{19}$. Utilizaron dispersión dinámica de luz (DLS), tensión superficial y cromatografía de permeación de gel. Determinaron la temperatura micelar crítica (*cmt*) para cada uno de ellos y concluyeron que éste valor aumenta de acuerdo al orden siguiente con respecto a su estructura: $PEO_mPPO_n < PEO_mPPO_nPEO_m < PPO_nPEO_mPPO_n$. En la figura 1.15 se puede ver la estructura micelar de los copolímeros dibloque y tribloque.

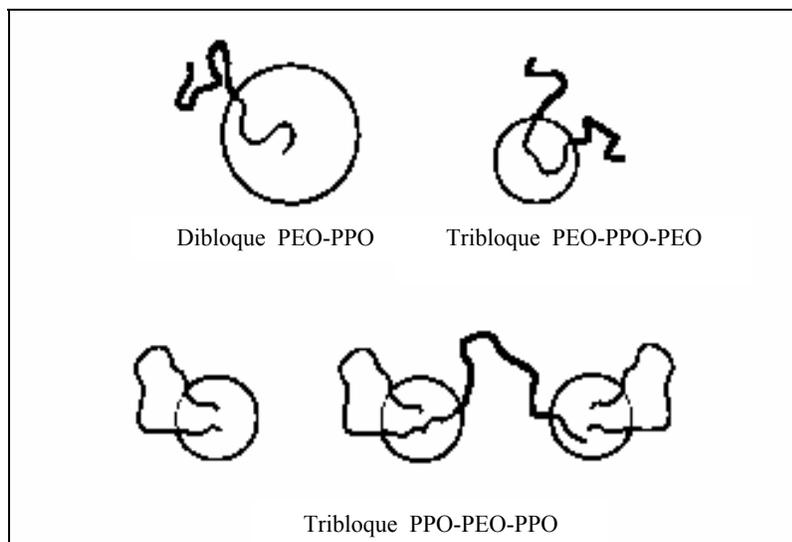


Figura 1.15 Representación esquemática de la conformación de micelas de copolímeros dibloque y tribloque PEO/PPO (David Attwood et. al. 1997)

Se observa como cambia la estructura de acuerdo a la forma en cómo se encuentran los bloques PEO y PPO. En algunos casos, se pueden formar mezclas de micelas, debido a la interacción entre los bloques PEO o PPO de las micelas individuales.

David Attwood et. al.⁵³ también realizaron otro estudio en 1998 acerca de la estructura molecular de los copolímeros PEO/PPO para analizar el efecto de la ciclización en el comportamiento de asociación, en comparación con un copolímero lineal, así como el efecto de la temperatura. Estudiaron los copolímeros $\text{PEO}_{52}\text{PPO}_{34}\text{PEO}_{52}$ (lineal) y $\text{Ciclo-PPO}_{34}\text{PEO}_{104}$ (copolímero dibloque cíclico). Para la caracterización de éstos copolímeros utilizaron espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) y cromatografía de permeación de gel (GPC). Las propiedades hidrodinámicas de las micelas se determinaron por dispersión dinámica de luz (DLS). A través de dispersión estática de luz (SLS) determinaron la *cmc* de ambos copolímeros a temperaturas entre 40-50° C, la cual fue similar en los dos casos. Observaron que la dependencia de la temperatura es más pequeña para el copolímero dibloque cíclico que para el copolímero tribloque lineal.

Otros autores^{54, 55} también han investigado acerca de la estructura micelar de los copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO, sin embargo, los estudios que realizaron han sido a muy altas concentraciones (considerados en la fase de geles).

1.9.2 Efectos que contribuyen a la deshidratación de la parte interna de las micelas

La deshidratación de la capa hidrófoba de las micelas de copolímeros tribloque en soluciones acuosas, se puede ver afectada por cambios en la temperatura. Este efecto es utilizado en los estudios de las interacciones entre las moléculas de los copolímeros y las de otros materiales, o bien, en las interacciones micela-micela.

En 1997, *Isabella Goldmints et. al.*⁵⁶ investigaron sobre el comportamiento del copolímero tribloque P85 en la región de transición de monómeros a micelas en función de la temperatura y la concentración, mediante SANS (dispersión de neutrones de ángulo pequeño). Principalmente estudiaron la interacción micela-micela. A través de los resultados encontraron que el contenido de agua en la capa hidrófoba de la micela disminuye del 60 al 10 % con un incremento en la temperatura en la región de transición. Esto quiere decir que la molécula se deshidrata en la capa hidrófoba de la micela. Por otro lado, determinaron el radio hidrodinámico, el cual permaneció constante alrededor de 40 Å.

En 1998, *Nirmesh J. Jain et. al.*⁵⁷ estudiaron el copolímero F88 (PEO₁₀₃PPO₃₉PEO₁₀₃) en solución acuosa y examinaron su comportamiento por SANS a diferentes concentraciones y temperaturas, en presencia de diferentes sales como: KCl, KBr y KI. Determinaron que la adición de sales neutras favorece la micelización de los copolímeros a bajas concentraciones y temperaturas.

El efecto de las sales con diferentes electrolitos sobre la estructura de las micelas, está de acuerdo al orden siguiente: KCl>KBr>KI. Y que es análogo al efecto de la temperatura. Además, encontraron que en todos los estudios a distintas temperaturas, las micelas eran esféricas. Determinaron que el “core” de las micelas se deshidrata con un aumento de la temperatura y con la adición de sales. Al presentar mayor deshidratación, se favorece la interacción en la parte hidrófoba del copolímero con otras moléculas hidrófobas.

Por otro lado, *R. De Lisi and S. Milioto*^{58,59} llevaron a cabo varios estudios del Synperonic L64 PEO₁₃PPO₃₀PEO₁₃ a través de medidas de densidades a diferentes temperaturas en soluciones acuosas y soluciones de alcoholes. Determinaron los volúmenes aparentes molares como una función de la concentración del L64. A partir del volumen aparente, determinaron funciones de transferencia a dos temperaturas (20 y 28°C).

Las funciones de transferencia pueden dar información sobre las interacciones copolímero-solvente o copolímero- copolímero en solución acuosa en el proceso de micelización. En las funciones de transferencia se mide el efecto que tiene un componente al ser transferido de una solución a otra en la que está involucrado un tercer componente. Una función de transferencia de un componente i que se transfiere de una solución a hasta una solución b , y para el caso de una propiedad termodinámica aparente ϕ cualquiera, está definida como:

$$\Delta\phi_i = \phi_i(j+k) - \phi_i(j) \quad (1.18)$$

En donde j es el solvente acuoso en el que se encuentra el componente i en la solución a , y k es el componente adicional que se encuentra en la solución b .

En el trabajo mencionado anteriormente, también se estudió el efecto que tiene la adición de electrolitos en soluciones acuosas de copolímeros tribloque, y observaron que el efecto de ésta adición es semejante al efecto que se tiene con un aumento en la temperatura.

En otros estudios, también realizados por *R. De Lisi, S. Milioto y colaboradores*^{60, 61}, se investigó sobre las propiedades termodinámicas de los copolímeros tribloque L64 y F68 en presencia de otro tensoactivo (decanoato de sodio, NaDec). Desarrollaron un modelo termodinámico para predecir las propiedades de las mezclas de copolímeros/tensoactivos. El modelo proporciona información acerca de las interacciones entre las moléculas del copolímero y las de tensoactivo. Determinaron la formación de complejos de agregación de tensoactivo-copolímero y formación de micelas mezcladas.

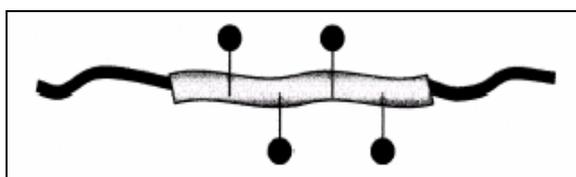


Figura 1.16 Esquema de los complejos tensoactivo-copolímero, formados por 4 moléculas de tensoactivo y 1 molécula de copolímero (*R. De Lisi, S. Milioto, 2003*)

En la figura 1.16 se muestra una representación esquemática de los agregados complejos que se forman entre las moléculas de tensoactivo y las de copolímeros tribloque de tipo PEO-PPO-PEO debido a un proceso de deshidratación en la parte hidrófoba de las moléculas del copolímero.

En el 2004, G. Waton y colaboradores⁶² estudiaron soluciones acuosas del Synperonic P84 a través de Reometría y SANS. Observaron que la viscosidad aumenta en 5 ordenes de magnitud con un incremento de temperatura de 30 a 40.5° C. El incremento de la viscosidad lo atribuyen al crecimiento de micelas esféricas cuando cambian a agregados cilíndricos.

Más tarde, en el 2006 R. De Lisi et. al.⁶³ llevaron a cabo un estudio termodinámico y de dispersión de neutrones de ángulo pequeño (SANS) de una mezcla de tensoactivos con el copolímero tribloque F108 para la solubilización de componentes orgánicos clorinados (contaminantes). La importancia de los sistemas de tensoactivos en presencia de copolímeros, es la solubilización de contaminantes en agua. Los contaminantes prototipo que utilizaron para éste estudio fueron: diclorometano, 1,2-dicloroetano, 1,3-dicloropropano. A bajas temperaturas muchas moléculas de agua están presentes en la parte hidrófoba de la micela, también llamada “core”, y cuando la temperatura se incrementa la hidratación del “core” disminuye, mientras que el número de agregación aumenta. Cuando se lleva a cabo éste proceso, la interacción entre las moléculas aumenta en la parte hidrófoba de las micelas. En la figura 1.17 se muestra la estructura de las moléculas de tensoactivo y del copolímero tribloque en las regiones antes y después de la concentración micelar crítica.

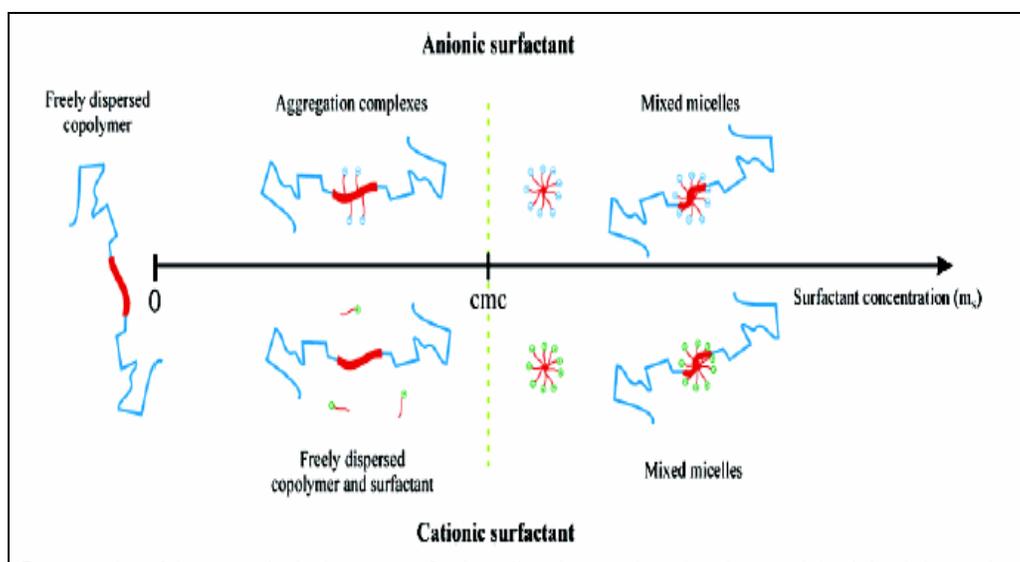


Figura 1.17 Representación esquemática de las moléculas de tensoactivo y copolímero tribloque en las regiones premicelar y postmicelar (R. De Lisi et. al. 2006)

La figura 1.17, la estructura micelar de los copolímeros tribloque depende de la concentración del tensoactivo. Sin embargo, también es afectada por el tipo de tensoactivo con el cual interaccionan las moléculas del copolímero.

Es evidente que las micelas mezcladas se forman después de la concentración micelar crítica, pero es importante notar que antes de esa región, se encuentran presentes agregados complejos entre moléculas de tensoactivo y copolímero, en particular, para el caso de tensoactivos aniónicos. Además, se observa que a medida que se aumenta la concentración se forman micelas de tensoactivo, las cuales interaccionan con el copolímero debido a que este último sufre una deshidratación en su parte hidrófoba, lo que favorece la interacción con las micelas de tensoactivo.

Es importante resaltar que las técnicas tales como DLS, SANS, etc., proporcionan información acerca de la estructura del sistema, y a través de las propiedades termodinámicas se puede obtener información sobre las interacciones o la afinidad entre las moléculas de los copolímeros con las de tensoactivos u otros componentes.

1.9.3 Investigaciones sobre la determinación de la *cmc* de los PEO-PPO-PEO

La determinación de la *cmc* en los tensoactivos es muy importante debido a que es una referencia a través de la cual se conoce la región en la que se inicia la formación de micelas. La *cmc* de los copolímeros tribloque es pequeña dependiendo de su peso molecular y se puede determinar por diferentes técnicas experimentales.

*Paschalis Alexandridis et. al.*⁶⁴ llevaron a cabo un estudio de 12 diferentes copolímeros tribloque de un rango de pesos moleculares entre 2900-14600. Determinaron la *cmc* y la *cmt* de los diferentes copolímeros tribloque. A través del modelo de asociación cerrada, describieron el proceso de micelización y determinaron la energía libre estándar (ΔG°), la entalpía (ΔH°) y la entropía (ΔS°) de micelización. Hicieron una comparación de la estructura de los copolímeros bloque, entre los PEO-PPO-PEO, los PPO-PEO-PPO y los PEO-PPO para ver el efecto de la estructura molecular en la formación de micelas. Observaron que en las soluciones acuosas de copolímeros PPO-PEO-PPO no se presenta la formación de micelas con incrementos en la temperatura. Concluyeron que la dependencia de la temperatura en el proceso de micelización y la formación de geles son 2 de las principales características de las soluciones de los copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO. El tamaño de las micelas generalmente aumenta con incrementos de temperatura. En algunos sistemas, el radio hidrodinámico de las micelas permanece constante, mientras que el número de agregación aumenta con la temperatura. Esto se debe a la deshidratación de los bloques PEO. La *cmc* de las soluciones acuosas de los copolímeros tribloque, disminuye con la temperatura.

En 1995, también *Paschalis Alexandridis et. al.*⁶⁵ realizaron otro estudio de los copolímeros tribloque P104 y F108 para analizar el efecto de la temperatura sobre las propiedades estructurales de éstos copolímeros. Determinaron las *concentraciones micelares críticas* a partir de las *temperaturas micelares críticas* (entre un rango de 18-26° C) por diferentes técnicas experimentales, tales como calorimetría, dispersión dinámica de luz, medidas de densidad y fluorescencia. Las figuras 1.18-1.21 muestran las gráficas obtenidas de las diferentes técnicas experimentales empleadas por los autores.

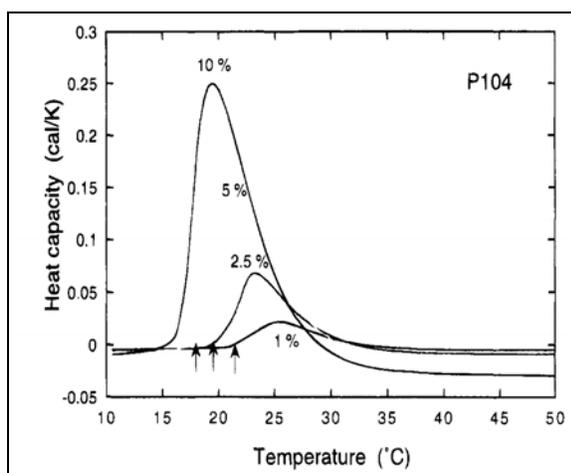


Figura 1.18 Capacidad calorífica del Synperonic P104 en función de la temperatura, a diferentes concentraciones de tensoactivo (*Paschalis Alexandridis et. al.*1995)

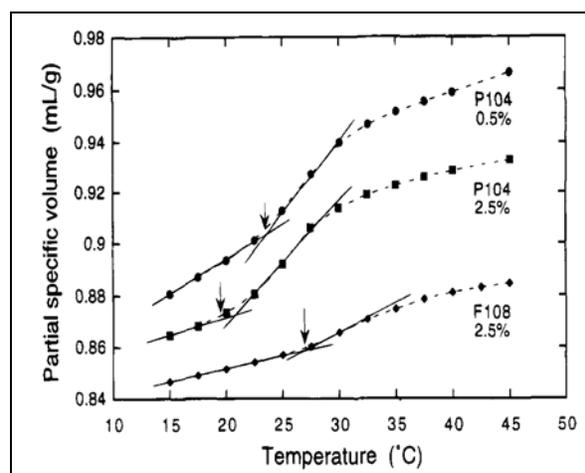


Figura 1.19 Volumen específico parcial en función de la temperatura para los Synperonic's P104 y F108, determinado de las medidas de densidad (*Paschalis Alexandridis et. al.* 1995)

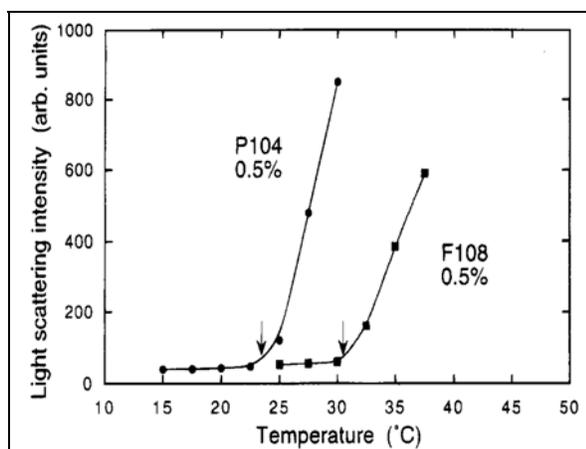


Figura 1.20 Intensidad de dispersión de luz en función de la temperatura para los Synperonic's P104 y F108, determinada por DLS (*Paschalis Alexandridis et. al.* 1995)

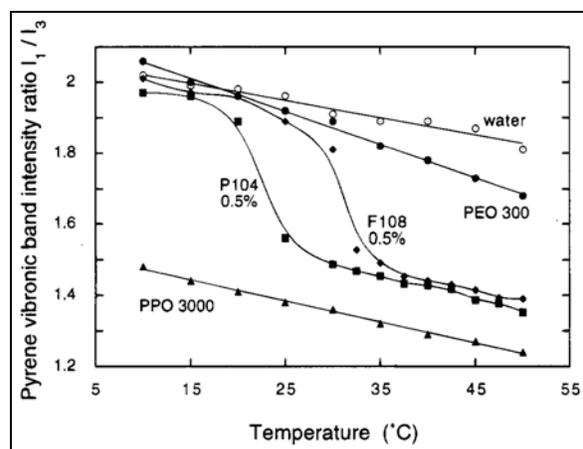


Figura 1.21 Relación de intensidades de Pireno en soluciones acuosas de los copolímeros P104 y F108, en función de la temperatura, determinada por fluorescencia (*Paschalis Alexandridis et. al.* 1995)

En las figuras 1.18-1.21 se observa que la *cmt* de los copolímeros tribloque P104 y F108 está señalada por flechas para cada caso, en la región en la que las propiedades medidas cambian notablemente. Se puede apreciar un cambio, atribuido a la formación de micelas. Por otro lado, determinaron que la polidispersidad del tamaño de la micela disminuye con la temperatura. A través de las medidas de fluorescencia, calcularon la relación de intensidades I_1/I_3 para el pireno en solución acuosa de copolímero (Fig. 1.21). Además, calcularon el radio hidrodinámico de las micelas, el cual permanece constante (10 nm) en el rango de temperatura estudiado (20-55° C).

Posteriormente, en 1997 *Per Linse and Hatton*⁶⁶ investigaron sobre el copolímero tribloque Synperonic P105. Estudiaron la adsorción de copolímeros tribloque en la interfase aire/agua a través de un modelo sobre la teoría de soluciones homogéneas para mezclas multicomponentes, comparado con datos experimentales. Llevaron a cabo medidas de tensión superficial del P105 en solución acuosa y observaron un cambio en la curva de ésta propiedad (Fig. 1.23).

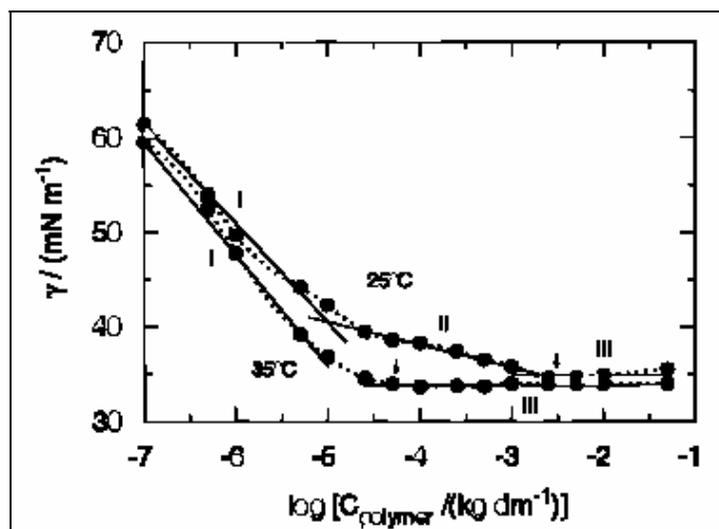


Figura 1.23 Tensión superficial experimental del Pluronic P105 en solución acuosa en función de la concentración del P105, a 25 y 30° C (*Per Linse and Hatton*, 1997)

La figura 1.23 muestra que el comportamiento de la tensión superficial para los copolímeros tribloque de tipo PEO-PPO-PEO, difiere significativamente del comportamiento común que presentan los tensoactivos convencionales no poliméricos.

En el siguiente año, *Josias R. Lopes and Watson Loh*⁶⁷ determinaron la *cmc* del Synperonic F108 mediante tres técnicas experimentales: (1) cambios espectrales de una mezcla de yodine/iodide, (2) solubilización de amarillo de metilo, y (3) mediciones de tensión superficial.

Consideraron de acuerdo a los resultados, que la micelización es acompañada de una larga deshidratación de las unidades PPO. En la figura 1.24 se muestra el esquema gráfico de la determinación de la *cmc* del Synperonic F108.

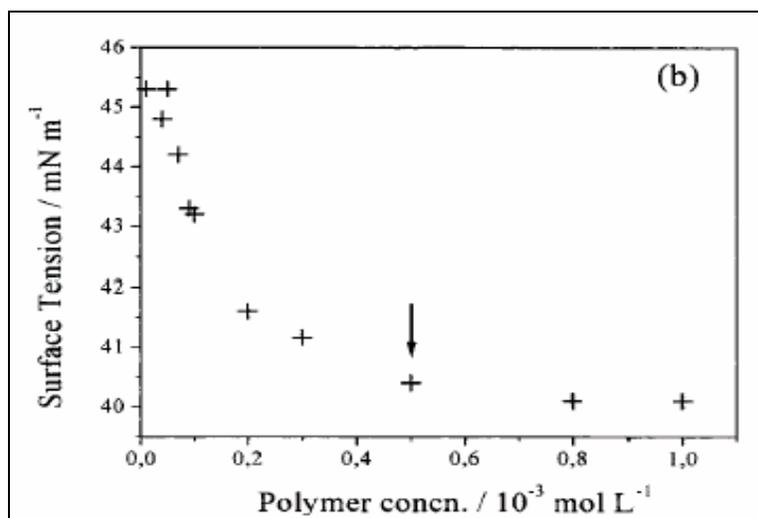


Figura 1.24 Determinación de la *cmc* del Synperonic F108 mediante medidas de tensión superficial (*Josias R. Lopes and Watson Loh*. 1998)

Posteriormente en el 2002, *Per Linse and Hatton Vieira and Thomas*⁶⁸ midieron la tensión superficial de diferentes copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO en función de la concentración: Pluronic P105, PEO₂₃PPO₅₂PEO₂₃ y PEO₉PPO₂₂PEO₉. En la curva de tensión superficial encontraron dos cambios (figura 1.25). A éste respecto, *Prasad et. al.*⁶⁹ atribuyen el primer cambio al inicio de la formación de micelas, además sugieren un cambio conformacional de las moléculas del copolímero en la formación de micelas. Otros autores⁷⁰ sugieren que los dos cambios en la tensión superficial se deben a que, en el primer cambio se presenta una distribución polidispersa molecular de asociación para la fracción de superficie activa, y que el segundo cambio es el punto en el que se inicia la formación de micelas. Este comportamiento se muestra en la figura 1.25, en la cual se observa que existen dos puntos en los que la tensión superficial sufre dos cambios notables a lo largo del rango de concentraciones en el que se llevó a cabo el estudio.

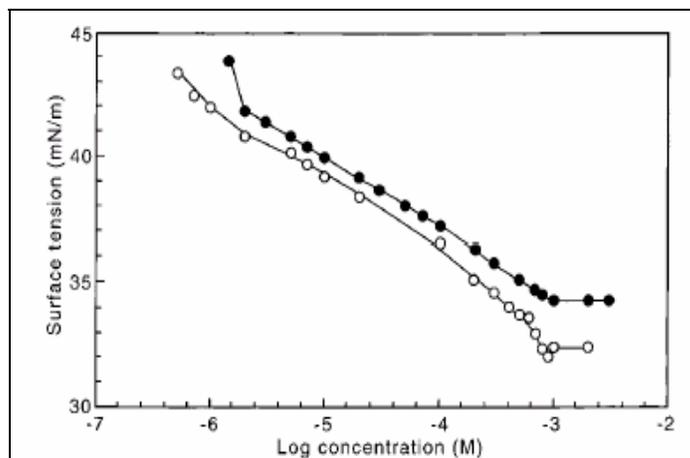


Figura 1.25 Curva de tensión superficial de solución acuosa de Pluronic P105 en función de la concentración de copolímero en escala logarítmica (Vieira and Thomas. 2002)

1.9.4 Sistemas ternarios con copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO

Una de las técnicas más utilizadas para el análisis de la estructura micelar de los copolímeros tribloque es la dispersión de luz, en particular, dispersión dinámica de luz (DLS). Wyn Brown y otros autores han realizado diversas investigaciones^{71, 72} acerca de los copolímeros tribloque en soluciones acuosas mediante DLS, en donde encontraron dos modos difusivos.

En 1998 Wyn Brown, Alexandridis y otros investigadores⁷³ estudiaron el copolímero tribloque L64 en solución acuosa y en presencia de p-xileno, por medio de experimentos por DLS. Determinaron la existencia de 3 modos de difusión, de los cuales el tercero lo atribuyen a la formación de “clusters” (agrupamiento de moléculas) del orden de $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Posteriormente en 1999, Holger and Mats⁷⁴ examinaron las propiedades de mezclas pseudo-ternarias de: p-xileno con el copolímero tribloque L64 en una microemulsión del tipo W/O, a través de dispersión dinámica de luz (DLS) y reología. Encontraron 3 modos de relajación difusivos del orden de 10^{-10} , 10^{-11} y $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; los cuales son atribuidos a monómeros, micelas inversas (hinchadas de agua) y a “clusters” (agrupamientos de moléculas).

En el 2002, N. C. Christov y su grupo de investigación⁷⁵ llevaron a cabo estudios de dispersión dinámica y estática de luz (DLS y SLS), y resonancia magnética nuclear (NMR).

Estudiaron la variación del tamaño de la micela, la forma y el número de agregación durante la solubilización de trioleína en soluciones acuosas del tensoactivo $C_{12}E_n$ ($n=5$ o 6) y del copolímero tribloque Synperonic L61 (SL61). Observaron que se forman agregados micelares gigantes que contienen cientos o miles de moléculas de tensoactivo y docenas de moléculas del copolímero. Asumieron que las micelas tienen forma de elipsoides y calcularon sus dimensiones (a y b). El valor de la dimensión a es del orden de 2.6-3.0 nm. En el caso del número de agregación y el diámetro hidrodinámico, éstos disminuyen en el proceso de solubilización. Por otra parte, concluyeron que el copolímero SL61 actúa como promotor de la solubilización de trioleína.

1.10 Contribución del estudio de la emulsión O/W de una resina epoxi dispersa en agua

Es preciso resaltar que no se cuenta con información acerca del uso de tensoactivos copolímeros tribloque en emulsiones de resinas epoxi dispersas en agua, debido a que no es un tema reportado en literatura científica. Por lo que la principal contribución es el hecho de utilizar agua como medio de dispersión en la emulsión O/W, en lugar de solventes orgánicos volátiles que generan un alto índice de contaminación ambiental. Otros aspectos no menos importantes para la contribución de este trabajo, son los siguientes:

- En la caracterización y el estudio del comportamiento del sistema micelar y de la emulsión O/W, se emplearon las siguientes técnicas experimentales: medidas de densidad y velocidad del sonido, medidas de tensión superficial, medidas de fluorescencia, y dispersión dinámica de luz (DLS).
- Se llevó a cabo un estudio termodinámico a través de las medidas de densidad y velocidad del sonido que permitió analizar la interacción resina-copolímero, lo cual tiene alta importancia en la emulsión O/W.
- Actualmente, el estudio termodinámico empleado no se ha utilizado en trabajos previos, por lo que no se encuentra reportado en la literatura. dicho tratamiento termodinámico es una aportación a la investigación de los sistemas que involucran a los copolímeros tribloque.
- Otra contribución importante es que el estudio de la emulsión O/W y del sistema micelar se llevó a cabo en función de la concentración y no de la temperatura como normalmente se han estudiado los sistemas de los copolímeros tribloque de la serie del Synperonic.

REFERENCIAS

1. H. W. Frederick, J. B. Dickenson, C. R. Hegedus and F. R. Pepe. Cationic polymerization of emulsified epoxy resins. *Progress in organic coatings*. **2002**, 45 (2-3), 291-303.
2. F. Mike, F. González, B. Serrano, J. Bravo and J. Baselga. Fluorescence monitoring of polymerization reaction. A new method for treating fluorescence experimental data. *Polymer*. **2002**, 43 (16), 4331-4339.
3. M. Sangermano, G. Malucelli, E. Amerio, A. Priola, E. Billi and G. Rizza. Photopolymerization of epoxy coatings containing silica nanoparticles. *Progress in organic coatings*. **2005**, 54 (2), 134-138.
4. Q. Wang and W. Shi. Photopolymerization and thermal behaviors of acrylated benzenephosphonates/epoxy acrylate as flame retardant resins. *European Polymer Journal*. **2006**, 42 (10), 2261-2269.
5. R. M. Charles. *Emulsion Water-soluble Paints and Coatings*. Chapman & Hall Ltd, London **1965**, 8-19, 43-55.
6. Swartz and Perry. *Surface active agents and detergents*. Vols. I and II, New York, Interscience Publishers, **1949, 1958**.
7. *Symposium on surfactants*, Offic. Dig. Federation Paint Varnish Prod. Clubs, **1956**, 28, 417.
8. J. Salager. *Tensoactivos en solución acuosa*. Cuaderno FIRP S201-A. **1993**, 1-22.
9. D.J. Shaw. Introducción a la química de superficies y coloides. **1977**, 65-93, 240-255.
10. J. M. del Río and N. M. Jones. Thermodynamics of the Hydrophobic Effect. *J. Phys. Chem. B*. **2001**, 105, 1200-1211.
11. C. Tanford. The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes. 2nd ed., Wiley, New York, **1973**.
12. J. R. Hunter. *Foundations of Colloid Science*. Second edition, Oxford, University Press, New York, **1995**, 435-445, 460-462.
13. C. Tanford. Thermodynamics of micellization of simple amphiphiles in aqueous media. In *Micellization, solubilization and microemulsions*. Ed. K.L. Mittal, Plenum Press, New York, **1977**, 119-132.
14. P. Mukerjee, K.J. Mysels. *Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactants Systems*. National Bureau of Standards: Washington, D.C., **1971**, NSRDS-NBS36.
15. P. Mukerjee, J.R. Cardinal and N.R. Desai. The nature of the local micro-environments in aqueous micellar systems. In *Micellization, solubilization and microemulsions*. Ed. K.L. Mittal, Plenum Press, New York, **1977**, 241-261.
16. G.C. Kresheck. *Surfactants. In water - a comprehensive treatise*. Ed. F. Franks, Plenum Press, New York, **1975**, Chapter 2, 95-167
17. P. Somasundaran, L. Huang and A. Fan. Fluorescence and ESR spectroscopy. In modern methods of surfactant characterization. *Surfactant Science Series*, 83. Ed. B. P Binks, New York. **1999**, Chapter 7, 213-254.
18. N. J. Turro, M.W. Geiger, R.R. Hautala and Schore, N. E. Fluorescent probes for micellar systems. In *micellization, solubilization and microemulsions*. Ed. K.L. Mittal, Plenum Press, New York, **1977**, 75-86.
19. A. M. N. Torres y J. G. Fadrique. Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs. *PROFESORES AL DÍA [Fisicoquímica]*. *Educación Química*. **2005**, 16[1], 63-67.

20. W. A. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc. **1990**, 80-93.
21. J. D. Shaw. *Introduction to Colloid and surface chemistry*. Fourth Edition. **1992**, 86-89.
22. M. T. Toral. *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*. Ediciones URMO. **1973**, 45-51.
23. J.G. Fadrique. Langmuir-BET Surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces. *Langmuir*. **1999**, 15, 3279-3282.
24. G.S. Hartley. *Aqueous solutions of paraffin chain salts*. Herman et Cie, Paris, **1936**.
25. J. W. McBain. *Colloid Science*. D.C. Heath, Boston. **1950**.
26. Harkins. *The Physical Chemistry of Surface Films*. Reinhold Publishing Co. **1952**.
27. C. Tanford. *The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes*. Second edition, Wiley, New York, **1980**.
28. R. E. Kirk. *Emulsions Theory and Practice*. Chapman & Hall, Ltd, London, **1965**, 17-35.
29. W. John. *Detergents and Emulsifiers*. New York, McCutcheon, Inc. **1962**.
30. UNIQEMA. Resin emulsification for waterborn coatings and adhesives. **2005**. (publicación privada de la empresa)
31. T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, C. Solans. Formation and Stability of nano-emulsions. *Advances in colloid and interface science*. **2004**, 108-109, 303-318.
32. K. P. Bidyut, S. P. Moulik. Uses and applications of microemulsions. *Current Science*. **2001**, 80(8), 990-1001.
33. M. El-Nokaly, E. F. Stig. Microemulsions. *Cosmetics & Toiletries*. **1982**, 97, 55-62.
34. R. Nagarajan, E. Ruckenstein. Molecular Theory of Microemulsion. *Langmuir*. **2000**, 16, 6400-6415.
35. C. Solans, and H. Kunieda. *Industrial Applications of Microemulsions*, Marcel Dekker, New York, **1997**.
36. P. Kumar, and K. L. Mittal. *Handbook of Microemulsions: Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, **1999**.
37. E. Ruckenstein and J. C. Chi. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1975**, 71, 1690.
38. M. Kahlweit. How to study microemulsions. *J. Colloidal and Interface Science*. **1987**, 118(2), 436-453.
39. J. Salager. *Tensoactivos en solución acuosa*. Cuaderno FIRP S201-A. **1993**, 1-22.
40. R. Houwink y G. Salomón. *Adherencia y adhesivos*. Ediciones Urmo. Enciclopedia de la Química Industrial, Vol. 1. Tomo 3.
41. Air Products and Chemicals, Inc. A high-performance self-emulsifying curing agent for waterborne epoxy coatings. *Air Products*. **1998**. 1-13. Publication of the empress.
42. A. Galip. *Stable oil in water emulsions and a process for preparing*. Patent number: EP0649867. **1995**. UNILEVER PLC.
43. T. K. Peter; E. P. James. A continuous process of extruding and mechanically dispersing a polymeric resin in an aqueous or non-aqueous medium. Patent Number: WO0071608. **2000**. DOW CHEMICAL CO.
44. W. Yongcai, M. S. Kurt, L. B. James and M. K. O'Connor. *A method of making an aqueous dispersion of particles comprising an epoxy material for use in coatings*. Patent number: EP1213317. **2002**. EASTMAN KODAK CO (US).
45. B. Bammel, J. Mcgee and Z. Yang. *Autodepositing Anionic Epoxi Resin Water Dispersion*. Patent number: WO03042275. **2003**. HENKEL KGAA.
46. H. Hori, T. Inoue, Y. Hayashi, H. Muramoto. *Oil-in-water emulsions*. Patent Number: EP1462487. **2004**. NIPPON PAINT CO LTD.

47. W. Brown, K. Schillén and S. Hvidt. Triblock Copolymers in Aqueous Solution Studied by Static and Dynamic Light Scatterhg and Oscillatory Shear Measurements. Influence of Relative Block Sizes. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6038-6044.
48. K. Mortensen, J.S. Pedersen. Structural study on the micelle formation of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous solution. *Macromolecules.* **1993**, 26 (4), 805-812.
49. K. Schillén, W. Brown and R. M. Johnsen. Micellar Sphere-to-Rod Transition in an Aqueous Triblock Copolymer System. A Dynamic Light Scattering Study of Translational and Rotational Diffusion. *Macromolecules.* **1994**, 27, 4825-4832.
50. H. Soren, B. J. Erling, W. Brown, K. Schillen. Micellization and Gelation of Aqueous Solutions of a Triblock Copolymer Studied by Rheological Techniques and Scanning Calorimetry. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12320-12328.
51. S. M. King, R.K. Heenan, Veronica M. Cloke and Clive Washington. Neutron Scattering from a Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Copolymer in Dilute Aqueous Solution under Shear Flow. *Macromolecules* **1997**, 30, 6215-6222.
52. H. Altinok, G. E. Yu, S. K. Nixon, P. A. Gorry, D. Attwood and C. Booth. Effect of Block Architecture on the Self-Assembly of Copolymers of Ethylene Oxide and Propylene Oxide in Aqueous Solution. *Langmuir.* **1997**, 13, 5837-5848.
53. G. E. Yu, C. A. Garrett, S. M. Mai, H. Altinok, D. Attwood, C. Price and C. Booth. Effect of Cyclization on the Association Behavior of Block Copolymers in Aqueous Solution. Comparison of Oxyethylene/Oxypropylene Block Copolymers $Cyclo-P_{34}E_{104}$ and $E_{52}P_{34}E_{52}$. *Langmuir.* **1998**, 14, 2278-2285.
54. P. Lianos and W. Brown. Effect of Temperature on the Structural Properties of the Poly(ethylene oxide)/Poly(propylene oxide)/Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymer Studied with Time-Correlated Fluorescence Probing Techniques. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96,6439-6441.
55. K. Mortensen, W. Brown and E. Jorgensen. Lamellar Mesophase of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Melts and Water-Swollen Mixtures. *Macromolecules.* **1995**,28, 1458- 1463.
56. I. Goldmints, F. K. von Gottberg, K. A. Smith and T. A. Hatton. Small-Angle Neutron Scattering Study of PEO-PPO-PEO Micelle Structure in the Unimer-to-Micelle Transition Region. *Langmuir* **1997**, 13, 3659-3664.
57. N. J. Jain. Micellar structure of an ethylene oxide-propylene oxide block copolymer: A small-angle neutron scattering study. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 8452-8458.
58. R. De Lisi and S. Milioto. Volumes of Polar Additives in Aqueous Solutions of the Poly(ethylene oxide)₁₃-Poly(propylene oxide)₃₀- Poly(ethylene oxide)₁₃ Triblock Copolymer at 293 and 301 K. *Langmuir.* **1999**, 15, 6277-6284.
59. R. De Lisi and S. Milioto. Poly(ethylene oxide)₁₃-Poly(propylene oxide)₃₀ Poly(ethylene oxide)₁₃ Electrolyte Interactions in Aqueous Solutions at Some Temperaturas. *Langmuir.* **2000**, 16, 5579-5583.
60. R. De Lisi, S. Milioto, M. Munafo and N. Muratore. Binding between (Ethylene Oxide)₁₃-(Propylene Oxide)₃₀-(Ethylene Oxide)₁₃ and Sodium Decanoate. Volume, Enthalpy, and Heat Capacity Studies. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 819-825.
61. R. De Lisi, G. Lazzara, S. Milioto, and N. Muratore. Mass Action Model Applied to the Thermodynamic Properties of Transfer of Nonionic Copolymers from Water to the Aqueous Surfactant Solutions. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 1189-1196.

62. G. Waton, B. Michels, A. Steyer, and F. Schosseler. Shear-Induced Demixing and Shear-Banding Instabilities in Dilute Triblock Copolymer Solutions. *Macromolecules*, **2004**, 37, 2313-2321.
63. R. De Lisi, M. Gradzielski, Lazzara, S. Milioto, N. Muratore and S. Prevost. Aqueous Block Copolymer-Surfactant Mixtures and Their Ability in Solubilizing Chlorinated Organic Compounds. A Thermodynamic and SANS Study. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 25883-25894.
64. P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton. Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association. *Macromolecules*. **1994**, 27, 2414-2425.
65. P. Alexandridis, T. Nivaggioli, T. A. Hatton. Temperature Effects on Structural Properties of Pluronic P104 and F108 PEO-PPO-PEO Block Copolymer Solutions. *Langmuir*. **1995**, 11, 1468-1476.
66. P. Linse and T. A. Hatton. Mean-Field lattice calculations of ethylene oxide and propylene oxide containing homopolymers and triblock copolymers at the air/water interface. *Langmuir*. **1997**, 13, 4066-4078.
67. J. R. Lopes and W. Loh. Investigation of Self-Assembly and Micelle Polarity for a Wide Range of Ethylene Oxide-Propylene Oxide-Ethylene Oxide Block Copolymers in Water. *Langmuir*. **1998**, 14, 750-756.
68. J. B. Vieira, Z. X. Li and R. K. Thomas. Adsorption of Triblock Copolymers of Ethylene Oxide and Propylene Oxide at the Air/Water Interface: The Surface Excess. *J. Phys Chem. B.* **2002**, 106, 5400-5407.
69. K. N. Prasad, T. T. Luong, A. T. Florence, J. Paris, C. Vaution, M. Seiller, F. Piusieux. *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, 69, 225.
70. G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht. Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules*. **1994**, 27, 4145.
71. W. Brown. Slow-mode diffusion in semidilute solutions examined by dynamic light scattering. *Macromolecules*. **1984**, 17(1), 66-72.
72. W. Brown, R. M. Johnsen. Diffusion coefficients in semidilute solutions evaluated from dynamic light scattering and concentration gradient measurements as a function of solvent quality. 1. Intermediate molecular weights. *Macromolecules*. **1985**, 18(3), 379-387.
73. H. Mays, M. Almgren, W. Brown and P. Alexandridis. Clusters and network formation toward percolation in the microemulsion L_2 phase formed by an amphiphilic triblock copolymer and water in p-xylene. *Langmuir*. **1998**, 14(4), 723-725.
74. H. Mays and M. Almgren. Temperature-dependent properties of water-in-oil microemulsions with amphiphilic triblock-copolymer. -Part I: Dynamics, particle interactions and network formation. *J. Phys.Chem. B.* **1999**, 103, 9432-9441.
75. N. C. Christov, N. D. Denkov, P. A. Kralchevsky, G. Broze, and A. Mehreteab. Kinetics of Triglyceride Solubilization by Micellar Solutions of Nonionic Surfactant and Triblock Copolymer. 1. Empty and Swollen Micelles. *Langmuir*. **2002**, 18, 7880-7886.

CAPITULO 2

Técnicas Experimentales y Métodos aplicados

El presente capítulo se clasifica en tres partes: en la primera, se hace una descripción de los materiales utilizados en el desarrollo experimental del trabajo de tesis. En la segunda parte, se presentan los procedimientos experimentales que se llevaron a cabo en la preparación de las muestras, así como los principales cuidados que se deben tomar en cuenta, dependiendo de la técnica experimental. En la tercera parte, se describen las técnicas experimentales que se utilizaron para el estudio de la emulsión O/W. En base al fundamento teórico de cada una de ellas, se consideran las principales características de los equipos utilizados, así como aspectos importantes para el uso adecuado de estos. Además, se presentan los métodos aplicados en cada uno de los estudios que se llevaron a cabo a través de las técnicas experimentales. En dichos métodos, se incluyen los principales aspectos y consideraciones importantes que se deben tomar en cuenta para entender la aplicación de cada uno de ellos. Las técnicas experimentales utilizadas en el desarrollo de este trabajo fueron: *dispersión de luz por Turbiscan* (medidas cualitativas), *fluorescencia*, *tensión superficial*, *mediciones de densidad y velocidad del sonido*, y *dispersión dinámica de luz (DLS)*.

2.1 Materiales

Las sustancias que se utilizaron fueron *agua* bi-distilada desgasificada, el tensoactivo no iónico copolímero tribloque PEO₁₃₂-PPO₅₆-PEO₁₃₂ (óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno) *Synperonic PE/F-108*, proporcionado por UNIQEMA, y la *resina epoxi bisfenol A* grado industrial.

El nombre comercial de la resina es EPI-REZ WD-510 con un peso molecular promedio de 700 kg/mol, la cual es producida por Hexion Specialty Chemicals, Inc.¹ y fue proporcionada por *Fabrica Nacional de Lijas* (FANDELI).

Se utilizó agua bidestilada porque este tipo de agua no contiene sales y otras impurezas, lo cual podría afectar las interacciones entre las moléculas de resina-tensoactivo-agua. Por otro lado, se utilizó agua desgasificada en todas las técnicas experimentales (excepto en DLS*), debido a que es necesario evitar la formación de burbujas que se generan por la solubilización de gases provenientes del medio ambiente.

2.2 Preparación de las muestras

De manera general, se pueden establecer dos clasificaciones para explicar la forma en cómo se llevó a cabo la preparación de las muestras para el desarrollo experimental: (1) Preparación del sistema micelar (tensoactivo en agua), y (2) Preparación de la emulsión O/W.

2.2.1 Preparación de la solución micelar

La solución micelar se preparó por peso de tensoactivo a diferentes concentraciones de Synperonic PE/F108, dependiendo de la técnica experimental a utilizar.

Para la *determinación de la cmc* se hicieron mediciones de tensión superficial de la solución micelar de tensoactivo Synperonic PE/F108, en un rango de concentraciones entre **0-2.1 g/L**; y para fluorescencia en un rango de **0-0.2 g/L** de tensoactivo.

Las *mediciones de densidad y velocidad del sonido* de la solución micelar, se hicieron a bajas y altas concentraciones de tensoactivo². Para bajas concentraciones se midió en un rango entre **0-2.5 g/L** de tensoactivo, y para altas concentraciones en un rango entre **0-48 g/L** con intervalos de 2 g/L de Synperonic PE/F108. Cabe señalar que se consideran altas concentraciones ($C_s > 2$ g/L) debido a que se encuentran en la región en la cual se garantiza la formación de micelas al estar por encima de la concentración micelar crítica (*cmc*) del tensoactivo Synperonic PE/F-108.

* En dispersión dinámica de luz (DLS), el agua que se utilizó para la preparación de las muestras fue de grado HPLC con el fin evitar lo mayor posible la contaminación de partículas.

En el estudio de *dispersión dinámica de luz*, se hicieron mediciones en un intervalo de concentraciones desde **1-15, 20, 25 y 30 g/L**. Se estableció éste rango de concentraciones con el fin de identificar la morfología del sistema a altas concentraciones de tensoactivo (concentraciones mayores a la *cmc* del Synperonic PE/F108).

2.2.2 Elaboración de la emulsión O/W de resina epoxi bisfenol A

La elaboración de la emulsión se llevó a cabo con un volumen de 80 mL de solución micelar (a diferentes concentraciones de tensoactivo Synperonic PE/F108) y un volumen de resina de 5 ml, equivalente a 7.32 g de resina. La concentración de resina se mantuvo constante al preparar emulsiones a diferentes concentraciones de tensoactivo. Para los experimentos por DLS, se prepararon 6 muestras de la emulsión O/W a concentraciones de **3, 5, 7, 14, 21 y 28 g/L** de tensoactivo. Para las medidas de densidad y velocidad del sonido, se prepararon 4 emulsiones a distintas concentraciones de tensoactivo Synperonic PE/F108 (**3, 7, 14 y 28 g/L**).

Las dispersiones de resina en solución micelar, se elaboraron mediante un *Homogeneizador de alta velocidad* llamado *Ultraturrax*, el cual tiene un intervalo de velocidad de cizalla entre: 5500-21500 RPM. Se aplicó la máxima velocidad de cizalla, simultáneamente con la adición lenta de resina epoxi a la solución micelar. Posteriormente, se hizo pasar la emulsión por una *sonda de ultrasonido* durante un tiempo de 15-20 min. aproximadamente con el fin de dispersar la resina en la solución micelar y de ésta forma, disminuir el tamaño de gota de resina en la emulsión.

2.3 Dispersión de luz por Turbiscan. Estabilidad de la emulsión O/W

El análisis de estabilidad de la emulsión O/W de la resina epoxi en agua (macroemulsión), se hizo mediante un analizador de estabilidad e inestabilidad de sistemas dispersos, el cual permite identificar los mecanismos de pérdida de estabilidad de una emulsión: *Floculación*, *Coalescencia*, *Crema* (o cremado) y *Sedimentación* principalmente (Fig. 2.1 - 2.3).

Dispersión de una resina epoxi en agua, empleando un surfactante. Estabilización de la emulsión del tipo O/W

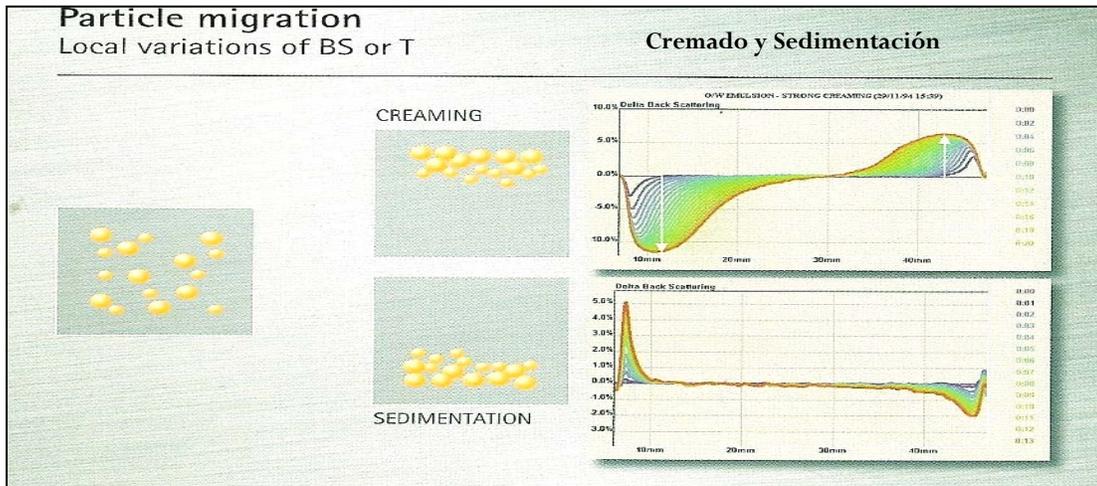


Figura 2.1 Mecanismos de desestabilización. Cremado y sedimentación

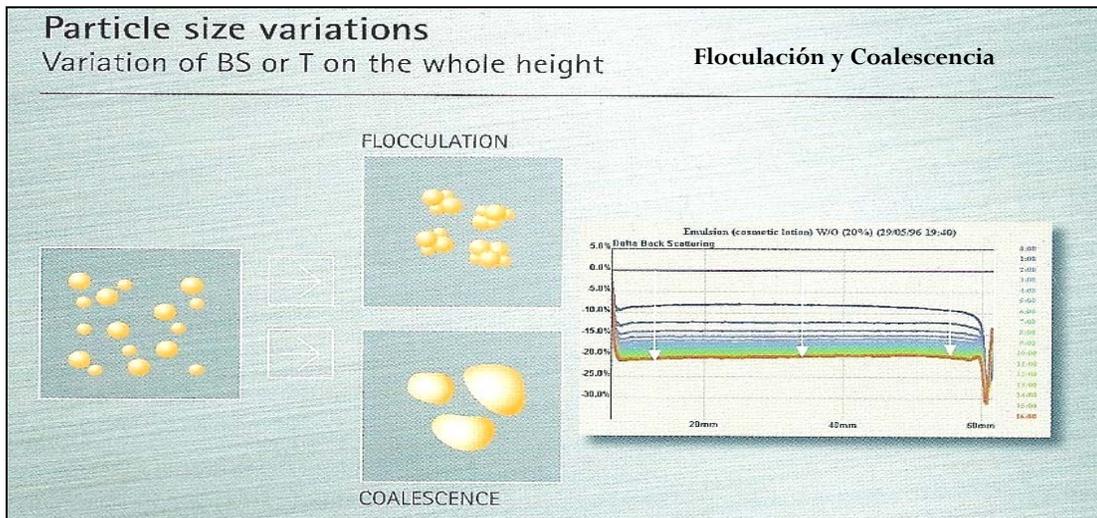


Figura 2.2 Mecanismos de desestabilización. Floculación y coalescencia

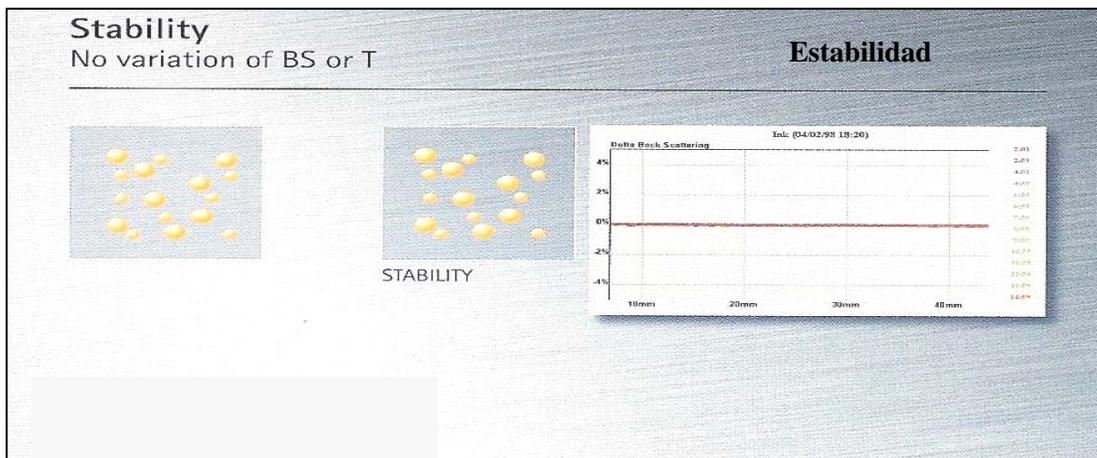


Figura 2.3 Esquema de la estabilidad de un sistema

2.3.1 Descripción del dispersor de luz Turbiscan

El equipo que se utilizó para analizar la estabilidad de la emulsión fue un dispersor de luz llamado *Turbiscan Classic MA 2000* (Fig. 2.4).

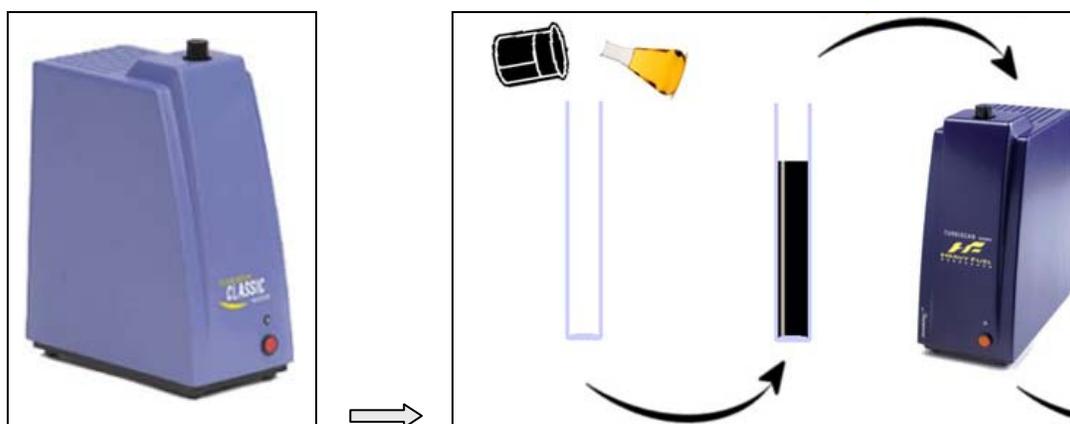


Figura 2.4 Analizador de los mecanismos de inestabilidad de dispersiones concentradas. *Turbiscan MA 2000*

El funcionamiento de éste equipo, consiste en hacer incidir una cantidad de energía en forma de fotones a través de la solución que se va a analizar. Una parte de la energía incidente logra atravesar la muestra y es detectada mediante un diodo, se dice que es la energía transmitida. Por el contrario, la energía que no logra atravesar la muestra se le llama energía de retrodifusión, (figura 2.5). La prueba en el Turbiscan MA 2000 es un barrido de energía luminosa a lo largo de la longitud de un tubo de ensayo en el que se encuentra la muestra. A cada 0.5 mm de la longitud del tubo, el Turbiscan libera un pulso de fotones que son detectados en modo de transmisión y retro-difusión por los respectivos diodos. En el tiempo se registran la evolución de la señal de transmisión y retro-difusión, la interpretación de la secuencia que muestra la señal permite determinar si la emulsión es estable o si ésta sigue un mecanismo de desestabilización.

En consecuencia, el equipo mide los parámetros de *retro-difusión* y *energía transmitida* en función de la longitud de la celda en donde se coloca la muestra (figura 2.6). Es importante destacar que ambos parámetros dependen de la distribución de las partículas en la muestra que es analizada. Tomando en cuenta lo anterior, fue posible obtener información acerca de la estabilidad de la emulsión O/W a temperatura ambiente y a concentraciones de **20% de tensoactivo** y **80% de resina epoxi**.

Dispersión de una resina epoxi en agua, empleando un surfactante. Estabilización de la emulsión del tipo O/W

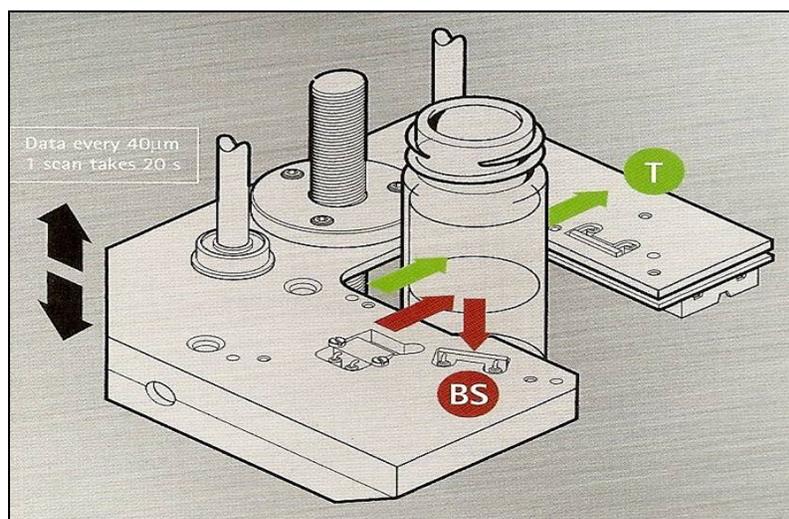


Figura 2.5 Principio teórico del *Turbiscan*

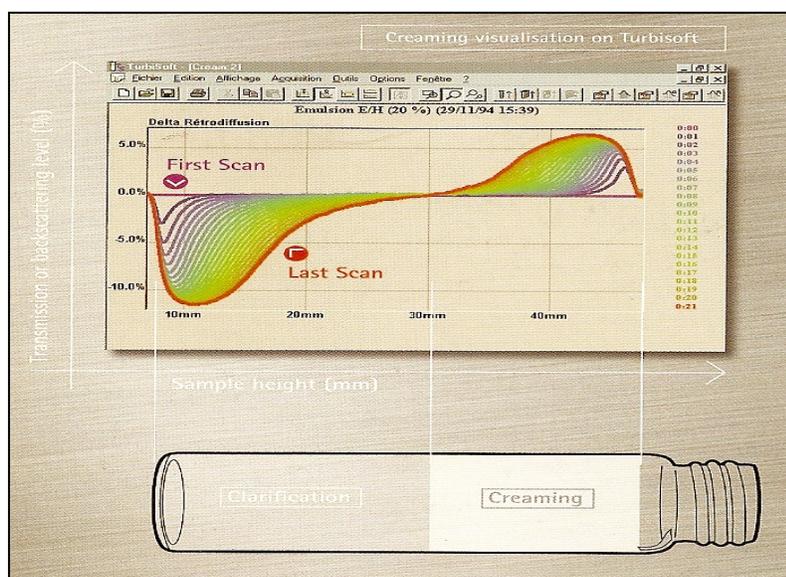


Figura 2.6 Esquema de las medidas de *retro-difusión* y energía transmitida de un sistema

2.4 Mediciones de tensión superficial

El estudio de *tensión superficial* del tensoactivo Synperonic PE/F108 en solución micelar acuosa se llevó a cabo para la determinación del valor o la región donde se encuentra la concentración micelar crítica (*cmc*). Las medidas de tensión superficial se hicieron en el Laboratorio de Termodinámica de la *Universidad Autónoma de México unidad Iztapalapa* (U.A.M.I) por cortesía del Dr. Donato Valdez.

2.4.1 Tensión superficial e interfacial

La tensión superficial³ γ de un líquido se define como el fenómeno por el cual la superficie de un líquido tiende a comportarse como si fuera una película elástica delgada. La tensión superficial se debe a que las fuerzas que afectan a cada molécula son diferentes en el interior del líquido y en la superficie. En el seno de un líquido cada molécula está sometida a fuerzas de atracción que en promedio se anulan. Esto permite que la molécula tenga una energía muy baja. Energéticamente, las moléculas en la superficie tienen una mayor energía promedio que las del interior, por lo tanto la tendencia del sistema será a disminuir la energía total, disminuyendo el número de moléculas en la superficie. En general, la tensión superficial y la energía libre superficial son el trabajo necesario para aumentar, a temperatura constante y de modo reversible el área de una superficie en una unidad.

2.4.2 Descripción del equipo para las medidas de tensión superficial

El equipo que se utilizó para las mediciones de tensión superficial fue un *tensiómetro digital KRÜSS modelo K10ST* (Digital-Tensiometer - K10ST) que se muestra en la figura 2.7.

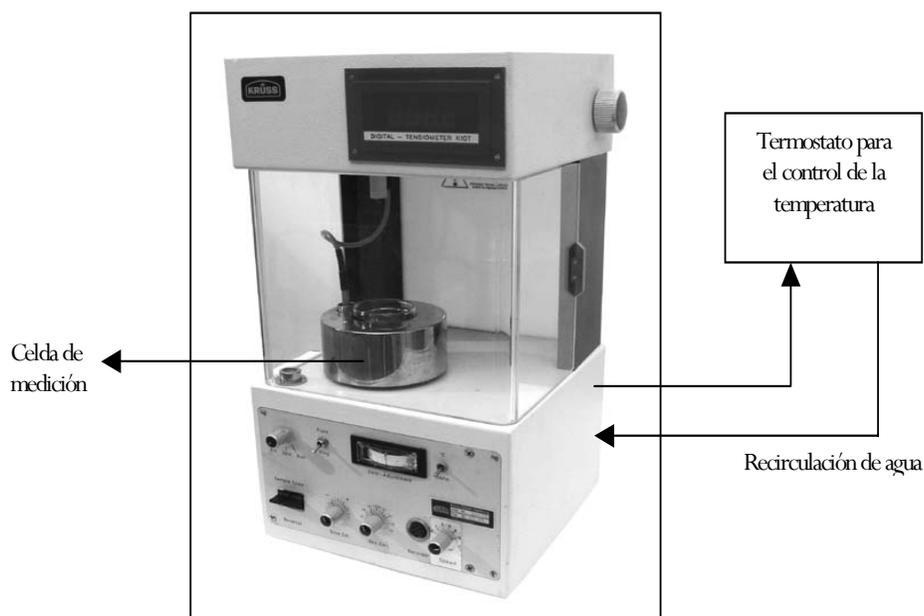


Figura 2.7 Tensiómetro digital KRÜSS modelo K10ST. U.A.M.I

El equipo se encuentra conectado con un termostato para el control de la temperatura, el cual funciona a través de la recirculación de agua. Este sistema permite que la celda de medición se pueda mantener a una temperatura constante.

2.4.3 Condiciones de operación en las medidas de tensión superficial

Las mediciones se hicieron a diferentes concentraciones de tensoactivo en un rango de 0 –2.1 g/L de tensoactivo Synperonic PE/F-108, a condiciones de presión atmosférica y a una temperatura constante de 30° C. Por otra parte, las mediciones de tensión superficial en el *Digital-Tensiometer - K10ST*, se pueden hacer mediante los métodos de la placa y del anillo. Cabe señalar que las mediciones se hicieron por el método del anillo³.

2.5 Mediciones de fluorescencia

Por medio de las mediciones de fluorescencia de Pireno en solución de tensoactivo, se determinó la región en la cual se encuentra la concentración micelar crítica (*cmc*) del tensoactivo no iónico Synperonic PE/F-108. Para éste fin, se hicieron mediciones de fluorescencia de solución de tensoactivo con Pireno a diferentes concentraciones de Synperonic y a una concentración constante de Pireno. La concentración micelar crítica del tensoactivo se determinó aplicando el método de Pireno I_1/I_3 , el cual ha sido ampliamente utilizado en estudios tanto para tensoactivos iónicos como para no iónicos, en los que se han tenido óptimos resultados⁴. El método de Pireno I_1/I_3 se describe más adelante.

2.5.1 Fluorescencia

La fluorescencia se basa en la espectrometría de luminiscencia molecular⁵, en donde las moléculas de analito se excitan para dar una especie cuyo espectro de emisión suministra información para el análisis cualitativo y cuantitativo. La fluorescencia tiene lugar en sistemas químicos gaseosos, líquidos y sólidos, tanto sencillos como complejos. La fluorescencia en la cual la radiación absorbida es remitida sin cambio de frecuencia, se conoce como *radiación de resonancia* o *fluorescencia de resonancia*. Muchas especies moleculares presentan fluorescencia de resonancia, sin embargo, es más frecuente encontrar bandas de fluorescencia molecular centradas en longitudes de onda más largas que la línea de resonancia.

2.5.2 Descripción del equipo para las medidas de fluorescencia

El equipo que se utilizó para las mediciones de fluorescencia es un *espectrofluorómetro Shimadzu modelo RF-5301*, el cual tiene una alta sensibilidad de detección y no presenta interferencias en las mediciones por cambios de temperatura. En la figura 2.8 se muestra un esquema del espectrofluorómetro utilizado en el estudio de fluorescencia.

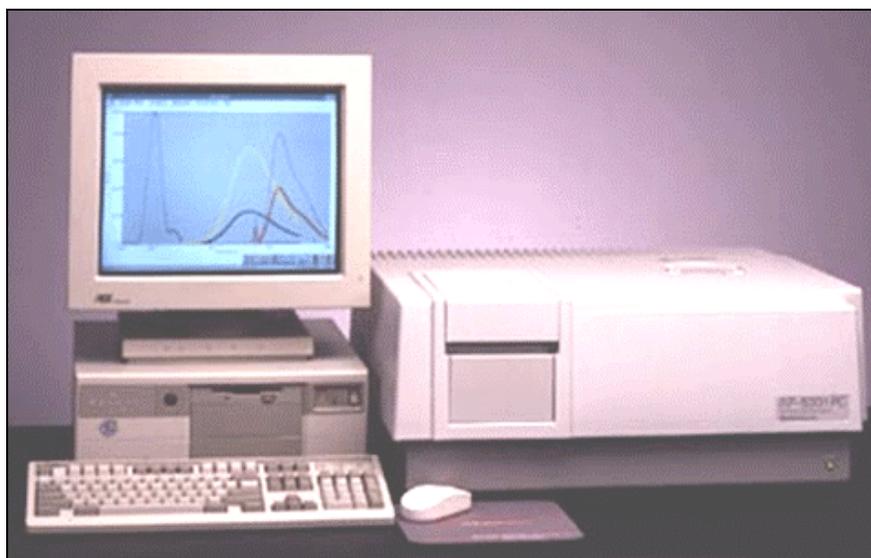


Figura 2.8 Espectrofluorómetro *Shimadzu*, modelo *RF-5301*

2.5.3 Condiciones de operación en las medidas de fluorescencia

Los parámetros de medición que se establecieron en el *espectrofluorómetro* fueron los siguientes:

- Longitud de onda de Excitación = 335 nm
- Ex-Slit de Excitación = 10
- Em-Slit de Emisión = 1.5
- Sensibilidad: alta
- Velocidad: baja
- Espera del obturador antes del escaneo = 1 seg.

Los parámetros se eligieron de acuerdo a pruebas preliminares que se hicieron para las mediciones de pireno con el fin de detectar la región de longitud de onda en la que el pireno flúorese.

El rango de longitud de onda que se estableció para la señal de Pireno fue de: 335-450 nm. Los picos 1 y 3 de emisión del Pireno se presentaron en longitudes de onda de 373 y 382 nm respectivamente. El estudio de fluorescencia para la determinación de la *cmc*, se llevó a cabo a temperatura ambiente. Por lo que no tiene la influencia de los cambios de temperatura en las medidas realizadas. Se midió en un rango de concentración de 0-0.2 g/L de Synperonic PE/F108 en solución acuosa con una concentración de pireno de 29.22×10^{-6} g/L.

2.5.4 Método de Pireno I_1/I_3

El método de Pireno I_1/I_3 ⁴ sugiere que si se construye un gráfico de absorbancia de todos los picos espectrales de UV vs la concentración de tensoactivo, se puede evaluar la *cmc* de diferentes tipos de tensoactivo, ya que se ha encontrado una curva de naturaleza sigmoideal para el estudio de diversos tensoactivos. La diferencia entre las asíntotas inicial y final, así como la pendiente de la sigmoide, se observan de acuerdo al tipo de tensoactivo. La diferencia entre las asíntotas, muestra una correlación lineal mediante la relación de las intensidades de fluorescencia del primer y tercer pico (I_1/I_3), la cual es considerada también como una medida de la polaridad del medio.

Entre los compuestos de prueba que se utilizan en fluorescencia, el Pireno se ha utilizado ampliamente debido a que sus características de emisión (relación de intensidades de los primer y tercer picos) a menudo son consideradas para estimar el nivel de polaridad del medio de las micelas, así como la *cmc* de anfífilos. Se considera que las moléculas hidrofóbicas del pireno, se mantienen asociadas en un medio acuoso.

El Pireno también presenta características en los espectros de absorción con picos fuertes y débiles en la región UV. La manifestación espectral UV de Pireno en solución acuosa de tensoactivo, en principio debe conducir a una estimación de la *cmc*, como el método de Pireno I_1/I_3 . La relación I_1/I_3 es interesante porque muestra la tendencia de una sigmoide negativa en donde la concentración de tensoactivo es independiente del tipo. En la figura 2.9 se muestra un ejemplo típico de los *espectros de fluorescencia del Pireno* en solución acuosa del tensoactivo SDS⁶ (Sodium dodecyl sulphate) a concentraciones antes y después de la *cmc*, así como la variación de la relación de intensidades entre los picos I y III.

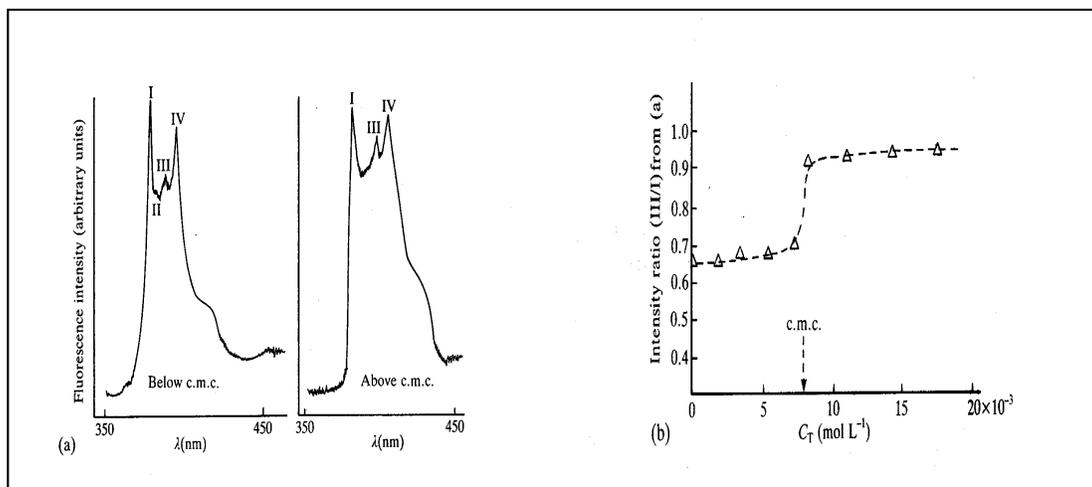


Figura 2.9 (a) Fluorescencia de Pireno en solución acuosa de SDS a concentraciones por debajo y por arriba de la *cmc*. (b) Variación de la relación de intensidad de los picos III y I, en función de la concentración de surfactante (Robert J. Hunter, 1995)

2.6 Mediciones de densidad y velocidad del sonido

Las mediciones de densidad y velocidad del sonido se llevaron a cabo para realizar el análisis del comportamiento micelar del tensoactivo Synperonic PE/F 108 así como la determinación de la compresibilidad específica parcial de los componentes de la emulsión. Estas medidas se realizaron en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), en el Laboratorio de Nanocalorimetría a cargo del Dr. José Manuel del Río G.

2.6.1 Densimetría de oscilación mecánica

EL sistema de medida de densidad se fundamenta en la técnica de *densimetría de oscilación mecánica*. Esta técnica se basa en la determinación del período de vibración de un tubo de vidrio que se hace vibrar excitándolo electrónicamente. Dicho período está relacionado con la masa del líquido que se introduce en el tubo, mediante el modelo del oscilador mecánico amortiguado⁷. Lo anterior permite el cálculo de la densidad, conociendo el volumen del tubo⁸.

El oscilador está construido hueco en forma de U y su modo de vibración es el de un oscilador doblado. El esquema de ésta pieza se muestra en la figura 2.10.

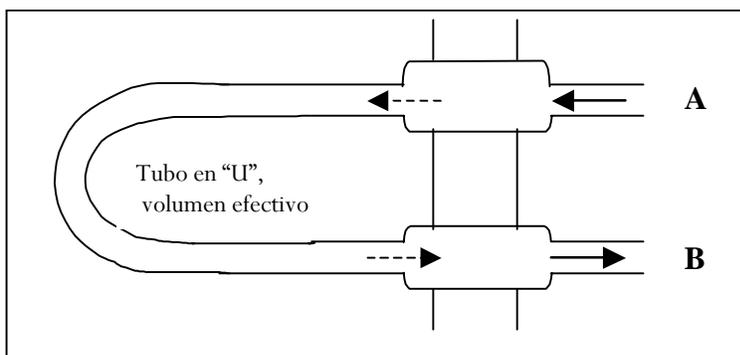


Figura 2.10 Oscilador de vidrio en forma de U, que contiene la muestra líquida. Los puntos A y B representan el llenado y vaciado del tubo

Una de las características del densímetro es el tubo en forma de U, que tiene como función garantizar la vibración en un solo plano, asegurando así que la oscilación sea estable y limitando el riesgo de una vibración elíptica con una frecuencia de resonancia ambigua. La forma en U, también facilita el proceso de llenado y vaciado.

Es importante señalar que todo el volumen que se encuentra dentro del tubo en forma de “U” es ocupado por el líquido problema. Para una buena lectura de densidad se requiere la ausencia de burbujas debido a que estas influyen en la masa del líquido.

2.6.2 Velocidad del sonido

La velocidad del sonido es otra propiedad de las soluciones líquidas. La velocidad del sonido se aplica en diversas áreas de investigación para la caracterización de materiales.

Cuando un oscilador mecánico en vibración está en contacto con un medio, tendrá una energía que será transmitida al medio y se propagará en forma mecánica o elástica denominada onda de sonido. La longitud de estas ondas, se determina mediante la frecuencia de la fuente de sonido y la velocidad con la que se propague el sonido en el medio. El desplazamiento de las partículas es paralelo a la dirección de propagación en los líquidos, por lo que las ondas se propagan de manera longitudinal, esto hace que varíe la temperatura, densidad y presión del líquido.

2.6.3 Descripción del equipo para las medidas de densidad y velocidad del sonido

El equipo que se utilizó para las mediciones de densidad y velocidad del sonido fue un *analizador de densidad y sonido Anton Paar*, modelo DSA-5000 (Density and Sound Analyzer), el cual se muestra en la figura 2.11. La *precisión* que tiene éste equipo es de 10^{-6} g/cm³ para la densidad, y 10^{-2} m/s para la velocidad del sonido.

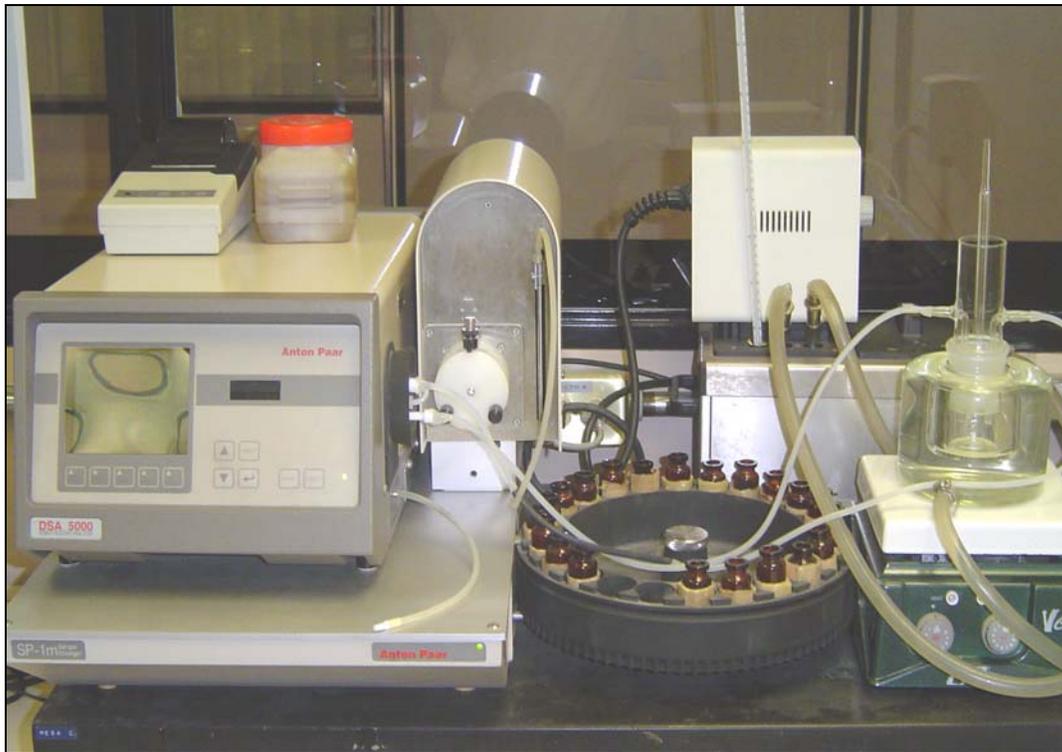


Figura 2.11 Analizador de densidad y sonido DSA-5000 Anton Paar

2.6.4 Condiciones de operación para las medidas de densidad y velocidad del sonido

Los rangos de medición y parámetros de operación para el equipo son:

- Rango velocidad del sonido: 0-3 g/cm³.
- Precisión: $\pm 5 \times 10^{-6}$ g/cm³ en densidad y $\pm 5 \times 10^{-2}$ m/s en velocidad del sonido.
- Rango de temperatura: 0-90 °C.
- Temperatura: ± 0.005 °C, controlada por Peltier.
- Bomba de aire para secado.
- Carrusel automático de muestras.

Todas las medidas de densidad y velocidad del sonido se llevaron a cabo a una temperatura de 30.000 ± 0.005 °C.

2.6.5 Descripción del sistema experimental

En términos generales, se instaló un sistema parcialmente cerrado conectado al DSA-5000 debido a que se utilizó el *método de titulación* y no el de muestra independiente como se hace comúnmente en éste tipo de medidas. De este modo se reducen las fluctuaciones producidas de una muestra a otra debido a errores aleatorios en la preparación de las mismas. Por otra parte, tanto el diseño de la celda como el cálculo de concentraciones en la celda de medición fueron proporcionados por el Dr. José Manuel del Río García. El sistema experimental empleado se representa esquemáticamente en la figura 2.12.

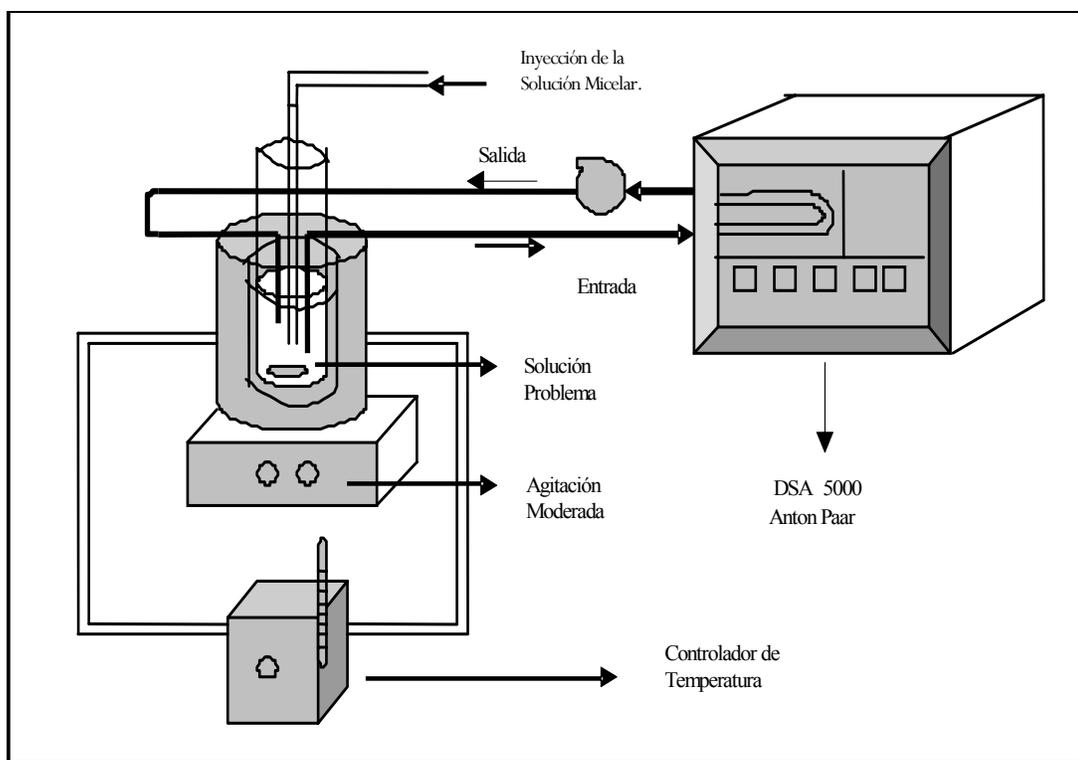


Figura 2.12 Sistema experimental empleado para las mediciones de densidad y velocidad del sonido

2.6.6 Descripción de la celda de medición

Para entender mejor el funcionamiento del sistema experimental empleado, a continuación se describen los principales puntos en la celda de medición del sistema experimental (figura 2.13).

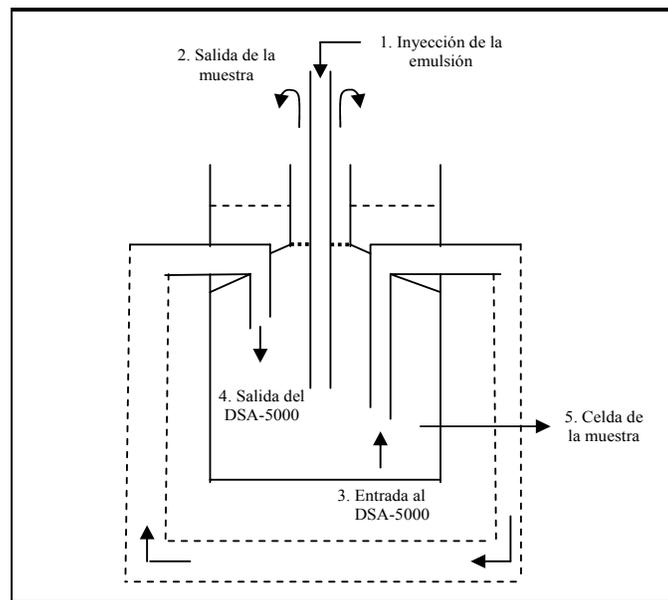


Figura 2.13 Celda de medición y puntos importantes del sistema experimental

La celda de medición se puede resumir de forma global en 5 puntos principalmente, los cuales se describen a continuación:

- 1) Inyección de la emulsión O/W: Es el punto en el que se inyecta un determinado volumen de la emulsión en cada titulación. En éste caso, para todas las mediciones, el volumen de alimentación en cada titulación fue de 0.4 ml.
- 2) Salida de la muestra: Es un punto de derrame que tiene como función que no se presurice el sistema en la adición de muestra en cada titulación, y al mismo tiempo se mantiene el volumen de la celda constante, ya que cuenta con un arreglo de sellado y derrame simultáneamente, como se muestra en la figura 2.17.
- 3) Entrada al DSA-5000: Es una línea de entrada al DSA-5000 para las mediciones de densidad y velocidad de sonido.
- 4) Salida del DSA-5000: Es la línea de salida del DSA-5000, en el cual se hacen las mediciones de densidad y velocidad de sonido.
- 5) Celda de la solución problema: Es el recipiente o celda en la cual se encuentra la solución que se desea medir y en la cual se llevan a cabo las titulaciones de la emulsión. Cabe señalar que inicialmente se tiene solución micelar al interior de la celda, y posteriormente se inician las titulaciones.

2.6.7 Determinación de las concentraciones en la celda de medición

De acuerdo al sistema experimental utilizado en las medidas de densidad y velocidad del sonido, fue necesario calcular las concentraciones de resina en la emulsión (inicial) y en cada punto en que se realiza una titulación. Las concentraciones de resina en la emulsión O/W se determinaron a través de un método desarrollado por el Dr. José Manuel del Río, en el cual se obtuvo la siguiente ecuación:

$$C_{i+1}^A = C_S^A - (C_S^A - C_i^A) e^{-\frac{v_{iny}}{V}} \quad (2.1)$$

La ecuación 2.1 es válida para encontrar la *concentración de resina* (componente A) en la celda de medición después de cada titulación $i+1$, teniendo en cuenta que el volumen adicionado en cada una de las titulaciones tiene un incremento de 0.4 ml. Para el cálculo de la concentración de resina al final de una titulación, se deben considerar los siguientes datos:

C_S^A = Concentración de resina en la emulsión (disolución stock) = 91.5175 g/L *

v_{iny} = Volumen de la disolución stock inyectado a la celda de medición en cada titulación = 0.4 ml (0.0004 L)

V = Volumen de la solución micelar dentro del reactor (permaneció constante durante todo el experimento)

C_{i+1}^A = Concentración de resina en la celda de medición al final de la titulación i (se determina mediante la ecn. 2.9)

2.6.8 Parámetros termodinámicos

Como se mencionó al inicio de ésta sección (2.6), a través de las mediciones de densidad y velocidad del sonido se determinó la compresibilidad parcial de los componentes de la emulsión por medio del método de Guggenheim**.

Sin embargo, previo a la determinación de la compresibilidad parcial, se calcularon ciertos parámetros termodinámicos tales como el *volumen específico*, el *coeficiente de compresibilidad* y la *compresibilidad adiabática específica*, los cuales son necesarios para la determinación de la compresibilidad parcial. Estos parámetros se obtienen a partir de los datos experimentales de densidad y velocidad del sonido. A continuación se presenta la forma en cómo se determinaron y la relación que existe entre ellos.

* La concentración de resina en emulsión se determinó por peso de resina en solución micelar. Esta concentración se calculó en la preparación de la emulsión O/W.

** El método de Guggenheim se presenta al final de ésta sección.

Volumen Específico

El volumen específico se calcula mediante la siguiente expresión:

$$v_e = 1 / \rho \quad (2.2)$$

Donde, v_e es el volumen específico y ρ es la densidad. Sus unidades son $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

Compresibilidad adiabática y Coeficiente de Compresibilidad

La compresibilidad adiabática^{9,10} K , se puede definir como:

$$K = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad (2.3)$$

Por otro lado, el *coeficiente de compresibilidad adiabático* β se define como la relación de la disminución infinitesimal de unidad de volumen por un incremento infinitesimal de presión cuando la entropía se mantiene constante:

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad (2.4)$$

Si se sustituye la ecuación 2.3 en la 2.4, se tiene:

$$\beta = \frac{1}{V} K \quad (2.5)$$

De la ecuación anterior se puede observar que la *compresibilidad adiabática* es:

$$K = V\beta \quad \text{o bien,} \quad \beta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad (2.6)$$

Haciendo una analogía con la ecuación 2.6, la compresibilidad específica se expresa de forma semejante en términos del *volumen específico*:

$$k = v_e \beta \quad (2.7)$$

A partir de la ecuación anterior, se calcula la *compresibilidad específica*, por lo que se puede obtener una gráfica de compresibilidad específica en función de la concentración.

Por otro lado, relacionado con la velocidad de sonido, el coeficiente de compresibilidad se obtiene mediante la ecuación de Laplace:

$$\beta = \frac{1}{\rho u^2} \quad (2.8)$$

Donde, β es el *coeficiente de compresibilidad*, ρ la *densidad* y u la *velocidad del sonido*. De este modo, utilizando las ecuaciones 2.2, 2.7 y 2.8, la compresibilidad específica adiabática se escribe como:

$$k = \left(\frac{1}{\rho u} \right)^2 \quad (2.9)$$

2.6.9 Método termodinámico de Guggenheim para el cálculo de propiedades parciales

Para la determinación de la compresibilidad parcial de los componentes de la emulsión O/W, se aplicó el *método termodinámico de Guggenheim*¹¹ a partir de las medidas de densidad y velocidad del sonido. Para entender mejor éste método, es necesario tomar en cuenta su fundamento teórico.

La *ecuación de Euler* para la propiedad termodinámica extensiva X, se escribe como:

$$X = n_1 X_1 + n_2 X_2 \quad (2.10)$$

Donde n_1 , n_2 son el número de moles de cada componente y X_1 y X_2 las propiedades parciales molares definidas como:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{n_2} = X_1 \quad \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{n_1} = X_2$$

A partir del método de Guggenheim, es posible determinar las propiedades parciales de los componentes de un sistema. En particular, para una mezcla binaria, las propiedades parciales de los componentes en términos de la fracción masa, se obtienen de las siguientes ecuaciones:

$$X_1 = X_M - w \frac{\partial X_M}{\partial w} \quad (2.11)$$

$$X_2 = X_M + (1-w) \frac{\partial X_M}{\partial w} \quad (2.12)$$

Donde $X_M = X/(m_1+m_2)$ es la propiedad específica y $w_2 = m_2/(m_1+m_2)$ es la fracción masa del componente 2.

2.6.10 Fraccionalización del sistema

Con el fin de aplicar el método de Guggenheim en la determinación de la compresibilidad parcial de cada componente en la emulsión O/W, se hicieron algunas consideraciones teóricas, las cuales se presentan a continuación.

Una fracción¹² es una entidad termodinámica con composición interna que agrupa varios componentes. En nuestro caso, la emulsión O/W es un sistema de 3 componentes: agua, tensoactivo y resina *epoxi*. De este modo agruparemos el agua y el tensoactivo en una fracción. Por lo tanto el sistema quedará fraccionalizado en la fracción 1 (compuesta por agua y tensoactivo) y la resina (componente 2), tal como se observa en la figura 2.14.

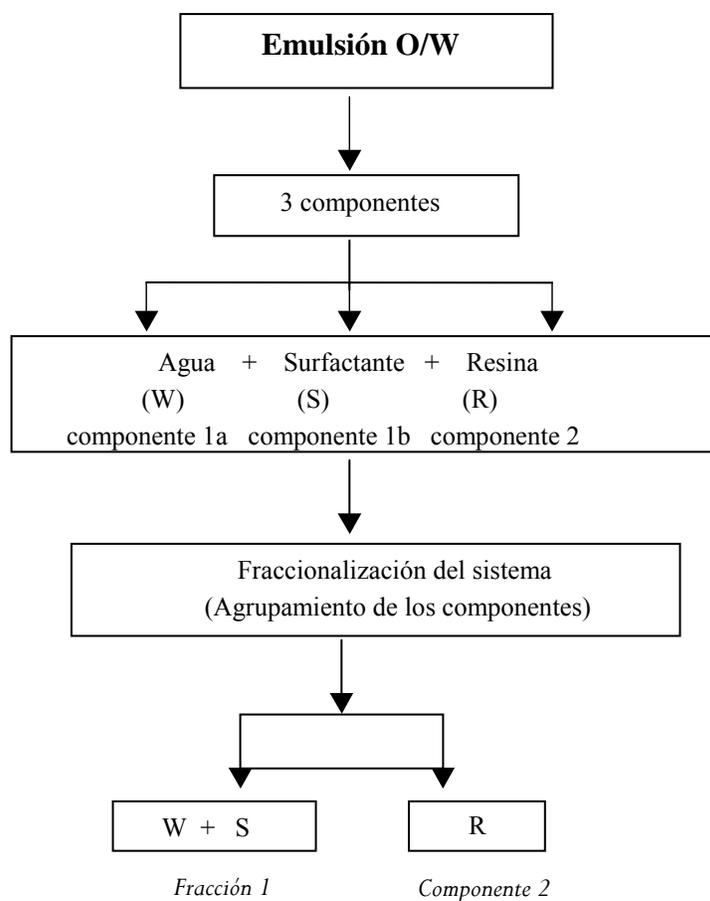


Figura 2.14 Fraccionalización del sistema de la emulsión O/W

Es posible demostrar¹⁴ que si en un sistema fraccionalizado como el que nos ocupa, se mantiene constante la composición interna de la fracción, el sistema se comporta como si fuera un sistema de dos componentes.

Por lo que tendrá sentido plantear una ecuación del tipo:

$$X = n_1 X_1 + n_2 X_2$$

Es importante señalar que en cada experimento la composición de la fracción se mantuvo constante.

2.6.11 Compresibilidades adiabáticas específicas y parciales

La compresibilidad adiabática específica es una propiedad extensiva que se puede expresar en términos de fracción masa de acuerdo a la ecuación 2.10, y para el sistema de la emulsión O/W se expresa de la siguiente forma:

$$k = w_1 k_1 + w_2 k_2 \quad (2.13)$$

En donde, k es la compresibilidad adiabática específica, k_1 la compresibilidad parcial específica de la fracción 1, k_2 la compresibilidad parcial específica del componente 2, y w_1 y w_2 son las fracciones masa, tanto de la fracción 1 como del componente 2.

A partir del método de Guggenheim, se pueden obtener las *propiedades parciales**, para lo cual se aplican las ecuaciones 2.11 y 2.12. Por lo que estas ecuaciones se expresan de acuerdo a las entidades involucradas en el sistema, en términos de fracciones masa como:

$$k_1 = k(w_2) - w_2 \frac{\partial k(w_2)}{\partial w_2} \quad (2.14)$$

$$k_2 = k(w_2) + (1 - w_2) \frac{\partial k(w_2)}{\partial w_2} \quad (2.15)$$

Para aplicar las ecuaciones 2.14 y 2.15 es necesario utilizar la compresibilidad específica, determinada de datos experimentales^{**} y las fracciones máscas de los componentes del sistema para tener consistencia en términos de fracciones masa.

* El cálculo de las propiedades parciales se hace mediante el método de Guggenheim en referencia a la composición de resina, denotada en términos de fracción masa como w_2 .

2.7 Dispersión dinámica de luz (DLS)

El estudio de dispersión dinámica de luz (*DLS*) se llevó a cabo para analizar el comportamiento estructural tanto de la solución micelar como de la emulsión O/W. En general, las mediciones por *DLS* se hicieron con el objetivo de obtener información acerca de la estructura (forma de las partículas) de la emulsión, por medio de la determinación de los coeficientes de difusión presentes en el sistema. Al igual que las medidas de densidad y velocidad del sonido, las medidas por *DLS* también se llevaron a cabo en el IMP en el Laboratorio de Nanocalorimetría a cargo del Dr. José Manuel del Río G.

2.7.1 Fundamento de dispersión dinámica de luz

En dispersión de luz, las partículas interactúan con la luz y desvían algo de dicha radiación de su dirección original, esto es lo que se conoce como luz dispersada. En la figura 2.15 se puede observar el fundamento teórico de un experimento de dispersión de luz¹³.

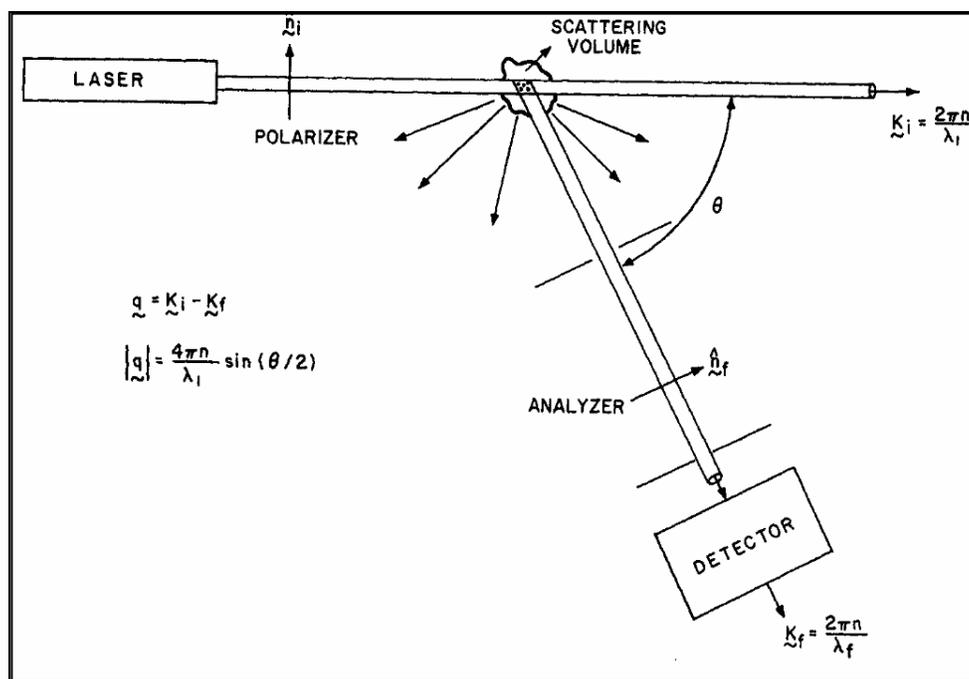


Figura 2.15 Representación esquemática de un experimento de Dispersión de luz
(Bruce J. Berne and Robert Pecora. 1976)

** Los resultados sobre la compresibilidad específica de datos experimentales, se presentan en el capítulo 3 de la tesis.

La intensidad de la luz dispersada a cualquier ángulo, depende de la longitud de onda de la luz incidente, del tamaño y la forma de las partículas de dispersión, y de las propiedades ópticas de los dispersores, así como del ángulo de observación.

En la **dispersión dinámica de luz (DLS)** también conocida como dispersión de luz quasi-elástica, la variación temporal de la intensidad usualmente es medida y representada por una función conocida como *auto correlación de la intensidad*. DLS es una técnica que ofrece información sobre el movimiento de la dispersión de la partícula. Los coeficientes de difusión de las partículas, el tamaño de partícula y la distribución del tamaño pueden ser deducidos de las mediciones de dispersión dinámica de luz¹⁴.

La dispersión dinámica de luz es una técnica que utiliza el movimiento Browniano para medir el tamaño de las partículas. Este movimiento causa fluctuaciones en la intensidad total de la luz dispersada, las cuales están relacionadas con la velocidad de las partículas. La velocidad es medida para calcular el coeficiente de difusión, y a partir de este el tamaño de partícula. La intensidad que se dispersa en DLS es detectada en intervalos de tiempo muy cortos que resulta en fuertes fluctuaciones debidas principalmente a las variaciones de concentración¹⁵. Las fluctuaciones de intensidad de luz dispersa son detectadas por un fotodetector y procesados por un correlador digital.

2.7.2 Equipo utilizado para el estudio de dispersión dinámica de luz

El equipo que se utilizó para el estudio es un *Dispensor de luz 4800 de Malvern* con un láser modelo *Coherent Innova 90C*, el cual permite hacer mediciones a diferentes ángulos de dispersión y a diferentes temperaturas hasta un máximo de 80°C. Cabe señalar que las mediciones para éste trabajo se hicieron a un ángulo de dispersión de 90° y a una temperatura de 30°C. El fundamento del equipo está de acuerdo al de la figura 2.15.

Las principales *características* del equipo son:

- Mediciones a diferentes ángulos de dispersión.
- Rango de temperatura: Desde 25°C hasta un máximo de 80°C.
- Mediciones de Dispersión de luz estática y dinámica.
- Cuenta con un detector de Fotodiodo de avalancha (mucho más sensible que un fotomultiplicador).

2.7.3 Condiciones de operación en el estudio de dispersión dinámica de luz

Las condiciones de operación a las cuales se realizó el estudio de dispersión de luz tanto para la solución micelar como para la emulsión O/W, son las siguientes:

- Angulo de dispersión: 90°.
- Temperatura: 30°C.
- Limpieza extrema en la preparación de la muestra y durante todo el tiempo experimental.
- La celda de medición se lava mediante un equipo Soxhler a reflujo con acetona.

2.7.4 Funciones de correlación

La intensidad de luz que se dispersa se mide en cuentas de fotones en intervalos cortos de tiempo Δt . El resultado de las mediciones es un conjunto de fuertes fluctuaciones convertidas en una función de correlación de tiempo mediante manipulaciones matemáticas definidas por un fotocorrelador. El fotocorrelador¹⁶ mide cuentas de fotones por canales en intervalos de tiempo muy pequeños, almacena muestras sucesivas de la señal y multiplica cada muestra almacenada por el valor actual de la señal conforme ésta es medida. Estos productos se acumulan en canales de almacenamiento.

El cambio en el valor de los coeficientes de correlación medidos en cada canal, son una característica de las fluctuaciones en la señal. Por otro lado, la opción del tiempo de muestra se determina por estas fluctuaciones y el número de canales disponibles.

En la figura 2.16(a) se puede observar que la intensidad denotada como $i(s,t)$ fluctúa alrededor de un valor promedio porque el movimiento de dispersión es aleatorio. El valor promedio de la intensidad en un cierto intervalo de tiempo t se define como:

$$\bar{i}(s) = \lim_{t_n \rightarrow \infty} \frac{1}{t_n} \int_0^{t_n} i(s,t) dt \approx \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n i(s, j\Delta t) \quad (2.16)$$

En donde $t_n \rightarrow \infty$ indica que se puede hacer la medición en un tiempo suficientemente largo para que el promedio sea exacto. La ecuación 2.16 es una aproximación de la intensidad promedio en un cierto tiempo: $t_n = n\Delta t$.

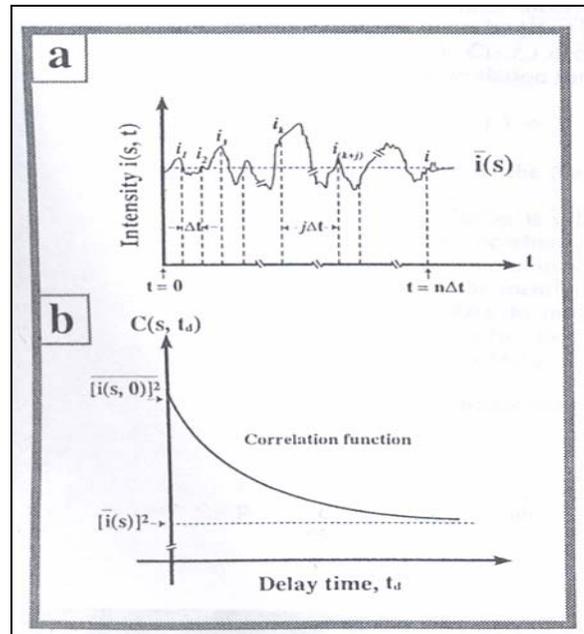


Figura 2.16 Medición de intensidad y la función de correlación en dispersión de luz dinámica: (a) variación de la intensidad de la luz dispersada con el tiempo t ; (b) variación de la función de correlación con el tiempo de retardo t_d . (Paul C. Hiemenz, Raj Rajagopalan. 1997)

En la figura 2.16(b) se muestra la función de correlación como una dependencia del tiempo de retardo t_d . El tiempo t_d es conocido como el tiempo de retardo, el cual representa el retardo en tiempo entre las dos señales de intensidad $i(s, k\Delta t)$ y $i(s, (k+j)\Delta t)$ que corresponde al intervalo $j\Delta t$ (Fig. 2.16(a)).

La función de correlación¹⁷ $G_2(s, t_d)$ es obtenida para una serie de valores de t_d tomando valores de $j = 0, 1, 2, 3, \dots$, etc. Es una medida de la correlación entre la intensidad $i(s, t_1)$ en cualquier tiempo t_1 , y la intensidad $i(s, t_1 + t_d)$ después de un tiempo de retardo t_d .

Considerando lo anterior, la función de correlación de intensidad se expresa como:

$$G_2(s, t_d) = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_n} \int_0^{t_n} i(s, t) i(s, t + t_d) dt \quad (2.17)$$

Las medidas experimentales de la función de correlación de intensidad $G_2(t_d)$, dependen del tiempo t_d y son independientes del tiempo Δt , que es el tiempo en que las mediciones se llevan a cabo.

La función de correlación (ecuación 2.17) adquiere los valores mas altos en $[\overline{i(s, 0)}]^2$ en $t_d=0$.

Cuando $t_n \rightarrow \infty$, $i(s, t)$ y $i(s, t+t_d)$ no tienen correlación y por lo tanto se puede demostrar que la función de correlación $G_2(s, t_d)$ nuevamente es independiente de t_d , y está dada por la cantidad constante $[\bar{i}(s)]^2$ (Fig. 2.16(b)). Para una intensidad $i(s, t)$ no periódica, la función $G_2(s, t_d)$ disminuye monótonicamente desde $[\overline{i(s, 0)}]^2$ hasta $[\bar{i}(s)]^2$. Por lo tanto, la relación entre la función de correlación y su valor asintótico $[\bar{i}(s)]^2$ se puede definir como ¹⁶:

$$g_2(s, t_d) = \frac{G_2(s, t_d)}{[\bar{i}(s)]^2} \quad (2.18)$$

La ecuación 2.18 es conocida como la **relación de Siegert** que corresponde a una función de correlación temporal normalizada $g_2(s, t_d)$, en donde:

$$g_2(s, t_d) = 1 + \beta [g_1(s, t_d)]^2 \quad (2.19)$$

Donde: $s =$ vector de dispersión $= \frac{4\pi n}{\lambda_0} \text{sen}(\theta_s / 2) \rightarrow$ (depende del ángulo de dispersión)

$t_d =$ tiempo de retardo (tiempo de medición)

$G_2(s, t_d) =$ función de correlación de intensidad, es una función que depende del vector de dispersión y del tiempo de retardo.

$\beta =$ Constante instrumental que se refiere a la calidad de la medida.

$[\bar{i}(s)]^2 =$ Constante de la intensidad dispersada, relacionada con la línea base de la función de correlación temporal (background).

Es importante tener en cuenta que las mediciones de dispersión de luz dinámica se pueden hacer de dos modos diferentes. En el primer modo, sólo la luz dispersada es direccionada hacia el detector. En el otro modo, se tiene una línea de referencia la cual se sobrepone sobre la luz dispersada ¹⁷.

En el primer modo, la función $G_2(s, t_d)$ se puede relacionar con la función de correlación normalizada $g_1(s, t_d)$ mediante la ecuación de Siegert, si el número de partículas en el volumen de medición es adecuado.

Por lo tanto, la función g_2 depende a su vez de una función de correlación temporal de campo eléctrico denotada por g_1 , la cual se puede calcular a partir de la ecuación de Siegert (2.19):

$$g_1(s, t_d) = \sqrt{g_2(s, t_d) - 1} \quad (2.20)$$

2.7.5 Métodos de análisis en dispersión dinámica de luz

La aplicación de los tipos de análisis depende del sistema a analizar. Todos ellos relacionan el coeficiente de difusión con la función de correlación de campo eléctrico g_1 , por lo que a través de un análisis de dispersión de luz se pueden obtener los coeficientes de difusión, los cuales proporcionan información acerca de la morfología del sistema.

2.7.5.1 Análisis Monomodal

Para el tratamiento de los resultados, el análisis monomodal se aplica en sistemas con las siguientes características:

- 1) Sistemas de partículas esféricas.
- 2) Sistemas monodispersos.
- 3) Sistemas de soluciones diluidas con partículas pequeñas.

Además de las características anteriores, se hace la consideración de que no existe interacción entre las partículas dispersas. Por otra parte, se ha demostrado que la función $g_1(s, t_d)$ de una muestra monodispersa presenta un decaimiento exponencial¹⁸. Por lo que la función de correlación temporal de campo eléctrico g_1 para este caso es:

$$g_1(s, t_d) = \exp\{-s^2 D t_d\} \quad (2.21)$$

Mediante un ajuste monomodal de los datos experimentales, se puede calcular el coeficiente de difusión. Una vez que se tiene el coeficiente de difusión, se puede estimar también el radio hidrodinámico a través de la Ecuación de Stokes-Einstein que se define como:

$$R_h = kT / (6\pi\eta_0 D) \quad (2.22)$$

Donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura y η_0 es la viscosidad del solvente.

2.7.5.2 Análisis por cumulantes¹⁷

Para partículas monodispersas, la función $g_1(\tau)$ se definió en la ecuación (2.21), de la cual se puede expresar que: $s^2 D = \Gamma$. Sin embargo, las macromoléculas son comúnmente polidispersas debido a contaminación del sistema, y se debe considerar una distribución de valores de Γ .

Si $G(\Gamma)$ es la función de distribución normalizada para Γ , entonces la función $g_1(\tau)$ se expresa como:

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (2.23)$$

Donde:

$$\int_0^{\infty} G(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad (2.24)$$

Uno de los métodos para obtener la expansión cumulante de $\ln |g_1(\tau)|$, es expandir $\exp(-\Gamma\tau)$ como $\exp(-\langle\Gamma\rangle\tau)$. Donde: $\langle\Gamma\rangle = \int_0^{\infty} \Gamma G(\Gamma) d\Gamma$. Por lo tanto:

$$g_1(\tau) = e^{-\langle\Gamma\rangle\tau} \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-(\Gamma-\langle\Gamma\rangle)\tau} d\Gamma = e^{-\langle\Gamma\rangle\tau} \int_0^{\infty} G(\Gamma) \left[1 - (\Gamma-\langle\Gamma\rangle)\tau + (\Gamma-\langle\Gamma\rangle)^2 \frac{\tau^2}{2!} + \dots \right] d\Gamma \quad (2.25)$$

Los momentos de la distribución están definidos por:

$$\mu_n = \int_0^{\infty} (\Gamma-\langle\Gamma\rangle)^n G(\Gamma) d\Gamma \quad (2.26)$$

El resultado deseado, se obtiene aplicando las series de Taylor y agrupando términos en la ecuación (2.25):

$$\ln |g_1(\tau)| = -\langle\Gamma\rangle\tau + \frac{\mu_2}{2!} \tau^2 - \frac{\mu_3}{3!} \tau^3 + \frac{(\mu_4 - 3\mu_2^2)}{4!} \tau^4 + \dots \quad (2.27)$$

Los coeficientes en estas series son conocidos como cumulantes, y describen algunas de las propiedades de la función $G(\Gamma)$. Es importante señalar que el primer término de los cuatro cumulantes de la ecuación (2.27), representa el promedio de los coeficientes de difusión y éste promedio es conocido como el *coeficiente aparente*. Cabe mencionar que para la emulsión O/W se determinaron los coeficientes aparentes a diferentes concentraciones del tensoactivo Synperonic PE/F108.

2.7.5.3 Análisis multimodal ¹⁸

El análisis multimodal se puede aplicar en sistemas que presentan las siguientes características:

- 1) Sistema de partículas esféricas.
- 2) Sistemas polidispersos, en los que la distribución del tamaño de partícula no es totalmente uniforme.

De acuerdo al sistema que se analiza, se puede aplicar éste modelo como: *bimodal* o *trimodal*, dependiendo de los términos que se consideren en el análisis. De ésta manera es posible determinar uno o más coeficientes de difusión. Esto es interesante debido a que los modos de difusión presentes en un sistema están relacionados con el comportamiento de tal sistema.

Como se mencionó anteriormente, el análisis multimodal se aplica en sistemas polidispersos. Sin embargo, éste análisis se basa en un modelo que considera a las partículas como *conjuntos de partículas monodispersas*, y debido a esto la función de correlación g_1 se expresa como:

$$g_1(s, t_d) = a_1 e^{-s^2 D_1 t_d} + a_2 e^{-s^2 D_2 t_d} + \dots + a_N e^{-s^2 D_N t_d}$$

$$g_1(s, t_d) = \sum_{i=1}^N a_i e^{-s^2 D_i t_d} \quad (2.28)$$

2.7.5.4 Análisis mediante CONTIN

Otro de los análisis que se pueden aplicar en las mediciones por *DLS*, es aquel que se hace a través de un programa llamado CONTIN ^{17,18}. Este programa se utiliza para solucionar problemas de transformación inversa (como transformadas inversas de Laplace).

La ecuación (2.47) se puede escribir de la siguiente manera:

$$g_1(s, t_d) = \sum_{i=1}^N a_i e^{-\Gamma_i t_d} \quad (2.29)$$

Donde:

$$\Gamma_i = s^2 D_i \quad (2.30)$$

Por lo que para una distribución continua de coeficientes de difusión, la ecuación (2.28) se podrá escribir como:

$$g_1(s, t_d) = \int_0^{\infty} A(\Gamma) e^{-\Gamma t_d} d\Gamma \quad (2.31)$$

De la ecuación (2.31), es interesante destacar que $A(\Gamma)$ es la distribución de los coeficientes de difusión y que g_1 se interpreta como la transformada de Laplace de dicha distribución de coeficientes de difusión.

Por otra parte, en éste trabajo se utilizó el análisis de CONTIN para determinar el número de modos difusivos en el sistema. Posteriormente el método multimodal para la determinación precisa de los modos difusivos. Los dos análisis se hicieron por medio de ajustes de las *funciones de correlación*.

REFERENCIAS

1. Hexion Specialty Chemicals, Inc. Material Safety Data Sheet. EPI-REZ™ WD-510. Versión 6.1. *Hexion*. **2007**, 1-9.
2. W. Brown, K. Schilln, M. Almgren, S. Hvidt, and P. Bahadur. Micelle and Gel Formation in a Poly(ethylene oxide)/Poly(propylene oxide)/ Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymer in Water Solution. Dynamic and Static Light Scattering and Oscillatory Shear Measurements. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1850-1858.
3. D.J. Shaw. Introducción a la química de superficies y coloides. **1977**, 65-93, 240-255.
4. G. Basu. Ray, Indranil Chakraborty, Satya P. Moulik. Pyrene absorption can be a convenient method for probing critical micellar concentration (cmc) and indexing micellar polarity. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2005**, 248-254.
5. D. A. Skook, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. 5a. edición, Mc Graw Hill, **1992**, 382-397.
6. R. J. Hunter. *Fundations of Colloid Science*. Second edition, Oxford, University Press, New York, **1995**, 435-445, 460-462.
7. R. Resnick, D. Halliday y K. S. Krane. *Física, Vol. 1*. 5a edición, CECSA. **2004**, 375-377.
8. J. M. del Río. Acerca de la Termodinámica del proceso de auto ensamblaje molecular de los bromuros de n-alquilmetilamonio. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, **1997**, 17-20.
9. V. Mosquera, J. M. del Río, D. Attwood, M. García, M. N. Jones, G. Prieto, M. J. Suarez and F. Sarmiento. A Study of the Aggregation Behavior of Hexyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution. *Journal of colloid and interface science*. **1998**, *206*, 66-76.
10. E. Kudryashov, T. Kapustina, S. Morrissey, V. Buckin, and K. Dawson. The Compressibility of Alkyltrimethylammonium Bromide Micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1998**, *203*, 59-68.
11. E.A. Guggenheim, M.A., Sc. D., F. R. S. *Termodinámica para Químicos y Físicos*. Editorial Tecnos Madrid. **1970**.
12. M. Corea, M.J. García, B. Padilla and J. M del Río. Thermodynamics of Fractions and It Application to the Hygration Study of the Swelling Process in Functionalized Polymer Particles. *J. Phys. Chem. B*. **2004**, *108*, 20310-20321.
13. J. B. Bruce and R. Pecora. *Dinamic Light Scattering with applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Dover Publications, Inc. Mineola. New York. **1976**, 6.
14. P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Third Edition revised and expanded. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York. **1997**, chapter 5, 193-196, 236-242.
15. W. Brown. *Light Scattering. Principles and development*. Ed. Clarendon Press, Oxford, **1996**. Chapter 13, 439-474.
16. Malvern Instruments Ltd. *Aplications Manual. Particle Sizing by Light Scattering*. Manual Number MAN 0065 Issue 1.4, **1997**.
17. C. S. Johnson, and D. A. Gabriel. *Láser Light Scattering*. Dover Publications, Inc. New York. **1981**, 22-38.
18. E. Kissa. *Dispersions, Characterization, Testing, and Measurement*. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York. Chapter 11, **1999**, 449-455.

CAPÍTULO 3

Resultados y discusión

El análisis de los resultados se ha dividido en dos partes fundamentales: en la primera parte del capítulo se analizan los resultados del estudio del *sistema micelar* de surfactante Synperonic PE/F108 en agua por medio de las mediciones de densidad y velocidad del sonido, tensión superficial, fluorescencia y dispersión dinámica de luz. Además, se presenta la forma en cómo se determinó la concentración micelar crítica (*cmc*) a través de las medidas de tensión superficial y fluorescencia, así como la comparación entre estas dos técnicas experimentales en la determinación de la *cmc*. La segunda parte de este capítulo se enfoca a los resultados del estudio de la *emulsión O/W*. Se analiza el sistema en el que se encuentran presentes los tres componentes de interés; surfactante, agua y resina. Para el estudio de la emulsión O/W se analizaron dos aspectos:

- (1) Los mecanismos de desestabilización se estudiaron para ver la influencia que tiene la composición de los componentes en la estabilidad del sistema, se hace con el *Turbiscan*.
- (2) Una vez que se estabilizó la emulsión O/W, se determinaron las compresibilidades parciales de los componentes del sistema a partir de las medidas de densidad y velocidad del sonido. También se estudió el comportamiento del sistema a través de la determinación de los coeficientes de difusión obtenidos por *DLS* a diferentes concentraciones de surfactante.

3.1 Estudio del sistema micelar

El estudio del sistema micelar se llevó a cabo con el objetivo de entender el comportamiento que tiene el surfactante no iónico Synperonic PE/F108 en un medio acuoso, así como para determinar su concentración micelar crítica (cmc), la cual es una característica de todos los surfactantes. En esta sección se presentan los resultados acerca del estudio del sistema micelar a temperatura constante de 30°C.

3.1.1 Análisis del comportamiento de la solución micelar a través de las medidas de densidad y velocidad del sonido

El análisis del sistema micelar (surfactante Synperonic PE/F-108 en agua) utilizado en la emulsión O/W a través de la densidad y la velocidad del sonido, se realizó para determinar la cmc del Synperonic PE/F108.

Previo a las mediciones de densidad y velocidad del sonido para la solución micelar del Synperonic PE/F108, se hicieron otras pruebas con el surfactante catiónico $C_{16}TAB$ en agua. Estas medidas se llevaron a cabo para comprobar que el sistema de titulación (ver capítulo 3) utilizado en la técnica de densimetría de oscilación mecánica¹ funcionara de acuerdo a lo requerido. Para verificar el funcionamiento del sistema experimental, se determinó la cmc del $C_{16}TAB$ y se comparó con el valor reportado en literatura², corroborando con esto que el sistema experimental que se utilizó en las medidas de densidad y velocidad del sonido fuera el adecuado.

En general, la metodología es medir la densidad y velocidad del sonido a diferentes concentraciones de surfactante en agua. Es importante mencionar que las mediciones del Synperonic PE/F108 se hicieron a bajas y altas concentraciones* de surfactante en agua.

3.1.1.1 Determinación de la cmc del $C_{16}TAB$ para verificación del sistema experimental

Para la determinación de la cmc del $C_{16}TAB$ a través de las medidas de densidad y velocidad de sonido, se hicieron 22 titulaciones en las que se midieron la densidad y velocidad del sonido a diferentes concentraciones de $C_{16}TAB$.

* Las concentraciones utilizadas en las medidas de densidad y velocidad del sonido de la solución micelar, se especifican al inicio del capítulo 2 de la tesis.

En la figura 3.1 se muestran las gráficas de densidad y velocidad del sonido del C₁₆TAB a diferentes concentraciones de surfactante.

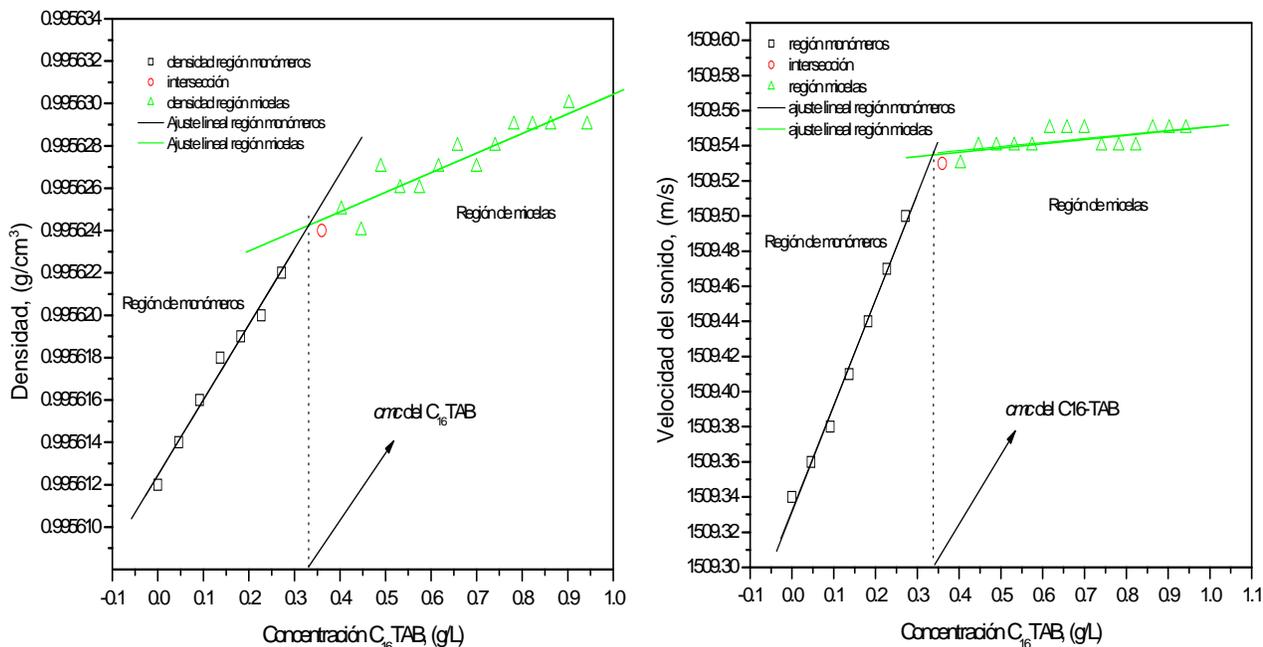


Figura 3.1 Representación gráfica de la determinación de la *cmc* a través de datos experimentales de densidad y velocidad del sonido en función de la concentración del C₁₆TAB

En la figura 3.1 se observa que existe una región de transición en ambas curvas de densidad y velocidad de sonido. Esto se debe a que se presenta un cambio de una región de monómeros a una región de micelas, concentración a la cual se le llama concentración micelar crítica (*cmc*). La forma en cómo se determina la *cmc*, es seleccionar los puntos que pertenecen a cada región y aplicar un ajuste lineal en cada grupo de puntos seleccionados. Las líneas que resultan de los ajustes, se extrapolan hasta la intersección de ambas líneas. El punto de cruce se toma como el valor estimado de la *cmc*.

El valor obtenido para la *cmc* fue: $cmc_{C_{16-TAB}} = 0.32 \text{ g/L}$ (*cmc* de datos de densidad)

De la misma forma y siguiendo la secuencia anterior, se calcula la *cmc* a partir de los datos de velocidad de sonido. El valor obtenido fue:

$$cmc_{C_{16-TAB}} = 0.33 \text{ g/L} \quad (\text{cmc de datos de velocidad del sonido})$$

En la figura 3.1 se observa la región aproximada en la que se ubica la *cmc* del C₁₆TAB a través del ajuste lineal de las líneas de las regiones de monómeros y micelas.

En 1998, *Evgeny Kudryashov y colaboradores*¹ estudiaron la familia de los bromuros de alquiltrimetialamonio (Cn-TAB), con $n = 8, 10, 12, 14$ y 16 . En particular para el C₁₆TAB, determinaron un valor de la *cmc* de 0.30 g/L (0.92 mmol/kg) a través de propiedades termodinámicas como el volumen aparente y compresibilidad adiabática molar aparente, calculados a partir de medidas de ultrasonido (Fig. 3.2).

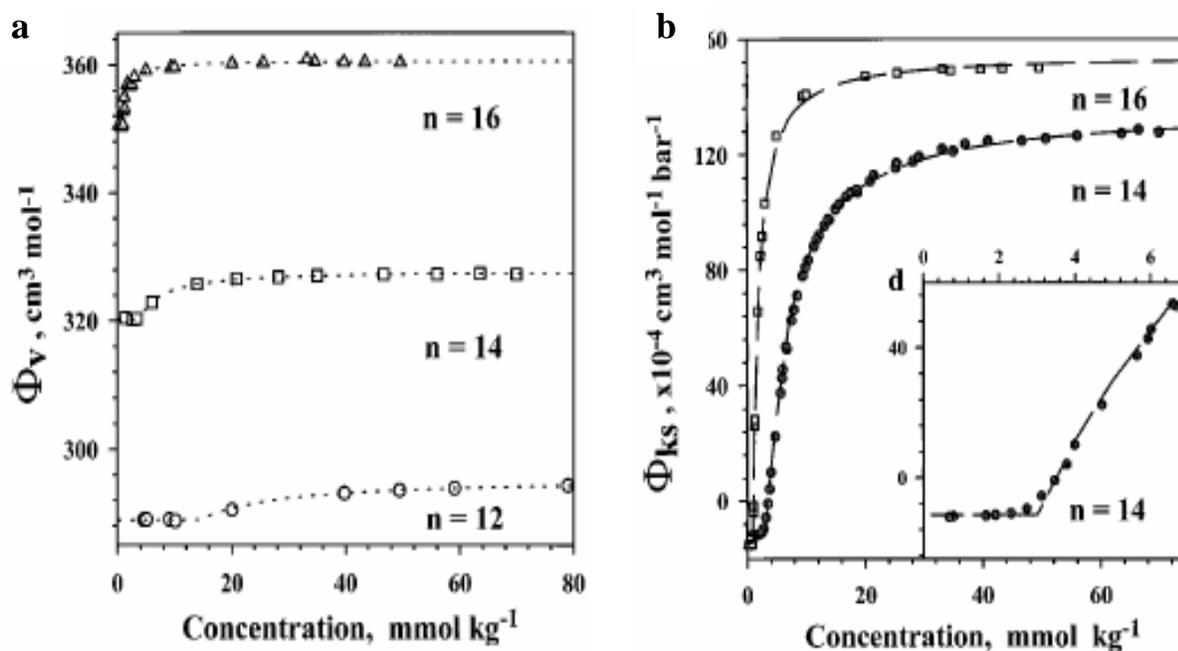


Figura 3.2 Variación del volumen molar aparente (a) y de la compresibilidad adiabática molar aparente (b), en función de la concentración de surfactante C₁₆TAB.

La diferencia entre el valor reportado en literatura y el obtenido es de 0.03 g/L, por lo que se determina que es un valor aceptable y además se considera válido el sistema experimental de titulación diferencial utilizado en densimetría de oscilación mecánica.

3.1.1.2 Estudio del Synperonic PE/F108 en agua

Además de medir la *cmc*, el objetivo de medir la densidad y velocidad del sonido en la solución micelar, fue ver la repetitividad en las medidas y mejorar la destreza o habilidad en el desarrollo experimental. Se midieron las propiedades físicas (densidad y velocidad del sonido) de la solución micelar de Synperonic PE/F108 a bajas concentraciones de surfactante (**0-2.5 g/L**). Para esto, se llevaron a cabo 4 series de experimentos. En la figura 3.3 se observa el comportamiento de dichas propiedades.

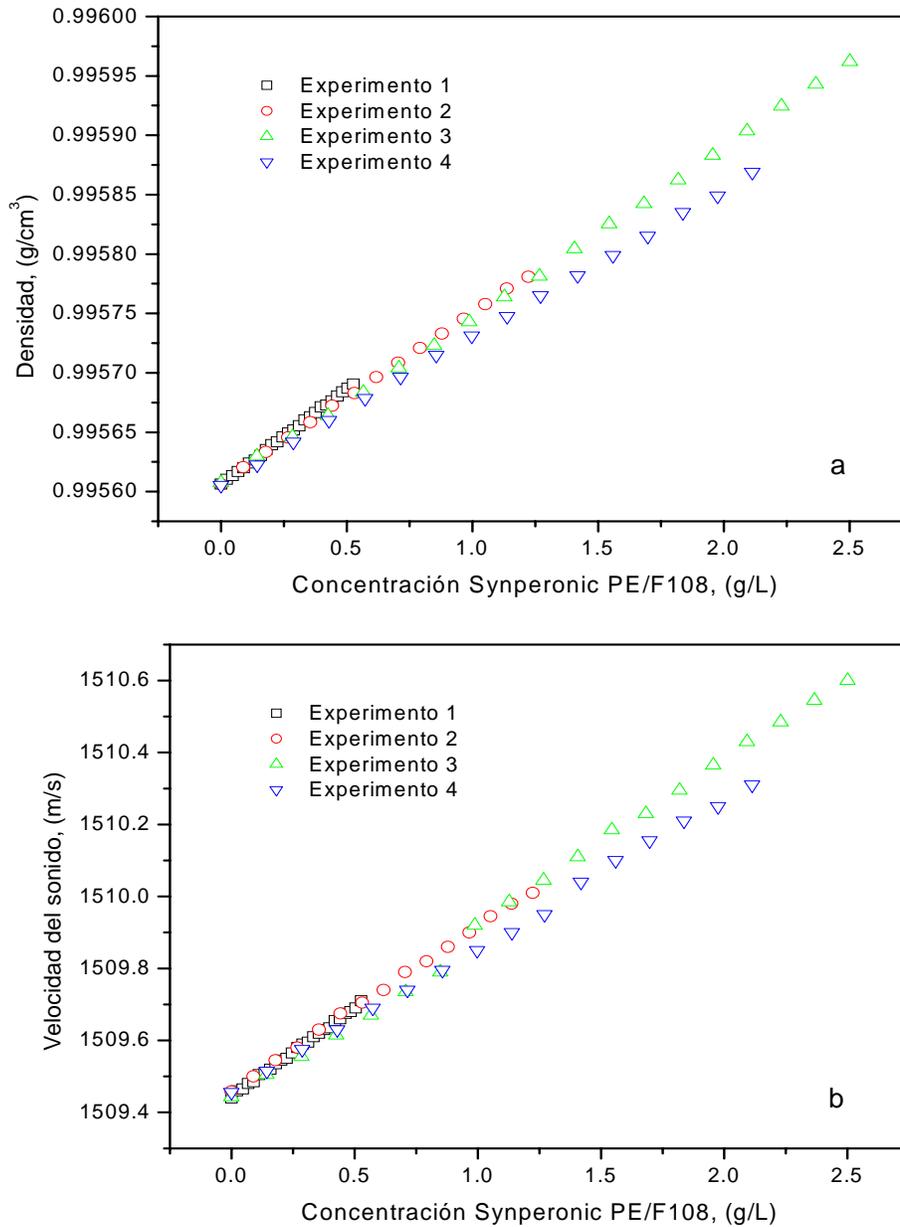


Figura 3.3 Comportamiento de la densidad (a) y la velocidad del sonido (b) en función de la concentración de Synperonic PE/F108 en solución acuosa (sistema diluido)

En la figura 3.3 se observa que existe repetitividad en las medidas de densidad y velocidad del sonido, sin embargo, en las medidas del experimento 4 se puede ver un error sistemático con respecto a los demás experimentos. El principal error sistemático de estas medidas se debe a la preparación de la solución micelar stock, ya que a partir de ella se calcularon las concentraciones. Por otro lado, no es conveniente calcular la media con incertidumbre debido a que no se tienen las mismas concentraciones en cada experimento y se tendría que hacer para la ordenada y la abscisa por separado.

También se llevaron a cabo medidas de densidad y velocidad del sonido del sistema micelar del Synperonic PE/F108 a altas concentraciones de surfactante (0-48 g/L). Las mediciones se hicieron por muestra independiente debido a que en el sistema experimental de titulación diferencial no es posible manipular soluciones a muy altas concentraciones por la agitación y formación de espuma. La representación gráfica de las medidas de densidad y velocidad del sonido a altas concentraciones de surfactante Synperonic PE/F108 en solución acuosa se muestra en la figura 3.4.

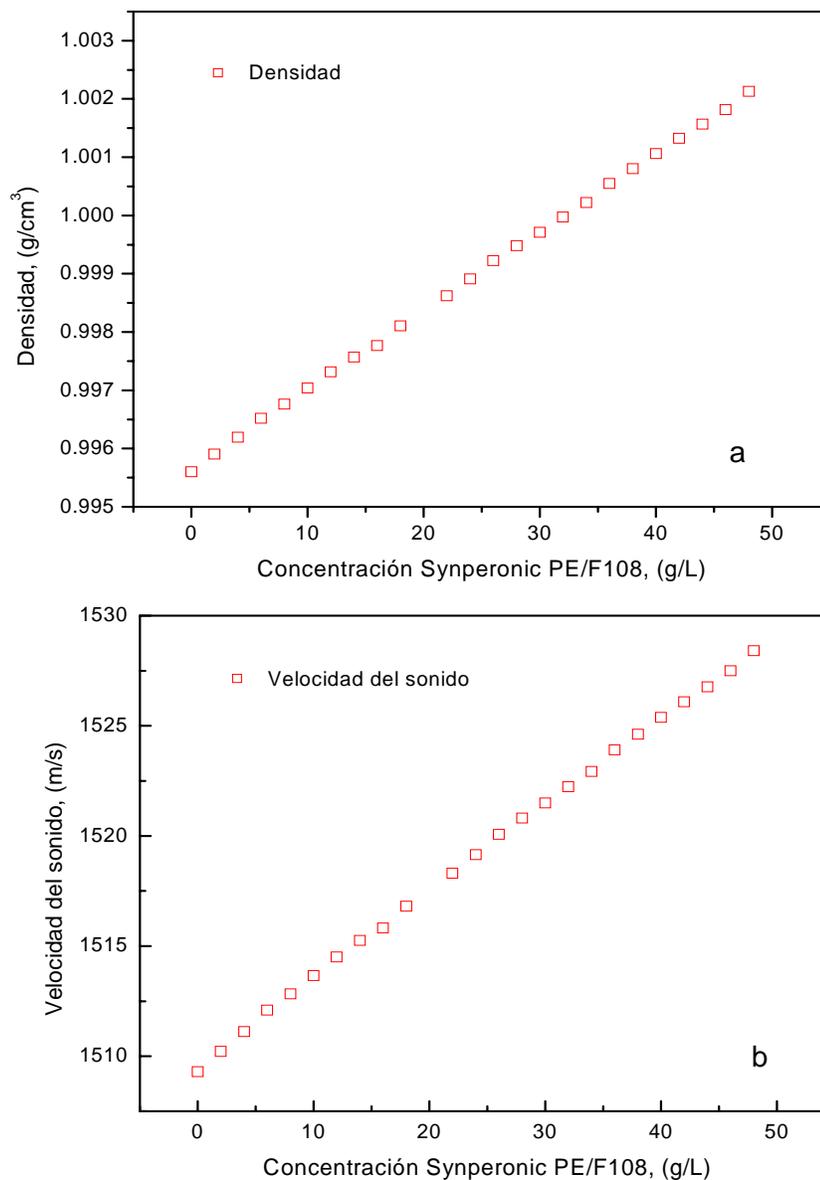


Figura 3.4 Comportamiento de la densidad (a) y la velocidad del sonido (b) en función de la concentración de Synperonic PE/F108 en solución acuosa (sistema concentrado)

En las figuras 3.3 y 3.4 se observa en general que la tendencia de las propiedades físicas tales como la densidad y velocidad del sonido se comporta linealmente y no se observa algún cambio a medida que aumenta la concentración de Synperonic PE/F108. Por lo tanto, no es posible observar la región en la que se inicia la formación de micelas (región de la *cmc*) a través de dichas propiedades.

3.1.2 Determinación de la *cmc* mediante tensión superficial

La tensión superficial en la solución micelar se midió para determinar la *cmc* del surfactante. Se registraron medidas de tensión superficial en un intervalo de concentraciones de **0 a 2.1 g/L** de surfactante, a temperatura de 30° C. El experimento se repitió varias veces a las mismas condiciones de operación (concentración y temperatura). Se tomaron los dos experimentos más representativos y partir de estos datos, se tomó el promedio de ambos experimentos de las medidas de tensión superficial. Se graficaron los datos experimentales de tensión superficial a diferentes concentraciones de surfactante Synperonic PE/F-108. La figura 3.5 muestra la variación de la tensión superficial en función de la concentración del tensoactivo.

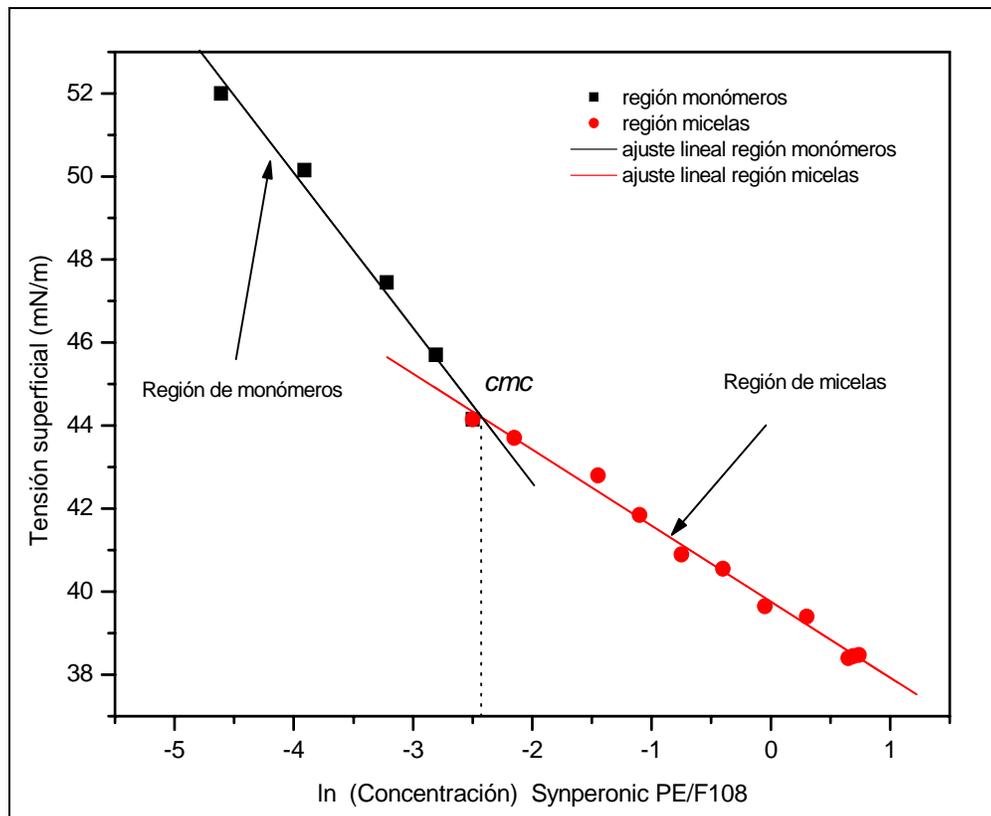


Figura 3.5 Representación gráfica de la determinación de la *cmc* del Synperonic PE/F108 a través de las medidas de tensión superficial

Es evidente que la tensión superficial disminuye a medida que se aumenta la concentración de surfactante. Se puede observar que existe un cambio de pendiente en la curva de tensión superficial de la figura 3.5, tal como se ha visto en otras investigaciones al respecto, principalmente por *Per Linse y Hatton*^{2,3} en 1997 y en el 2002, como se analizó más detalladamente en el capítulo 1 de la tesis. El cambio en la tensión superficial se atribuye a la región en la que se inicia la formación de las micelas del copolímero tribloque en solución acuosa.

De acuerdo al cambio de la pendiente que se observa en la curva de tensión superficial en la figura 3.5, es posible determinar gráficamente la *cmc* a través de un ajuste lineal en las dos regiones en donde se observa un cambio de pendiente. En la figura 3.5, se muestra la representación de la determinación gráfica de la *cmc* a través de la intersección entre los ajustes correspondientes a las regiones de monómeros y de micelas respectivamente.

El ajuste se hizo a partir de los datos de concentración en escala logarítmica ($\ln C_i$), lo cual es congruente con la ecuación de adsorción de Gibbs⁴. Para calcular el valor real de la *cmc* únicamente se obtiene el equivalente de $\ln C = -2.4232$ en términos de la concentración en g/L, lo que corresponde a un valor de $C = 0.088$ g/L, correspondiente a la *concentración micelar crítica* del Synperonic PE/F108.

Por otra parte, se hizo una comparación entre la compañía *BASF* fabricante de éste surfactante que reporta un valor de la *cmc* del Synperonic PE/F108 del orden de 0.069 g/L y con el valor que se determinó a través del estudio de tensión superficial en éste trabajo, el cual es del orden de 0.088 g/L. La diferencia entre estos valores (de 0.019) se debe principalmente al grado de pureza que tiene cada surfactante. Por ejemplo, *BASF* trabaja con surfactantes de alta pureza y en nuestro caso, el surfactante con el que se trabajó es de grado industrial y de menor pureza, lo cual puede influenciar en la medida de la *concentración micelar crítica*.

3.1.3 Determinación de la *cmc* mediante fluorescencia

Las medidas de fluorescencia se llevaron a cabo también para la determinación de la concentración micelar crítica del Synperonic PE/F108. Se obtuvieron espectros de emisión a partir de las mediciones de fluorescencia de pireno en solución acuosa de surfactante. Por medio de los espectros de emisión fue posible determinar la intensidad de los picos 1 y 3 característicos de la señal de pireno que se presentan a ciertas longitudes de onda (373 y 382 nm).

Se realizaron 2 experimentos de las medidas de fluorescencia de pireno en solución de surfactante a las mismas condiciones de operación. La figura 3.6 muestra los espectros de emisión de fluorescencia de un mismo experimento. En la figura 3.6 (a) se muestra un espectro de forma global a partir de las mediciones de fluorescencia de pireno en solución de surfactante a diferentes concentraciones de Synperonic PE/F108 en un rango de concentraciones de **0.0035 – 0.20 g/L**, con 17 intervalos. La figura 3.6 (b) muestra una comparación entre los espectros a las concentraciones inicial y final dentro del rango de medición, del mismo experimento de la figura 3.6 (a).

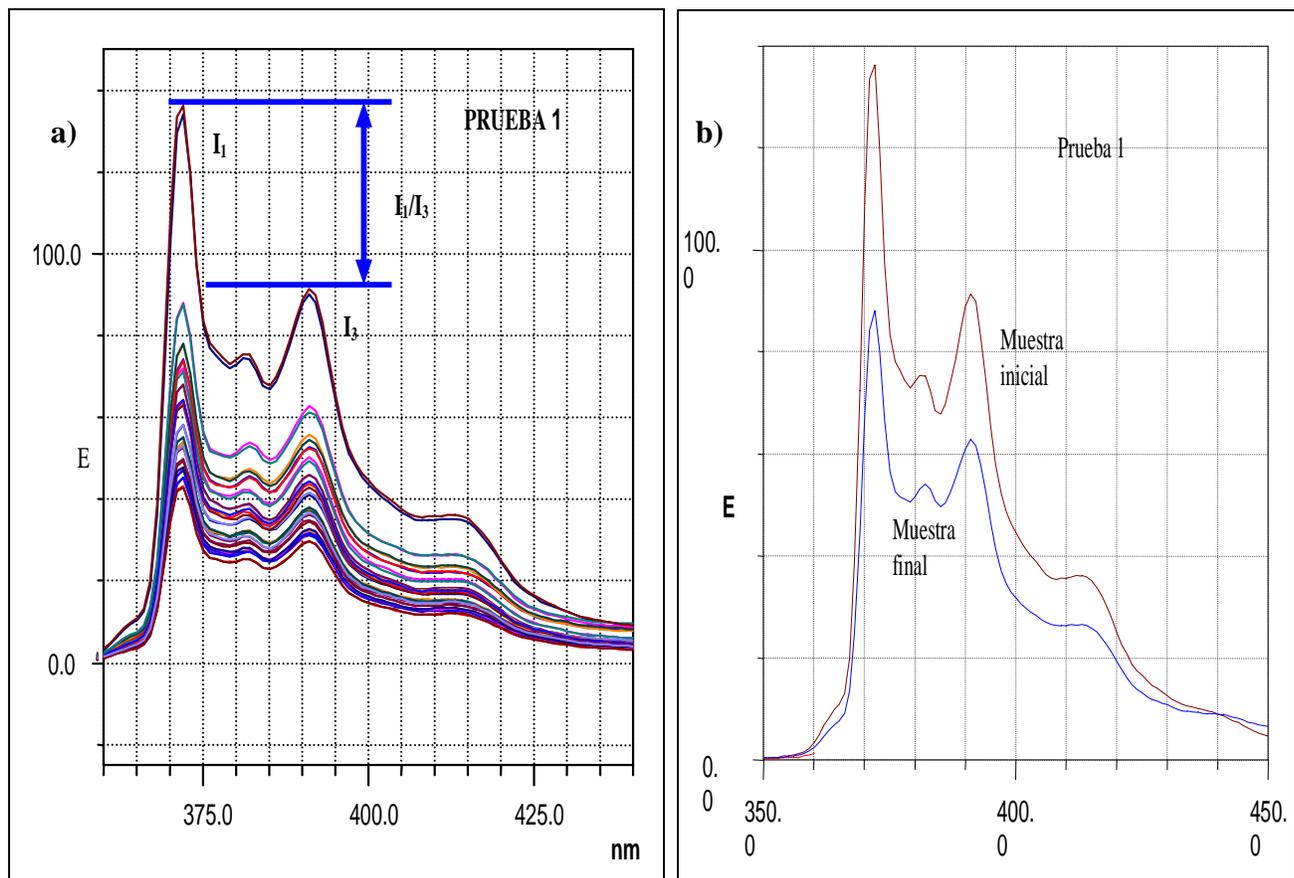


Figura 3.6 (a) Fluorescencia de pireno en solución de Synperonic PE/F108 en función de la concentración de surfactante, (b) Señal de pireno a concentraciones por debajo v por arriba de la *cmc*.

En la figura 3.6 (a) se observa una disminución en la distancia de los picos 1 y 3 a medidas que aumenta la concentración de surfactante. En este espectro se puede ver claramente como disminuye la distancia entre los picos 1 y 3, comparando la medida inicial (a una concentración de 0.0035 g/L de Synperonic PE/F108) con la medición final (a concentración de 0.196 g/L de Synperonic PE/F108).

En general, se puede observar que las intensidades de los espectros de fluorescencia del pireno cambian a medida que aumenta la concentración de surfactante, en particular en los picos 1 y 3 de la señal de pireno en solución de surfactante. La variación de la distancia entre los picos 1 y 3 se refleja directamente en la relación de intensidades I_1/I_3 .

Tomando en cuenta lo anterior, se determinó la relación de intensidades I_1/I_3 de los espectros de fluorescencias para cada uno de los 2 experimentos realizados. Se hizo con el objetivo de ver la variación de la relación I_1/I_3 en función de la concentración de surfactante, y así poder determinar la *cmc* del Synperonic PE/F108 a través del método de pireno I_1/I_3 .

En la figura 3.7 se muestra la variación de la relación de intensidades I_1/I_3 en función de la concentración de surfactante Synperonic PE/F108, para el promedio de los dos experimentos de fluorescencia que se llevaron a cabo.

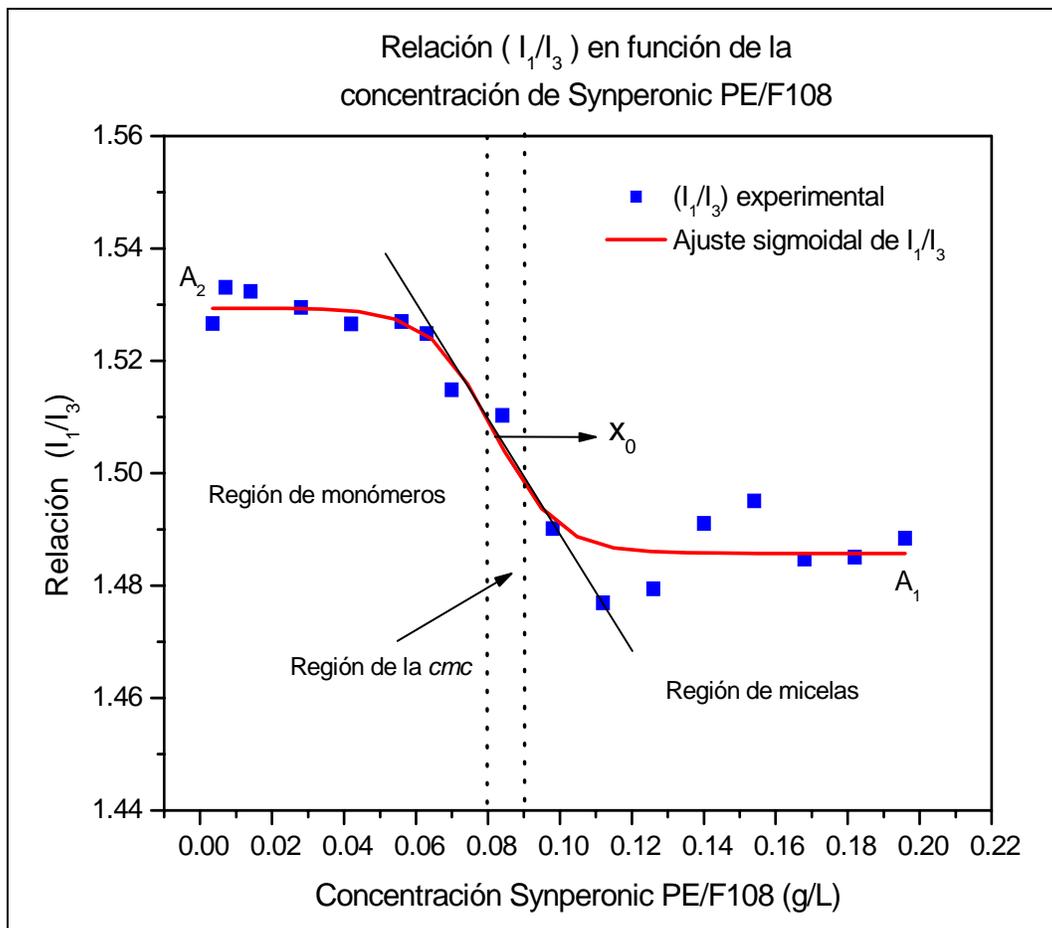


Figura 3.7 Variación de la relación I_1/I_3 de Pireno en solución de surfactante, en función de la concentración de Synperonic PE/F108

En la gráfica de la figura 3.7 se observa que la relación de intensidades I_1/I_3 cambia a medida que aumenta la concentración de surfactante en la solución micelar. Se puede ver que el comportamiento de la relación I_1/I_3 es que disminuye con una tendencia sigmoideal en la que se aprecia una región de transición. Con el objetivo de observar mejor dicha tendencia, se realizó un ajuste sigmoideal a través de la función de Boltzman para una sigmoide:

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad (3.1)$$

Donde A_1 y A_2 son las asíntotas inicial y final respectivamente de la sigmoide, x es la variación de la abscisa, x_0 es la abscisa en el centro de la sigmoide y dx es la derivada de x , como se muestra en la figura 3.7. El cambio abrupto que se presenta en la relación I_1/I_3 en la figura 3.7, se atribuye a la región en la que se encuentra la *concentración micelar crítica (cmc)* en el rango de concentraciones de **0.08 –0.09 g/L**. Por lo tanto, el valor de x_0 corresponde al valor estimado de la *cmc*, que resultó de **0.081 g/L** a través del ajuste sigmoideal.

Es importante señalar que éste comportamiento coincide con los espectros de fluorescencia de pireno en solución acuosa, típicos de un surfactante, tal como se vio en el método del pireno I_1/I_3 en el capítulo 2. Ejemplo de ello, son los espectros de fluorescencia del Pireno en solución acuosa del tensoactivo SDS⁵ (Sodium dodecyl sulphate), así como la variación de la relación de intensidades, los cuales se muestran en la figura 2.11.

Los resultados obtenidos de las medidas de fluorescencia demuestran que esta técnica experimental es una alternativa para la determinación de la *cmc* de diferentes tipos de surfactantes a través del método de Pireno I_1/I_3 .

3.1.4 Comparación de la *cmc* entre las medidas por tensión superficial y fluorescencia

La figura 3.8 muestra una comparación entre las medidas de tensión superficial y la relación de intensidades I_1/I_3 obtenidas de fluorescencia, del Synperonic PE/F108 en solución acuosa. En la figura 3.8 se observa la región de la *cmc*. Cabe señalar que las dos gráficas se encuentran a la misma escala de concentraciones*.

* La escala de concentración es la misma para las dos gráficas de fluorescencia y tensión superficial. La concentración se encuentra en escala logarítmica (ln C) para tener consistencia en la comparación entre ambas técnicas experimentales.

Al comparar ambas técnicas, se puede ver claramente que la región de la *cmc* coincide en las dos gráficas. Por lo que conviene resaltar una vez más que en las medidas de tensión superficial, la *cmc* fue de **0.088 g/L** y en las medidas de fluorescencia, la región de la *cmc* se encontró dentro del rango de de **0.080 – 0.09 g/L**. De ésta forma se corrobora la región en la que se encuentra la *concentración micelar crítica* del surfactante Synperonic PE/F108.

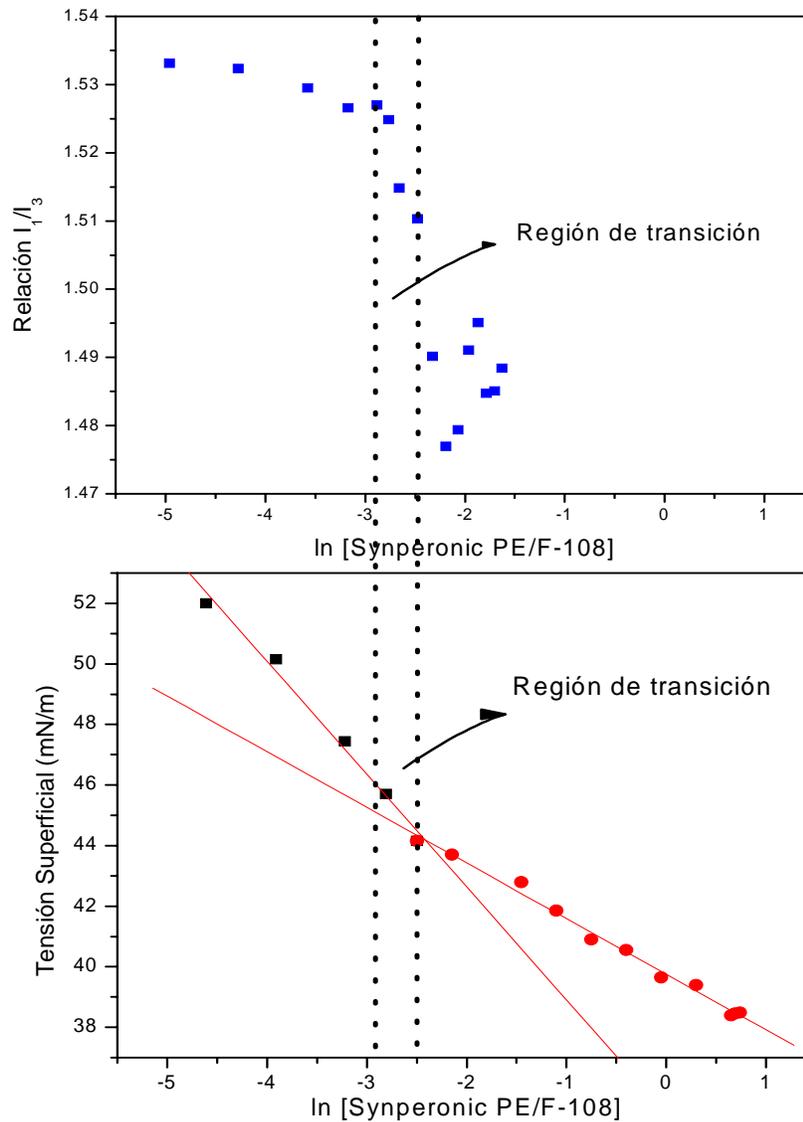


Figura 3.8 Comparación de la *cmc* del Synperonic PE/F108 entre las técnicas experimentales de tensión superficial y fluorescencia

3.1.5 Análisis del comportamiento del sistema micelar por DLS

Las medidas de *dispersión dinámica de luz* para el sistema micelar, se hicieron a diferentes concentraciones de surfactante Synperonic PE/F108, en un intervalo de 1-15 g/L, a 20, 25 y 30 g/L. Se estableció éste rango de concentraciones para identificar la morfología del sistema a altas concentraciones de surfactante debido a que es una región en la que se garantiza la formación de micelas porque se encuentra a concentraciones mayores a la *cmc* del surfactante Synperonic PE/F108.

El tratamiento de datos se hizo mediante funciones de correlaciones temporales de intensidad y de campo eléctrico (funciones de correlación g_1 y g_2). Los resultados por *DLS* se pueden analizar a través de diferentes tipos de análisis (presentados en el capítulo 2), por medio de los cuales es posible obtener información acerca de parámetros como el tamaño de partícula y los coeficientes de difusión de un sistema.

En éste trabajo, se analizaron los resultados por medio de dos análisis: análisis mediante CONTIN y análisis multimodal (ajuste bimodal).

3.1.5.1 Resultados del análisis mediante CONTIN

Se hizo un análisis por CONTIN de las mediciones de dispersión de luz que se llevaron a cabo a diferentes concentraciones de surfactante: 1-15, 20, 25 y 30 g/L de Synperonic PE/F108. A través de este método de análisis, se determinó la función de correlación de campo eléctrico $g_1(s, t_d)$ que se obtiene al resolver la ecuación 2.31 a través del programa CONTIN, el cual se encuentra adaptado al software del equipo dispersor de luz.

En la figura 3.9 se muestran las gráficas de la función de correlación de campo eléctrico g_1 a 1, 7 y 30 g/L de surfactante. Se presentan estas 3 gráficas del total de las medidas, considerando que son las más representativas, ya que en los demás casos el comportamiento es semejante.

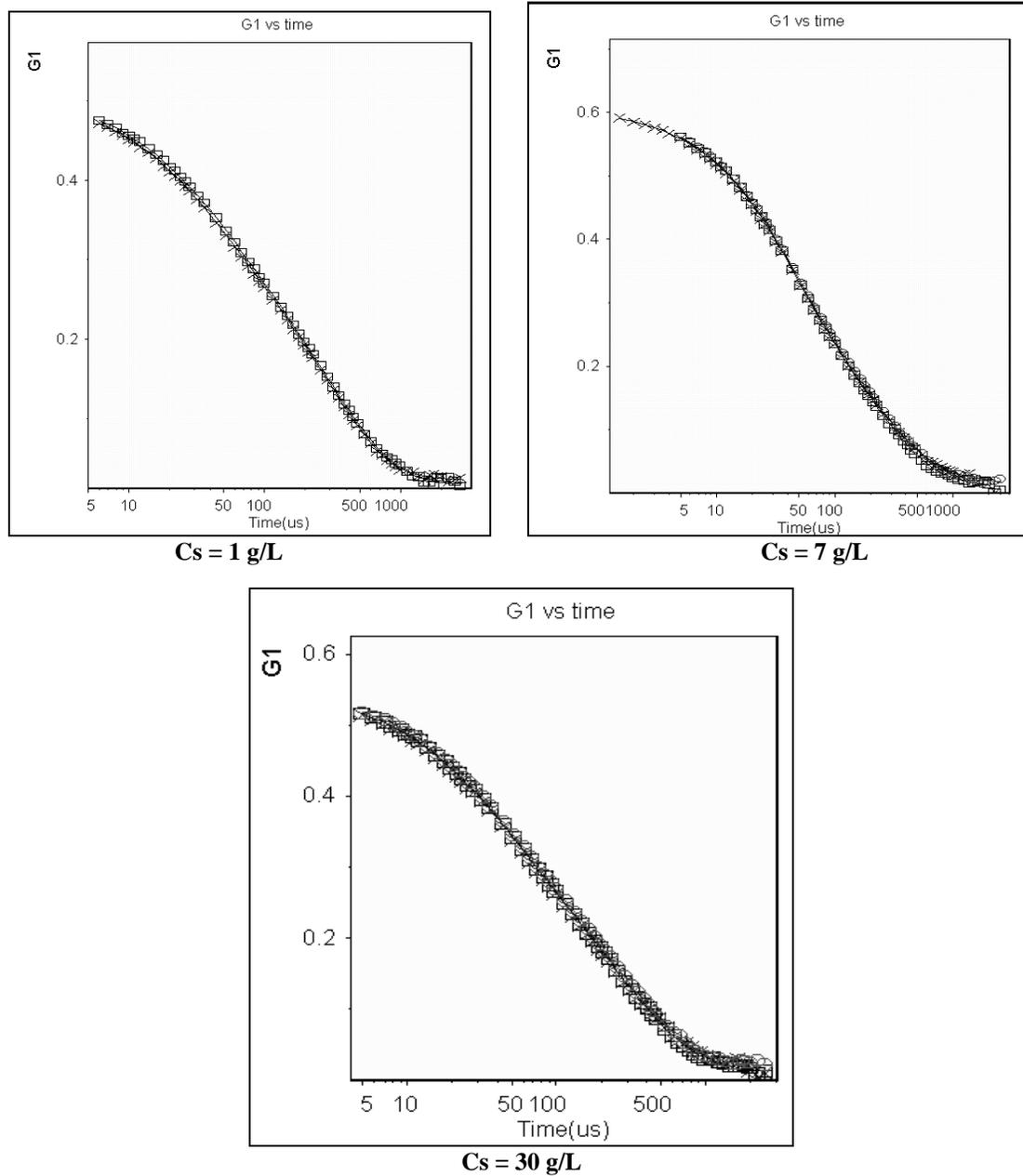


Figura 3.9 Representación grafica de la función de correlación de campo eléctrico en función del tiempo de retardo (t_d) a concentraciones de 1, 7 y 30 g/L de surfactante Synperonic PE/F108

A partir de la función de correlación de campo eléctrico $g_1(s, t_d)$ obtenida por CONTIN, es posible determinar la distribución de los coeficientes de difusión, y por lo tanto identificar los modos difusivos que se encuentran presentes en un sistema. La figura 3.10 muestra la distribución de los coeficientes de difusión, a 1 y 30 g/L de Synperonic PE/F108.

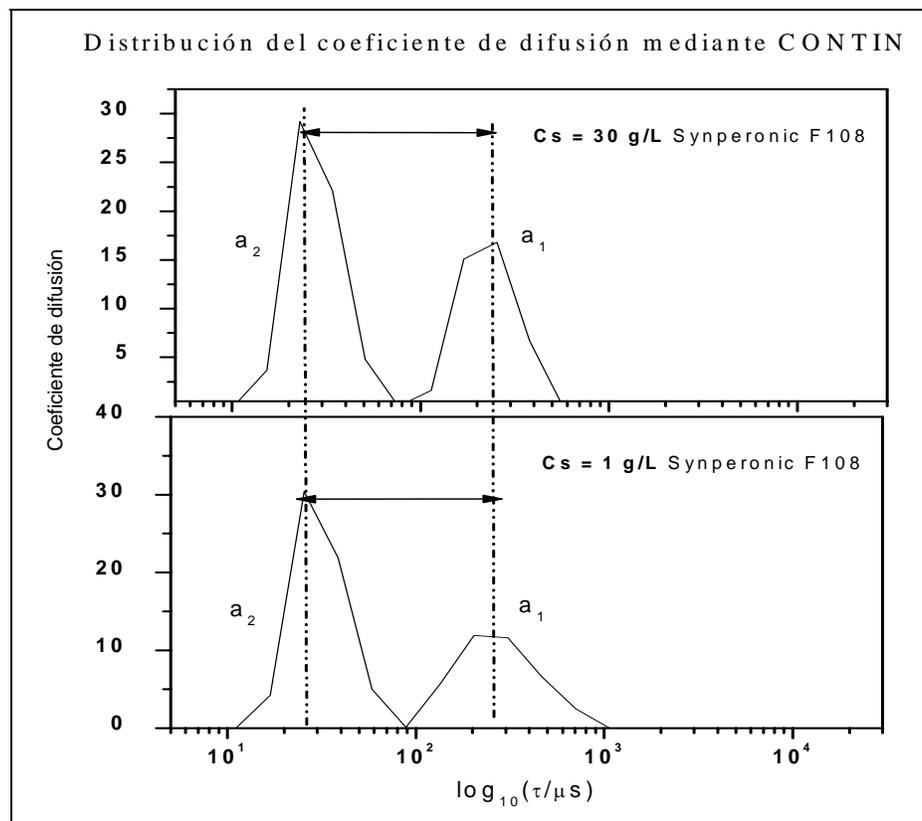


Figura 3.10 Representación gráfica de la distribución del coeficiente de difusión mediante el análisis por CONTIN, a concentraciones de 1 y 30 g/L de surfactante Synperonic PE/F108

En la figura 3.10 se observa que en la distribución del coeficiente de difusión se tienen dos contribuciones (denotadas como a_1 y a_2), las cuales corresponden a dos modos difusivos. Al analizar la gráfica es importante señalar que la distancia entre las contribuciones es la misma e independiente de la concentración de surfactante. Por otro lado, la altura de las contribuciones es aproximadamente igual en las dos concentraciones de Synperonic PE/F108, por lo tanto, se puede decir que las contribuciones de los dos modos difusivos presentes en el sistema, son constantes y no cambian con la concentración de surfactante.

3.1.5.2 Resultados del análisis mediante el ajuste bimodal

Para obtener la función g_1 , primero es necesario determinar la función de correlación temporal de intensidad normalizada g_2 mediante un *ajuste bimodal* de la función G_2 (ecuación 2.36, Cap. 2), a partir de los datos experimentales. Por ejemplo, en la figura 3.11 se presenta la función G_2 del ajuste bimodal para una concentración de surfactante de 1 g/L. Se hicieron 3 medidas y se tomó el promedio de dichas medidas.

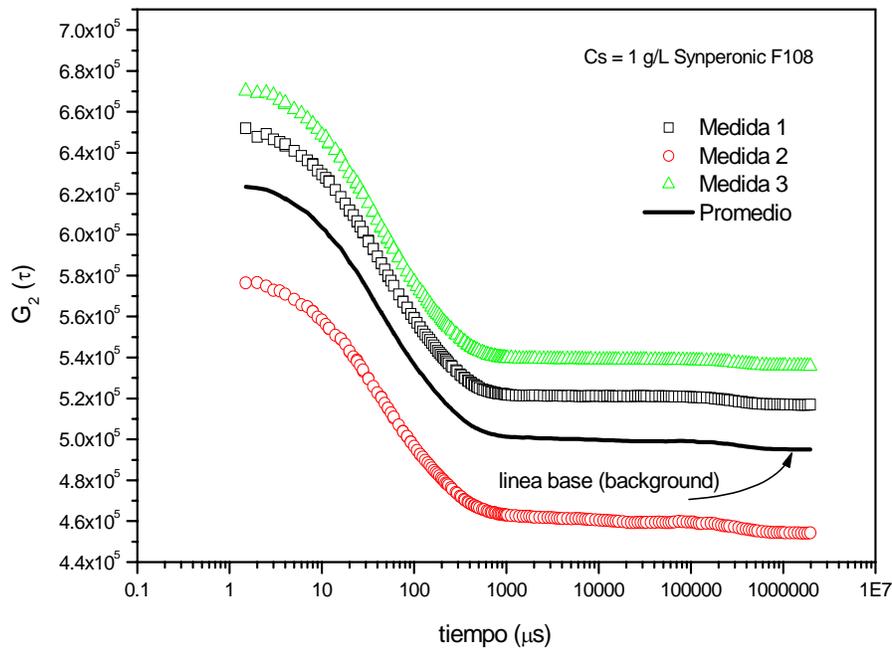


Figura 3.11 Representación gráfica del ajuste bimodal de la función de intensidad G_2 como una dependencia del tiempo, a una concentración de 1 g/L de surfactante Synperonic PE/F-108

La función de correlación temporal normalizada g_2 se obtiene mediante la relación de la función G_2 y la línea base o background (ecuación 2.18). La función g_1 se determinó mediante la aplicación de la ecuación 2.19 (capítulo 2). Ambas funciones g_1 y g_2 a 1 g/L de surfactante, se muestran en la figura 3.12.

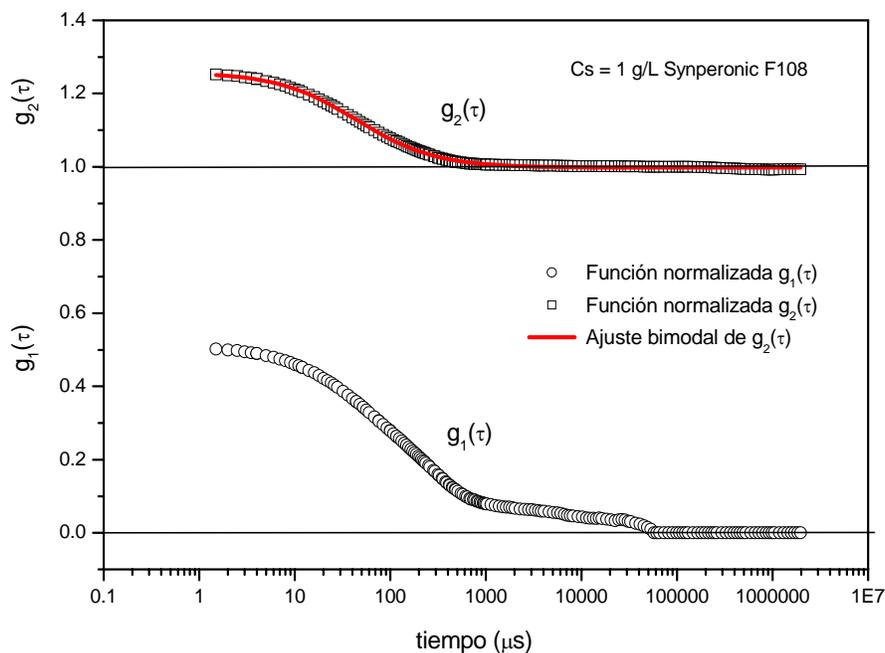


Figura 3.12 Representación gráfica de las funciones de correlación g_1 y g_2 normalizadas, como una dependencia del tiempo, a una concentración de 1 g/L de surfactante Synperonic PE/F-108

De la misma manera, se determinó la función g_1 para todas las mediciones experimentales dentro del rango de concentraciones de surfactante de 1-15, 20, 25 y 30 g/L.

3.1.5.3 Contribuciones de los modos difusivos en solución acuosa de Synperonic PE/F108

Como resultado del ajuste bimodal se determinó la función de correlación g_1 , y a partir de ésta, las contribuciones de los modos difusivos. La figura 3.13 muestra las contribuciones a_1 y a_2 en función de la concentración de surfactante Synperonic PE/F108, obtenidas a partir del ajuste bimodal.

Al comparar las dos contribuciones de los modos difusivos a_1 y a_2 en la figura 3.13, se puede observar un comportamiento similar entre ambas contribuciones y se observa que presentan una tendencia constante. Sin embargo, es importante hacer notar que la contribución a_2 es mayor que a_1 . Por lo que estos resultados coinciden con los obtenidos a través del análisis por CONTIN.

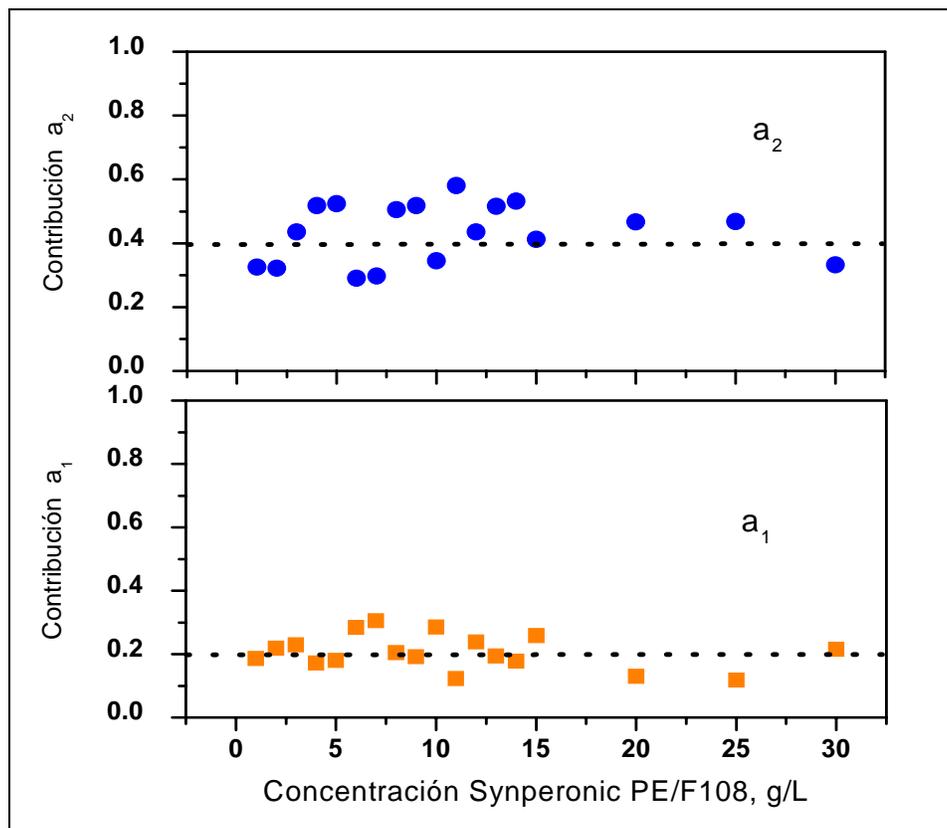


Figura 3.13 Representación gráfica de las contribuciones a_1 y a_2 obtenidas mediante el análisis por el ajuste bimodal, a concentraciones de 1-15 g/L, 20, 25 y 30 g/L de surfactante Synperonic PE/F108

3.1.5.4 Determinación de los coeficientes de difusión del Synperonic PE/F108 en solución acuosa

Tomando en cuenta que en el sistema micelar están presentes dos modos difusivos, se determinaron los valores de los coeficientes de difusión D_1 y D_2 a partir del ajuste bimodal a diferentes concentraciones de surfactante. Los coeficientes de difusión se calcularon mediante la aplicación de la ecuación 2.47 (cap. 2), tomando en cuenta sólo dos términos de la ecuación debido a que se aplicó un ajuste bimodal. En la figura 3.14 se muestra el comportamiento de los coeficientes de difusión D_1 y D_2 , en función de la concentración de surfactante.

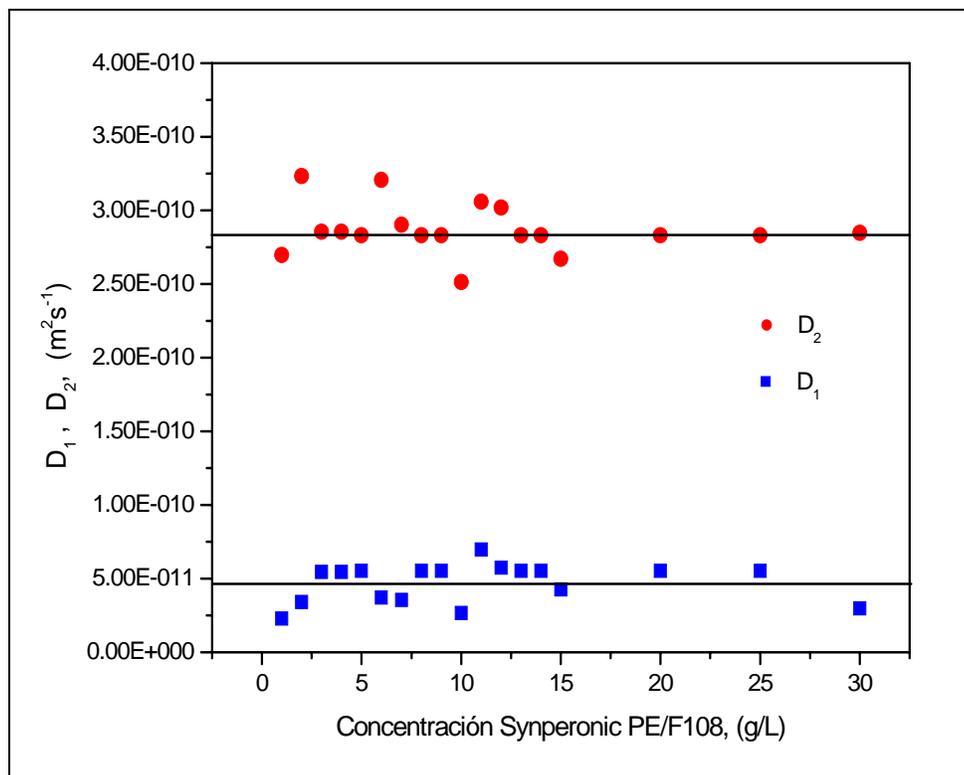


Figura 3.14 Variación de los coeficientes de difusión, en función de la concentración de surfactante Synperonic PE/F-108 obtenidos mediante el ajuste bimodal

En general, en la figura 3.14 se puede ver que los coeficientes de difusión D_1 y D_2 son prácticamente constantes e independientes de la concentración de surfactante. Se observa que los coeficientes de difusión se encuentran dentro del orden de 10^{-10} y 10^{-11} .

En algunas investigaciones sobre los copolímeros tribloque en solución acuosa, se han determinado dos coeficientes de difusión como en el caso de la investigación de *Isabella Goldmints et. al.*⁶. Otro autor importante es *Wyn Brown*, quien ha realizado diversas investigaciones^{7, 8, 9, 10} junto con otros investigadores sobre este tema y también encontraron dos coeficientes de difusión en sistemas micelares de copolímeros tribloque. Además, *David Attwood et. al.*¹¹ encontraron que el coeficiente de difusión aparente (promedio) es del orden de 10^{-11} , lo cual es congruente con los resultados del presente trabajo, como se puede ver en la figura 3.14. De estos coeficientes de difusión, uno se asocia a las moléculas de surfactante solas (cuando se encuentran como monómeros), y el otro es asociado a la presencia de micelas en el sistema.

Por otra parte, la estructura de las micelas del Synperonic PE/F108 en solución acuosa se considera esférica debido a que existen investigaciones previas por parte de *Mortensen*¹², *Wyn Brown*¹³ y otros investigadores, donde observaron que los cambios de la estructura micelar se presentan a altas temperaturas; de esferas a elipsoides (a 60°C aproximadamente) y posteriormente, de elipsoides a formas cilíndricas (alrededor de 70°C). A temperaturas mayores a 95°C, las estructuras son laminares.

3.1.5.5 Cálculo del radio hidrodinámico de la estructura micelar del Synperonic F108 en solución acuosa

La determinación del tamaño tanto de las moléculas de copolímero tribloque como de micelas de surfactante, se llevó a cabo mediante el cálculo del radio hidrodinámico. Para esto, se tomó en cuenta la ecuación de *Stokes-Einstein* que se presentó con más detalle en el capítulo 2 (ecn. 2.22). En la tabla 3.1 se muestran las constantes utilizadas en el cálculo del radio hidrodinámico, y se presentan los resultados de los radios hidrodinámicos de la estructura micelar en solución acuosa de surfactante.

Tabla 3.1 Radios hidrodinámicos del sistema micelar de Synperonic PE/F108 en solución acuosa

Constantes		Coefficientes de difusión promedios (m^2s^{-1})	Radio hidrodinámico (nm)
Constante de Boltzman, k (J/K)	1.38×10^{-23}	$D_1 = 2.87E-10$	$R_{h1} = 1.0$ (monómeros)
Temperatura, T (°C)	30		
Viscosidad del agua, (kg/ms)	0.000798	$D_2 = 4.73E-11$	$R_{h2} = 5.9$ (micelas)

Los resultados muestran que en el sistema coexisten dos estructuras diferentes de tamaños diferentes. Como ya se mencionó antes, esto se atribuye a dos fenómenos: la presencia de moléculas de surfactante y la presencia de micelas de surfactante. El radio hidrodinámico más pequeño (R_{h1}) se considera para los monómeros de surfactante en solución acuosa, y el radio hidrodinámico más grande (R_{h2}) es asociado al tamaño de las micelas de Synperonic PE/F108 en solución acuosa.

Los resultados son consistentes con investigaciones previas sobre algunos copolímeros tribloque debido a que se encuentran dentro del orden reportado en literatura^{14, 14} (4-5 nm). Por otro lado, *Wyn Brown et. al.*¹⁰ establecieron que el tamaño de los monómeros en solución micelar es de 1.5-3 nm y el de las micelas del rango de 8-13 nm para diferentes copolímeros tribloque.

3.1.5.6 Determinación de los coeficientes de difusión aparentes del sistema micelar de Synperonic PE/F108 en solución acuosa

En el estudio de dispersión dinámica de luz del sistema micelar del Synperonic PE/F108, fue posible determinar los coeficientes de difusión aparentes a diferentes concentraciones de surfactante.

Lo anterior se realizó a través de un ajuste lineal de la función de correlación temporal g_1 normalizada, medida a tiempos cortos. El ajuste se hace mediante el promedio de la función g_1 de las medidas que se hicieron en cada experimento.

En general, el *coeficiente de difusión aparente* D_{app} es un promedio de los modos difusivos que se encuentran en el sistema y aplica en el caso de tiempos cortos, por lo que se considera la definición general de g_1 para su determinación:

$$g_1 \approx \exp(-D_{app}s^2t) \quad (3.2)$$

Aplicando \ln en la expresión anterior, tenemos:

$$\ln g_1 = -D_{app}s^2t \quad (3.3)$$

Haciendo una analogía de la ecuación 3.3 con la ecuación de una recta: $y = mx + b$

Donde: $y = \ln g_1$ $x = t$ $m = -D_{app}s^2$ $b = 0$

El ajuste lineal se obtiene al graficar los datos de $\ln(g_1)$ en función del tiempo (t), y a través del valor de la pendiente obtenida del ajuste, se calcula el coeficiente de difusión aparente:

$$D_{app} = -\frac{m}{s^2} \quad (3.4)$$

A partir de la ecuación 3.4 se determinaron los coeficientes de difusión aparentes a distintas concentraciones de surfactante. En la figura 3.15 se muestran la variación de los coeficientes de difusión aparentes a diferentes concentraciones de Synperonic PE/F108.

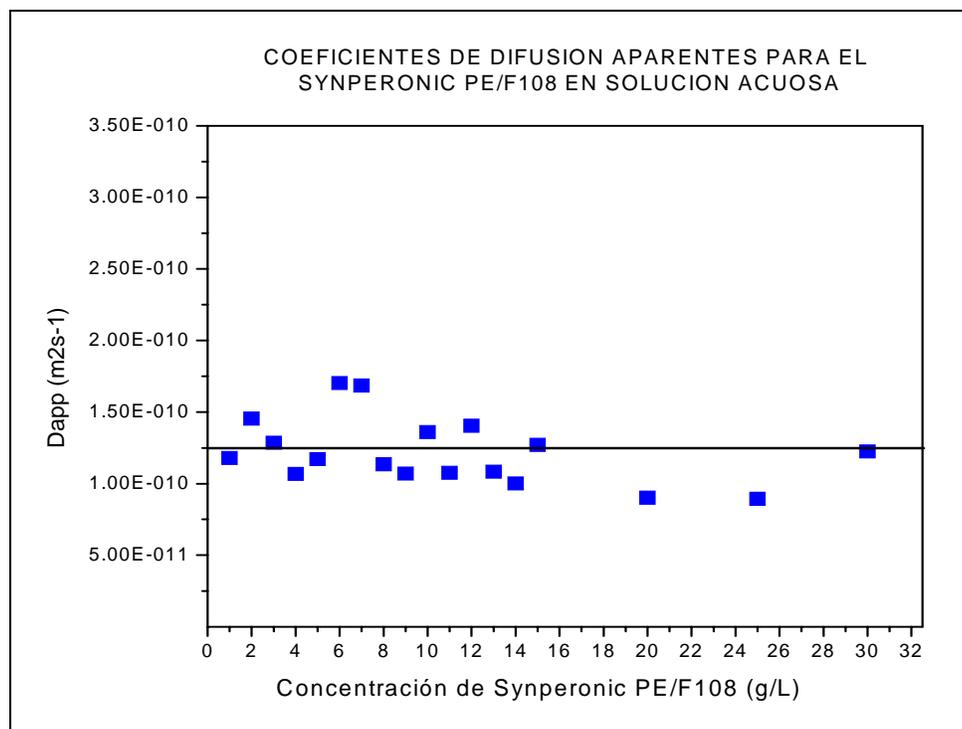


Figura 3.15 Variación del coeficiente aparente en la solución micelar, en función de la concentración de Synperonic PE/F108

En la figura 3.15 se observa que la variación de los coeficientes de difusión aparentes no es significativa de una concentración de surfactante a otra, y que la tendencia que presenta es prácticamente lineal. Los valores de los coeficientes de difusión aparentes a diferentes concentraciones de Synperonic PE/F108 se encuentran dentro de un rango pequeño (1.0×10^{-10} - 1.7×10^{-10}), por lo cual las fluctuaciones en ese rango no se pueden considerar como una variación del D_{app} en la solución micelar.

3.2 Estudio de la emulsión O/W

En ésta sección se analizan los resultados acerca de los estudios que se llevaron a cabo para entender el comportamiento de la emulsión O/W, estabilizada a través del surfactante Synperonic PE/F108. Primero, se estudió la influencia que tiene la composición de los componentes de la emulsión en su estabilidad, por medio del dispersor de luz Turbiscan, para analizar los mecanismos de desestabilización que se presentan en la emulsión O/W de una resina epoxi en agua.

Por otro lado, se realizó un estudio termodinámico de la emulsión O/W mediante la determinación de las compresibilidades parciales, obtenidas de las medidas de densidad y velocidad del sonido. También se estudió el comportamiento de la emulsión O/W a través de los coeficientes de difusión, determinados por dispersión dinámica de luz (DLS).

3.2.1 Influencia de la composición en la estabilidad de la emulsión O/W

La evaluación y el análisis de la estabilidad de la emulsión O/W, se llevó a cabo mediante un estudio de carácter cualitativo y exploratorio, a través del dispersor de luz Turbiscan. Como se vio en el capítulo 2, este equipo proporciona información acerca de los mecanismos de desestabilización de una emulsión.

En este estudio se hicieron 4 pruebas a diferentes concentraciones de surfactante Synperonic PE/F108 y de resina (a 5, 10, 15 y 20 % en peso de Synperonic PE/F108, y a 95, 90, 85 y 80 % en peso de resina), para ver el efecto que tiene la composición en la estabilidad de la emulsión.

La composición a la cual se logró obtener la estabilidad de la emulsión fue en una proporción de 2:8 (surfactante: resina), que corresponde a una concentración de resina de 91.51 g/L, es decir, 80 % de resina en la emulsión O/W. A partir de esta composición, se realizaron 3 pruebas en el dispersor de luz Turbiscan para analizar los mecanismos de desestabilización presentes en la emulsión.

En la figura 3.16 se muestra el análisis de la emulsión O/W a través de una medida por Turbiscan. Se observa un diagrama de retro-difusión (en unidades arbitrarias), en función de la longitud de la celda en la cual se encuentra la muestra (emulsión).

En la figura 3.16 se observa un porcentaje mínimo de retro-difusión del lado izquierdo del diagrama. Este comportamiento demuestra que al haber menor retro-difusión, el grado de sedimentación es mínimo, pues el parámetro de retro-difusión indica la cantidad de energía que no puede ser transmitida debido al acoplamiento de partículas. Lo anterior significa que sí existe sedimentación en la emulsión, sin embargo, éste mecanismo está presente en un grado mínimo y después de un largo tiempo. Por otro lado, no se presenta algún otro fenómeno o mecanismo de desestabilización como puede ser coalescencia, floculación o cremado que afectan la estabilidad de la emulsión.

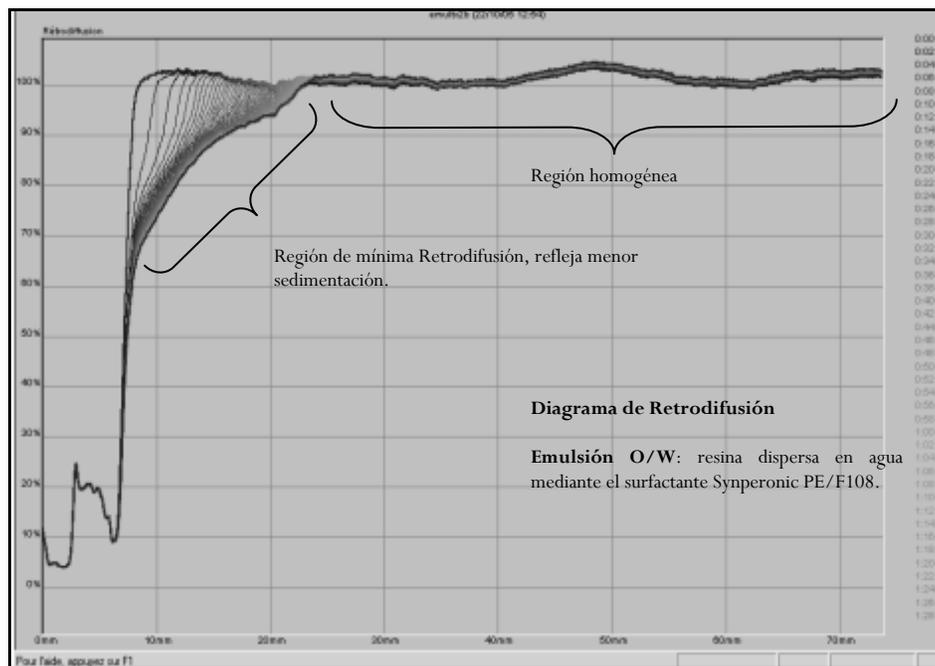


Figura 3.16 Análisis de la emulsión O/W mediante el Dispensor de Luz Turbiscan

Con el resultado obtenido en el análisis de la emulsión por medio del dispensor de luz Turbiscan para determinar el grado de estabilidad, se puede establecer que la estabilidad de la emulsión es aceptable, y por lo tanto, es posible dispersar la resina epoxi bisfenol A en agua mediante la adición del surfactante Synperonic PE/F108.

3.2.2 Comportamiento de la emulsión O/W estable

Como se mencionó al inicio de este trabajo, el objetivo principal es estudiar la emulsión O/W una vez estabilizada.

Para cumplir con el objetivo planteado, se llevaron a cabo dos estudios fundamentales: (1) análisis de los coeficientes de difusión por medio de las medidas por *DLS*, y (2) análisis de la emulsión O/W mediante la determinación de compresibilidades parciales. A continuación se presentan los resultados de ambos estudios realizados.

3.2.3 Análisis de la emulsión O/W mediante coeficientes de difusión por *DLS*

En el estudio de la emulsión O/W por dispersión dinámica de luz (*DLS*) se llevaron a cabo 6 experimentos a distintas concentraciones de surfactante (3, 5, 7, 14, 21 y 28 g/L). En cada experimento permaneció constante la concentración de surfactante Synperonic PE/F108 y se midió en un rango de concentraciones de resina entre 0.01-0.32 g/L.

Para cada disolución, se hicieron 5 mediciones en el equipo de dispersión de luz para asegurar la veracidad de los datos experimentales, y a partir de estas medidas se calcularon medidas promedio con las cuales se determinaron los resultados obtenidos. Las disoluciones se prepararon a diferentes concentraciones de resina a partir de la emulsión stock (ver capítulo 2).

En la preparación de las disoluciones, se adicionaron volúmenes muy pequeños de la emulsión a un volumen constante de 2500 μL (2.5 ml) de solución micelar de Synperonic PE/F108. Las concentraciones de resina y volúmenes de la emulsión utilizados en las disoluciones medidas por *DLS* para cada concentración de surfactante, se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Concentraciones de resina y volúmenes de la emulsión O/W utilizados en los experimentos por *DLS*

Disoluciones	Vol. Emulsión (μL)	Concentración de resina (g/L)
1	3.00	0.0165
2	7.00	0.0384
3	10.00	0.0549
4	20.00	0.1098
5	30.00	0.1647
6	40.00	0.2196
7	50.00	0.2746
8	60.00	0.3295

Las medidas por DLS de la emulsión O/W permitieron determinar la función de intensidad G_2 a través de las cuentas de fotones*, las cuales son datos experimentales proporcionados por el equipo de dispersión de luz.

A partir de la función de intensidad G_2 , se determinó la función g_2 normalizada para cada medida y posteriormente el promedio de la función de todas las mediciones experimentales.

En las figuras 3.17-3.19, se muestra la función g_2 normalizada a tres de las concentraciones de surfactante medidas por DLS.

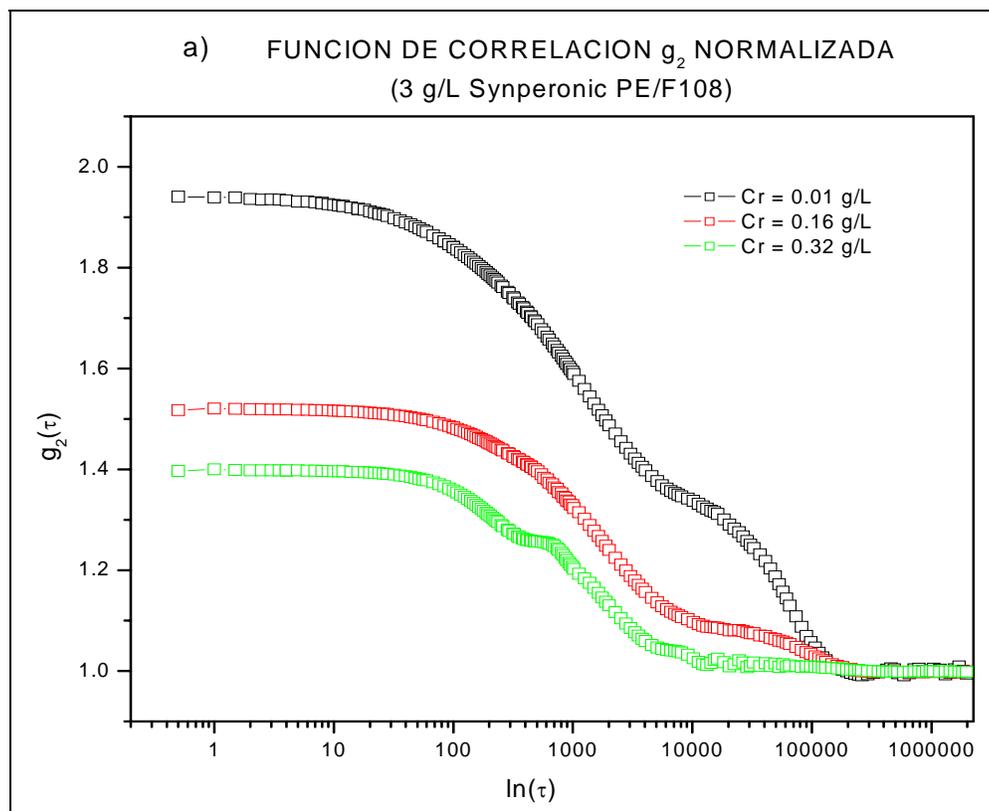
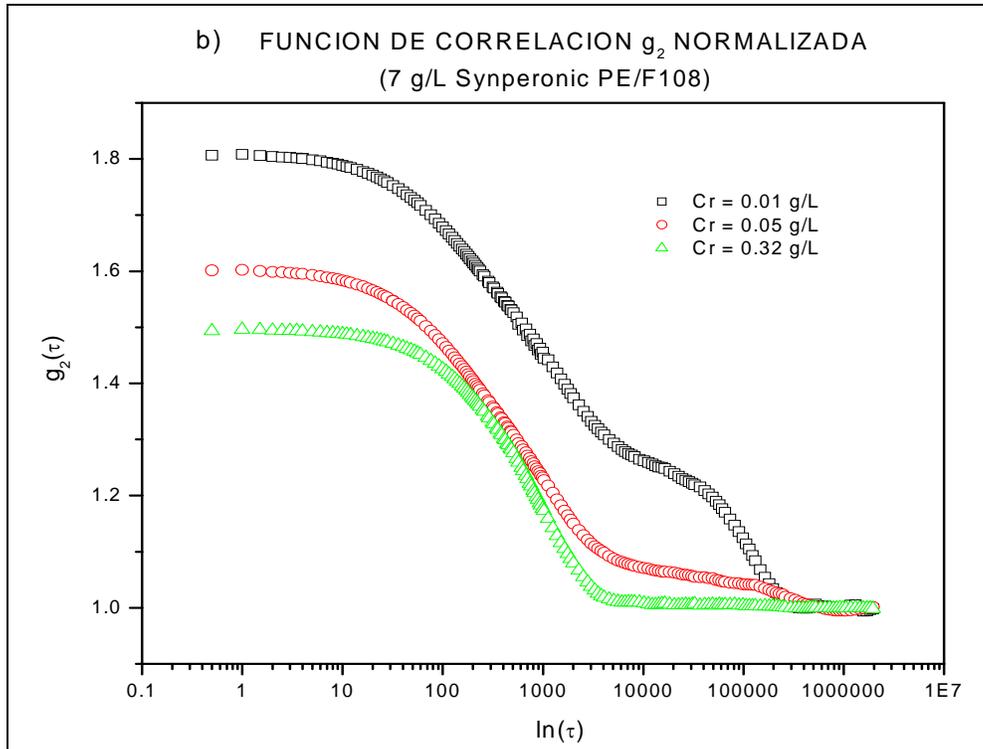
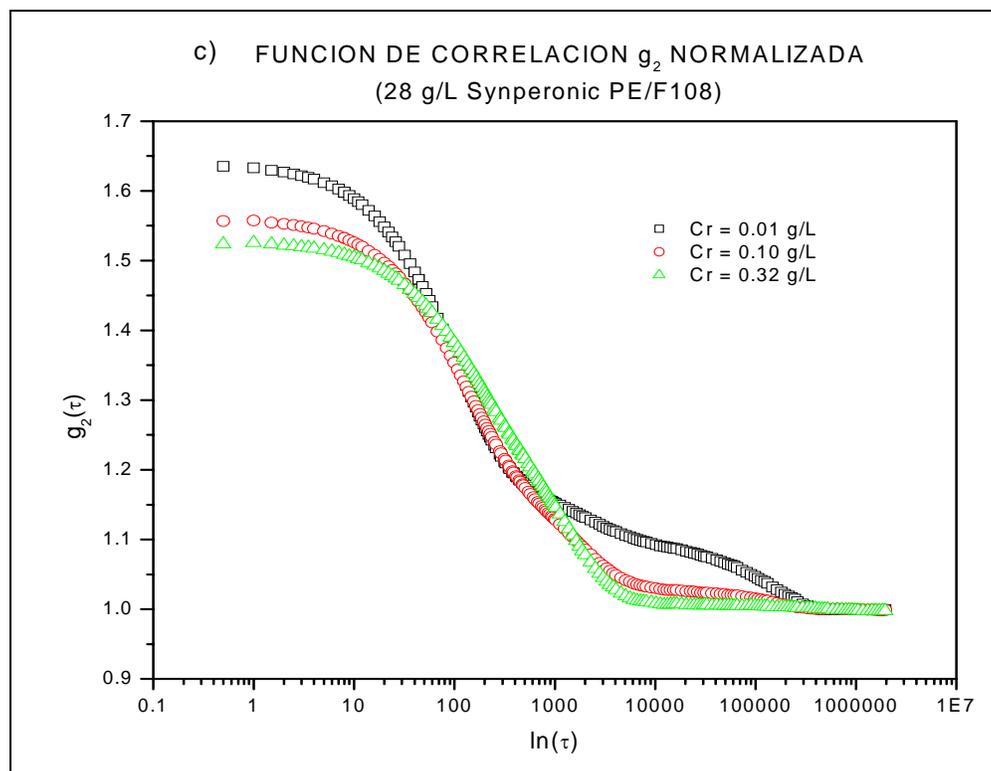


Figura 3.17 Función de correlación de intensidad g_2 normalizada, a 3 g/L de surfactante Synperonic F108

* La explicación detallada de la determinación de las funciones de correlación en dispersión dinámica de luz (DLS), se presentaron en el capítulo 2 de la tesis.

Figura 3.18 Función de correlación de intensidad g_2 normalizada, a 7 g/L de surfactante Synperonic F108Figura 3.19 Función de correlación de intensidad g_2 normalizada, a 28 g/L de surfactante Synperonic F108

En las figuras 3.17-3.19 se observa que hay una tendencia en la función g_2 , la cual se ve reflejada en una ligera curvatura que disminuye a medida que aumenta la concentración de resina, es decir, la curvatura de g_2 es mayor a la concentración mas pequeña c_{r1} que a la concentración c_{r2} , y así de forma sucesiva ($c_{r1} > c_{r2} > c_{r3}$).

También es importante analizar el comportamiento con la variación de la concentración de surfactante. Se observa que a medida que aumenta la concentración de surfactante, las curvas de la función g_2 se acercan más entre sí. En la figura 3.17, las curvas se encuentran separadas una de otra. A una concentración mayor de surfactante (7 g/L) las funciones de g_2 se acercan aún más (Fig. 3.18) hasta que llegan a una concentración de surfactante en la que se superponen en una región de la función g_2 normalizada, como se observa en la figura 3.19.

3.2.3.1 Contribuciones de los modos difusivos en la emulsión O/W

De la misma manera que se hizo para la solución micelar, en el sistema de la emulsión O/W se determinaron tres modos difusivos, estimados a través del análisis mediante CONTIN como una aproximación.

Tomando en cuenta lo anterior, las funciones de correlación se ajustaron a través del análisis multimodal. En específico, se aplicó un ajuste trimodal debido a que éste considera tres contribuciones atribuidas a los modos difusivos.

En particular, la función g_2 se determinó al aplicar la función de correlación g_1 de la ecuación 2.28, así como la *ecuación de Siegert* (2.19) que relaciona a ambas funciones de correlación, obteniendo como resultado la siguiente ecuación de ajuste:

$$g_2(t_d) = 1 + \beta \left[a_1 e^{-s^2 D_1 t_d} + a_2 e^{-s^2 D_2 t_d} + a_3 e^{-s^2 D_3 t_d} \right] \quad (3.5)$$

Las contribuciones denotadas como a_1 , a_2 y a_3 se determinaron al hacer el ajuste trimodal de la función g_2 normalizada. Por otra parte, la función g_2 depende del tiempo, por lo que se agrupó $(-s^2 D)$ como una constante denotada como c_i para cada término exponencial de la función g_2 :

$$c_1 = -s^2 D_1 \quad c_2 = -s^2 D_2 \quad c_3 = -s^2 D_3$$

Estos parámetros se obtienen del ajuste de la función de correlación g_2 . Así, de las ecuaciones anteriores se calculan los coeficientes de difusión D_1 , D_2 y D_3 , ya que el vector de dispersión s es una constante que depende del ángulo de dispersión, el cual permaneció constante (90°) en las medidas de dispersión de luz.

En la figura 3.20 se presentan las contribuciones a_1 , a_2 y a_3 de los modos difusivos, a diferentes concentraciones de surfactante Synperonic PE/F108.

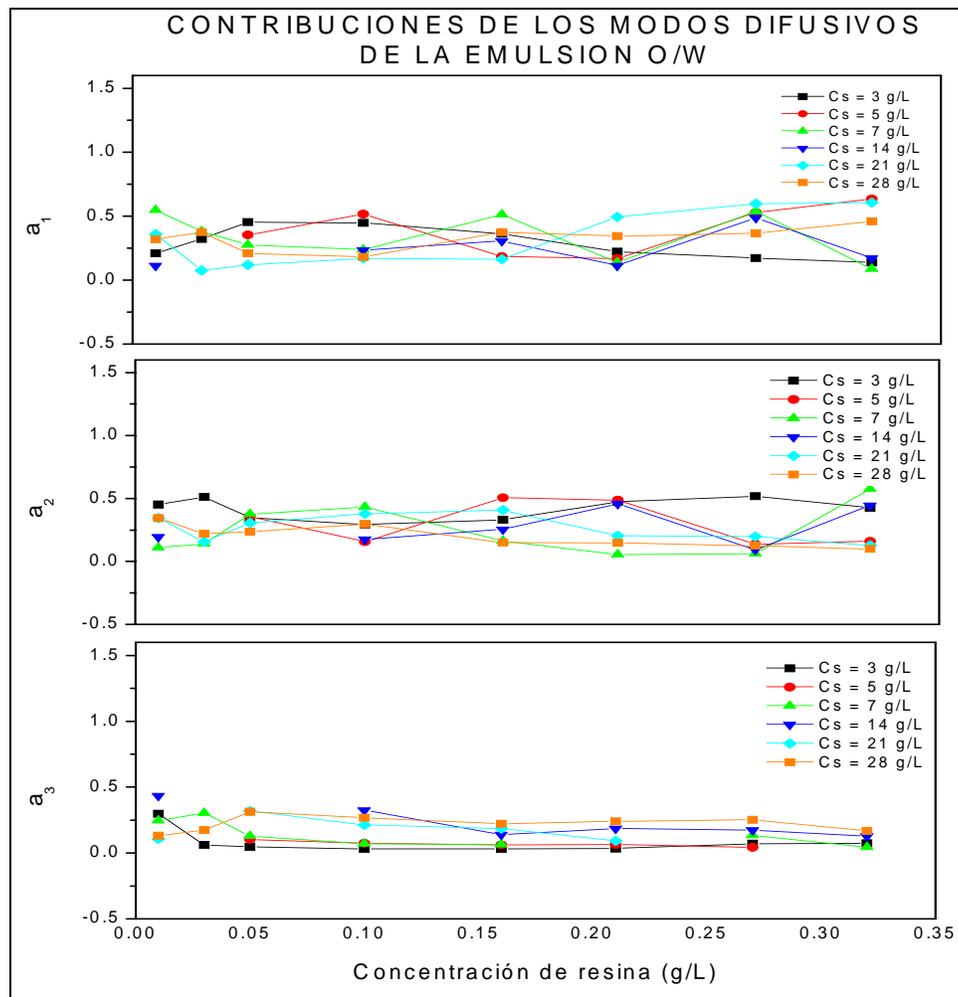


Figura 3.20 Variación de las contribuciones a_1 , a_2 y a_3 de los modos difusivos presentes en la emulsión O/W, a diferentes concentraciones de Synperonic PE/F108

Como se puede ver en la figura 3.20, las contribuciones de los modos difusivos presentan pequeñas fluctuaciones en un rango determinado, con lo cual se deduce que permanecen prácticamente constantes y por lo tanto son independientes de la concentración de resina y surfactante.

3.2.3.2 Determinación de los coeficientes de difusión para la emulsión O/W

Los coeficientes de difusión se determinaron a partir del ajuste trimodal de la función promedio g_2 normalizada (ecuación 3.1). Se determinaron los coeficientes de difusión para cada una de las concentraciones de resina y a diferentes concentraciones de surfactante. Cabe señalar que el ajuste trimodal fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales, por lo tanto, se determinaron 3 coeficientes de difusión. En la figura 3.21 se muestra la variación de los coeficientes de difusión D_1 , D_2 y D_3 en función de la concentración de resina, a diferentes concentraciones de surfactante en escala \log_{10} .

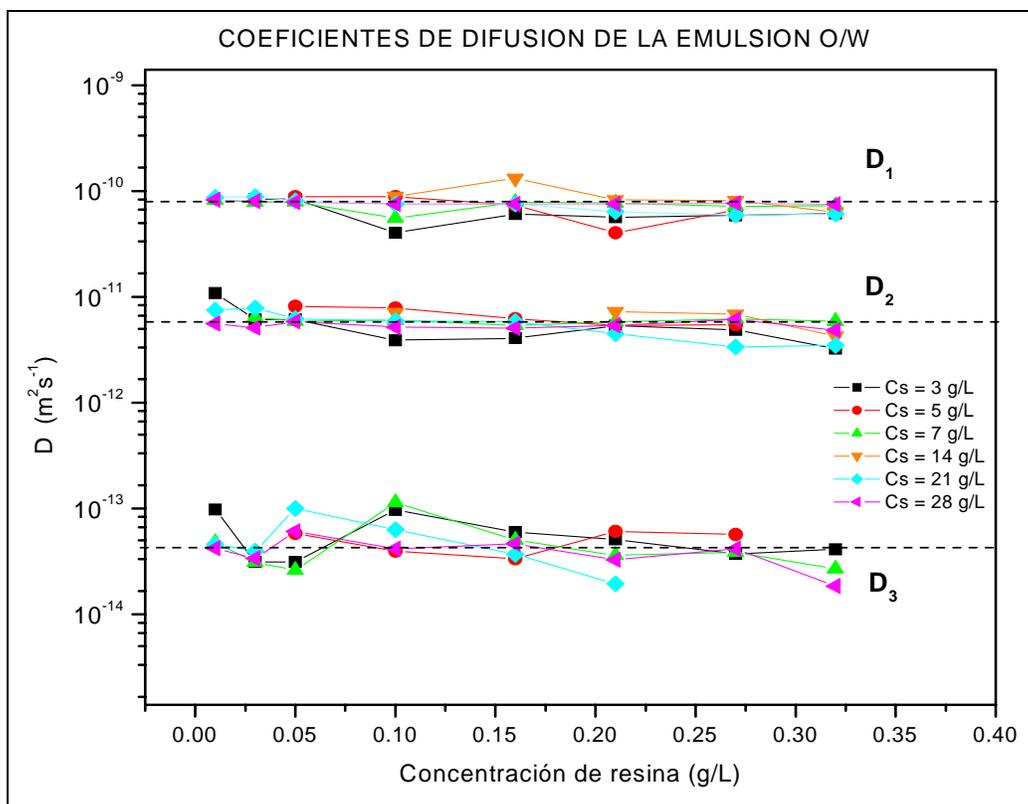


Figura 3.21 Variación de los coeficientes de difusión D_1 , D_2 y D_3 en función de la concentración de resina, para diferentes concentraciones de surfactante en la emulsión O/W

Como se puede ver en la figura 3.21, se presentan 3 coeficientes de difusión, lo cual indica que en el sistema existen 3 modos difusivos o procesos de relajación. Por otro lado, la gráfica de la distribución de los coeficientes de difusión muestra que cada uno de ellos (D_1 , D_2 y D_3) permanece prácticamente constante en el rango de concentraciones estudiado, por lo tanto, son independientes tanto de la concentración de resina como de surfactante Synperonic PE/F108.

De acuerdo a los resultados obtenidos con respecto a los modos difusivos presentes en el sistema de la emulsión O/W, se puede establecer que los coeficientes de difusión se deben a las diferentes formas de la estructura micelar. Tal como se ha considerado en otras investigaciones sobre este tema¹⁵, principalmente por *Wyn Brown y Alexandridis*, quienes determinaron tres coeficientes de difusión en un sistema en el que se solubiliza p-xileno en solución acuosa del surfactante copolímero tribloque L64.

Estos coeficientes de difusión fueron atribuidos a la presencia de monómeros (D_1), a las micelas del sistema (D_2), y a la formación de agregados complejos “clusters” (D_3). Para el mismo sistema, *Holger y Mats*¹⁶ también determinaron tres coeficientes de difusión del orden de 10^{-10} , 10^{-11} y 10^{-13} m^2s^{-1} debidos a la presencia de monómeros, micelas y agregados complejos.

3.2.3.3 Cálculo del radio hidrodinámico de la estructura de la emulsión O/W

Para determinar las dimensiones de la estructura que presenta el sistema de la emulsión O/W, se llevó a cabo el cálculo del radio hidrodinámico considerando los tres coeficientes de difusión resultantes de las medidas por DLS, y suponiendo que cada uno corresponde a las estructuras mencionadas anteriormente (monómeros, micelas y agregados complejos). Para el cálculo de los radios hidrodinámicos se consideró el promedio de los coeficientes de difusión D_1 , D_2 y D_3 debido a que son constantes e independientes de la concentración de resina y surfactante.

Por otro lado, también se aplicó la ecuación de *Stokes-Einstein* (ec. 2.22, capítulo 2) de igual forma que para la solución micelar de surfactante. Al utilizar dicha ecuación, es importante tener en cuenta que con ella sólo se obtiene una estimación o aproximación del tamaño de las partículas. En la tabla 3.3 se muestran las constantes utilizadas y los valores calculados de los radios hidrodinámicos correspondientes a la estructura de la emulsión O/W.

Tabla 3.3 Radios hidrodinámicos de la estructura de la emulsión O/W

Constantes	Coefficientes de difusión promedios (m^2s^{-1})	Radio hidrodinámico (nm)
Constante de Boltzman, k (J/K)	1.38×10^{-23}	$D_1 = 7.84E^{-11}$ $R_{h1} = 3.5$ (monómeros)
Temperatura, T (°C)	30	$D_2 = 7.12E^{-12}$ $R_{h2} = 39.1$ (micelas)
Viscosidad del agua, (kg/ms)	0.000798	$D_3 = 1.67E^{-13}$ $R_{h3} = 1664.5$ (“clusters”)

Los resultados de la tabla 3.3 muestran que en el sistema se encuentran presentes tres estructuras diferentes en forma y tamaño. Como ya se mencionó antes, esto se atribuye a tres fenómenos: la presencia de moléculas de surfactante como monómeros, la presencia de micelas y la formación de agregados complejos.

El radio hidrodinámico más pequeño (R_{h1}) corresponde a los monómeros de surfactante en emulsión, el de tamaño medio (R_{h2}) a las micelas que se encuentran en el sistema, y el radio hidrodinámico más grande (R_{h3}) es asociado a un proceso de agregación compleja. Se puede notar que los valores de los radios hidrodinámicos son grandes en comparación con los obtenidos para la solución micelar. La variación se explica considerando que en la emulsión O/W se encuentra presente la resina. Esta última es una molécula de peso molecular pequeño (700 g/mol) en comparación con el surfactante utilizado (Synperonic PE/F108), el cual es una molécula de alto peso molecular mucho mayor al de la resina (14000 g/mol). La diferencia de tamaños entre una molécula y la otra, puede estar relacionado con el tamaño de las estructuras complejas que se forman en la emulsión al interactuar las moléculas de resina y surfactante.

Por otra parte, es importante hacer una comparación de los tamaños de monómeros entre el sistema micelar y la emulsión O/W en referencia al radio hidrodinámico. Es evidente que de un sistema a otro existe un aumento de 1.0 nm a 3.5 nm en el tamaño de los monómeros de surfactante, como se puede ver en las tablas 3.1 y 3.3. Este aumento puede ser debido a un cambio en la conformación de las moléculas de surfactante, es decir, la forma en cómo se encuentran en solución micelar es diferente a la de la emulsión O/W.

El aumento del radio hidrodinámico de las micelas, de la solución micelar a la emulsión O/W es totalmente congruente. A éste respecto, es posible concluir que el aumento en el tamaño de las micelas se debe a lo siguiente: en solución micelar, las micelas tienen un tamaño de conformación normal, mientras que en la emulsión el tamaño de las micelas aumenta por el hinchamiento que se lleva a cabo al dispersar la resina en la solución micelar de Synperonic PE/F108. Dicho de otra manera, las moléculas de resina se encapsulan al interior de las micelas hasta un cierto límite al interactuar con la parte hidrofóbica de las moléculas del copolímero tribloque, motivo por el cual es lógico pensar que el tamaño de las micelas aumenta.

Por último, el radio hidrodinámico más grande se atribuye a complejos agregados debido a que éstos, son estructuras de tamaños muy grandes que se forman en el sistema y que pueden ser consecuencia de sistemas muy concentrados o a altas temperaturas, como se llevó a cabo en diversas investigaciones de Wyn Brown y otros investigadores^{10,16,17}.

3.2.3.4 Determinación de los coeficientes de difusión aparentes de la emulsión O/W

El estudio por *DLS* de la emulsión O/W permitió obtener la determinación del coeficiente de difusión aparente al igual que para la solución micelar del surfactante Synperonic PE/F108. Los experimentos se llevaron a cabo a distintas concentraciones de surfactante en función de la concentración de resina en cada uno de ellos.

De la misma manera que se hizo para la solución micelar, se realizó un ajuste lineal de la función de correlación temporal g_1 normalizada, medida a tiempos cortos. Aplicando la ecuación 3.3, se calcularon los coeficientes de difusión aparente para la emulsión O/W. En la figura 3.22 se muestran las gráficas de los coeficientes de difusión aparentes, a las concentraciones de surfactante que se midieron.

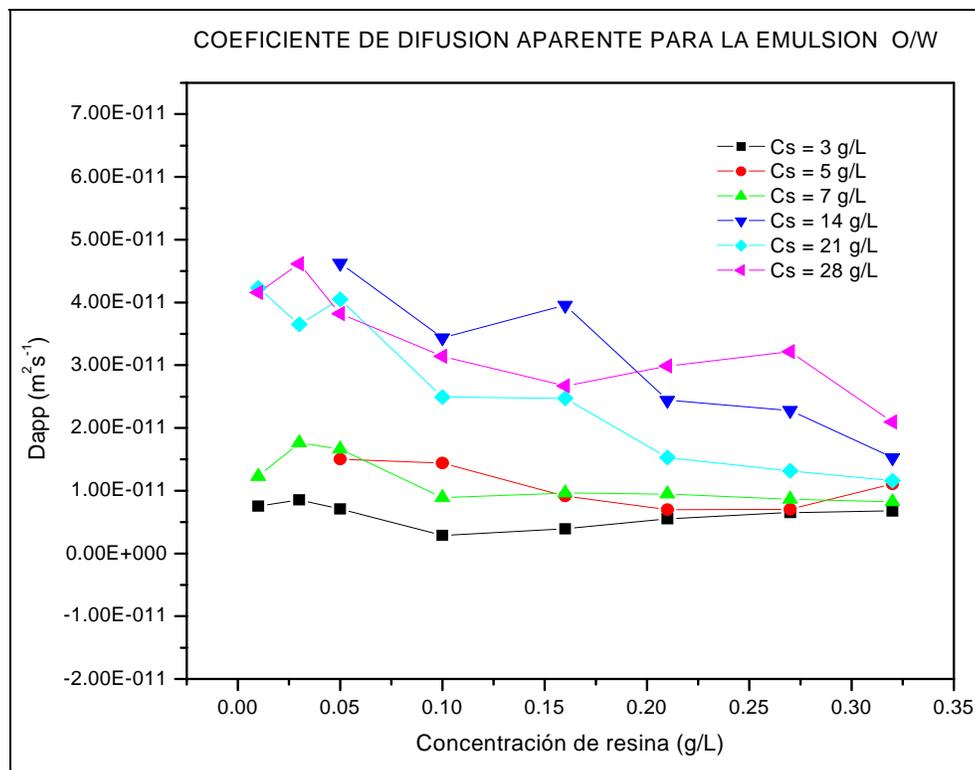


Figura 3.22 Variación del coeficiente de difusión aparente D_{app} , en función de la concentración de resina, a diferentes concentraciones de surfactante Synperonic F108: 3, 5, 7, 14, 21, y 28 g/L

En la figura 3.22 se observa de manera general que el coeficiente de difusión aparente disminuye gradualmente a medida que se incrementa la concentración de resina en la emulsión O/W. Sin embargo, se puede ver que aumenta progresivamente con respecto a la concentración de Synperonic PE/F108. Por ejemplo, a bajas concentraciones de surfactante el coeficiente de difusión aparente tiende a ser constante, mientras que al aumentar la concentración de surfactante, el coeficiente de difusión aparente aumenta notablemente.

Al comparar los coeficientes aparentes entre la solución micelar y la emulsión O/W, se observa que en la solución micelar no hay variaciones significativas como en el caso de la emulsión. La diferencia entre ambos sistemas al realizar las medidas de dispersión dinámica de luz, es que en la solución micelar se filtró la muestra antes de medirla y en la emulsión no se filtró debido a que existía el riesgo de que la cantidad de resina adicionada se quedara en el filtro.

Por lo tanto, las variaciones del coeficiente aparente en la emulsión O/W se deben al grado de impurezas en las muestras. A esto se puede atribuir que en la emulsión O/W, el coeficiente de difusión aparente a 21 g/L de surfactante sea menor que a 14 g/L.

3.2.4 Análisis de la emulsión O/W mediante compresibilidades

La emulsión O/W se analizó a través de las compresibilidades parciales de los componentes de la emulsión, para lo cual fue necesario determinar las compresibilidades específica y relativa a partir de datos experimentales de densidad y velocidad del sonido. Se llevaron a cabo 4 experimentos para las medidas de densidad y velocidad del sonido a diferentes concentraciones de surfactante Synperonic PE/F108 (3, 7, 14 y 28 g/L).

3.2.4.1 Determinación de compresibilidad específica adiabática

La compresibilidad específica se determinó por medio del volumen específico y el coeficiente de compresibilidad (ecuaciones 2.2 y 2.8), los cuales se vieron con detalle en el capítulo 2. Por otro lado, se determinaron las fracciones másicas de los componentes de la emulsión para poder aplicar el método de Guggenheim.

La compresibilidad específica adiabática k se graficó en función de la concentración de resina, en términos de la fracción másica de resina w_2 para cada experimento a diferente concentración de surfactante. La variable k se refiere a la compresibilidad adiabática del sistema, obtenida a través de datos experimentales de densidad y velocidad del sonido. La variable w_2 es la composición de resina en términos de la fracción másica. El comportamiento de la compresibilidad específica adiabática se puede observar mucho mejor a través de la compresibilidad relativa, por lo que se determinó esta última para ver más claramente la tendencia de la compresibilidad adiabática

3.2.4.2 Determinación de la compresibilidad relativa

A partir de los datos experimentales de densidad y velocidad del sonido, se determinó la compresibilidad relativa con la finalidad de observar mejor el comportamiento de la compresibilidad específica en el sistema. La compresibilidad relativa se define como:

$$\Delta k = k(C_i) - k(0) \quad (3.6)$$

Donde Δk es una diferencia de compresibilidades entre la de un punto a cualquier concentración $k(C_i)$ y la del punto a concentración cero $k(0)$.

La compresibilidad relativa experimental presenta pequeñas fluctuaciones en cada una de las curvas que corresponden a cada concentración de surfactante. Estas fluctuaciones se deben al error experimental que se tiene en cada medida, por lo que fue necesario ajustar los datos experimentales de compresibilidad relativa para obtener graficas con mayor suavidad, de tal forma que la tendencia se pueda ver mejor y de ésta manera poder interpretar el comportamiento global.

Por otro lado, es importante señalar que el ajuste sólo se hizo para fines del cálculo de la derivada para poder aplicar el método de Guggenheim como se verá más adelante, y no tiene sentido encontrar la función que mejor ajuste a los datos experimentales. El modelo de ajuste se determinó al probar con diferentes ecuaciones polinomiales de diferente orden y se eligió la de mejor ajuste a los datos experimentales. Los ajustes se llevaron a cabo en dos secciones. En una primera parte se hicieron ajustes polinomiales de cuarto orden y en la segunda parte ajustes lineales. Como bien se sabe, las ecuaciones para una línea recta y para un polinomio de 4° orden son:

$$y = ax + b \quad (3.7)$$

$$y = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e \quad (3.8)$$

En donde x es la variable independiente, y es la variable dependiente, y las literales a , b , c , d y e son los coeficientes o parámetros de ajuste de las ecuaciones lineal y polinomial de 4° orden. Una vez que se encontraron los ajustes adecuados a los datos de compresibilidad relativa experimental, se generaron datos de compresibilidad relativa con las ecuaciones de ajuste (ecuaciones 3.7 y 3.8).

Después de realizar el ajuste, se hizo un comparativo entre los datos experimentales y los datos obtenidos de los ajustes polinomiales. En la gráfica de la figura 3.23 se muestra la comparación entre ambos datos antes mencionados, y se puede observar que el modelo de ajuste resulta eficaz al seccionar el ajuste en dos partes como se explicó anteriormente. En general, en la figura 3.23 se muestra la gráfica de compresibilidad relativa en función de la concentración de resina, a diferentes concentraciones de surfactante.

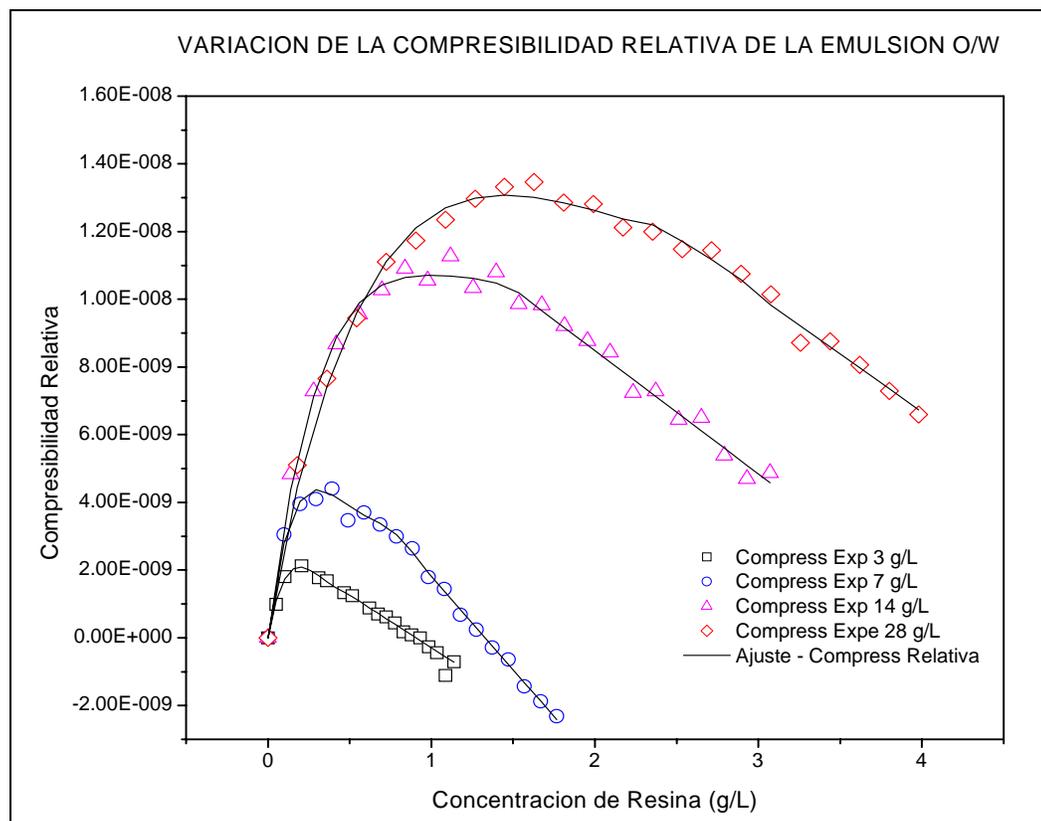


Figura 3.23 Comparación de la compresibilidad relativa entre datos experimentales y del ajuste polinomial, en función de la concentración de resina a diferentes concentraciones de Synperonic PE/F108:

□ $C_s = 3$ g/L, ○ $C_s = 7$ g/L, △ $C_s = 14$ g/L, y ◇ $C_s = 28$ g/L

En la figura 3.23 se observa que la tendencia de la compresibilidad relativa es polinomial, sin embargo, es notable que en los últimos puntos, esta presente una tendencia lineal. Debido a esto, se aplicó un ajuste en dos partes (polinomial de 4° orden y lineal).

3.2.4.3 Determinación de compresibilidades parciales

Las compresibilidades parciales de los componentes de la emulsión O/W (agua + surfactante: fracción 1 y resina: componente 2) se determinaron a partir de la compresibilidad relativa experimental (Fig. 3.23).

En las ecuaciones polinomiales de ajuste se consideran las variables de compresibilidad adiabática (k) y la fracción másica (w_2), las cuales se representan de la siguiente forma:

$$\text{1er. orden} \quad k^1(w_2) = aw_2 + b \quad (3.9)$$

$$\text{2°. Orden} \quad k^2(w_2) = aw_2^2 + bw_2 + c \quad (3.10)$$

$$\text{3er. orden} \quad k^3(w_2) = aw_2^3 + bw_2^2 + cw_2 + d \quad (3.11)$$

$$\text{4°. Orden} \quad k^4(w_2) = aw_2^4 + bw_2^3 + cw_2^2 + dw_2 + e \quad (3.12)$$

Todas las curvas experimentales de compresibilidad relativa se ajustaron a través de las ecuaciones polinomiales de 1er. y 4° orden. Las ecuaciones se eligieron de acuerdo al mejor ajuste en cada curva de compresibilidad relativa. Por lo tanto, los parámetros de ajuste se determinaron al aplicar las ecuaciones 3.9 y 3.12. En la figura 3.23 se puede apreciar el comparativo entre compresibilidad relativa experimental k y la obtenida de los ajustes polinomiales que se hicieron para cada curva de ésta propiedad termodinámica, en función de la composición de resina en términos de la fracción másica de resina w_2 .

Para la determinación de las compresibilidades parciales de los componentes del sistema, es necesario utilizar las ecuaciones de los ajustes polinomiales de primer y cuarto orden (3.9 y 3.12) e introducirlas en las ecuaciones generales de compresibilidades parciales para dos componentes (2.14 y 2.15), que se dedujeron a partir del método de Guggenheim en el capítulo 2. A continuación se presenta la secuencia que se siguió para obtener las ecuaciones de compresibilidad parciales según el orden de la ecuación de ajuste.

Compresibilidades parciales de un ajuste de primer orden

La ecuación de ajuste de primer orden es: $k(w_2) = aw_2 + b$

Su derivada con respecto a w_2 se expresa como: $\frac{\partial k(w_2)}{\partial w_2} = a$

Al sustituir las expresiones anteriores en la ecuación 2.14, se obtiene la compresibilidad parcial de la fracción 1 (surfactante en agua) denotada como k_1 :

$$k_1 = b \quad (3.13)$$

La compresibilidad parcial del componente 2 (resina) denotada como k_2 , se obtiene al sustituir la ecuación de ajuste y su derivada, en la ecuación 2.15:

$$k_2 = a + b \quad (3.14)$$

A través de las ecuaciones 3.13 y 3.14 se determinaron las compresibilidades parciales de los componentes de la emulsión O/W, k_1 y k_2 , para el caso de un ajuste de primer orden. Para los ajustes de mayor orden se sigue la misma secuencia anterior, teniendo en cuenta que a cada orden corresponde una ecuación de ajuste polinomial.

Como ya se mencionó antes, se hicieron los ajustes en dos secciones, todos de 1er. y 4º orden, por lo que además de las ecuaciones anteriores para un ajuste de primer orden, también se utilizaron las de un ajuste de cuarto orden (desarrolladas a partir de la ecuación 3.12).

3.2.4.4 Comportamiento de la compresibilidad parcial de los componentes de la emulsión O/W

En la gráfica de la figura 3.24 se muestra el comportamiento de la variación de compresibilidad parcial de los componentes de la emulsión O/W, tanto para el surfactante en agua (la fracción 1) k_1 , como para la resina (componente 2) k_2 , en función de la concentración de resina, a diferentes concentraciones de surfactante.

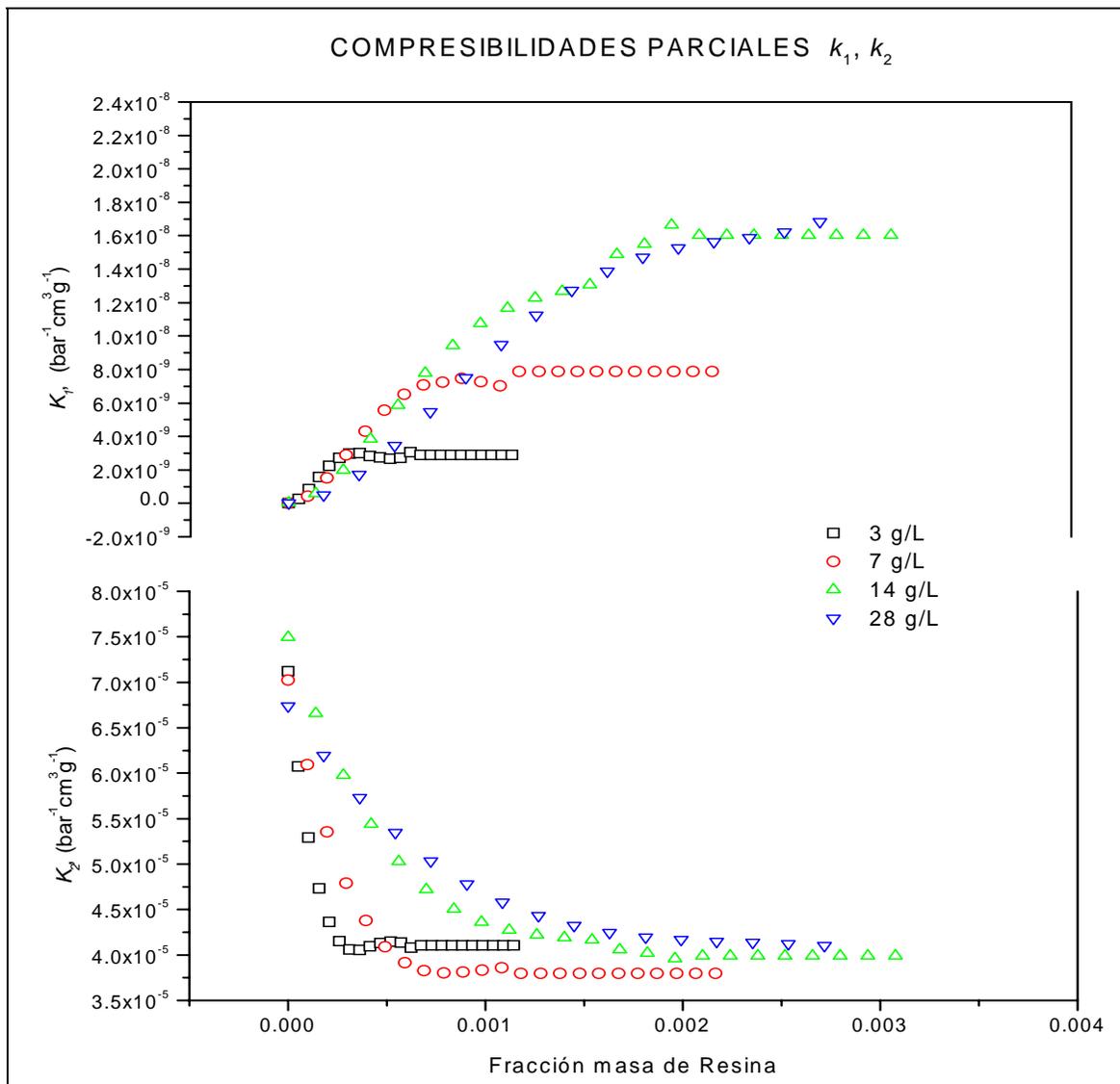


Figura 3.24 Variación de la compresibilidad parcial de los componentes de la emulsión O/W en función de la concentración de resina, a diferentes concentraciones de surfactante Synperonic PE/F108 en emulsión O/W:
 \square $C_s = 3$ g/L, \circ $C_s = 7$ g/L, \triangle $C_s = 14$ g/L, y \diamond $C_s = 28$ g/L

En la figura 3.24 se observa que la compresibilidad parcial de resina disminuye a medida que aumenta la concentración de este componente hasta llegar a una región en la cual esta propiedad termodinámica se mantiene constante. Este comportamiento es el mismo a diferentes concentraciones de surfactantes, sin embargo, la diferencia entre ellas, es que a medida que se aumenta la cantidad de surfactante la compresibilidad parcial de resina se retrasa en llegar a la región en la cual se alcanza un valor constante de la compresibilidad parcial.

Existen algunas investigaciones acerca del comportamiento de la compresibilidad, así como de las contribuciones que tiene ésta propiedad termodinámica. *J. M del Río et. al.*¹⁷ utilizaron la definición de compresibilidad que involucra dichas contribuciones, la cual se define de la siguiente forma:

$$k = k_{cav} + \Delta k_h \quad (3.15)$$

La compresibilidad parcial es afectada por dos contribuciones tal como lo indica la definición anterior, en donde k_{cav} es la contribución por cavidad o conformación de las moléculas, y Δk_h es la contribución por hidratación. Cabe señalar que la contribución Δk_h es negativa y k_{cav} es positiva.

Retomando el análisis de la figura 3.24, es importante señalar que el límite de k_2 cuando la concentración de resina tiende a cero es el mismo para todas las concentraciones de surfactante estudiadas. Este valor límite está relacionado con el valor de la compresibilidad de las primeras moléculas de resina que llegan al sistema micelar. Puesto que dichas moléculas encuentran siempre un sistema de micelas vacías. A medida que se aumenta la concentración de resina, k_2 disminuye debido a que la deshidratación de las moléculas de surfactante aumenta en su parte hidrofóbica, por lo tanto, la interacción con las moléculas de resina aumenta considerablemente. Este efecto continúa hasta que k_2 alcanza un valor de saturación en el que podemos decir que todas las moléculas de surfactante se han deshidratado hasta un valor límite en el que la interacción copolímero-resina alcanza un máximo y a partir de éste, la compresibilidad se mantiene constante. El valor de saturación se alcanza antes a bajas concentraciones de surfactante debido a que en el sistema existen menos micelas de copolímero y por lo tanto, la interacción copolímero-resina alcanzara antes el valor límite de compresibilidad.

De acuerdo a los resultados de este trabajo, se puede ver que la compresibilidad parcial de la resina presenta una tendencia negativa, lo que se atribuye a efectos de hidratación.

Se considera que la contribución por cavidad o por cambios de conformación no tiene efectos en el comportamiento de la compresibilidad parcial de la resina debido a que este componente tiene un peso molecular muy pequeño en comparación con el del copolímero tribloque, por lo tanto, es poco probable que haya cambios de conformación de la resina, como se representa en la figura 3.25.

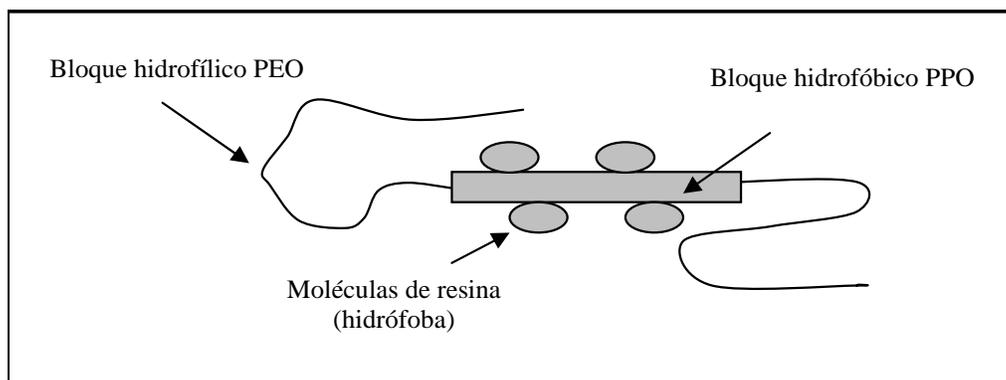


Figura 3.25 Representación de la interacción copolímero-resina en la emulsión O/W

En general, el estudio termodinámico que se realizó a través de las compresibilidades parciales, proporciona información acerca de las interacciones entre las micelas de copolímero tribloque y las moléculas de resina.

Por otro lado, en la gráfica de la figura 3.24 se observa que la compresibilidad parcial k_1 de la fracción 1 (surfactante en agua), presenta un comportamiento inverso al de la compresibilidad parcial k_2 de la resina epoxi.

La interpretación de este resultado es que el efecto que tiene un componente en el sistema originado por una determinada causa, se verá reflejado en los otros componentes restantes del sistema. Lo anterior significa que si un componente del sistema sufre un cambio, los demás componentes también presentarán un cambio de igual magnitud pero de forma contraria. Esto también está relacionado con la ecuación de Gibbs-Duhem, por lo tanto, los efectos que tienen las compresibilidades parciales de ambos componentes es un promedio de esta propiedad termodinámica en el sistema. Sin embargo, en el caso de la compresibilidad de la fracción 1 se establece que es posible un cambio en la conformación de las moléculas de surfactante.

De acuerdo con las investigaciones previas acerca de los estudios termodinámicos de los copolímeros tribloque mediante funciones de transferencia^{18, 19, 20}, se ha observado que la interacción entre las moléculas de surfactante y las de otros compuestos, aumenta a medida que se incrementa la temperatura o con la adición de sales neutras^{21, 22}. Esto es provocado por una deshidratación de la parte hidrofóbica de las moléculas de surfactante, lo cual conlleva a una mayor interacción con las moléculas de otro componente hidrofóbico, como es el caso de la resina epoxi.

Es importante resaltar una vez más, que la interacción se favorece debido a que la capa hidrofóbica de las micelas de surfactante se deshidratan al aumentar la temperatura²³ o la concentración de este componente. Al haber mayor deshidratación, las moléculas tienen mayor espacio para interactuar entre sí, por lo tanto, la interacción será mayor. Esto también aumenta la solubilidad de compuestos orgánicos en agua mediante el uso de un surfactante copolímero tribloque no iónico²⁴, como es el caso de este trabajo en el cual se dispersa una resina epoxi bisfenol A (compuesto orgánico) en agua a través de un copolímero tribloque Synperonic PE/F108.

REFERENCIAS

1. E. Kudryashov, T. Kapustina, S. Morrissey, V. Buckin and K. Dawson. The Compressibility of Alkyltrimethylammonium Bromide Micelles. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*. **1998**, 203, 59–68.
2. P. Linse and T. A. Hatton. Mean-Field lattice calculations of ethylene oxide and propylene oxide containing homopolymers and triblock copolymers at the air/water interface. *Langmuir*. **1997**, 13, 4066-4078.
3. J. B. Vieira, Z. X. Li and R. K. Thomas. Adsorption of Triblock Copolymers of Ethylene Oxide and Propylene Oxide at the Air/Water Interface: The Surface Excess. *J. Phys Chem. B*. **2002**, 106, 5400-5407.
4. A. M. N. Torres y J. G. Fadrique. Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs. *PROFESORES AL DÍA [Fisicoquímica]. Educación Química*. **2005**, 16[1], 63-67.
5. R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*. Second edition, Oxford, University Press, New York, **1995**, 435-445, 460-462.
6. I. Goldmints, J. F. Holzwarth, K. A. Smith and T. A. Hatton. Micellar Dynamics in Aqueous Solutions of PEO-PPO-PEO Block Copolymers. *Langmuir*. **1997**, 13, 6130-6134.
7. W. Brown. Slow-mode diffusion in semidilute solutions examined by dynamic light scattering. *Macromolecules*. **1984**, 17(1), 66-72.
8. W. Brown, R. M. Johnsen. Diffusion coefficients in semidilute solutions evaluated from dynamic light scattering and concentration gradient measurements as a function of solvent quality. 1. Intermediate molecular weights. *Macromolecules*. **1985**, 18(3), 379-387.
9. W. Brown, K. Schillén and S. Hvidt. Triblock Copolymers in Aqueous Solution Studied by Static and Dynamic Light Scattering and Oscillatory Shear Measurements. Influence of Relative Block Sizes. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6038-6044.
10. S. Hvidt, E. B. Joergensen, W. Brown, K. Schillén. Micellization and Gelation of Aqueous Solutions of a Triblock Copolymer Studied by Rheological Techniques and Scanning Calorimetry. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12320-12328.
11. H. Altinok, G. E. Yu, S. K. Nixon, P. A. Gorry, D. Attwood, and C. Booth. Effect of Block Architecture on the Self-Assembly of Copolymers of Ethylene Oxide and Propylene Oxide in Aqueous Solution. *Langmuir*. **1997**, 13, 5837-5848.
12. K. Mortensen, J.S. Pedersen. Structural study on the micelle formation of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous solution. *Macromolecules*. **1993**, 26 (4), 805-812.
13. K. Schillén, W. Brown, and R. M. Johnsen. Micellar Sphere-to-Rod Transition in an Aqueous Triblock Copolymer System. A Dynamic Light Scattering Study of Translational and Rotational Diffusion. *Macromolecules*. **1994**, 27, 4825-4832.
14. S. M. King, R. K. Heenan, V. M. Cloke and C. Washington. Neutron Scattering from a Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Copolymer in Dilute Aqueous Solution under Shear Flow. *Macromolecules* **1997**, 30, 6215-6222.

15. H. Mays, M. Almgren, W. Brown and P. Alexandridis. Clusters and network formation toward percolation in the microemulsión L_2 phase formed by an amphiphilic triblock copolymer and water in p-xylene. *Langmuir*. **1998**, 14(4), 723-725.
16. H. Mays and M. Almgren. Temperatura-dependent properties of water-in-oil microemulsions with amphiphilic triblock-copolymer. -Part I: Dynamics, particle interactions and network formation. *J. Phys. Chem. B*. **1999**, 103, 9432-9441.
17. M. Corea, M. J. García, B. Padilla and J. M. del Río. Thermodynamics of Fractions and Its Application to the Hydration Study of the Swelling Process in Functionalized Polymer Particles. *J. Phys. Chem. B*. **2004**, 108, 20310-20321.
18. R. De Lisi and S. Milioto. Poly(ethylene oxide)₁₃-Poly(propylene oxide)₃₀ Poly(ethylene oxide)₁₃ Electrolyte Interactions in Aqueous Solutions at Some Temperaturas. *Langmuir*. **2000**, 16, 5579-5583.
19. R. De Lisi, S. Milioto, M. Munafo and N. Muratore. Binding between (Ethylene Oxide)₁₃-(Propylene Oxide)₃₀-(Ethylene Oxide)₁₃ and Sodium Decanoate. Volume, Enthalpy, and Heat Capacity Studies. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, 107, 819-825.
20. R. De Lisi, G. Lazzara, S. Milioto, and N. Muratore. Mass Action Model Applied to the Thermodynamic Properties of Transfer of Nonionic Copolymers from Water to the Aqueous Surfactant Solutions. *J. Phys. Chem. B*. **2004**, 108, 1189-1196.
21. R. De Lisi and S. Milioto. Volumes of Polar Additives in Aqueous Solutions of the Poly(ethylene oxide)₁₃-Poly(propylene oxide)₃₀- Poly(ethylene oxide)₁₃ Triblock Copolymer at 293 and 301 K. *Langmuir*. **1999**, 15, 6277-6284.
22. N. J. Jain. Micellar structure of an ethylene oxide-propylene oxide block copolymer: A small-angle neutron scattering study. *J. Phys. Chem. B*. **1998**, 102, 8452-8458.
23. I. Goldmints, F. K. von Gottberg, K. A. Smith and T. A. Hatton. Small-Angle Neutron Scattering Study of PEO-PPO-PEO Micelle Structure in the Unimer-to-Micelle Transition Region. *Langmuir* 1997, 13, 3659-3664.
24. R. De Lisi, M. Gradzielski, G. Lazzara, S. Milioto, N. Muratore and S. Prevost. Aqueous Block Copolymer-Surfactant Mixtures and Their Ability in Solubilizing Chlorinated Organic Compounds. A Thermodynamic and SANS Study. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, 110, 25883-25894.

CONCLUSIONES

De manera general, se puede concluir lo siguiente de acuerdo a los estudios realizados para el sistema micelar de Synperonic PE/F108 y para la emulsión O/W.

- ▶ La *cmc* del Synperonic PE/F108 se determinó mediante las técnicas experimentales de tensión superficial y fluorescencia, la cual se encuentra en la región entre 0.08-0.09 g/L.
- ▶ Al comparar la *cmc* del Synperonic PE/F-108 determinada con la del fabricante, se puede ver que son del mismo orden (0.08 g/L vs 0.069 g/L). Por lo que se puede concluir que la región de la *cmc* determinada, es un dato satisfactorio.
- ▶ Por otro lado, el estudio de dispersión dinámica de luz permitió obtener información acerca de las estructuras presentes, así como el tamaño de estas.
- ▶ En la solución micelar se encontraron dos estructuras que corresponden a la presencia de monómeros de surfactante y de micelas de Synperonic a través del análisis de los coeficientes de difusión. Los radios hidrodinámicos resultaron de 1 nm para los monómeros y de 5.9 nm para las micelas en solución micelar.
- ▶ En el estudio de la emulsión O/W por DLS se encontraron presentes tres coeficientes de difusión, los cuales son atribuidos a la presencia de monómeros, micelas y agregados complejos (“clusters”). Los radios hidrodinámicos de las estructuras presentes en la emulsión O/W como un dato estimativo fueron los siguientes: 3 nm para los monómeros, 39 nm para las micelas y 1664 nm para los “clusters”.
- ▶ Una conclusión importante sobre el tamaño de los monómeros y las micelas es que existe un aumento en el radio hidrodinámico al comparar el de la solución micelar con el de la emulsión O/W.. Este comportamiento se atribuye a un cambio en la conformación de las moléculas del copolímero tribloque. En el caso de las micelas, el tamaño que tienen en solución micelar es de 5.9 nm, y aumenta en la emulsión hasta un valor de 39 nm.

- ▶ El aumento en el tamaño de las micelas se debe a que en la emulsión O/W se lleva a cabo el hinchamiento de las micelas debido a la interacción entre las moléculas del copolímero y las de resina, motivo por el que es razonable pensar en un aumento en el tamaño de las micelas cuando se encuentran en la emulsión O/W.

- ▶ Referente a los resultados de las medidas de densidad y velocidad del sonido de la emulsión O/W, se puede concluir que es factible hacer un análisis acerca de la interacción entre los componentes del sistema a través de ciertas propiedades termodinámicas como es el caso de la compresibilidad parcial de los componentes de la emulsión O/W.

- ▶ La compresibilidad parcial de la resina alcanza un límite de saturación, lo cual se atribuye al límite máximo de interacción entre las moléculas de surfactante y las de resina debido a la deshidratación de la parte hidrofóbica del surfactante. Por lo que se lleva a cabo la interacción copolímero-resina y por lo tanto, se puede concluir que la resina se solubiliza en agua por medio del Synperonic PE/F108. La interpretación anterior es favorable debido a que al existir la solubilidad de la resina en agua, la estabilidad de la emulsión O/W también es satisfactoria.

- ▶ El comportamiento de la compresibilidad parcial para el surfactante en agua puede estar relacionado simultáneamente con un cambio en la conformación de las moléculas del surfactante y con la deshidratación en su parte hidrofóbica. El cambio de conformación está de acuerdo con los resultados obtenidos por DLS para el caso de la solución micelar debido a que se presenta un aumento en el tamaño de las estructuras.

RECOMENDACIONES

Para la realización de trabajos futuros se deben tomar en cuenta las conclusiones anteriores que se establecieron en el presente trabajo debido a que son clave importante en la elaboración de una emulsión O/W de una resina epoxi bisfenol A dispersa en agua.