

## 1

**CONSIDERACIONES SOBRE  
SURFACTANTES**

---

**1.1 INTRODUCCIÓN**

---

Generalmente las moléculas orgánicas se clasifican en dos grupos bien definidos: las moléculas hidrofílicas, las cuales se disuelven perfectamente en agua, tales como el azúcar, el ácido fórmico y la urea, y las lipofílicas, que se disuelven en hidrocarburos. Como son prácticamente insolubles en agua, también se las llama hidrofóbicas. Ejemplo de éstas son los aceites, las grasas, los hidrocarburos. Existe sin embargo una amplísima familia intermedia de moléculas con una personalidad no tan bien definida: las *moléculas anfifílicas* o anfipáticas: una parte de ellas es soluble en agua y el resto lo es en hidrocarburos. En realidad, los anfifilos generan una fisicoquímica aparte, poco conocida entre los químicos.

La familia de las moléculas anfifílicas comprende a las sustancias cuya estructura consta de una parte lipofílica que puede estar constituida por uno o más cuerpos hidrocarbonados (cada uno de ellos llamado cola hidrocarbonada o simplemente cola) o fluorcarbonados o silanos, que es hidrofóbica, unida a uno o varios grupos polares (llamados cabeza) que se pueden disociar o no en iones y que, por consiguiente, son hidrofílicos. Esta descripción incluye entonces muchas sustancias de origen biológico, como las proteínas, los fosfolípidos y las sales biliares, de gran importancia en los procesos fisiológicos, así como sustancias artificiales, como los detergentes sintéticos.

Las palabras anfifilo y la menos usada anfipático son las denominaciones más generales, ya que hacen uso de la única característica común a toda la amplia gama de sustancias comprendidas en esta categoría.

---

Otras denominaciones, usadas a veces como sinónimos, son más restrictivas. Así, los “agentes tensoactivos” (en inglés “surfactants”, apócope de “surface active agents”, que se ha castellanizado en “surfactantes”) son sustancias que poseen una mayor o menor actividad superficial.

Laughlin define a un surfactante como a un anfifilo que abate la tensión superficial y que, además, forma agregados coloidales, ya sean cristales líquidos o micelas, en presencia de cantidades variables de agua. Esta definición descarta como surfactantes a los alcoholes, aminas y otros anfifilos simples, que, aunque estas sustancias son adsorbidas en interfases aire-agua y agua-aceite, y abaten la tensión superficial, no forman micelas ni cristales líquidos.

Algunos los llaman “detergentes” pero hay surfactantes con poca o ninguna actividad en el lavado. Peor aún es llamarlos “jabones”, que estrictamente hablando, se refiere solamente a las sales de los ácidos grasos.

La nomenclatura como “electrolitos coloidales” implica solamente a los surfactantes iónicos, y no a todos, sino sólo a los que forman micelas y/u otros agregados y en esta tesis trabajamos con este tipo de tensoactivos.

La dicotomía de afinidades de la molécula de un surfactante debe satisfacerse en todo momento, lo cual genera toda una serie de propiedades bastante extrañas. Tanto en estado anhidro como en soluciones acuosas y no acuosas, las moléculas se arreglan de modo tal que sus grupos polares queden en un medio polar (en agua o en los grupos polares de otras moléculas anfifílicas), y sus grupos hidrofóbicos, en un medio apolar (en hidrocarburos o en los grupos apolares de otras moléculas anfifílicas), o sustrayéndose del medio polar (por ejemplo, migrando a las interfases de la solución con el aire o a las paredes del recipiente).

De acuerdo a las magnitudes relativas de las funciones hidrofílicas e hidrofóbicas de los dos grupos, los compuestos anfifílicos pueden ir de predominantemente hidrofílicos, solubles en agua e insolubles en hidrocarburos (como por ejemplo  $C_nH_{2n+1}COOK$ , con  $n$  variando entre 1 y 3) a predominantemente lipofílicos, solubles en hidrocarburos e insolubles en agua (como por ejemplo alcoholes normales con más de 20 átomos de carbono) [1].

Las propiedades más notables de los surfactantes (micelización, formación de fases cristalinas líquidas, solubilización, etc.) son exhibidas por compuestos anfifílicos o mezclas de éstos, en los cuales las funciones hidrofílicas y lipofílicas son fuertes y no demasiado desaparejas, por ejemplo,  $C_nH_{2n+1}COONa$ , con  $n$  entre 8 y 20.

---

Los hechos distintivos de las soluciones de surfactantes son:

- (i) Máxima concentración moderada de especies dispersadas molecularmente.
- (ii) Depresión de la tensión superficial e interfacial en soluciones muy diluídas debido a la adsorción y orientación de las moléculas en la interfaz.
- (iii) Formación de micelas encima de una cierta concentración, la cual se llama “concentración micelar crítica” (CMC), debido al decrecimiento de energía libre de Gibbs (entalpía libre) del sistema.
- (iv) Solubilización de sustancias insolubles en agua.

## 1.2 ESTRUCTURA QUIMICA DE LOS ANFIFILOS

---

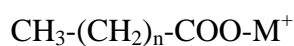
Los anfifilos tienen estructuras muy variadas. Se dará por lo tanto una idea general solo de aquellos tipos que se emplean en el desarrollo de esta Tesis.

### 1.2.1 ANFIFILOS IÓNICOS

#### 1.2.1.1 Anfifilos aniónicos

Los surfactantes aniónicos, al ionizarse en agua, producen un ión tensoactivo con una carga negativa. Entre los más característicos se encuentran: ácidos carboxílicos y sus sales, ésteres del ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, ésteres del ácido fosfórico y polifosfórico, anfifilos aniónicos perfluorados.

♦Ácidos carboxílicos y sus sales (jabones): su fórmula general es:



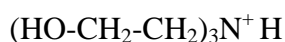
donde  $\text{M}^+$  es un ión metálico u otro catión. Los buenos jabones, desde el punto de vista comercial, para su uso en lavado, tienen ácidos grasos con cadenas de 12 a 18 átomos de carbono y el grupo hidrofílico está en un extremo de la cadena hidrocarbonada hidrofóbica. Esta posición del grupo carboxilo es la que hace al jabón un buen detergente [2]. Sin embargo el jabón es sensible a las aguas duras: se combina con iones  $\text{Ca}^{+2}$  o  $\text{Mg}^{+2}$  (en realidad con

---

cualquier catión polivalente) formando sales insolubles, y es estable solo en medios alcalinos. Estos inconvenientes son debidos a la presencia del grupo carboxilato. Cuando las colas tienen menos de 10 átomos de carbono, su solubilidad en agua es demasiado elevada para que presente una buena actividad superficial, mientras que cuando tienen más de 20, son demasiado insolubles en agua, aunque pueden usarse en medios no acuosos.

Además de los cationes pesados o polivalentes, el agregado de sales como NaCl, también insolubiliza a los jabones. Estos también son inestables a pH inferior a 7 debido a la formación de ácidos grasos insolubles en agua.

También se usan jabones de bases orgánicas, como la trietanolamina:



éstos, principalmente el estearato, tienen interesantes propiedades emulsionantes, y se utilizan mucho en cremas cosméticas.

### 1.2.1.2 Anfifilos catiónicos

Los anfifilos catiónicos son aquellos que al ionizarse dan un catión tensoactivo. La síntesis de los primeros productos de este tipo data de 1905, pero su interés sólo comenzó a ponerse de manifiesto unos treinta años después. La mayor parte son compuestos nitrogenados, conteniendo una cadena larga y un átomo de nitrógeno cargado positivamente.

Solamente alrededor del 5 % de los anfifilos fabricados industrialmente son catiónicos. No son apropiados para usarlos como detergentes o agentes humectantes, pero tienen muchas aplicaciones especiales. Para propósitos industriales, son importantes los compuestos de amonio cuyo nitrógeno lleva uno o más grupos hidrofóbicos.

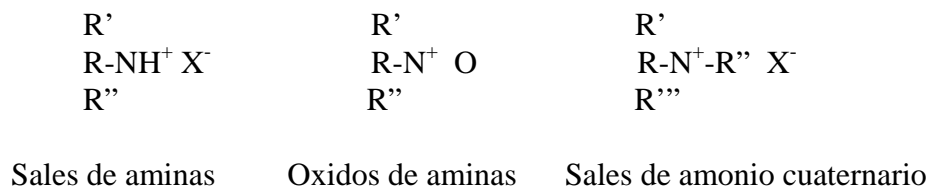
Su tendencia a unirse a las superficies negativas de las fibras naturales los hace útiles como suavizantes de telas. Por la misma propiedad se los utiliza como antiestáticos en formulaciones de detergentes, cubriendo de una fina película conductora a las fibras evitando de este modo la acumulación de cargas estáticas. Su uso más importante en teñido es facilitar el mojado de colorantes sustantivos. En usos industriales, los compuestos de amonio cuaternario también tienen uso debido a sus propiedades germicidas, bactericidas y lubricantes [3].

---

Son compatibles con surfactantes no iónicos y zwitteriónicos, pero usualmente no son compatibles con los surfactantes aniónicos (los óxidos de aminas son la excepción).

Entre los más característicos se encuentran:

•Compuestos de nitrógeno alifático: son sales de aminas, de N-óxidos de aminas y principalmente de amonio cuaternario:



Como ejemplos pueden mencionarse los cloruros y bromuros de alquiltrimetilamonio (CETRIMIDE), cloruros y bromuros de dialquilbencil dimetilamonio, más conocidos por los cloruros, bajo el nombre de cloruros de benzalconio.

Comprenden aminas primarias con carbono secundario, diaminas primarias en carbono secundario, sales de amonio cuaternario y productos etoxilados, que tienden a hacerse no iónicos cuando aumenta mucho el número de grupos oxietileno (OE:  $-CH_2-CH_2-O-$ ).

Los anfífilos a base de aminas tienen su mayor aplicación en la industria como agentes de flotación de minerales, inhibidores de la corrosión, agentes dispersantes, agentes humectantes para emulsiones de asfaltos y de alquitrán y como intermediarios en la fabricación de compuestos más complejos [3].

Las aminas etoxiladas, aparte de los usos de las otras aminas, tienen aplicación especial en la industria textil.

Los óxidos de aminas se suelen usar principalmente en productos de limpieza hogareña, especialmente en aquellos en los que se desea un incremento de la espuma, como en formulaciones para el lavado de manos. También se usan en el proceso de fabricación de textiles, especialmente de algodón.

### 1.2.1.3 Anfífilos anfóteros

No tienen mucha importancia comercial. Son empleados generalmente cuando son necesarias las propiedades de detergentes catiónicos pero éstos no pueden emplearse porque implicaría la pérdida de estabilidad del baño. Pueden ser catiónicos o aniónicos, dependiendo

del pH del medio. En las proximidades de su punto isoeléctrico se comportan como zwitteriónicos y exhiben mínima formación de espuma, así como mínimo mojado y detergencia. Las proteínas y aminoácidos entran dentro de esta clasificación.

Son compatibles con todos los otros tipos de surfactantes. A menudo son insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos, incluido el etanol.

#### **1.2.1.4 Anfifilos zwitteriónicos**

Tienen centros positivos y negativos que son balanceados internamente y funcionan como los no iónicos. La molécula entera funciona como un anfifilo.

### 1.2.2 ANFIFILOS NO IÓNICOS

No se ionizan en solución. La molécula entera es el agente tensoactivo. El material de partida para tensoactivos no iónicos son los alcoholes grasos, ácidos grasos y alquilfenoles, a los cuales se adiciona óxido de etileno, aunque hay algunos no derivados de polioxietileno.

Son compatibles con todos los otros tipos de surfactantes. Son solubles en agua y en disolventes orgánicos, incluyendo hidrocarburos. Son poco espumantes y no tienen efectos eléctricos, por lo que no exhiben fuerte adsorción sobre superficies cargadas.

Algunos tipos característicos son: ésteres de glicoles, ésteres del glicerol, ésteres de polioxietilenglicol, ésteres de sacarosa, etc.

### 1.2.3 COMPUESTOS DE ORIGEN BIOLÓGICO

Muchos compuestos de origen biológico tienen propiedades de anfifilos. Algunos ejemplos son: sales biliares, lecitina, lisolecitina, cefalina.

### 1.2.4 COLORANTES

En general, los colorantes también son anfifilos, aunque su comportamiento es menos regular que el de los anfifilos de cadena larga, debido a su más variada estructura. Usualmente, los colorantes son clasificados como básicos y ácidos, correspondientes a los

---

anfifilos catiónicos o aniónicos, de acuerdo a que el ión lleve carga positiva o negativa. Ejemplos son: naranja II, azul de metileno, etc.

### 1.3 PROPIEDADES DE LOS SURFACTANTES

---

Entre las propiedades mas importantes de las soluciones de surfactantes se destacan: reducción de la tensión superficial e interfacial, solubilización micelar (ambas se describen en Capítulo 3), modificación del mojado y formación de espumas.

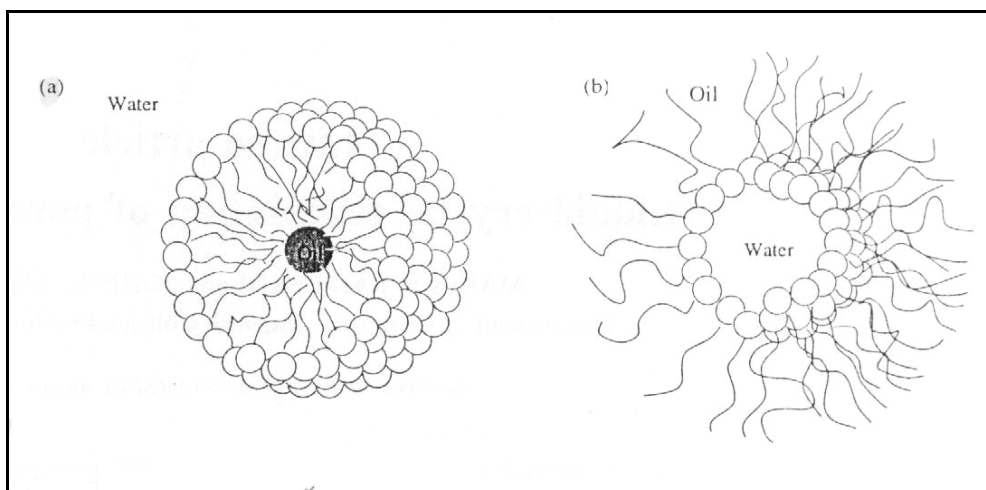
#### 1.3.1 ESTRUCTURAS FORMADAS POR LOS SURFACTANTES

En soluciones acuosas a bajas concentraciones de surfactante, éste se encuentra disperso como especies moleculares (monómeros), aunque pueden existir dímeros [4-7], trímeros [8], etc. A cierta concentración, los monómeros se asocian en agregados de tamaño coloidal para formar micelas esféricas con diámetros entre 3 y 6 nm y que consisten típicamente de 60 a 100 monómeros (número de agregación,  $n$ ). Esta concentración se denomina *concentración micelar crítica*, **CMC**, y es característica de cada sistema surfactante- solvente (que puede incluir además de agua, sales y moléculas diversas).

La formación de las micelas se debe principalmente a tres tipos de fuerzas: i) repulsión entre las cadenas hidrocarbonadas y el medio acuoso, ii) repulsión por carga de las cabezas polares (en el caso de surfactantes no iónicos, repulsiones estéricas), e iii) atracciones de van der Waals entre cadenas hidrocarbonadas.

En solución acuosa, una micela normal (o directa) tiene sus cadenas hidrofóbicas dirigidas hacia el interior de la micela y sus cabezas hidrofílicas en el exterior de ella.

---



**Figura 1.1** a) micela normal, b) micela inversa. [9]

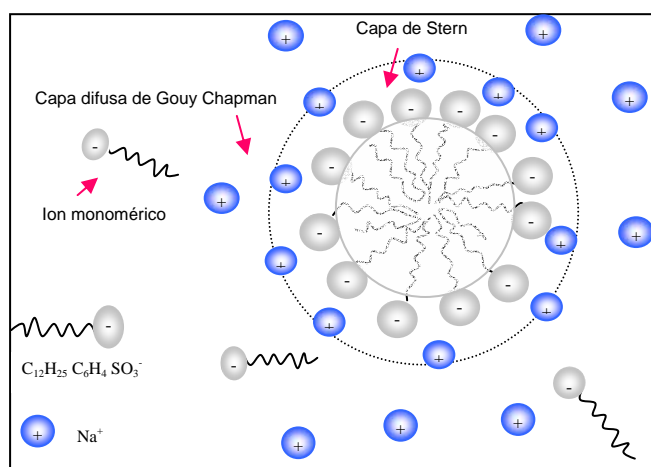
Generalmente se presenta a una micela como una entidad estática, sin embargo, las micelas son agregados moleculares en equilibrio dinámico con las moléculas de surfactante dispersas en el disolvente [10]. De hecho se puede citar que ocurren dos procesos básicos: i) intercambio de las micelas con las moléculas de surfactante en el disolvente y con otras micelas, que ocurre en microsegundos o milisegundos, y ii) la renovación real de una micela completa por este proceso (de milisegundos a segundos).

Cuando el medio continuo está formado por una sustancia no polar (denominado genéricamente aceite, aunque su estructura química no corresponda a este nombre), se forman las llamadas micelas inversas. Ahora, las cabezas polares están orientadas hacia el interior de la micela y están en contacto con agua o alguna otra sustancia polar, mientras que las colas hidrocarbonadas se dirigen hacia el exterior de la micela (en contacto con el disolvente apolar). Estos sistemas son mucho más complejos que los formados por las micelas normales; tienen valores propios para la CMC y número de agregación, aunque su tamaño y forma es similar al de las micelas normales.

El tamaño de una micela esférica está determinado por el equilibrio entre las fuerzas de atracción entre las colas hidrocarbonadas entre sí (realmente se debe a que las moléculas de agua tienden a expulsar a las moléculas hidrofóbicas de su contacto) y las fuerzas de repulsión electrostática de las cabezas polares (ayudada por efectos estéricos y de hidratación). Mediante estudios de difracción de neutrones a ángulo pequeño se ha determinado [11-14] la estructura de una micela esférica: el núcleo es hidrocarbonado, los grupos polares junto con algunos contraiones (iones de carga opuesta al de la cabeza polar del



surfactante) constituyen la capa iónica de Stern con un espesor de 0,2 a 0,4 nm y una capa difusa de Gouy-Chapman.

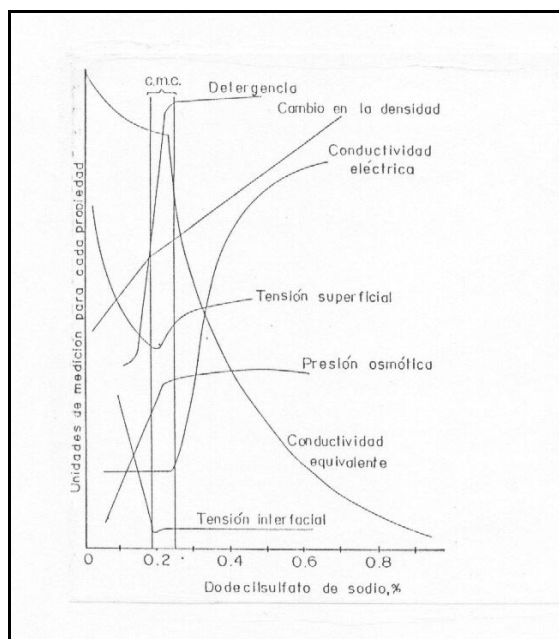


**Figura 1.2** Micela esférica para dodecil benceno sulfonato de sodio.

A concentraciones de surfactante ligeramente mayores que la CMC las micelas son esféricas; al aumentar la concentración, ciertas propiedades de la disolución indican un cambio en la estructura de los agregados micelares. Esto se debe probablemente a interacciones entre las micelas. Incrementando la concentración, las micelas adoptan formas cilíndricas o lamelares, o en algunos casos de discos. A concentraciones superiores, pueden ocurrir transiciones de fase de solución micelar a cristales líquidos.

Algunas de las características que hacen atractivas a las micelas para aplicaciones analíticas son la existencia de la capa iónica de Stern (en micelas iónicas), la orientación anisotrópica (o grado de ordenamiento) del núcleo de la micela, el ordenamiento de la interfaz micelar debido a la carga y a las interacciones con el disolvente, y a la diferencia de polaridad entre el disolvente y el interior micelar.

Muchas propiedades físicas de las soluciones de surfactante (conductividad, tensión superficial, densidad, etc.) cambian de manera notable en la CMC. Comúnmente la CMC se obtiene por la intersección de dos curvas que representan una propiedad física determinada de la solución: una curva representa la propiedad física a concentraciones inferiores a la CMC y la otra representa la propiedad física a concentraciones superiores. En realidad no existe un valor único de la CMC, sino más bien un pequeño intervalo de concentraciones. Algunos métodos son más sensibles que otros para detectar la presencia de micelas, por lo que la CMC depende de la propiedad medida y de la sensibilidad del método utilizado.



**FIGURA 1.3** Variación de algunas propiedades de las soluciones de dodecilsulfato de sodio con la concentración. La zona sombreada es el intervalo de concentraciones que comprende a la CMC [15].

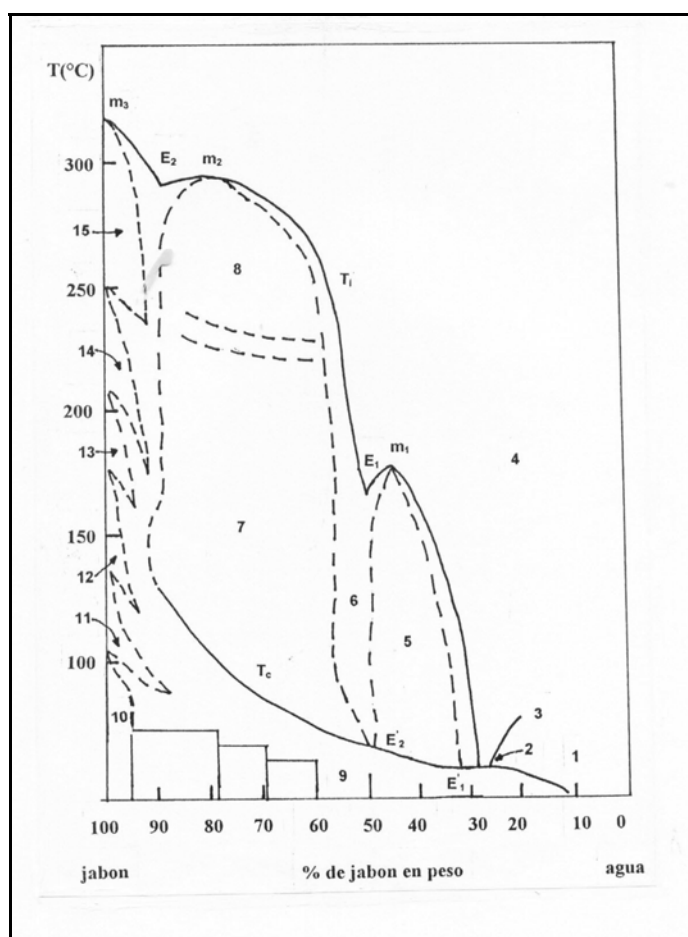
### 1.3.2 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA ANFIFILO – AGUA

Los primeros estudios sobre el tema fueron realizados por McBain [16-19]. El diagrama de fases mostrado en la Figura 1.4, construido sobre la base del sistema miristrato de sodio-agua, es similar al de los otros sistemas de jabones homólogos-agua, y al de otros tipos de anfifilos.

Al agregar jabón al agua, se tiene inicialmente una solución isotrópica de moléculas o iones sueltos, en estado cristalóide. Al aumentar la concentración, a bajas temperaturas se llega a la saturación (curva  $T_C$ ), mientras que a temperaturas mayores se llega a una concentración, variable con la temperatura, que se denomina concentración micelar crítica (CMC), por encima de la cual el exceso de anfifilo se agrupa en conglomerados pequeños, formados por unas 100 moléculas o iones, a veces menos, denominados micelas, que también forman una solución isotrópica (simbolizada por algunos autores por S). Puede verse que hay un solo cuerpo de solución isotrópica, la cual a suficientemente alta temperatura involucra a todas las proporciones de jabón y agua, ya que son completamente miscibles por encima del punto de fusión verdadero del anfifilo [20]. La CMC es un valor pequeño (alrededor del 5% en peso del anfifilo en agua [21]), y en ella cambian bruscamente las propiedades físicas de la solución isotrópica, en especial las ligadas con el número de partículas en solución, que son afectadas por la asociación (presión osmótica, conductividad, tensión superficial, volumen

específico, viscosidad, índice de refracción, etc.). La solubilización de sustancias insolubles en agua comienza a esta concentración para luego crecer regularmente. El dominio micelar es isótropo en reposo, pero puede tener actividad óptica cuando está fluyendo (birrefringencia de flujo).

Un aumento de concentración conduce a la región de soluciones cristalinas líquidas, limitada arriba y a la derecha por la curva  $T_i$ , que indica la temperatura a la cual aparece la anisotropía óptica al enfriar la solución isotrópica; por debajo está limitada por la curva  $T_c$ , que indica los puntos de fusión de las distintas mezclas sólidas anfifilo-agua, determinada por la temperatura a la cual desaparece toda traza de sólido opaco al calentar, la inflexión de la curva  $T_c$ , que la hace prácticamente horizontal, coincide con la intersección con la curva que representa la dependencia de la CMC con la temperatura, y el llamado “punto de Krafft”. Presenta un rápido incremento de la solubilidad para un pequeño aumento de la temperatura.



**Figura 1.4** Diagrama de fases del sistema miristrato de sodio-agua.  $T_c$ : temperatura de fusión del sólido,  $T_i$ : temperatura de desaparición de la anisotropía óptica, 1: solución molecular, 2: punto de Krafft, 3: dependencia de la CMC con la temperatura, 4: solución micelar isotrópica, 5: mesofase hexagonal, 6: mesofases intermedias, 7: mesofase laminar, 8: jabón superliso, 9: coagel, 10: supercoagulo, 11: subceroso, 12: ceroso, 13: superceroso, 14: subliso, 15: liso. Las curvas límites llenas han sido certeramente determinadas, las punteadas son menos definidas. [18]

Para los jabones, es una temperatura muy cercana al punto de fusión del ácido graso correspondiente [21].

La región de las mesofases o cristales líquidos está limitada del lado del surfactante por diversas fases cristalinas sólidas (y a veces por otras fases cristalinas líquidas).

Otra temperatura frecuentemente graficada es  $T_o$ , la temperatura a la cual, observando microscópicamente, se comienza a formar el líquido isotrópico al calentar el sistema.

Otra interpretación de la curva  $T_C$ , es como la representación de la depresión del punto de fusión del anfifilo por el agua. Para composiciones a temperaturas mayores que  $T_C$ , la red cristalina sólida del jabón ha sido enteramente destruida, y se transforma en líquido o cristal líquido. Debajo de  $T_C$  el jabón retiene, al menos en parte, su orden cristalino [22]. Por otro lado, la curva  $T_i$  indica la temperatura a la cual, para cada composición, se produce la ruptura del orden a gran distancia, que existe en las mesofases, a causa de la agitación térmica, produciéndose la solución isotrópica [22].

La primera fase cristalina líquida que se encuentra en la región de baja concentración del jabón, es la denominada por McBain “*middle phase*” o fase media, por estar situada aproximadamente en la mitad del diagrama de fases. Siguen luego algunas fases cristalinas líquidas intermedias, que se transforman en la fase lisa o “*neat phase*”. Tradicionalmente se conservaban los nombres ingleses atribuidos a las distintas fases, y que evocan diversos aspectos físicos macroscópicos [19]. Esta práctica se ha abandonado actualmente y se tiende a sustituir estos nombres por los relacionados con su estructura. La *middle* es hexagonal y la *neat*, laminar. La fase *neat* o laminar tiene propiedades algo distintas en la parte superior de su dominio de existencia, por lo que se la denomina superlisa o *superneat*.

La formación de una mesofase a partir de una solución isotrópica de un jabón puede obtenerse con: la disminución de la temperatura, el aumento de la concentración, o la sustitución de un metal alcalino por un catión más lipofílico, o la adición de una sal inorgánica. La operación gradual de cualquiera de estos procesos resulta en la formación de una mezcla de solución isotrópica y anisotrópica. En algunos casos, las fases en equilibrio se separan bastante fácilmente, como en las soluciones de los 6 y 7- tetradecano sulfatos, pero en otros casos parece probable que se formen emulsiones estables. Las fases en esas emulsiones, aunque difieren ligeramente en densidad, tienen prácticamente el mismo índice de refracción, por lo que aparecen claras o solo ligeramente turbias. Las propiedades reológicas de estas emulsiones dependerán de las tensiones interfaciales (usualmente muy bajas), de la relación de cantidades de cada fase, de la distribución de tamaños de las partículas, de la forma de la

---

emulsión (fase isótropa en anisótropa o viceversa) y de la viscosidad de las fases, particularmente la continua. Estas emulsiones son probablemente las “soluciones viscoelásticas de jabón” discutidas por Hartley [23].

Las soluciones viscoelásticas tienen una viscosidad baja, cercana a la del agua, cuando comienzan a fluir, pero luego de un corto tiempo de iniciado el flujo, la viscosidad crece mucho reduciendo la velocidad de flujo. Si se invierte la velocidad de flujo, simplemente se invierte el flujo lento, sin pasar por la etapa de baja viscosidad. Aumentando mucho el gradiente de presión, por encima de un valor crítico, se genera flujo rápido permanente [22-27].

El mismo anfifilo anhidro pasa por diversas fases cuando se lo calienta, hasta llegar al punto de fusión final  $m_3$ , en el que se transforma en un líquido isotrópico. Cada una de esas fases, además, puede tener una composición variable, teniendo agua en solución “sólida”, hasta en un 10% en peso de agua. La posterior adición de agua produce fases diferentes, las que probablemente no pueden existir en ausencia de solvente.

Todos los puntos de transición son disminuidos por el agua, dando una serie de curvas de transición del tipo de la Figura 1.4. Aún la forma de más baja temperatura, gel y coagel, contienen agua. Su dominio de existencia es debajo de la curva  $T_C$ .

La curva  $T_i$  muestra los puntos de fusión máximos ( $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$ ). En  $m_1$  y  $m_2$ , la fase mesomorfa correspondiente tiene la misma composición que el líquido isotrópico. Consecuentemente hay varios puntos eutécticos ( $E_1$ ,  $E_2$ ). Aparecen también puntos de unión de tres fases condensadas,  $E'_1$  y  $E'_2$ , puntos invariantes del tipo eutectoide. Los máximos  $m_1$  y  $m_2$  no parecen tener significado estequiométrico, y no está bien establecido si son o no dependientes de la presión y temperatura. Tienen la misma naturaleza que el punto máximo de tangencia de una curva sólido-líquido común [28].

Los distintos tipos de anfifilos pueden tener todas estas fases, o solo algunas de ellas, así como fases intermedias entre la hexagonal y laminar, de diverso tipo.

Según McBain y col. [20,29] la regla de las fases es completamente aplicable en su forma usual a los sistemas aquí estudiados, cuando están termodinámicamente estables en equilibrio verdadero, ya que las fases no son homogéneas en escala atómica o molecular, y es frecuentemente hallado que la dificultad en la definición de fases se acentúa cuando hay presentes partículas coloidales. Büchner [30] dio una respuesta satisfactoria a esto apuntando que la heterogeneidad tiene solo un significado relativo y no absoluto y que un sistema heterogéneo no necesariamente es de dos fases. Así sistemas ópticamente heterogéneos

---

devienen homogéneos en el sentido de Gibbs si el volumen elemental seleccionado es grande comparado con las micelas en lugar de las moléculas.

Un coloide es termodinámicamente una única fase si sus propiedades externas tales como presión de vapor, punto de fusión, razón de distribución, etc., están definidas solamente por la presión, la temperatura y la composición. Aunque los efectos de capilaridad son explícitamente excluidos en la deducción de la regla de las fases [31] aún cuando la temperatura, presión y composición de un sistema coloidal estable reversible determinan el estado capilar del sistema, no hay efecto sobre la aplicación de la regla de las fases a equilibrios externos.

### 1.3.2.1 Breve descripción de las mesofases de sistemas con surfactantes [32]

Las mesofases o cristales líquidos representan un número de diferentes estados de la materia en los cuales el grado de orden molecular es intermedio entre el casi perfecto orden posicional y orientacional de gran alcance hallado en cristales sólidos y el desorden estadístico de largo alcance hallado ordinariamente en líquidos y gases isotrópicos. Debido a que esos estados intermedios frecuentemente poseen baja rigidez asociada con anisotropía óptica, fueron llamados “cristales líquidos” por Lehman en 1889.

Tanto la fase laminar (*neat*) como la hexagonal (*middle*) son esmécticas. Existen además en los sistemas de anfifilos, mesofases nemáticas. Estas texturas han sido extensamente estudiadas en sistemas termotrópicos. Las texturas nemáticas de los sistemas anfifílicos tienen las mismas características.

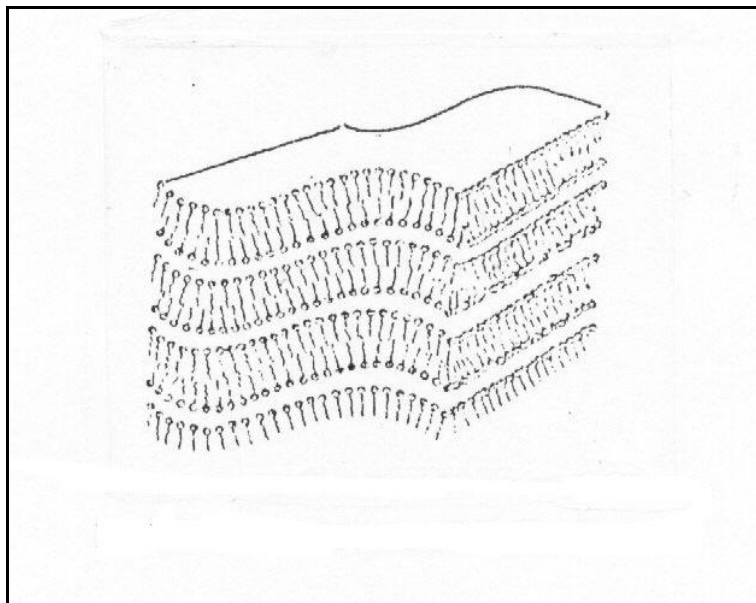
Los cristales líquidos pueden ser ópticamente uniaxiales o biaxiales, como los cristales sólidos, pero tienen propiedades ópticas únicas y muestran características diferentes en películas delgadas bajo el microscopio de luz polarizada. La razón es la existencia de una variedad de estructuras macroscópicas que corresponden a una variedad casi ilimitadamente grande de deformaciones. Esas características están relacionadas con la estructura molecular del cristal líquido.

El método de microscopía de luz polarizada hace posible identificar no sólo fases separadas sino también mezclas de éstas.

**Mesofases que aparecen en los sistemas anfifilo-agua:** En estos sistemas, a medida que se disminuye la concentración, aparecen las siguientes mesofases:

---

a) **Mesofase laminar:** la mesofase laminar más común es la que McBain llamó “neat soap”. Está formada por laminillas de espesor aproximadamente igual a dos veces la longitud de la molécula, con los grupos polares hacia afuera en contacto con capas acuosas (Figura 1.5). Aparece a contenidos de anfifilo bastante altos, 70-90% en peso.



**Figura 1.5:** Estructura de la fase laminar

La fase laminar puede estar en equilibrio, *vía* zonas bi o trifásicas, con casi cualquier otra fase que aparece en los sistemas acuosos de anfifilos. Presenta una consistencia semilíquida y mucosa a través de su región de existencia, independientemente de su composición. Se han medido viscosidades entre 10 y 100 Pa.s (1 a 10 poise). La sustancia es ligeramente translúcida y ópticamente anisotrópica. El examen microscópico entre polaroides cruzados muestra las siguientes características particulares: áreas planares, isotrópicas, comunes, que se forman espontáneamente o con cuidadosa manipulación del cubreobjetos, cruces de extinción (unidades negativas) o en combinaciones complejas (mosaico, red de unidades positivas y negativas). Al rotar la platina, las cruces pasan por aspecto de ruedas de pinchos, aún luego de perturbación mecánica, no aparece textura menos geométrica que la de mosaico fino, las texturas mas gruesas o mejor desarrolladas no se forman ordinariamente por digestión.

b) **Fases intermedias:** aumentando la cantidad de agua, se produce una serie de fases intermedias entre la fase laminar y la hexagonal. Algunas de estas fases son isotrópicas. Entre

las principales se encuentran: fase *middle* deformada, fase rectangular, fase hexagonal compleja, fase cúbica (isotrópica).

c) **Fase hexagonal:** esta mesofase, llamada *middle* por su descubridor McBain, aparece a temperaturas y concentraciones apropiadas justo encima del límite superior de la región de la solución micelar. Es un cristal líquido anisotrópico, birrefringente, inmiscible en *neat* y de más bajo contenido de anfifilo. A altos contenidos de agua, está en equilibrio con la solución acuosa micelar en zonas bi o trifásicas. A mayores concentraciones de anfifilo, está en equilibrio con sólido cristalino, con *neat* o con alguna fase intermedia, dependiendo de la temperatura y de la naturaleza del anfifilo [33].

La fase hexagonal es un gel rígido, con viscosidades de hasta 200-450 Pa.s (20-45 poise), casi plástica, conserva su estado viscoso hasta la temperatura a la cual se transforma en solución isotrópica [34].

La estructura analizada por difracción de rayos X indica la existencia de largas varillas cilíndricas, de longitud indeterminada, dispuestas en un arreglo hexagonal centrado bidimensional (Figura 1.6).

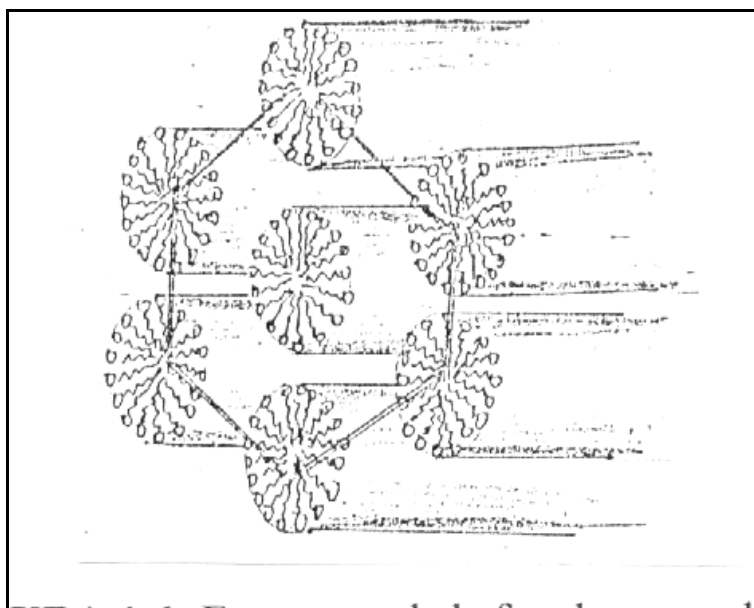


Figura 1.7 Estructura de la fase hexagonal normal

Es una fase del tipo esméctico [35], que bajo observación con microscopio de luz polarizada muestra las siguientes características propias: texturas en abanico o angular con cruces de extinción de signo óptico positivo solamente, texturas no geométricas, algo estriadas, que pueden persistir indefinidamente o desarrollarse en texturas geométricas al



entibiar o dejar en reposo, no forma áreas planares por digestión o cuidadosa manipulación, la birrefringencia es menor que en la fase laminar.

**Fases que aparecen al calentar anfifilos anhidros:** los cristales simples, en los cuales las fuerzas de unión son esencialmente isótropas, funden a una única temperatura, la cual provee una indicación cualitativa de la fuerza de esos enlaces. Sin embargo, los cristales de anfifilos están unidos por fuerzas que son marcadamente diferentes: ión-ión, ión-dipolo, o dipolo-dipolo en la zona polar, de van der Waals-London en la parte apolar. Estas sustancias rara vez funden directamente del cristal al líquido isotrópico, sino que lo hacen a través de una o más fases estables intermedias, de tipo cristal líquido o mesomorfo.

Quienes demostraron primero la existencia de estas fases fueron Vold y Vold [36,37], que estudiaron miristrato de sodio anhidro y encontraron las fases denominadas por ellos (de menor a mayor temperatura): subcerosa (*subwaxy*), cerosa (*waxy*), supercerosa (*superwaxy*), subnítida (*subneat*) y nítida (*neat*), con un intervalo de temperaturas entre 113°C y 312 °C.

Posteriormente se hicieron numerosos trabajos que confirman la existencia de estas mesofases y en algunos casos han agregado alguna otra. No todos los anfifilos presentan la totalidad de estas fases. Algunas están presentes y otras no, dependiendo de la naturaleza del grupo cabeza, del contraión y de la longitud de la cadena hidrocarbonada [38].

Luego de la nomenclatura dada por Vold y Vold, basada en la posición en el diagrama de fases y el aspecto macroscópico externo, se han propuesto otras, basadas en la estructura cristalina, como estructura laminar lábil (fase *neat*), estructura de discos, estructura de cintas (fases *subwaxy-waxy-subneat*), etc.. Las transiciones entre estas fases son perfectamente reversibles [39].

En algunos casos, la estructura mesomórfica ocurre a temperatura ambiente, como en el caso del Aerosol OT, que existe en la fase cristalina líquida laminar bidimensional a 20 °C, fase que es estable hasta los 160 °C [40], o el Aerosol MA y otros, en los que la falta de cristalinidad sólida obviamente se debe a la ramificación de las cadenas.

**Gel y coagel:** el enfriamiento de las mesofases muchas veces no produce la separación del anfifilo cristalino sino de unas fases llamadas gel y coagel, que por posterior enfriamiento o por envejecimiento, dan sólidos cristalinos. Su formación depende de diversas circunstancias: la naturaleza del anfifilo, el método de enfriamiento, la falta de gérmenes de nucleación, el tipo de contraión, etc. El gel es extremadamente viscoso y tiene diferentes texturas que en cierto sentido se parecen en sus detalles gruesos con los de las mesofases

---

laminares, pero de textura mucho mas fina. El coagel presenta un aspecto de polvo blanco granular. Cristalizado de la mesofase laminar y luego secado, aparece como haces de fibras, aún a los mayores aumentos, por lo que se lo llamó “coágulo fibroso”.

---

## 1.4 BIBLIOGRAFÍA

---

1. Winsor,P.A., Chem.Rev., 68, 1 (1968).
  2. Bigler,N., Ciba-Geigy Review, 1971-2.
  3. Greek,B.C., Chem. & Eng. News, 66(4), 21 (1988).
  4. Mukerjee,P., J.Phys.Chem., 62, 1404 (1958).
  5. Bair,E.J., Krus,C.a., J.Am.Chem.Soc., 73, 1129 (1951).
  6. Kuhny,D.W., Krus,C.A., J.Am.Chem.Soc., 72, 3676 (1950).
  7. McDowell,M.J., Krus,C.A., J.Am.Chem.Soc., 73, 2173 (1951).
  8. Cline,L.J., Habarta,J.G., Dorsey,J.G., Anal.Chem., 56, 11 (1984).
  9. Pérez Luna, V.M, Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México, 1989, p. 16.
  10. Mittal,K.L., Mukerjee,P., Micellization, Solubilization and Microemulsions, v.I, p.1, K.L.Mittal De., Plenum Press, New York (1977).
  11. Phillips,J.N., Trans. Faraday Soc., 51, 561 (1955).
  12. Rieger,M.M., Cosmetics & Toiletries, 101, 23 (1986).
  13. Fisher,L.R., Oakenfull, D.G., Chem.Soc.Rev., 6, 25 (1977).
  14. Alba Mendoza,J., Gomez Herrera,C., Pereda Marín,J., Grasas y Aceites, 24, 236 (1977).
  15. Pérez Luna, V.M, Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México, 1989, p. 20.
  16. McBain,J.W., Lee,W.W., Oil & Soap, 20, 17 (1943).
  17. Ricci,J.E., The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium, Van Nostrand, New York (1951).
  18. Vold,R., Reivere,R., McBain,J., J.Am.Chem.Soc., 63, 1293 (1941).
  19. McBain,J.W., Boldvan,O.E.A., Ross,S., J.Am.Chem.Soc., 65, 1873 (1943).
  20. McBain,J.W., Vold,R.D., Vold,M.J., J.Am.Chem.Soc., 60, 1866 (1938).
  21. Luzzatti,V., Mustacchi,H., Skoulios,A., Husson,F., Acta Cryst., 13, 660 (1960).
  22. Winsor,P.A., Chem.Rev., 68, 1 (1968).
  23. Hartley,G.S., Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts, Hermanet Cie., Paris (1936).
  24. Hartley,G.S., Nature, London, 142, 161 (1938).
  25. Dervichian,D.G., Joly,M., Titchen,R.S., Chngement de Phases, Soc.de Chim.Physiqués, Paris (1952).
  26. Dervichian,D.G., Joly,M., Titchen,R.S., Kolloid,Z., 136, 5 (1954).
-

27. Bungenberg de Jong,H.G., Van Alphen,G.W., Proc.Acad.Sci.Amsterdam, 50, 849, 101, 1227 (1947).
  28. Finlay,A., The Phase Rule, Longmans, Green & Co., New York (1931).
  29. McBain,J.W., Brock,G.C., Vold,R.D., Vold,M.J., J.Am.Chem.Soc., 60, 1870 (1938).
  30. Büchner,R., Colloid Science de Alexander, Vol.I, Cap.4 (1926).
  31. Scientific Papers of J.W.Gibbs, Vol.I, Longmans,Green & Co., p.62 (1906).
  32. Schulz,P.C., Microscopía de Luz Polarizada en Sistemas con Anfifilos, 1996 (no publicado).
  33. Ekwall,P., Advances in Liquid Crystals, Brown,G.H., Ed., Academic Press, N.Y., vol.1, 1975.
  34. Luzzatti,V., Mustacchi,H., Skoulios,A.E., Husson,F., Acta Cryst., 13, 660 (1960).
  35. Forrest,B.J., Reeves,L.W., Chem. Rev., 81(1), 1 (1981).
  36. Vold,R.D., Vold,M.J., J.Am.Chem.Soc., 61, 808 (1939).
  37. Vold,R.D., Rievere,R., McBain,J., J.Am.Chem.Soc., 63, 1293 (1941).
  38. Gallot,B., Skoulios,A.C., Kolloid Z., 213, 143 (1968).
  39. Gallot,B., Skoulios,A.C., Kolloid Z., 209, 164 (1966).
  40. Ekwall,P., Advances in Liquids Crystals, Vol.I, Glenn H. Brown Ed., Academic Press, New York (1975).
-