

RESUMEN

En esta tesis se estudiaron varios sistemas tensioactivos mezclados debido al interés de considerar las influencias estructurales que presentan estos sistemas y que han sido poco exploradas por las teorías de micelas mezcladas. Los sistemas de sustancias tensioactivas mezcladas tienen una gran cantidad de aplicaciones prácticas en diversas industrias como la de limpieza, farmacéutica, las industrias de pesticidas, cosméticos, alimentos, y muchas otras. En muchos casos, la mezcla de surfactantes diferentes puede tener propiedades distintas a las de la suma de las de los componentes puros.

Un tipo particular de sistemas mezclados son los llamados cataniónicos, constituidos por mezclas de un surfactante catiónico y un aniónico, los cuales presentan algunas estructuras poco comunes, tales como la formación de micelas gigantes, vesículas espontáneas y estables, o a veces, extremadamente baja solubilidad cuando están en la relación 1:1. También pueden aparecer cristales líquidos a muy baja concentración y presentar muy alta actividad superficial, entre otras. El estudio de estas mezclas es relativamente reciente.

Debido a la tendencia de los surfactantes aniónicos a precipitar en mezclas con surfactantes catiónicos, estas mezclas son escasamente usadas, pese a la ventaja de incluir en las formulaciones anfífilos catiónicos, que tienen fuerte acción bactericida y fungicida. La coprecipitación interfiere con la acción germicida de los surfactantes catiónicos. De allí la importancia de encontrar las condiciones en las cuales se pueden compatibilizar los componentes de una mezcla cataniónica, lo cual tendría gran importancia práctica, además de mejorar la comprensión de las interacciones involucradas, de indudable interés teórico.

En esta tesis se estudió el **sistema cataniónico** compuesto por un surfactante catiónico, bromuro de dodeciltrimetilamonio, **DTAB**, y un jabón de aproximadamente el mismo largo de cadena hidrocarbonada, conteniendo un doble enlace, 10-undecenoato de sodio, **SUD**. Se encontró que este sistema no precipitó en ninguna proporción aunque se

observó la aparición de una zona de coacervación, es decir, la formación de dos fases líquidas mutuamente inmiscibles y de diferente composición en equilibrio. Las micelas muestran una composición preferencial de $X_{\text{SUD}} = 0.37$, significativamente diferente de la que se podría esperar en una mezcla ideal. Esto puede explicarse por el cubrimiento de la superficie hidrocarbonada de las micelas expuesta al agua por los grupos vinilo terminales de la cadena hidrocarbonada del SUD. A su vez, este comportamiento se atribuye a la formación de enlaces de hidrógeno entre los electrones π y el agua, lo que decrece considerablemente la energía libre de Gibbs interfacial núcleo hidrocarbonado micelar-agua. Cálculos estructurales demostraron que la proporción $X_{\text{SUD}} = 0.37$ produce el cubrimiento completo de la superficie hidrofóbica de la micela con los dobles enlaces terminales.

Se observó un comportamiento no ideal del volumen molar parcial cuando se produce la mezcla, tanto en estado micelizado como por debajo de la concentración micelar crítica, CMC. El comportamiento complejo de la hidratación de las micelas resultó no ideal reflejando una estructura y composición complejas de la superficie micelar.

Los límites de aparición del coacervato fueron determinados entre $\alpha_{\text{SUD}} = 0.44$ y 0.675. Las diferentes técnicas experimentales mostraron que medida que se aproxima hacia la región bifásica desde ambos lados del diagrama de composición, aumenta el tamaño de las micelas y de los agregados de éstas, el potencial zeta se reduce y las micelas se agregan en racimos de alta polidispersidad que aumentan de tamaño. Cuando el potencial zeta tiende a cero aparece el coacervato, porque desaparece la barrera energética de repulsión.

El modelamiento computacional realizado demostró que el rol del agua es crucial para comprender la composición y estructura de las micelas mezcladas que tienen un componente con electrones π y confirmó que la interacción entre estos electrones π alifáticos y el agua es más fuerte que entre un hidrocarburo saturado y agua, y es ligeramente más fuerte que el enlace de hidrógeno agua-agua. Esta era una situación conocida entre electrones π aromáticos y el agua, pero había controversia sobre si la situación era extrapolable a los dobles enlaces alifáticos.

A fin de determinar cuánto de la no idealidad observada correspondía a interacciones entre grupos polares de carga opuesta y cuánto a las interacciones del doble enlace del SUD con el agua, se exploró el **sistema aniónico mezclado** formado por **SUD** y dodecanoato de sodio, **SDD**, los cuales tienen el mismo grupo polar. Se observó un comportamiento no ideal y una composición preferencial de las micelas en $X_{\text{SUD}} \approx 0.33-0.47$. Analizando los coeficientes de actividad se concluyó que en las micelas mezcladas, el contacto entre las cadenas

hidrocarbonadas del SDD y el agua se reduce cuando aumenta la proporción de SUD en las micelas, dando una mayor estabilidad a éstas. El grado de ionización de las micelas resultó casi independiente de la composición, lo cual implica que la contribución electrostática a la energía de interacción intramicelar en exceso es insignificante. Los números de agregación de las micelas mezcladas reflejaron comportamiento no ideal y se obtuvieron valores más altos que los esperados teóricamente. Se verificó entonces que la causa de la no idealidad de la mezcla es la interacción entre los dobles enlaces de uno de los componentes de la mezcla y el agua, ya que la estructura e ionización de la capa iónica de Stern micelar no fue modificada con respecto a la de las micelas de SUD puro.

Para determinar si la presencia de dobles enlaces en ambos componentes de la mezcla producía algún efecto, se estudió otro **sistema aniónico mezclado** compuesto por dos surfactantes, ambos con dobles enlaces en sus cadenas hidrocarbonadas: son oleato de sodio, **NaOL**, un tensioactivo con un doble enlace en el centro de la cadena hidrocarbonada, y linoleato de sodio, **NaLin**, un jabón con dos dobles enlaces en la cadena hidrocarbonada.

La agregación de las mezclas de NaOL y NaLin ocurrió en forma gradual, apareciendo primero un tipo de agregados premicelares, seguidos por la formación de verdaderas micelas, las cuales a su vez fueron cambiando estructuralmente hasta formar micelas con mayor capacidad solubilizante, probablemente cilindros o discos. Como era de esperar, las micelas son más ricas en el componente más hidrofóbico NaOL, pero la interacción es repulsiva. Esta repulsión es relativamente baja en micelas ricas en NaLin, pero crece rápidamente cuando en las micelas predomina el NaOL.

Se observó que el comportamiento de micelización del sistema es no ideal, pese a que la teoría habitualmente aceptada predice un comportamiento ideal (su longitud difiere solamente en un grupo metileno). La no idealidad es nuevamente debida a la interacción mediante enlaces de hidrógeno entre el agua y los electrones π de los dobles enlaces.

Cuando se estudió la interfaz aire – solución se encontró, a diferencia de la pseudofase micelar, que por debajo de la CMC la capa adsorbida tiene una composición preferencial de $X_{OL}^s \approx 0.7$. La interacción sigue siendo no ideal, pero aquí es atractiva, con parámetros de interacción en la superficie, β_s , monótonamente negativos y mostrando un mínimo en $X_{OL}^s \approx 0.72$, lo que es coherente con la composición preferencial. La superficie también es sistemáticamente más rica en oleato de sodio que en linoleato, comparada con la composición total del sistema, reflejando la mayor hidrofobicidad del primero.

Este estudio mostró que las complejas relaciones entre los componentes de micelas y superficies mezcladas son afectadas por la presencia de dobles enlaces en las cadenas hidrocarbonadas y por su interacción con el agua.

Durante el desarrollo de la investigación precedentes surgió la cuestión de si la diferencia de longitud de cadenas hidrocarbonadas en los dos componentes de la mezcla, Δn_C , podía ser causa de la no idealidad observada, ya que al estudiar interacciones en micelas mezcladas deben tenerse en cuenta todas las posibles fuentes de no idealidad. Para ello se consideraron diferentes **mezclas de surfactantes homólogos**, algunas ya exploradas en literatura como las mezclas de surfactantes aniónicos y no iónicos, y se realizaron estudios experimentales con mezclas de surfactantes catiónicos, de los cuales la información en literatura era escasa e incompleta. Se calculó el parámetro de interacción micelar, β_M , para observar si estos valores difieren estadísticamente de cero, valor característico de una mezcla ideal y se tuvieron en cuenta diferentes tipos de surfactantes, para asegurar que el efecto es debido a las cadenas hidrofóbicas y no a modificaciones en la capa de Stern micelar.

Al calcular β_M se encontró una interacción atractiva y que el parámetro de interacción depende linealmente con la diferencia de longitud de cadena entre los componentes de la mezcla. La dependencia encontrada resultó independiente de la naturaleza del grupo polar. Se obtuvo un valor de β_M igual a cero, característico de comportamiento ideal, a $\Delta n_C = 0.75 \pm 0.06$.

La interacción entre surfactantes homólogos en micelas mezcladas resultó no ideal, a diferencia de lo que supone la teoría de soluciones regulares para micelas mezcladas.

Este fenómeno puede ser comprendido como un efecto de reducción de la interfaz hidrocarburo – agua micelar por la inclusión de un surfactante homólogo de cadena más corta, que produce un mejor compactamiento de las cadenas en la micela causado por la reducción del plegamiento de cadena.

A fin de estudiar con más detalle la no idealidad de mezclas de homólogos, se analizó el sistema mezclado formado por una **mezcla catiónica** de dos surfactantes homólogos como: bromuro de deciltrimetilamonio, **C₁₀TAB**, y bromuro de hexadeciltrimetilamonio, **C₁₆TAB**, para estas mezclas $\Delta n_C = 6$. Esta mezcla se escogió para tener la mayor diferencia de longitud de cadenas con surfactantes fácilmente asequibles.

La mezcla estudiada resultó no ideal y se concluyó que el componente de mayor longitud actúa como solvente del más corto.

Tampoco fue ideal la formación de una monocapa mezclada en la interfaz aire /solución, volviendo a actuar nuevamente el C₁₆TAB como solvente y el C₁₀TAB como soluto con fuerte interacción atractiva con el componente más largo. Esto se interpretó como causado por la inclusión de las cadenas del componente más corto en los espacios dejados por la cadena del más largo, espacio producido por el plegamiento de cadenas de más de 8 átomos de carbono.

Se verificó la conclusión hallada en el estudio de sistemas mezclados de surfactantes homólogos, indicando que éstos no son ideales, que la no idealidad crece con la diferencia de longitud de las cadenas de ambos componentes y que su causa es una reducción del contacto hidrocarburo-agua en la superficie de las micelas.

En conclusión se encontró que dos factores estructurales no considerados en las teorías habitualmente empleadas para el tratamiento de micelas y monocapas mezcladas, la presencia de dobles enlaces en las cadenas hidrocarbonadas y la diferencia de longitud entre las cadenas de los componentes de la mezcla, son causa de una fuerte no idealidad y deben tenerse en cuenta al momento de planificar mezclas de tensioactivos.
