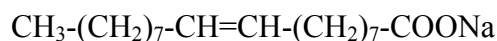


10

**ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN A
BAJA CONCENTRACIÓN DE SOLUCIONES
DE OLEATO DE SODIO – LINOLEATO DE SODIO**

10.1 INTRODUCCIÓN

Para determinar si la presencia de dobles enlaces en ambos componentes de la mezcla produce algún efecto, se ha estudiado la concentración micelar crítica (CMC) y la adsorción en la interfaz aire / solución de mezclas acuosas de **Oleato de sodio** (**NaOL**, componente 1), un tensioactivo con un doble enlace en el medio de la cadena hidrocarbonada, y **Linoleato de sodio** (**NaLin**, componente 2), un jabón con dos dobles enlaces en la cadena hidrocarbonada. La estructura de los dos componentes es:



Oleato de Sodio



Linoleato de Sodio

10.2 TEORIA

La teoría de micelas mezcladas basada en el modelo de separación de pseudofases y la de soluciones regulares (también conocida como teoría de Rubingh) han sido detalladas en el punto 2.2 del Capítulo 2 y en el punto 2.4 se explica la teoría de adsorción en la interfaz aire / solución. El criterio de Motomura se introduce en el desarrollo del presente capítulo.

El cálculo del grado de ionización micelar por mediciones de conductividad ha sido descrito en el punto 3.1.2.1 del Capítulo 3.

10.3 EXPERIMENTAL

Para el estudio se prepararon mezclas con las siguientes proporciones molares aproximadas sin tener en cuenta el agua: $\alpha_1 = \alpha_{\text{NaOL}} = 0$ (solución de NaLin puro), 0.2, 0.4, 0.5, 0.65, 0.8 y 1 (solución de NaOL puro); estas soluciones fueron preparadas a concentraciones 5 veces la CMC calculada suponiendo comportamiento ideal de la mezcla, para estudiar la transformación estructural del sistema. La preparación de las mezclas es la misma que la detallada en el inciso 5.3 del Capítulo 5.

Para determinar la CMC, el sistema fue estudiado mediante medidas de conductividad, tensión superficial, pH y solubilización de un colorante hidrofóbico, Sudan III.

Las mediciones de conductividad se realizaron con una celda de inmersión y un conductímetro automático Antares II de Instrumentalia, para determinar la CMC se utilizó el procedimiento de $\Delta\kappa$ detallado en el punto 3.1.1 del Capítulo 3.

Para verificar los valores determinados de CMC se utilizó la técnica de solubilización de Sudan III descrita en el punto 3.4.1 del Capítulo 3, determinando la absorbancia a $\lambda = 490$ nm con un espectrofotómetro Spectronic 20.

Las mediciones de pH se realizaron con un milivoltímetro y peachímetro CRIBABB con electrodo de vidrio Broade & James. Se presentan algunas consideraciones en el punto 2.7 del Capítulo 2.

Las medidas de tensión superficial fueron realizadas con un tensiómetro Du Noüy (Krüss) termostaticado a 25 °C. La técnica se detalla en el punto 3.3 del Capítulo 3.

Todas las medidas se hicieron a 25 °C.

10.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

10.4.1 ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN EN EL INTERIOR DE LA SOLUCIÓN

La Figura 10.1 muestra la determinación de la CMC de una mezcla a 298,15 K, mediante el uso de $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{\text{extrapolada}}$ en función de la concentración total de tensioactivo, donde κ es la conductividad específica de la solución y $\kappa_{\text{extrapolada}}$ la extrapolada a partir del ajuste lineal de valores de κ a muy baja concentración. Este procedimiento intensifica los cambios de pendiente y facilita la detección de la CMC.

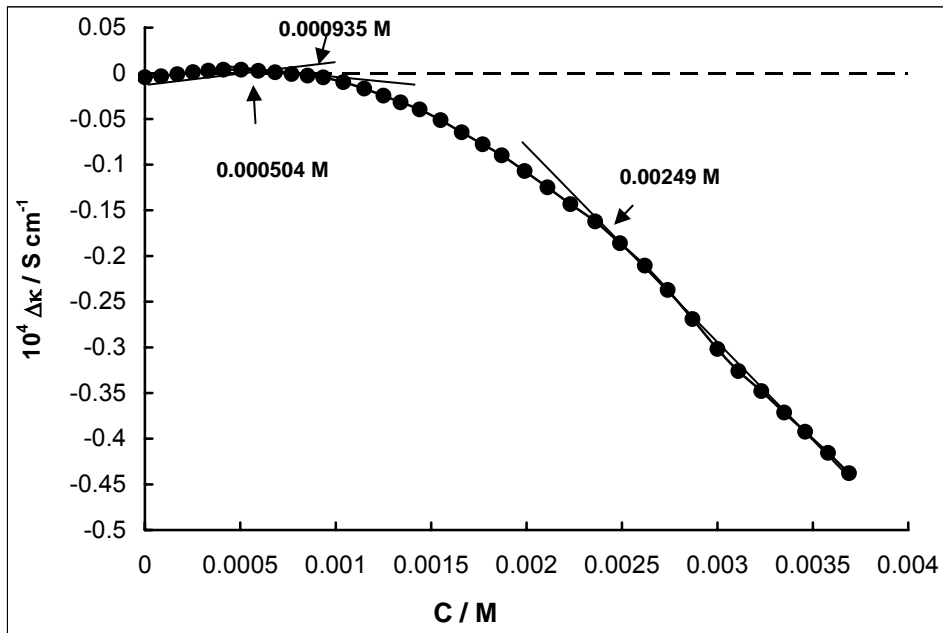


Figura 10.1: $\Delta\kappa$ en función de la concentración total para la mezcla de NaOL – NaLin con $\alpha_1 = 0.22$. Notar que se detectan tres quiebres, a 0.000504 M, 0.000935 M y 0.00249 M.

En la Figura 10.1 se detectan tres quiebres, a 0.000504 M, 0.000935 M y 0.00249 M, respectivamente. Lo mismo se observa en general en las otras muestras analizadas, de modo que es necesario realizar otras determinaciones además de la conductividad, que permitan asignar los quiebres a diferentes cambios en la agregación de las moléculas de surfactante. Por esa razón, se realizaron mediciones de tensión superficial, pH y solubilización de Sudan III.

En la Figura 10.2 se muestran los gráficos de $\Delta\kappa$ de todas las mezclas.

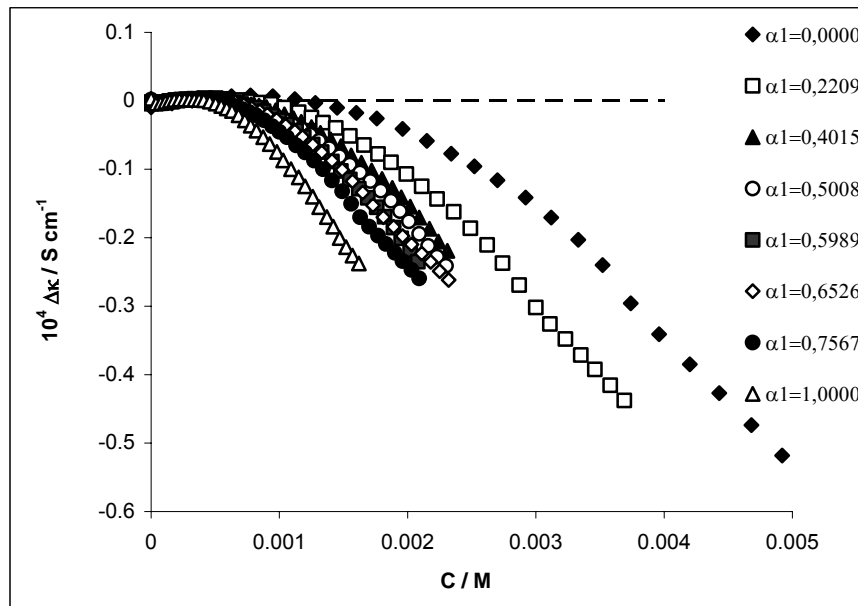


Figura 10.2: $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{\text{extrapolado}}$ en función de la concentración total de tensioactivo, a varios valores de fracción molar α_1 a $T=25^\circ\text{C}$ para la mezcla de NaOL (1) + NaLin (2).

La Figura 10.3 muestra la tensión superficial de la mezcla con $\alpha_1 = 0.65$, donde se observan dos quiebres, el segundo de los cuales corresponde probablemente a la CMC. Situaciones similares se detectaron en las otras muestras.

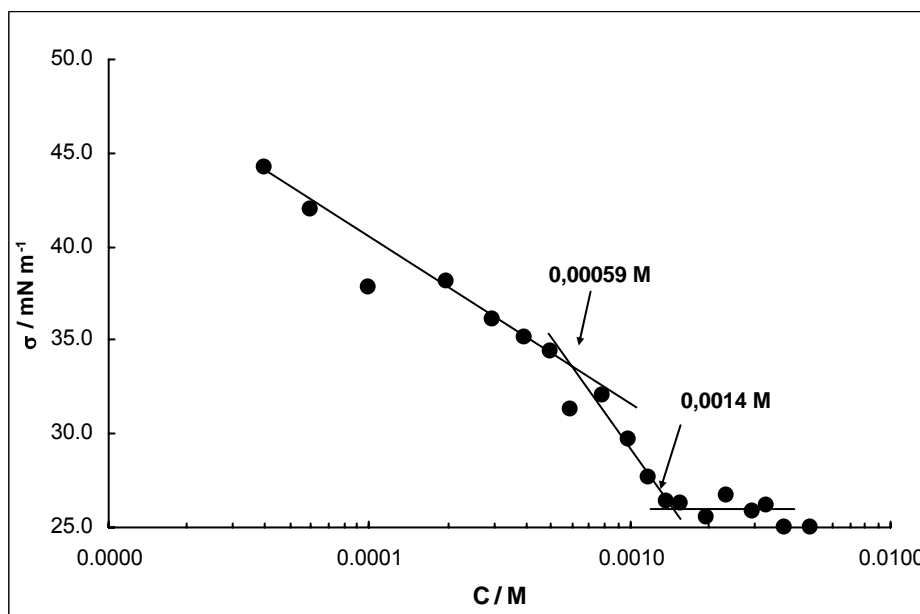


Figura 10.3: Tensión superficial en función de la concentración total, para la mezcla con $\alpha_1 = 0.65$. Notar los dos quiebres a 0.0059 M y 0.0014 M.

La Figura 10.4 muestra la dependencia de la tensión superficial de las soluciones con la concentración para distintos valores de α_{NaOL} . Puede verse que en general la tensión

superficial sigue disminuyendo por encima de la CMC. Esto indica que la estructura micelar debe cambiar con la concentración. Este fenómeno se produce en algunos sistemas mezclados, por ejemplo en soluciones de n-decil metil sulfóxido (DeMS) – heptaoxieltilen n-dodecil éter, pero no en otros, tales como DeMS- CTAB [1]. En otros sistemas la tensión superficial luego de la CMC aumenta [2].

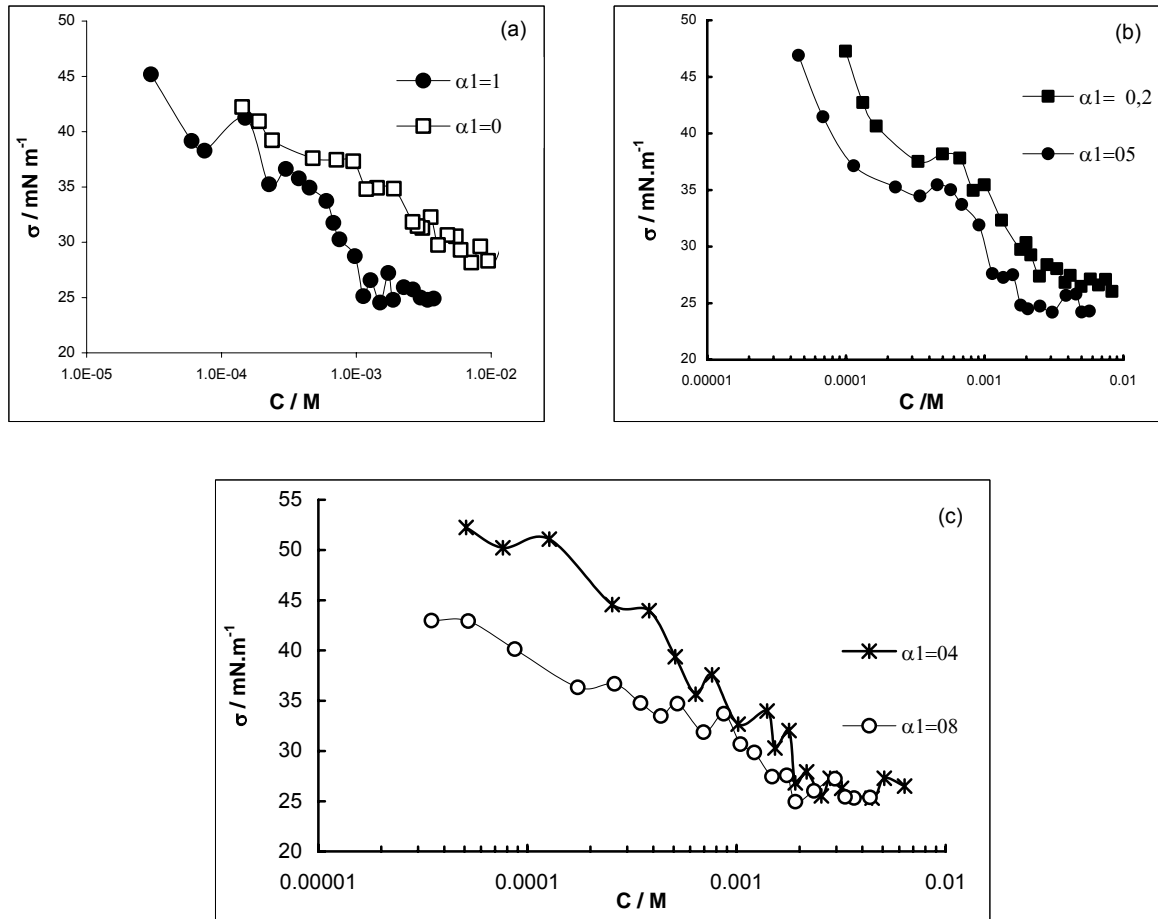


Figura 10.4: Tensión superficial en función de la concentración para mezclas de diferente composición. (a) □ Linoleato de sodio, ● Oleato de sodio. (b) ■ $\alpha_1=0.2$, ● $\alpha_1=0.5$. (c) * $\alpha_1=0.4$, ○ $\alpha_1=0.8$

Se midió la absorbancia del sobrenadante de las muestras tratadas con Sudan III, las gráficas de absorbancia en función de la concentración de la mezcla de tensioactivos se observan en las Figuras 10.5 a 10.7. Puede verse que tanto en NaLin como en el sistema mezclado con $\alpha_{NaOL} = 0.2$ hay tres quiebres, mientras que en el de NaOL puro solo hay dos. En los sistemas con tres quiebres, el primero corresponde a la formación de premicelas, la segunda es la CMC propiamente dicha, y la tercera corresponde a un cambio estructural de las micelas, posiblemente un cambio de esferas a cilindros o discos, ya que éstas formas, al tener uno o los dos radios de curvatura infinitos, tienen una presión de Laplace menor que una

esfera, y consecuentemente su capacidad de solubilizar moléculas hidrofóbicas grandes como las de Sudan III aumenta, causando el fuerte incremento de pendiente de la dependencia de la absorbancia con la concentración total [3, 4].

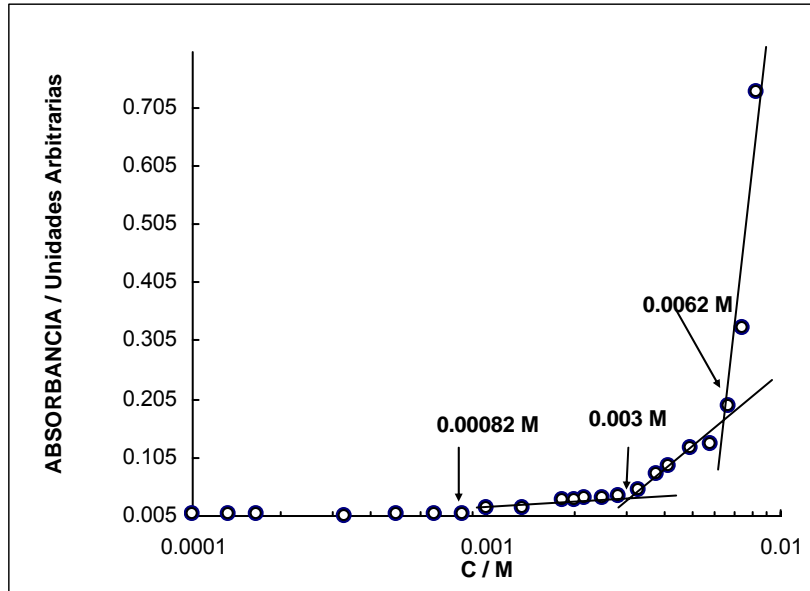


Figura 10.5: Absorbancia del sobrenadante en función de la concentración total para muestras de $\alpha_{\text{NaOL}} = 0.2$

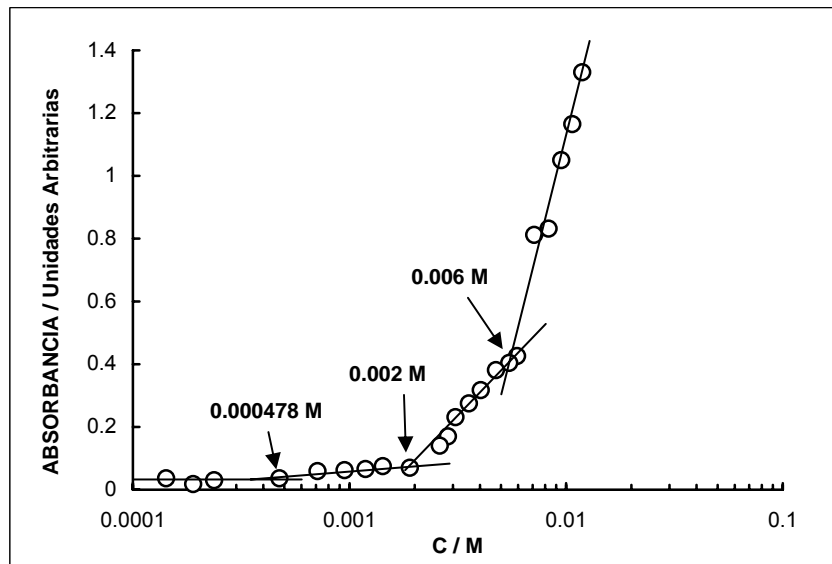


Figura 10.6: Absorbancia en función de la concentración de Linoleato de sodio puro, se observan tres quiebres.

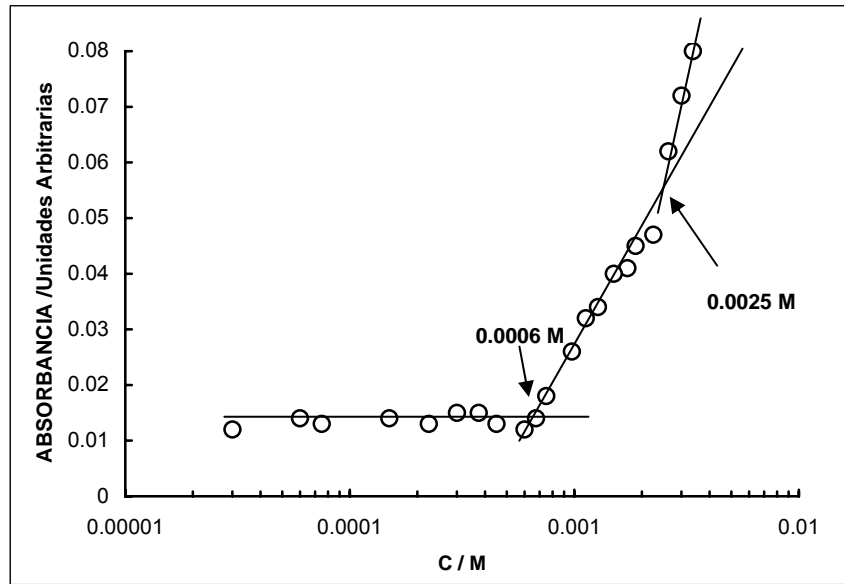


Figura 10.7: Absorbancia en función de la concentración de Oleato de sodio puro, se observan dos quiebres

La Figura 10.8 muestra, como ejemplo, el grado de hidrólisis (determinado mediante mediciones de pH como $\beta = [\text{OH}^-]/C$) para el sistema con $\alpha_{\text{NaOL}} = 0.2$, donde pueden verse dos quiebres, el primero correspondiente a la CMC y el segundo al cambio estructural. El resto de las proporciones estudiadas presenta gráficas similares.

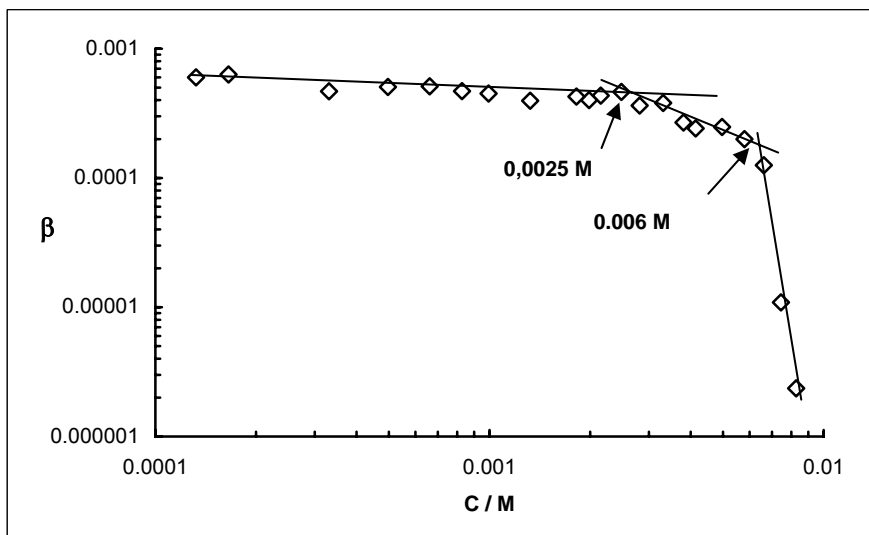


Figura 10.8: Grado de hidrólisis en función de la concentración total, para el sistema con $\alpha_{\text{NaOL}} = 0.2$.

La Figura 10.9 muestra la constante de hidrólisis $K_h = [\text{OH}^-]^2/(C-[\text{OH}^-])$ en función de la concentración total para $\alpha_{\text{NaOL}} = 0.5$, mostrando tres quiebres. Las demás proporciones analizadas exhiben un comportamiento similar.

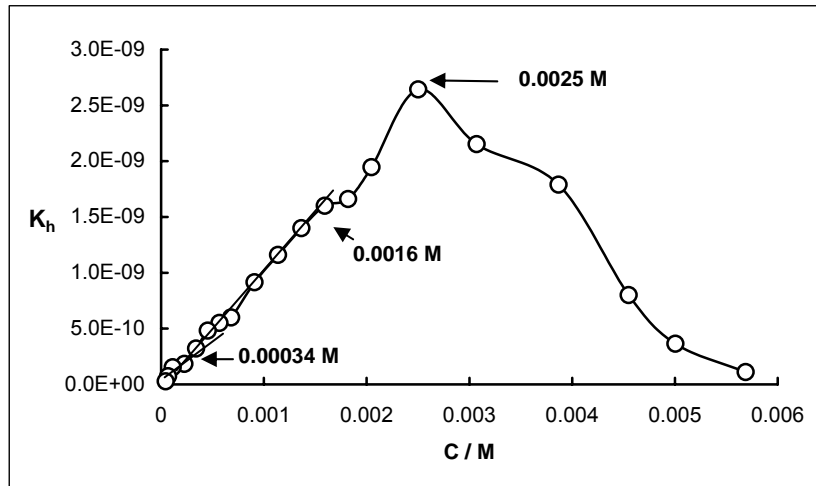


Figura 10.9: Constante de hidrólisis en función de la concentración total para el sistema con $\alpha_{NaOL} = 0.5$.

La identificación de los distintos quiebres con diferentes transiciones llevó a la construcción de la Figura 10.10, en que se representan estas transiciones en función de la composición total de la mezcla de surfactantes. Puede verse que el comportamiento de la CMC es no ideal y que hay una agregación premicelar a menor concentración y una modificación de la estructura micelar a concentración mayor.

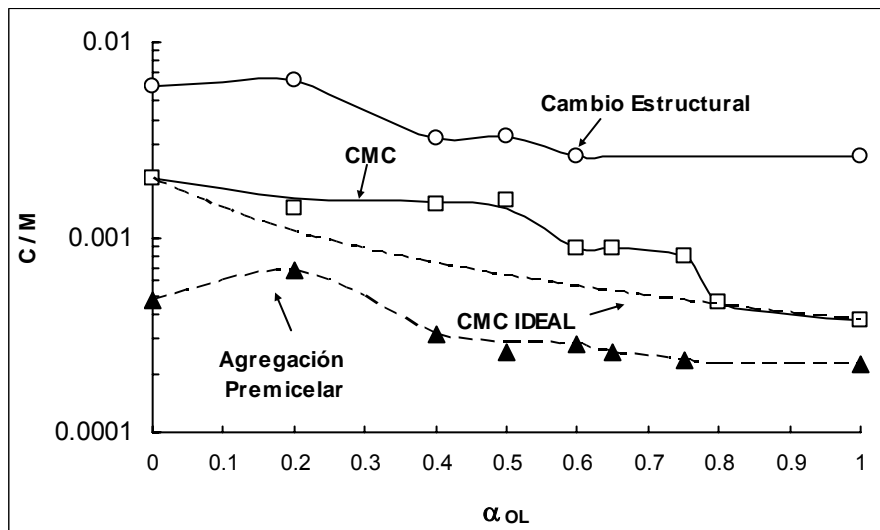


Figura 10.10: Dependencia de las distintas transiciones con la composición de la mezcla de surfactantes. Las curvas son guías visuales.

La CMC del NaOL resultó ser de 0.00038 M (es el promedio de las CMC obtenidas por medidas de conductividad, solubilización de Sudan III, pH y tensión superficial), es del mismo orden que los obtenidos en la literatura: 0.0006 M [5, 6] y 0.00066 M [7]. Sin embargo, en vista de los resultados obtenidos aquí, los valores de literatura corresponden al

un valor intermedio entre la CMC y el cambio de estructura micelar (que en este trabajo es de 0.0026 M)

La CMC del NaLin hallada en este trabajo es de 0.002 M. En literatura se encontró $CMC_{NaLin} = 0.0018 \text{ M}$ [8], en buen acuerdo con nuestra determinación.

La Figura 10.11 muestra la composición de las micelas en la CMC en función de la composición total de la mezcla de surfactantes, obtenida por el método de Rubingh, y puede verse que las micelas son monótonamente más ricas en NaOL que la mezcla total, es decir que $X_{OL} > \alpha_{OL}$. Se representa la línea $X_{OL} = \alpha_{OL}$, que corresponde a la composición ideal. También se representa la composición ideal de micelas según Motomura, calculada mediante la ecuación [9]:

$$X_1^{id} = \frac{\alpha_1 CMC_1}{[\alpha_1 CMC_1 + (1 - \alpha_1) CMC_1]} \tag{10.1}$$

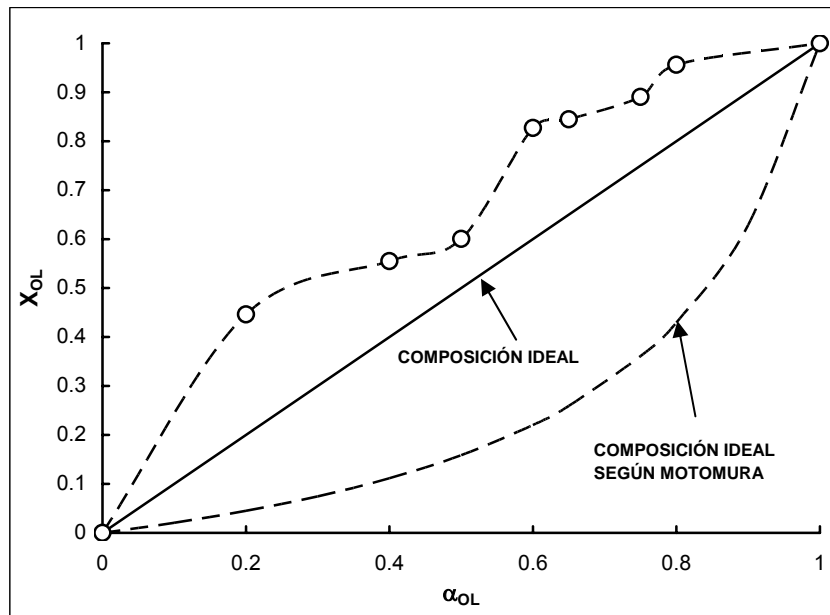


Figura 10.11: Composición de las micelas en la CMC en función de la composición total de la mezcla de tensioactivos. Se muestra la línea $X_{OL} = \alpha_{OL}$, que corresponde a una composición ideal, y la línea que representa la composición ideal según Motomura.

La Figura 10.12 muestra la composición de las micelas en la transición estructural de las micelas.

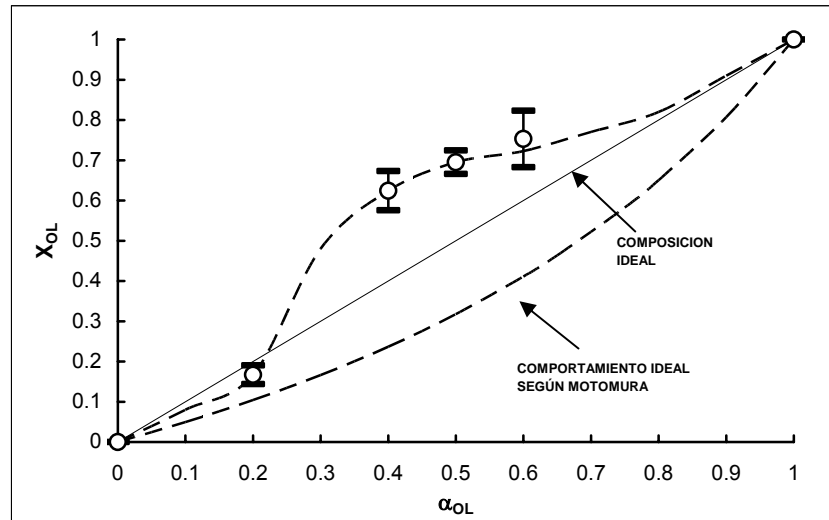


Figura 10.12: Composición micelar en la concentración de cambio estructural de las micelas en función de la composición total de surfactante mezclado. Se muestra la línea $X_{OL} = \alpha_{OL}$ que corresponde a una composición ideal y la línea que representa la composición ideal según Motomura.

Puede verse que la composición de las micelas en la segunda CMC es más cercana a la ideal, aunque, salvo para $\alpha_{OL} = 0.2$, las micelas siguen siendo más ricas en oleato de sodio (que es el menos soluble) que la mezcla total.

Tanto en la CMC como en la segunda CMC, la composición de las micelas es fuertemente no ideal, ya sea se adopte el criterio de Motomura o el de $X_{OL} = \alpha_{OL}$.

La Figura 10.13 muestra la dependencia del parámetro de interacción β_M con α_{OL} . Más reveladora es la relación entre β_M y la composición micelar, X_{OL} , que puede verse en la Figura 10.14.

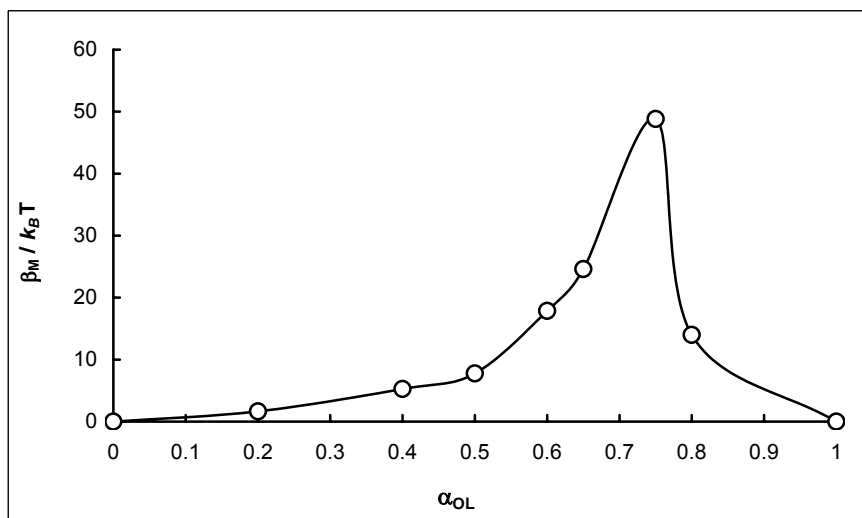


Figura 10.13: Parámetro de interacción β_M en función de la composición total de la mezcla α_{OL} .

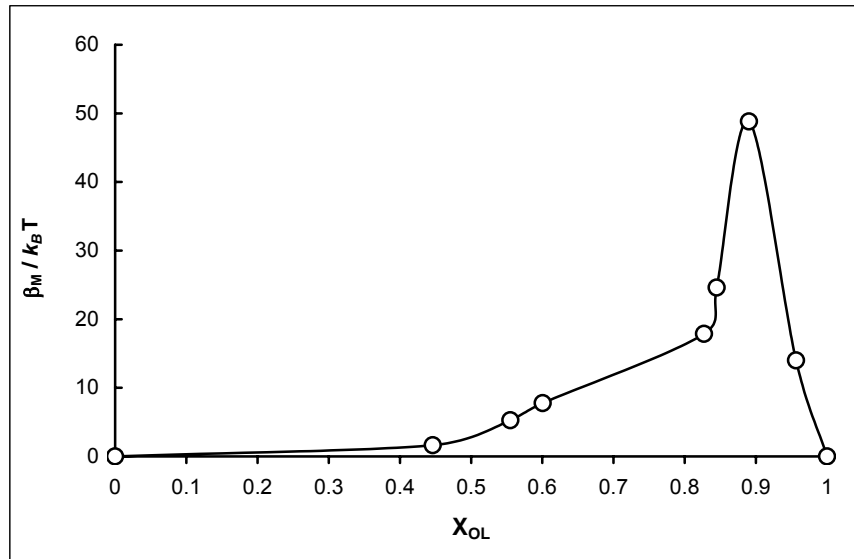


Figura 10.14: Parámetro de interacción β_M en función de la composición micelar X_{OL} .

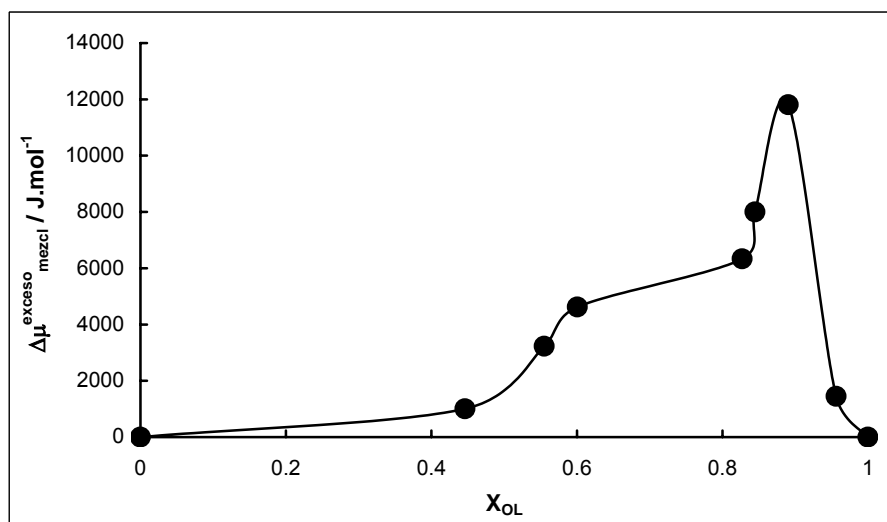


Figura 10.15: Energía libre de micelización en exceso, $\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$, en función de la composición de las micelas, X_{OL} .

Puede verse que desde $X_{OL} = 0$ hasta aproximadamente 0.45, la interacción es ligeramente repulsiva, pero que la repulsión entre ambos componentes crece al seguir aumentando la proporción de oleato de sodio en la micela mezclada, y en $X_{OL} \approx 0.8$ el aumento se hace muy fuerte llegando al máximo cuando $X_{OL} \approx 0.89$, con $\beta_M = 48.8$. Los valores de β_M positivos son propios de mezclas de surfactantes fluorados con hidrocarbonados, y no de mezclas de surfactantes hidrocarbonados, y menos aún, de mezclas de compuestos hidrocarbonados con el mismo grupo polar. Como ejemplos, $\beta_M = +2.2$ para

dodecilsulfato de litio - perfluorooctanoato de litio [10], $\beta_M = -0.685 \pm 0.072$ para mezclas de $C_{11}COOK-C_{13}COOK$ [11], $\beta_M = -1.26 \pm 0.11$ para mezclas de $C_7COOK-C_{10}COOK$ [12].

Las Figuras 10.16 y 10.17 muestran la dependencia del grado de ionización micelar, α , calculado con la ecuación de Evans [13] tanto en función de α_{OL} como de X_{OL} .

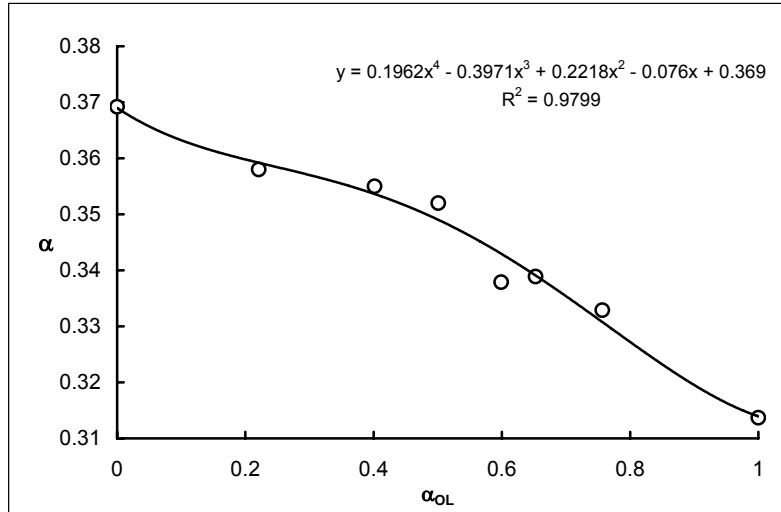


Figura 10.16: Grado de ionización micelar en la CMC en función de la composición de la mezcla. La curva es un ajuste de los datos experimentales.

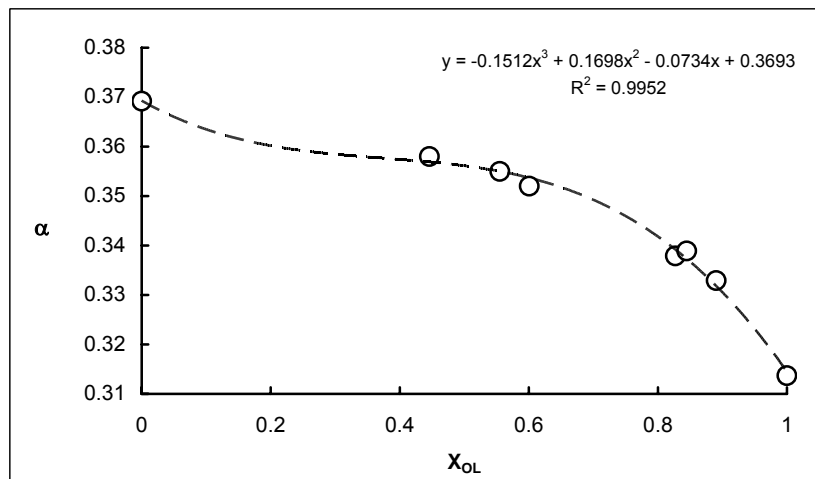


Figura 10.17: Grado de ionización micelar en la CMC en función de la composición de las micelas. La curva es un ajuste de los datos experimentales.

Puede verse que el comportamiento del sistema es no ideal, pese a que la teoría habitualmente aceptada predice un comportamiento ideal. La no idealidad es debida a la interacción mediante enlaces de hidrógeno entre el agua y los electrones π de los dobles enlaces [14].

El comportamiento del grado de ionización es consistente con el contenido de NaOL en las micelas. Como el tamaño del grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$ es menor que el del $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, su inclusión en la interfaz núcleo hidrocarbonado micelar / agua produce una menor separación entre grupos carboxilato, lo que incrementa la densidad superficial de carga y consecuentemente aumenta la captura de contraiones, disminuyendo α .

En conclusión, la mezcla de los dos jabones, que según las suposiciones básicas de la teoría de micelas mezcladas debería ser casi ideal (su longitud difiere solamente en un grupo metileno, ver Capítulo 11 sobre mezclas de homólogos), es fuertemente no ideal. Como era de esperar, las micelas son más ricas en el componente más hidrofóbico, 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. Esto puede deberse a la competencia entre los grupos insaturados de ambos componentes por ocupar sitios en contacto con agua. La presencia de los grupos $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ en micelas ricas en NaOL, puede forzar a los grupos $-\text{CH}=\text{CH}-$ de este último a sumergirse en el interior hidrocarbonado de la micela, lo que significa eliminar enlaces de hidrógeno y un aumento de la energía libre de micelización en exceso.

10.4.2 ESTUDIO DE LA SUPERFICIE AIRE/SOLUCIÓN

La composición de la monocapa superficial se determinó utilizando el tratamiento de Rosen y Hua [15] (punto 2.4 del Capítulo 2), tomando $\sigma = 35$ mN/m como punto de referencia para las concentraciones de surfactantes puros y mezcla en el cálculo, ya que este valor forma parte de las determinaciones de cada proporción. La Figura 10.18 muestra la composición de la interfaz. La composición de la superficie, X^s , a concentración inferior a la CMC (cuando $\sigma = 35$ mN/m) es sistemáticamente más rica en oleato de sodio que en linoleato, comparada con la composición total del sistema, reflejando la mayor hidrofobicidad del primero. Muestra una composición preferencial de $X_{\text{OL}}^s \approx 0.7$. La interacción sigue siendo no ideal, pero ahora es atractiva. Como se observa en la Figura 10.19, el parámetro de interacción dentro de la monocapa adsorbida en la interfaz aire/solución, β_s , es monótonamente negativo y tiene un mínimo en $X_{\text{OL}}^s \approx 0.72$, lo que es coherente con la composición preferencial.

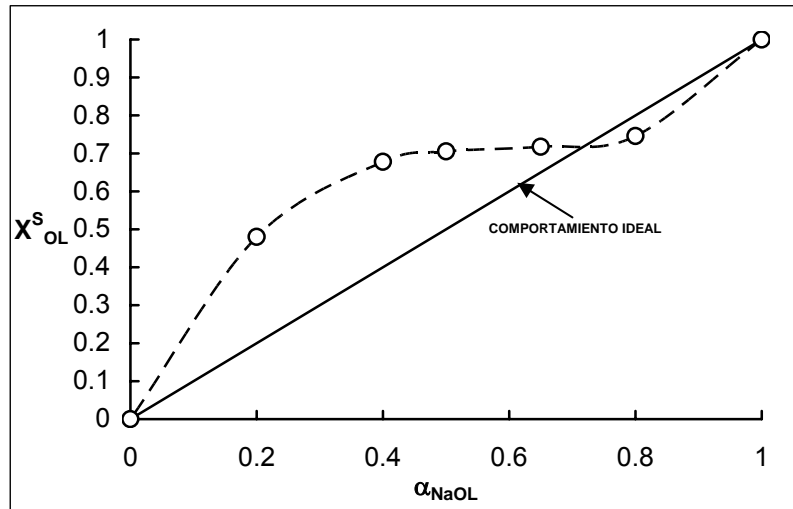


Figura 10.18: Composición de la monocapa en la interfaz aire/solución, X_{OL}^s , en función de la composición de la mezcla. La curva es una guía visual.

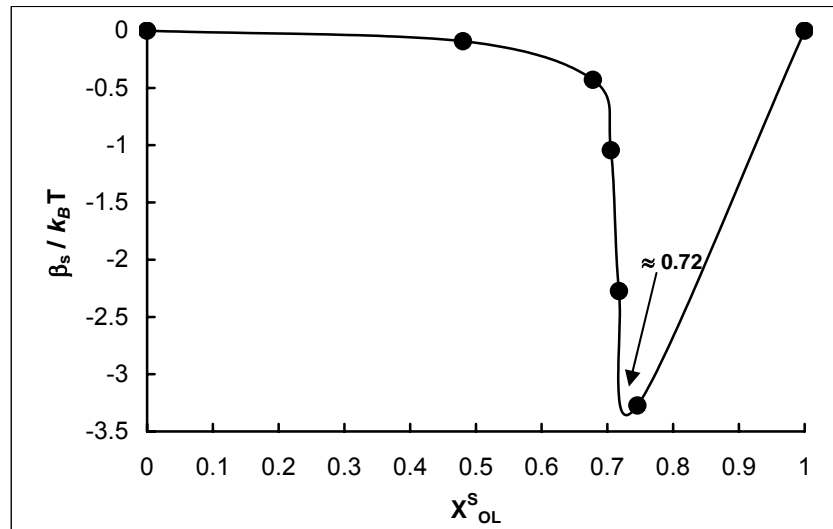


Figura 10.19: Parámetro de interacción dentro de la monocapa adsorbida en la interfaz aire/solución, β_s , en función de la composición de la monocapa, X_{OL}^s . La curva es una guía visual.

La Figura 10.20 muestra los coeficientes de actividad de ambos componentes en la monocapa mezclada, γ_i^s . Puede verse que el coeficiente de actividad del Linoleato de sodio desciende bruscamente cuando $X_{OL}^s > 0.65$. Esto indica que su solubilidad en la superficie aumenta a medida que el contenido de Oleato de sodio en la superficie aumenta. El valor de γ_{OL}^s disminuye a un mínimo en $X_{OL}^s \approx 0.71$, lo que indica que en esa composición de la monocapa, la atracción mutua es máxima.

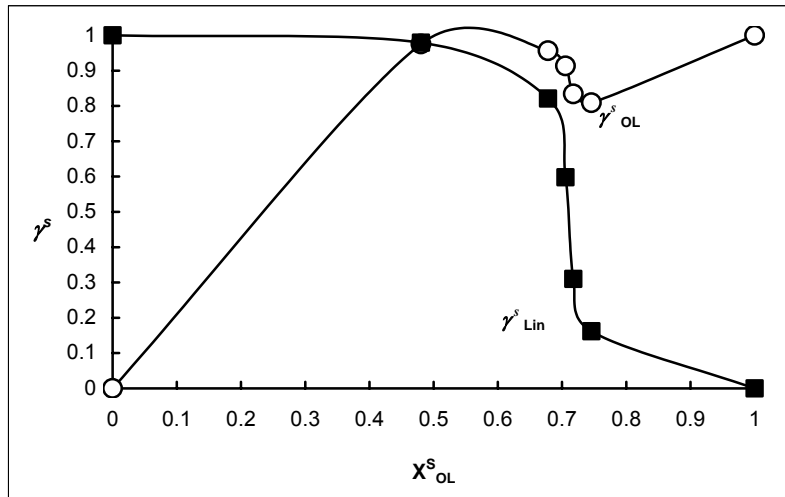


Figura 10.20: Coeficientes de actividad de los componentes de la mezcla en la interfaz aire/solución, en función de la composición de la monocapa adsorbida. (○) Oleato de sodio. (■) Linoleato de sodio. Las curvas son guías visuales.

La Figura 10.21 representa el área por molécula adsorbida, a_0 , en la interfaz aire/solución inmediatamente antes de la CMC, calculando el exceso superficial Γ en moles /unidad de área, a partir de la isoterma de adsorción de Gibbs, y $a_0 = 10^{18}/\Gamma \cdot N_A \text{ nm}^2$ por molécula, donde N_A es el número de Avogadro. El comportamiento ideal puede representarse por la ecuación: [5]:

$$a_0 = X_1 a_{0,1} + X_2 a_{0,2} \tag{10.2}$$

donde $a_{0,1}$ y $a_{0,2}$ son las áreas por molécula adsorbida en las soluciones de los componentes 1 y 2 puros, (NaOL, componente 1, NaLin, componente 2). Esta ecuación supone que tanto $a_{0,1}$ como $a_{0,2}$ no varían con la composición de la mezcla.

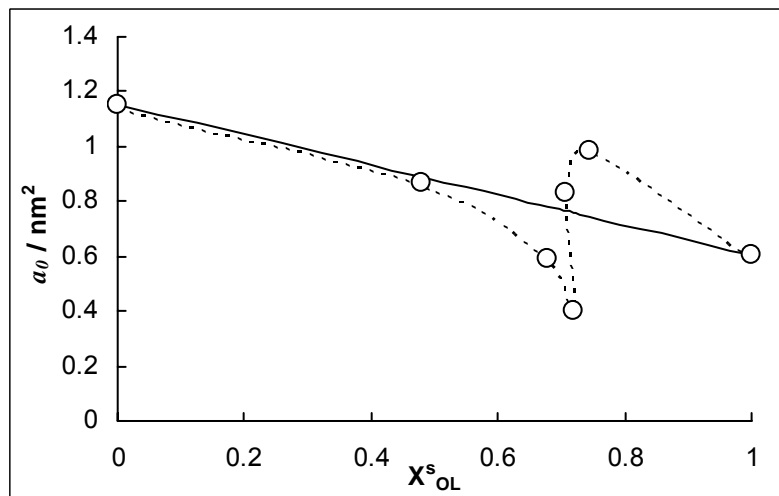


Figura 10.21: Área por molécula adsorbida en la interfaz aire/solución inmediatamente antes de la CMC, a_0 , en función de la composición de la monocapa, X^s_{OL} , comparada con el comportamiento ideal. La línea punteada es una guía visual.

El área por molécula adsorbida a 25 °C es de 1.15 nm² para linoleato de sodio, y 0.60 nm² para oleato de sodio. El valor para NaOL es similar al obtenido en un trabajo anterior de este laboratorio: $a_{0,\text{NaOL}} = 0.565 \text{ nm}^2$ [5]. El valor de $a_{0,\text{NaOL}}$ es 2.76 veces la de la sección transversal de una cadena hidrocarbonada saturada (0.205 nm²) [16], y se puede atribuir a un plegamiento de la cadena para poner en contacto con el agua el doble enlace al mismo tiempo que al grupo carboxilato.

El valor para NaLin parece grande aún para monocapas de surfactantes solubles de una sola cadena hidrocarbonada. Por ejemplo, para jabones saturados el área por molécula de surfactante adsorbida es de 0.45 nm² para dodecanoato de sodio llegando hasta 0.234 nm² para octadecanoato de potasio [17]. Para jabones saturados, Kanicky y col. [18] hallaron valores de a_0 dependientes del pH de la solución entre 0.567 nm² (pH = 7.50) y 0.769 nm² (pH = 8.50). Sin embargo otros surfactantes monocadena presentan áreas mayores, especialmente los no iónicos. Así, el área por grupo polar para éteres de alquil polioxietilén glicol depende del número de grupos oxietileno, siendo de 0.755 nm² [19] para C₉E₈, 0.81 nm² para C₁₆E₁₅ [20] y 1.20 nm² para C₁₆E₂₁ [20]. En el caso de alquilfenoles polioxietilénicos el área es bastante mayor, por ejemplo, es de 6.4 nm² para C₈C₆H₄E₈, llegando a 17.2 nm² para C₉C₆H₄E₁₀₀, [21]. Para un mismo número de monómeros de óxido de etileno, a_0 disminuye a medida que crece n_C . Así, para $n_{\text{OE}} = 6$, los valores de a_0 a 25 °C son 0.62 nm² ($n_C = 6$), 0.55 nm² ($n_C = 10$), 0.50 nm² ($n_C = 12$), y 0.38 nm² ($n_C = 16$) [21], lo que indica el efecto cohesivo de las fuerzas de van der Waals sumado a la repulsión hidrofóbica.

El valor hallado para NaLin es similar al hallado en sistemas con anfífilos gemini. Por ejemplo, en el sistema C₈H₁₇-N(CH₃)₂-C₈H₁₇-N(CH₃)₂-C₈H₁₇ – SDS, $a_0 = 1.04 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ [22]. Para surfactantes gemini del tipo anterior con cadenas de 12 átomos de carbono y espaciador de seis grupos metileno, $a_0 = 0.95 \text{ nm}^2$ y para espaciador de 10 grupos metileno, $a_0 = 1.47 \text{ nm}^2$ [23], de modo que el valor hallado para el NaLin es cercano al que correspondería a un espaciador de siete grupos metileno. Los resultados de Li y col. [24] también concuerdan con esta conclusión.

Entonces, el comportamiento del NaLin en la interfaz aire/solución es como si se tratara de un surfactante gemini con dos grupos hidrofílicos diferentes (-COONa y -CH=CH-CH=CH-) y un espaciador de siete grupos metileno, como los heterogemini informados por Alami y col [25]. Ambos grupos hidrofílicos deben estar en contacto con el agua, mientras que el espaciador puede curvarse en un lazo en el lado del gas en la interfaz [23]. En un trabajo anterior de este laboratorio [5] se determinó que la disposición de la molécula de NaOL se sitúa en la superficie con la cadena doblada de modo que tanto el grupo polar como

el $-\text{CH}=\text{CH}-$ estén en contacto con el agua, lo que en la práctica funciona como una molécula con dos grupos polares con cadena hidrocarbonada corta y un espaciador. El gran valor de $a_{0,\text{NaLin}}$ es probablemente causado por la necesidad de adosar a la superficie el grupo $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ central, lo que además resta cohesión a la capa de cadenas hidrocarbonadas al actuar como separador entre ellas, dificultando las interacciones de van der Waals.

La Figura 10.21 muestra un comportamiento no ideal de la superficie, con una contracción del valor de a_0 de la mezcla con respecto al valor ideal hasta $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$, seguido de un rápido incremento por encima del ideal. Cuando se compara con la Figura 10.18, se observa que $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$ es una composición preferencial de la superficie.

La inclusión de NaOL en la interfaz, debido a la mayor hidrofobicidad y a la menor distancia entre los residuos saturados de la cadena pueden obligar a la cadena de NaLin a apiñarse, y eventualmente a retirar al grupo $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ del contacto con el agua, como lo hace el grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$ del oleato en las mezclas de NaOL y dehidrocolato de sodio [5]. Obsérvese que en el mínimo, a_0 de la mezcla es 0.40 nm^2 , aproximadamente el área ocupada por una molécula saturada de jabón en una monocapa de surfactante soluble. Entonces, esto puede significar que las moléculas de ambos componentes estén con sus grupos polares en contacto con el agua y los dobles enlaces fuera de este contacto, igual que si fueran jabones saturados. Como puede verse en la Figura 10.19, la interacción es atractiva en todos los casos, pero es máxima en $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$. La Figura 10.20 indica que en $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$ la atracción entre ambos componentes es máxima, lo que puede explicar la contracción de a_0 de la mezcla.

Una vez superado el valor de $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$ hay un ligero exceso de NaLin, y el valor de a_0 crece por encima del valor ideal, lo que posiblemente se debe a un retorno al contacto de los dobles enlaces con el agua, y al hecho de que el NaLin puede extender el lazo hidrocarbonado entre el grupo carboxilato y el $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, reduciendo la compacidad de la monocapa, debido a la mayor afinidad del grupo $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ por el agua comparado con el $-\text{CH}=\text{CH}-$.

La Figura 10.20 muestra que el componente más afectado por la inclusión en la monocapa es el NaLin, cuyo coeficiente de actividad en la monocapa disminuye en forma monótona, mientras que el del NaOL tiene un mínimo en $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$. Esta figura indica que en el caso del NaLin la atracción aumenta monótonamente con X_{OL}^s , mientras que en el caso del NaOL, la atracción aumenta hasta $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$ y luego se reduce. Posiblemente en $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$ la proporción sea óptima para compensar la pérdida de la interacción π - agua mediante

la interacción entre los grupos no saturados de las cadenas de oleato y las de linoleato. Se está planificando un trabajo de simulación computacional a fin de poder comprender mejor los factores energéticos y estéricos puestos en juego en este sistema.

10.5 CONCLUSIONES

La agregación de las mezclas de NaOL y NaLin ocurre en forma gradual, apareciendo primero un tipo de agregados premicelares, seguidos por la formación de verdaderas micelas, las cuales a su vez van cambiando estructuralmente hasta formar micelas con mayor capacidad solubilizante, probablemente cilindros o discos. El grado de hidrólisis disminuye a medida que se producen estos cambios. El comportamiento del sistema mezclado es fuertemente no ideal, tanto si se acepta que en un sistema ideal la composición de las micelas es la misma que la de la mezcla total de surfactantes ($X_{OL} = \alpha_{OL}$), como si se acepta la definición de composición ideal de micelas de Motomura. Las micelas son monótonamente más ricas en NaOL que la mezcla total ($X_{OL} > \alpha_{OL}$).

Cuando se estudia la composición de las micelas en la concentración en la cual se produce un cambio estructural (2° CMC), el sistema sigue siendo no ideal y en la mayoría de las micelas sigue habiendo un exceso de NaOL, aunque la composición de las micelas en la segunda CMC es más cercana a la ideal. En $\alpha_{OL} = 0.2$, las micelas son menos ricas en NaOL que la mezcla total, aunque el intervalo de confianza incluye el valor ideal. Este comportamiento general puede reflejar la mayor hidrofobicidad del NaOL comparado con el NaLin.

Tanto cuando se analiza el parámetro β_M como si se lo hace con la energía libre en exceso de micelización, se observa que existe repulsión entre los componentes en todo el intervalo de composiciones, aunque hasta $X_{NaOL} \approx 0.45$ la mezcla es casi ideal, aumentando luego en forma gradual la repulsión hasta $X_{NaOL} \approx 0.8$. En este momento se produce un fuerte aumento de la repulsión con un máximo en $X_{NaOL} \approx 0.88$. Estos cambios indican que hay cambios estructurales en las micelas que dependen de la composición total de las mismas. Cuando aumenta la proporción del compuesto menos hidrofílico, aumenta la repulsión entre componentes. Este cambio estructural es leve entre $X_{NaOL} \approx 0$ y $X_{NaOL} \approx 0.45$, se hace más importante hasta $X_{NaOL} \approx 0.8$ y el máximo ocurre en $X_{NaOL} \approx 0.88$. Esto es en cierto modo sorprendente, porque las micelas con mayor proporción del componente más hidrofóbico

deberían ser más estables. Por otro lado, ya que ambos componentes tienen dobles enlaces, no hay una composición preferencial como es el caso cuando uno de los componentes no los tiene.

Los valores de β_M son propios de mezclas de surfactantes fluorados con hidrocarbonados, y no de mezclas de surfactantes hidrocarbonados, y menos aún, de mezclas de compuestos hidrocarbonados con el mismo grupo polar. Esto indica la existencia de un tipo de interacción repulsiva no considerada en la teoría original de micelas mezcladas, que es debida a la interacción entre los dobles enlaces y el agua.

El grado de ionización micelar disminuye lentamente desde el valor para NaLin hasta $X_{NaOL} \approx 0.45$, y después lo hace en forma más acelerada hasta llegar al valor para NaOL, pero sin mostrar ninguna singularidad en la región de $X_{NaOL} \approx 0.8 - 0.88$. Esto indica que a medida que aumenta la proporción de oleato, la capa de Stern se hace más compacta y consecuentemente el potencial de la micela “desnuda” ψ_0 , es decir, sin contraiones, se hace mayor, capturando mayor proporción de contraiones. Esto se debe a la gradual sustitución de grupos $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ del linoleato por grupos $-\text{CH}=\text{CH}-$ del oleato en la parte hidrocarbonada del núcleo micelar expuesta al agua. Ello tiene dos efectos: reducir el espaciador hidrofílico (es decir, dobles enlaces) entre grupos cabeza cargados y probablemente, aumentar la proporción de esta superficie expuesta formada por grupos saturados ($-\text{CH}_2-$). Esto último debe aumentar la energía libre en exceso, que es lo que se observa en la práctica.

Puede verse que el comportamiento de micelización del sistema es no ideal, pese a que la teoría habitualmente aceptada predice un comportamiento ideal. La no idealidad es debida a la interacción mediante enlaces de hidrógeno entre el agua y los electrones π de los dobles enlaces. La repulsión de micelas ricas en NaLin por la inclusión de moléculas de NaOL es mucho menor que la de las micelas ricas en NaOL por la inclusión de moléculas de NaLin, probablemente porque esta última forzaría a algunos grupos insaturados del NaOL a perder contacto con el agua.

A diferencia de la pseudofase micelar, la capa adsorbida por debajo de la CMC tiene una composición preferencial de $X_{OL}^s \approx 0.7$. La interacción sigue siendo no ideal, pero ahora es atractiva, con β_S monótonamente negativa y mostrando un mínimo en $X_{OL}^s \approx 0.72$, lo que es coherente con la composición preferencial. Aún es sistemáticamente más rica en oleato de sodio que en linoleato, comparada con la composición total del sistema, reflejando la mayor hidrofobicidad del primero.

El área por molécula adsorbida (a_0) en la interfaz aire/solución inmediatamente antes de la CMC indica que a medida que aumenta X_{OL}^s , hay una contracción del área comparada con el valor ideal, lo que puede deberse a una deserción de grupos insaturados de la superficie cambiando la disposición acostada de las moléculas de ambos surfactantes a una posición de moléculas casi verticales, en la composición preferencial ($X_{OL}^s \approx 0.71$). A mayores contenidos de oleato, se produce una expansión por encima del valor ideal, probablemente debida a que por una reducción de la atracción entre moléculas adsorbidas, éstas puedan volver a extender sus moléculas paralelas a la superficie para contactar los dobles enlaces con el agua. El componente más afectado por la adsorción mezclada es el linoleato, como puede verse por los coeficientes de actividad. Posiblemente en $X_{OL}^s \approx 0.71$ la proporción sea óptima para compensar la pérdida de la interacción π - agua mediante la interacción entre los grupos no saturados de las cadenas de oleato y las de linoleato. Se está planificando un trabajo de simulación computacional a fin de poder comprender mejor los factores energéticos y estéricos puestos en juego en este sistema.

Este trabajo muestra 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 su interacción con el agua, y que es necesario que se prosiga la investigación a fin de llegar a una comprensión más profunda de esta influencia, teniendo en cuenta la posibilidad de emplear estos sistemas en aplicaciones prácticas. En este sentido, esta tesis debe ser considerada como un comienzo, y no como el final de la investigación de estos efectos.

10.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO

El trabajo expuesto en este capítulo fue publicado en el siguiente Congreso:

- **Sierra M.B.^a**, Morini M.A.^a, Rodríguez J.L.^a, Minardi R.^a, Junquera E.^b, Aicart E.^b, Schulz P.C.^a. “Estudio de la agregación a baja concentración de una mezcla de Oleato de sodio y Linoleato de sodio”. Congreso Iberoamericano de Química, XXIV Congreso Peruano de Química. Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Cusco, Perú. 13 al 17 de Octubre de 2008. Página 194 del libro de resúmenes.

^aGrupo de Ciencias de Superficies y Coloides, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Avda. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

^bDepartamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

10.7 NOTACIÓN

a_0	área por molécula adsorbida
$a_{0,1}$	área por molécula adsorbida de oleato de sodio
$a_{0,2}$	área por molécula adsorbida de linoleato de sodio
C	concentración total de la mezcla
k_B	constante de Boltzmann
k_h	constante de hidrólisis
M	concentración molar: mol/litro
T	temperatura absoluta
X_i	fracción molar del componente i en una micela mezclada, sin considerar al solvente
X_i^{id}	fracción molar del componente i en una micela mezclada ideal
X^s	composición de la superficie
X_i^s	composición del componente i en la superficie

Letras Griegas

α	grado de ionización micelar
α_i	fracción molar del componente i en una mezcla de surfactantes, sin considerar al solvente
β	grado de hidrólisis
β_M	parámetro de interacción intramicelar en micelas mezcladas
β_S	parámetro de interacción dentro de la monocapa adsorbida en la interfaz aire/solución
γ_i^s	coeficiente de actividad del componente i en la monocapa mezclada
Γ	exceso superficial en moles /unidad de área
$\Delta\kappa$	diferencia entre la conductividad específica extrapolada desde concentraciones premicelares y la conductividad total
$\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$	energía libre de micelización en exceso
σ	tensión superficial
ψ_0	potencial de la micela sin contraiones

Acrónimos

CMC	concentración micelar crítica
CMC _{i}	concentración micelar crítica del componente i
CTAB	bromuro de deciltrimetilamonio
DeMS	n-decil metil sulfóxido
N_A	número de Avogadro
NaLin	linoleato de sodio
NaOL	oleato de sodio

10.8 BIBLIOGRAFÍA

1. Funasaki N., Hada Sakae, J. Phys Chem., 88(19), 2471 (1979)
 2. JK Angarska, KD Tachev, ND Denkov, Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects, 233, 193-201 (2004)
 3. Mukerjee,P., Kolloid Z. u. Z. Polymere, 236, 76 (1970)
 4. Mukerjee,P., Ber.Bunsenges. Phys. Chem.,82, 931 (1978)
 5. P. Messina, M.A.Morini, P.C. Schulz, Colloid Polym Sci 281(11) 1082-1091 (2003)
 6. Zimmels, Y, Lin IJ Colloid Polym Sci 252:594 (1974)
 7. El-Kadi, N, Martins F, Clause D, Schulz PC, Colloid Polym Sci, 281: 353-362 (2003)
 8. European patent EP 1 368 450 B1 (2007)
 9. K. Motomura, M. Aratono, K. Ogino, M. Abe, en Mixed Surfactant Systems, K. Ogino, M. Abe, Eds., Dekker, New Cork (1998)
 10. Miyagishi JH, Ishibai Y, Asakawa T, Nishida M J Colloid Interface Sci 103:164 (1985)
 11. Klevens HB, J Phys Colloid Chem, 52, 100 (1948)
 12. K. Shinoda. J Phys Chem 58, 1136 (1954)
 13. H.C. Evans J Chem Soc Pt 1:579 (1956)
 14. M. L. Ferreira, M. B. Sierra, M. A. Morini, P. C. Schulz, J. Phys. Chem., 110, 17600 (2006)
 15. Holland P.M., Rubingh D. N., Eds., "Mixed Surfactant Systems", ACS Symp. Ser. 501, ACS, Washington, DC, pp. 32-33 (1992)
 16. McBain JW, Bolduan OEA, Ross S, J Am Chem Soc 65:1873 (1941)
 17. H. Guereens, G. Hirsch, "Polymer Handbook" J. Brandrup y H.H. Immergut, Eds., Wiley, New Cork, pp. II-483 a II-497 (1974)
 18. J.R. Kanicky, A.F. Poniatowski, N.R. Metha, D.O. Shah, Langmuir, 16, 172-177 (2000)
 19. K Meguro, M. Ueno, K. Esumi, en "Nonionic Surfactants", Schick MJ, Ed., Dekker, New Cork, (1987)
 20. P.H. Elworthy, A.T. Florence, Kolloid Z. u. Z. Polym., 195, 23 (1964)
 21. N.M. van Os, J.R. Haak, L.A.M. Rupert "Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants, Elsevier, Amsterdam, London and New York, (1993)
 22. T Yoshimura, A. Ohno, K. Esumi, J Colloid Interface sci., 272, 191-196 (2004)
-

23. M- Skiric, J. Primožic, Y. Talmon, N. Filipovic =Vincekivic, *J Colloid Interface sci.*, 281, 473-481 (2005)
 24. Z.X. Li, C.C. Dong, J.B. Wang, R.K. Thomas, J. Penfold, *Langmuir* 18, 6614-6622 (2002)
 25. Alami E, Holmberg K, Eastoe J, *J Colloid Interface Sci.* 247, 447-455 (2002)
-