

11**LA INFLUENCIA DE LA DIFERENCIA DE
LONGITUD DE LAS CADENAS HIDROFÓBICAS
EN LA IDEALIDAD
DE LAS MEZCLAS DE TENSIOACTIVOS**

11.1 INTRODUCCIÓN

Durante el desarrollo de las investigaciones descritas en los capítulos anteriores surgió la cuestión de si la diferencia de longitud de cadenas hidrocarbonadas en los dos componentes de la mezcla podía ser causa de la no idealidad observada. En la teoría de micelas mezcladas la formación de mezclas de homólogos de la misma serie son consideradas ideales. Esto es comúnmente aceptado en el tratamiento teórico y en la interpretación del comportamiento de diferentes mezclas de surfactantes, tales como octil sulfato de sodio y hexadecil sulfato de sodio [1]. A lo largo de nuestra investigación sobre micelas mezcladas, hemos obtenido resultados que sugirieron que esta suposición es una sobresimplificación; esto también fue sugerido por otros autores [1, 2, 3-6]. Este es un punto importante, debido a que al estudiar interacciones en micelas mezcladas deben tenerse en cuenta todas las posibles fuentes de no idealidad. Para determinar si la comúnmente aceptada suposición de idealidad es correcta, es necesario obtener valores del parámetro de interacción intramicelar β_M para diferentes mezclas de surfactantes homólogos y determinar si estos valores difieren estadísticamente de cero, valor característico de una mezcla ideal. También deben compararse 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. Para ello calculamos valores

de β_M para diferentes sistemas de surfactantes homólogos obtenidos de la literatura y algunos originales. Los datos de literatura fueron principalmente para mezclas de jabones, pero también se usaron algunas mezclas de otros surfactantes aniónicos y algunos no iónicos. Como los datos para mezclas de surfactantes catiónicos eran casi inexistentes, se midieron las CMC de varias mezclas de bromuros de alquil trimetilamonio, y en particular se estudió en mayor detalle la mezcla bromuro de decil trimetilamonio – bromuro de hexadecil trimetilamonio.

11.2 TEORIA

La teoría de micelas mezcladas y la de termodinámica de mezclas de hidrocarburos tratados con la teoría de Scatchard-Hildebrand, han sido desarrolladas respectivamente en los puntos 2.2 y 2.3 el Capítulo 2. Las técnicas conductimétricas y el método de Evans para el cálculo del grado de ionización se detallan en los puntos 3.1.1 y 3.1.2.1 del Capítulo 3.

11.3 EXPERIMENTAL

Los siguientes compuestos fueron obtenidos de Fluka: bromuro de octadeciltrimetilamonio ($C_{18}TAB$), bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{16}TAB$), bromuro de tetradeciltrimetilamonio ($C_{14}TAB$) y bromuro de dodeciltrimetilamonio ($C_{12}TAB$), mientras que bromuro de deciltrimetilamonio ($C_{10}TAB$) fue obtenido de Kodak. Todos los surfactantes fueron utilizados tal como se recibieron. Para preparar las distintas soluciones de cada proporción, se mezcló la cantidad apropiada de solución concentrada de $C_{10}TAB$ con solución concentrada del otro surfactante catiónico, aquí la mezcla es de $C_{10}TAB - C_XTAB$ sin considerar el agua, es decir: $\alpha_{C_{10}TAB} - \alpha_{C_XTAB} = 1$. Se utilizó agua bidestilada en la preparación de las siguientes proporciones: $\alpha_{C_{10}TAB} = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1. Las mediciones de conductividad se realizaron con una celda de inmersión y un conductímetro automático Antares II de Instrumentalia.

Para determinar la CMC por medidas de conductividad se utilizó el procedimiento de $\Delta\kappa$ detallado en el punto 3.1.1 del Capítulo 3.

Todas las medidas se hicieron a 25 °C.

Los valores medios y las varianzas fueron calculados con el método de estimación lineal insesgada de varianza mínima [7] y se empleó la función t de Student para calcular los intervalos de errores. El nivel de confianza fue de 0.90.

11.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En literatura se pueden encontrar datos sobre mezclas de surfactantes de la misma serie de homólogos, tales como mezclas de jabones de potasio [8, 9, 10], alquil sulfatos de sodio [11, 12], alquil sulfatos de cobre [12], alquil fosfatos de sodio [13], cloruros de alquiltrimetilamonio [14] y (alquilsulfinil) etanoles [14]. Dichos estudios comprenden principalmente a surfactantes aniónicos con algunos ejemplos de mezclas catiónicas y no iónicas. En general estos datos no han sido tratados con la teoría de soluciones regulares aplicadas a micelas mezcladas. Cuando se calculó el parámetro de interacción micelar β_M y se ordenó en función de la diferencia de longitud de cadena entre los dos componentes de la mezcla, Δn_C , se pudo observar que los valores de β_M son negativos, que se incrementan con el aumento de Δn_C y que para los mismos valores de Δn_C se obtienen valores similares de β_M para mezclas de diferentes surfactantes. Esto puede verse en la Tabla 11.1.

Para verificar si las mezclas de surfactantes catiónicos siguen la misma tendencia expuesta en el párrafo anterior, se realizaron determinaciones de CMC para mezclas de bromuros de alquiltrimetilamonio.

Tabla 11.1

Valores del parámetro de interacción micelar β_M para diferentes mezclas de surfactantes homólogos

<i>Mezcla de Surfactantes</i>	Δn_C	$\beta_M/k_B T$	<i>Valor promedio</i>	<i>Referencia</i>
C ₆ COOK-C ₇ COOK	1	-0.129 ± 0.088	-0.129 ± 0.088	[15]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Br-C ₁₂ N(CH ₃) ₃ Br	2	-0.64 ± 0.21		Este trabajo
C ₁₀ SO ₄ Na-C ₁₂ SO ₄ Na	2	-0.63 ± 0.18		[16]
C ₁₂ SO ₄ Na-C ₁₄ SO ₄ Na	2	-0.40 ± 0.14		[17]
(C ₁₀ SO ₄) ₂ Cu-(C ₁₂ SO ₄) ₂ Cu	2	-0.59 ± 0.27		[17]
C ₁₂ SO ₄ Na-C ₁₄ SO ₄ Na	2	-0.84 ± 0.94		[16]
C ₁₁ COOK-C ₁₃ COOK	2	-0.685 ± 0.072		[18]
C ₇ COOK-C ₉ COOK	2	-0.64 ± 0.13		[19]
DeSE-OSE ^a	2	-0.12 ± 0.18		[7]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Cl-C ₁₂ N(CH ₃) ₃ Cl	2	-0.43 ± 0.27		[7]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Cl-C ₁₂ N(CH ₃) ₃ Cl	2	-0.11 ± 0.44	-0.519 ± 0.010	[7]
C ₆ COOK-C ₉ COOK	3	-1.13 ± 0.25		[15]
C ₇ COOK-C ₁₀ COOK	3	-1.26 ± 0.11	-1.24 ± 0.10	[19]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Br-C ₁₄ N(CH ₃) ₃ Br	4	-2.868 ± 0.041		Este trabajo
C ₇ COOK-C ₁₁ COOK	4	-2.301 ± 0.042		[19]
C ₆ COOK-C ₁₀ COOK	4	-1.89 ± 0.32		[15]
C ₉ COOK-C ₁₃ COOK	4	-1.57 ± 0.24		[18]
C ₁₂ PO ₄ Na-C ₁₆ PO ₄ Na	4	-0.961 ± 0.043	-2.061 ± 0.024	[20]
C ₆ COOK-C ₁₁ COOK	5	-1.96 ± 0.27	-1.96 ± 0.27	[15]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Br-C ₁₆ N(CH ₃) ₃ Br	6	-3.68 ± 0.58		Este trabajo
C ₇ COOK-C ₁₃ COOK	6	-3.20 ± 0.37	-3.34 ± 0.31	[19]
C ₆ COOK-C ₁₃ COOK	7	-2.6 ± 1.1	-2.6 ± 1.1	[15]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Br-C ₁₈ N(CH ₃) ₃ Br	8	-5.4 ± 1.1		Este trabajo
C ₆ COOK-C ₁₄ COOK	8	-6.9 ± 1.0	-6.19 ± 0.74	[15]

^a(DeSE) (Decilsulfínil) etanol + (OSE) (Octilsulfínil) etanol

La Figura 11.1 muestra las medidas de $\Delta\kappa$ en función de la concentración de la mezcla para C₁₀TAB – C₁₂TAB con $\alpha_{C_{10}TAB} = 0.25$. Se obtuvieron gráficos similares para las demás proporciones.

La Figura 11.2 presenta la CMC de mezclas de surfactantes catiónicos en función de la fracción molar del surfactante en la mezcla, $\alpha_{C_{10}TAB}$. Los valores de β_M calculados para estas mezclas se presentan en la Tabla 11.1.

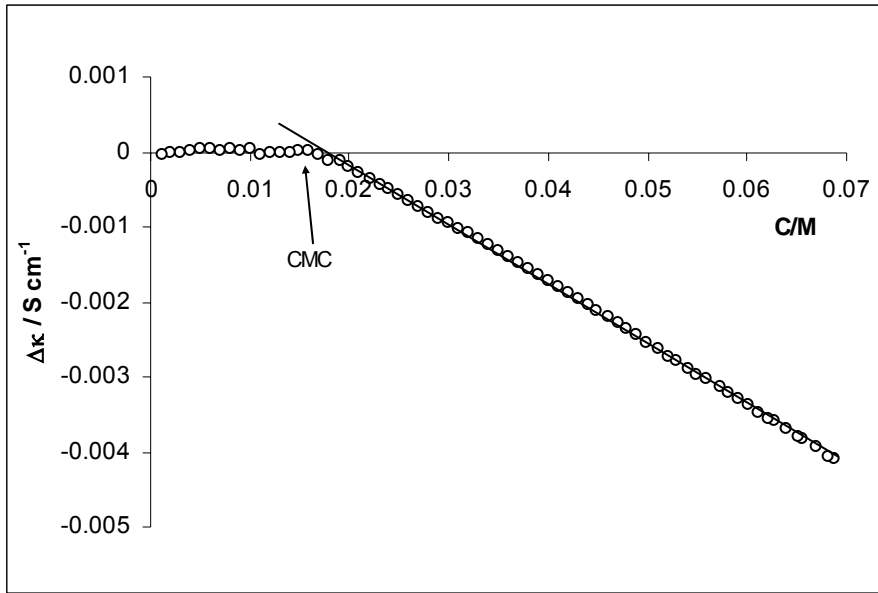


Figura 11.1 $\Delta\kappa$ en función de la concentración total de la mezcla para $C_{10}\text{TAB} - C_{12}\text{TAB}$ con $\alpha_{C_{10}\text{TAB}}=0.25$

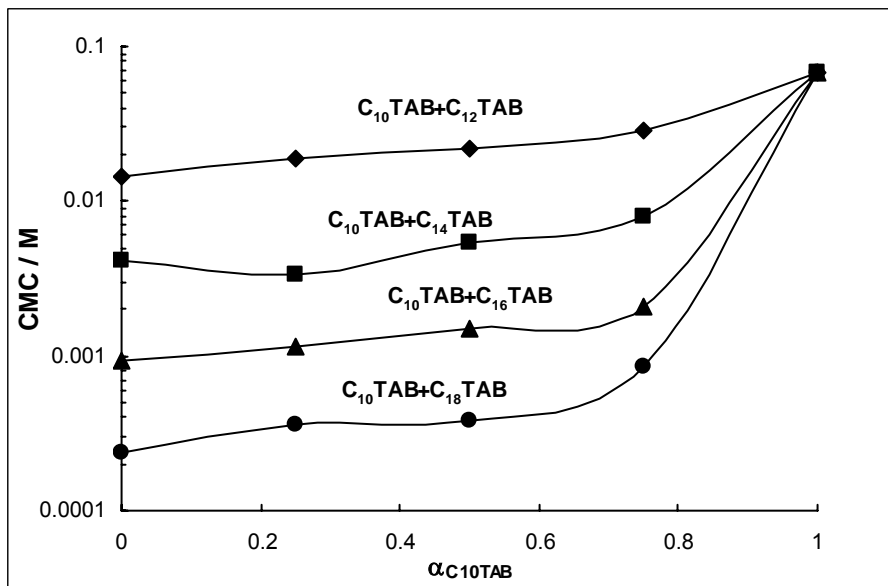


Figura 11.2 CMC de distintas mezclas catiónicas en función de la fracción molar de $C_{10}\text{TAB}$ en la mezcla.

Los valores promedio de β_M calculados teniendo en cuenta el error [7], se muestran en la Figura 11.3 en función de Δn_C . Se puede observar que independientemente de la naturaleza polar del grupo cabeza, los valores de β_M descienden alineados en dos rectas al aumentar Δn_C . Para valores bajos de Δn_C , la ecuación de la recta que ajusta a los parámetros de interacción micelar es:

$$\beta_M = -(0.526 \pm 0.049) \Delta n_C + (0.403 \pm 0.021)$$

con $r = -0.9623$, obteniéndose $\beta_M = 0$ cuando $\Delta n_C = 0.75 \pm 0.06$. Para valores altos de Δn_C , la ecuación de la recta que ajusta a los parámetros de interacción micelar es:

$$\beta_M = -(1.426 \pm 0.044) \Delta n_C + (5.18 \pm 0.28)$$

con $r = -0.9986$. La intersección de las dos rectas de ajuste ocurre en $\Delta n_C = 5.31 \pm 0.48$.

La Figura 11.3 muestra que hay un cambio en la naturaleza de la interacción no ideal entre los dos componentes de la mezcla por debajo y por encima de $\Delta n_C = 5.31 \pm 0.48$. Por debajo de este valor $\partial\beta_M / \partial\Delta n_C = -0.526k_B T$, (es decir $-(1.30 \pm 0.12) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 25°C). Por encima de la intersección $\partial\beta_M / \partial\Delta n_C = -1.43k_B T$, (es decir $-(3.55 \pm 0.11) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 25°C).

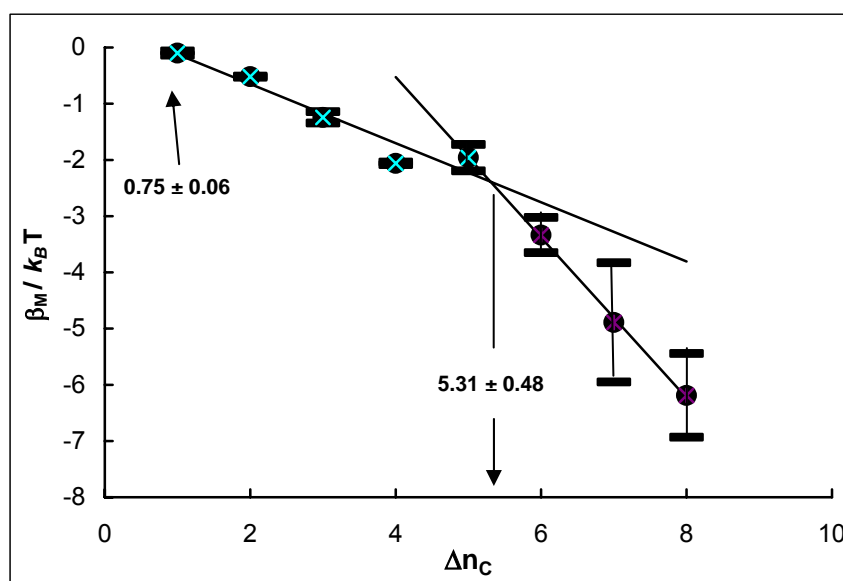


Figura 11.3 Parámetro de interacción micelar β_M en función de la diferencia de longitud de cadena entre los dos componentes de la mezcla Δn_C .

Los coeficientes de actividad γ de las mezclas de cadenas hidrocarbonadas consideradas como mezclas de hidrocarburos lineales fueron calculados aplicando la teoría de Scatchard-Hildebrand. Se utilizaron los siguientes valores para el volumen molar parcial v y el parámetro de solubilidad δ respectivamente para los componentes: pentano ($116 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; $14.5 \text{ (J}\cdot\text{cm}^3)^{1/2}$), n-hexano ($132 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; $14.9 \text{ (J}\cdot\text{cm}^3)^{1/2}$), n-octano ($164 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; $15.3 \text{ (J}\cdot\text{cm}^3)^{1/2}$) y n-hexadecano ($294 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; $16.3 \text{ (J}\cdot\text{cm}^3)^{1/2}$) [21]. La Figura 11.4 presenta los coeficientes de actividad de los componentes de mezclas binarias de hidrocarburos saturados lineales en función de la composición de la micela y de la diferencia de longitud de cadena Δn_C . Se puede ver que todos los coeficientes de actividad son ≥ 1 , lo que es una característica de la teoría de Scatchard-Hildebrand. Se observa que la dependencia del coeficiente de

actividad con la composición de la mezcla es diferente si se trata del componente más corto o del componente más largo en la mezcla.

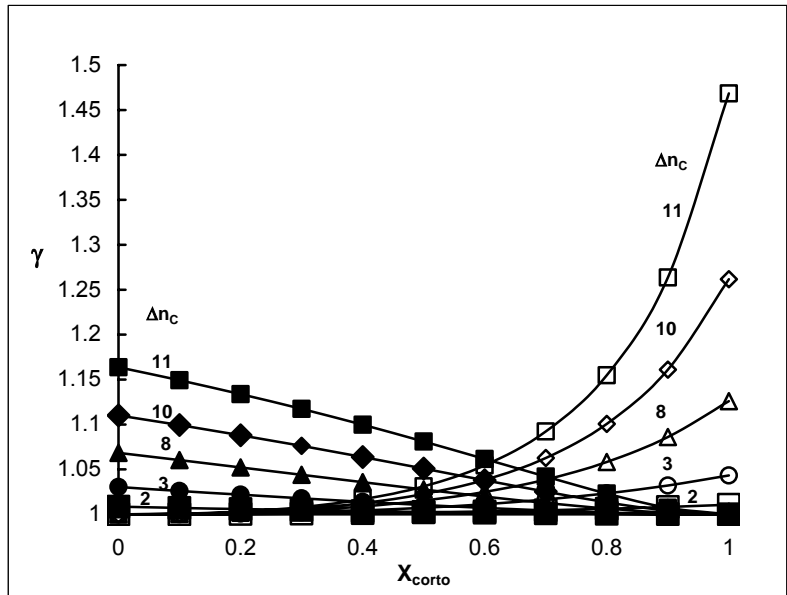


Figura 11.4 Coeficientes de actividad de mezclas de dos componentes en función de la composición micelar del componente más corto y de la diferencia de longitud de cadena Δn_c . Los símbolos rellenos corresponden al componente más corto. Los símbolos vacíos corresponden al componente más largo de la mezcla.

En la Figura 11.5 pueden verse los coeficientes de actividad para el componente más largo, en mezclas de heptanoato de potasio con otros jabones de potasio de mayor longitud de cadena, en función de la composición micelar del componente más corto y la diferencia de longitud de cadena. Dichos coeficientes se calcularon a partir de datos obtenidos de la referencia [15]. La Figura 11.6 muestra los coeficientes de actividad del componente más corto, heptanoato de potasio, en función de su fracción molar en las micelas y Δn_c (datos de CMC obtenidos de [15]). Se obtuvieron gráficas similares para otras series de surfactantes homólogos. Se observa que todas las mezclas son no ideales aun cuando $\Delta n_c = 1$, aunque en este caso la no idealidad es pequeña. En todos los casos un componente afecta al otro, es decir que ninguno de los dos componentes puede ser considerado el soluto o el solvente.

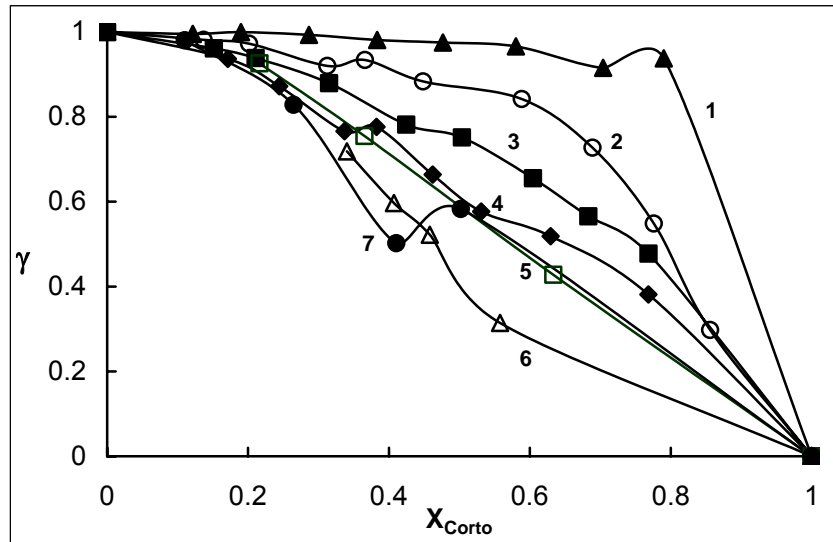


Figura 11.5 Coeficientes de actividad para el componente mas largo, en mezclas de heptanoato de potasio con otros jabones de potasio de mayor longitud de cadena, en función de la composición micelar del componente mas corto y la diferencia de longitud de cadena indicada con números en el gráfico.

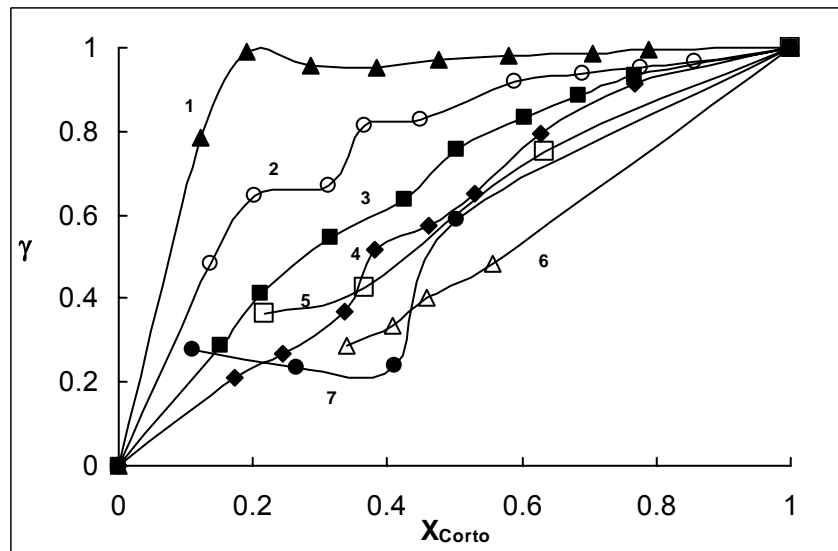


Figura 11.6 Coeficientes de actividad para el componente mas corto, en mezclas de heptanoato de potasio con otros jabones de potasio de mayor longitud de cadena, en función de la composición micelar del componente mas corto y la diferencia de longitud de cadena indicada con números en el gráfico.

Comparando la Figura 11.4 con las Figuras 11.5 y 11.6 la primera diferencia que se observa es que en mezclas de hidrocarburos alifáticos $\gamma \geq 1$, mientras que para mezclas de surfactantes $\gamma \leq 1$, es decir la interacción entre hidrocarburos alifáticos de diferente longitud de cadena es repulsiva, mientras que para mezclas de surfactantes homólogos es atractiva. La segunda diferencia que puede verse es que la dependencia de γ con la concentración, en mezclas de hidrocarburos alifáticos, es distinta para el componente más corto si se la compara

con el de mayor longitud en la mezcla; mientras que para las mezclas de surfactantes homólogos no se observan diferencias significativas entre los dos componentes.

Cuando se grafica la actividad del surfactante en la micela como $a_i = X_i \gamma_i$ en función de la composición de la micela (cuya CMC se obtuvo de [19]), como puede verse en la Figura 11.7, el comportamiento es similar al de una mezcla no ideal de dos líquidos completamente miscibles, es decir, cuando la fracción molar de uno de los componentes se aproxima a la unidad, la actividad se aproxima a la concentración. Para ambos componentes en toda la composición micelar, la actividad es menor a la fracción molar. Esto confirma la miscibilidad de los componentes y una interacción atractiva entre ellos.

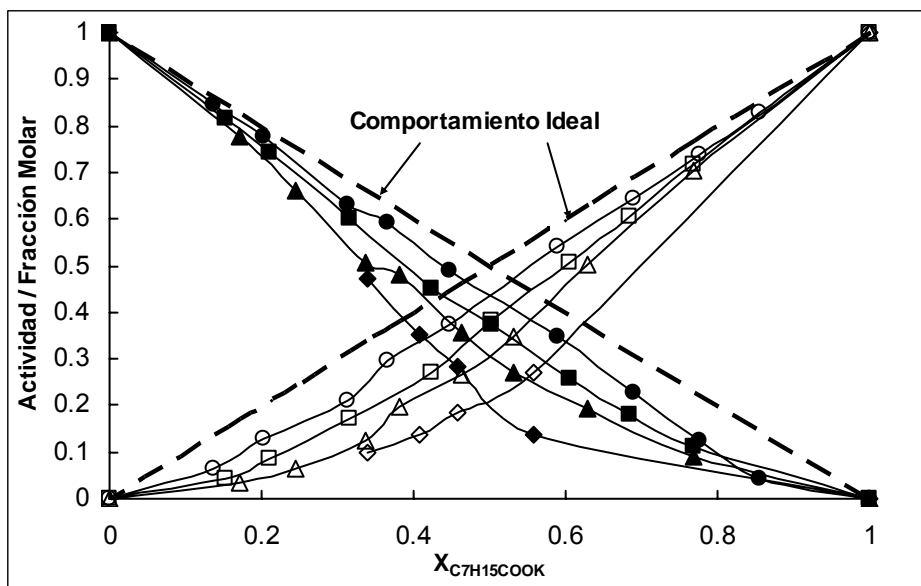


Figura 11.7 Actividad del surfactante micelizado en función de la composición micelar. Los símbolos reellenos corresponden al componente de cadena con mayor longitud. Los símbolos vacíos corresponden al componente de cadena más corta. Mezclas de octanoato de potasio con (○, ●) decanoato de potasio; (□, ■) undecanoato de potasio; (△, ▲) dodecanoato de potasio y (◇, ◆) tetradecanoato de potasio.

Se calcularon las desviaciones de la ley de Raoult para mezclas de hidrocarburos con longitud de cadena entre C_{10} y C_{18} utilizando la teoría de Scatchard-Hildebrand y se encontró que para las mezclas con $\Delta n_C = 1$ el comportamiento se aproxima a la idealidad, pero la no idealidad aumenta con el incremento de Δn_C . Además todas las desviaciones resultaron positivas. Esto puede verse en la Figura 11.8.

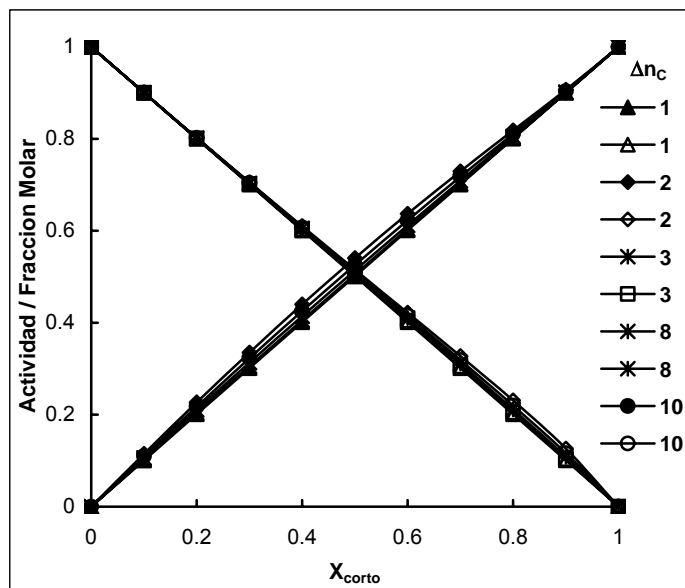


Figura 11.8 Actividad de los componentes en una mezcla binaria de hidrocarburos alifáticos lineales, en función de la composición del más corto.

Como para la mezcla de surfactantes el coeficiente de actividad de un componente de la micela tiende a la unidad cuando la fracción molar del componente se aproxima a uno, el estado estándar en micelas mezcladas se trata con la ley de Raoult. Para mezclas de hidrocarburos homólogos es común que ocurra una desviación positiva de la ley de Raoult [22]. Esto significa que la actividad de ambos componentes es más elevada que la de su respectiva concentración. Para surfactantes homólogos el comportamiento de la mezcla parece presentar una desviación negativa de la ley de Raoult. Cuando esta situación ocurre, se acepta generalmente que ocurre la formación parcial de compuestos involucrando ambos componentes dentro de la fase condensada [22].

La no idealidad en micelas mezcladas compuestas por surfactantes homólogos puede surgir de la diferencia entre la estructura de mezclas líquidas de hidrocarburos y la de las cadenas hidrocarbonadas líquidas en las micelas. La principal diferencia se encuentra en que las cadenas hidrocarbonadas en las micelas están contenidas en una estructura esférica con un extremo firmemente anclado en la capa de Stern, mientras que las moléculas de hidrocarburo se pueden mover libremente sin restricciones en la mezcla. Las micelas esféricas están formadas por una mezcla de moléculas que tienen sus cadenas extendidas y otras cuyas cadenas están plegadas y rellenan los espacios cercanos a la superficie creados por la disposición radial de las moléculas extendidas. Este compactamiento reduce el contacto hidrocarburo – agua en la superficie de la micela. Entonces la inclusión de un surfactante corto dentro de la micela de un surfactante homólogo más largo puede producir estabilización

ya que el surfactante corto puede rellenar espacios con un menor plegamiento (o sin plegarse). La ventaja será pequeña si Δn_C es bajo, pero aumentará si se incrementa Δn_C . Este comportamiento se observa en la Figura 11.3 que muestra que a mayor Δn_C , β_M es más negativo, por lo tanto aumenta la atracción entre los componentes de la mezcla.

En hidrocarburos líquidos, la estructuración de las moléculas de solvente alrededor de otra molécula del mismo, en principio, no difiere de como lo hace en la superficie y está determinada por la geometría de la molécula y por como ellas pueden compactarse cerca de un límite que las confine. Las moléculas de cadenas lineales como n-octano y n-tetradecano exhiben leyes de fuerza oscilatorias similares, con un período de 0.4 nm que corresponde al ancho molecular y que indica que los ejes moleculares se orientan en forma paralela [23]. Esto significa que el ordenamiento más favorable para las moléculas de cadena larga es, en promedio, con sus ejes paralelos. Esta situación no es posible para micelas compuestas por una sola clase de surfactante, debido a las fuerzas que se producen por la geometría esférica de la micela. Algunas moléculas de surfactante deben plegar sus cadenas para rellenar espacios entre otras moléculas, y esto produce cierto contacto hidrocarburo – agua. La inclusión de un surfactante de cadena más corta en la micela de un surfactante homólogo produce una reducción en el plegamiento del surfactante de mayor longitud de cadena, como se puede observar en la Figura 11.9 (b). Si la diferencia en la longitud de cadena no es muy grande, el surfactante de menor longitud de cadena debe plegarse para rellenar espacios que deja el surfactante más largo. El aumento de la estabilización por encima de $\Delta n_C = 5.31$, probablemente refleja que el plegamiento del surfactante más corto se reduce cuando la diferencia de longitud entre las cadenas supera ese valor. Como el núcleo de la micela es de naturaleza líquida [24], el plegamiento de la cadena debe reducir su libertad de movimiento si se lo compara con la cadena extendida.

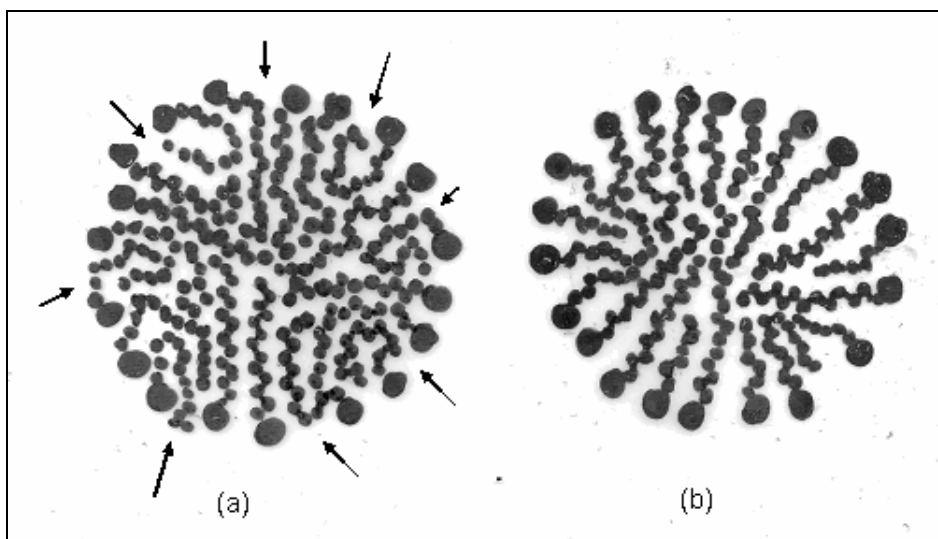


Figura 11.9 (a) Estructura propuesta para una micela de un surfactante puro que tiene 13 átomos de carbono en su cadena. Las flechas indican la superficie de hidrocarburo expuesto al agua. (b) Estructura propuesta para una micela mezclada compuesta por dos surfactantes homólogos, uno con 13 átomos de carbono en su cadena y el otro con 6 átomos, $\Delta n_C = 7$. Se observa que se redujo la cantidad de hidrocarburo expuesto al agua.

En realidad ambos componentes de la mezcla se ven afectados por la inclusión en la micela del segundo surfactante. Como ya se dijo, en una micela de surfactante puro muchas de las cadenas se hallan extendidas, mientras que otras se pliegan para rellenar los espacios entre las moléculas de surfactante extendidas para reducir la interfaz hidrocarburo – agua. Esto se puede observar en la Figura 11.9 (a). Sin embargo alrededor de 3 – 4 grupos metileno de cada molécula de surfactante micelizado permanecen en contacto con el agua [22, 24-33]. Esto se debe a que es imposible cubrir la totalidad de la superficie micelar con los grupos polares cabeza. La inclusión de una molécula de un surfactante de menor cadena puede hacer que éste se intercale entre el extremo de la cadena plegada del surfactante más largo y la superficie de la micela, reemplazando parte de la interfaz hidrocarburo – agua por un grupo polar. Esta situación reduce la energía libre superficial de la micela y la estructura propuesta para ello puede verse en la Figura 11.9 (b). La ventaja energética se incrementa con Δn_C , porque cuando éste es grande, el componente de mayor longitud puede plegar su extremo distal más fácilmente entre los espacios dentro del núcleo de la micela y el extremo del componente más corto. Esta situación puede ser más favorable cuando el espacio es de 5 grupos metilenos a más, es decir, acerca de 0.66 nm de longitud. Los dos componentes de la micela exponen menos sus cadenas hidrocarbonadas al contacto con el agua que cuando se hallan en sus respectivas micelas puras y también sus plegamientos son menores. Esto se ve reflejado en los respectivos coeficientes de actividad que se presentan en las Figuras 11.5 y 11.6.

La Figura 11.10 refleja la dependencia de la composición micelar del surfactante más corto con la fracción molar total en la mezcla del mismo componente y la diferencia de longitud de las cadenas hidrocarbonadas entre los dos surfactantes que componen la mezcla. Se puede observar que para un valor mayor de Δn_C hay una menor proporción del surfactante más corto en la micela mezclada. Se evidenció un comportamiento similar en otras mezclas de homólogos. Esto muestra que la inclusión en la micela de moléculas de un surfactante de mayor longitud de cadena resulta favorecida por la presencia de un surfactante homólogo de cadena más corta y este efecto se hace más notorio Δn_C mayores.

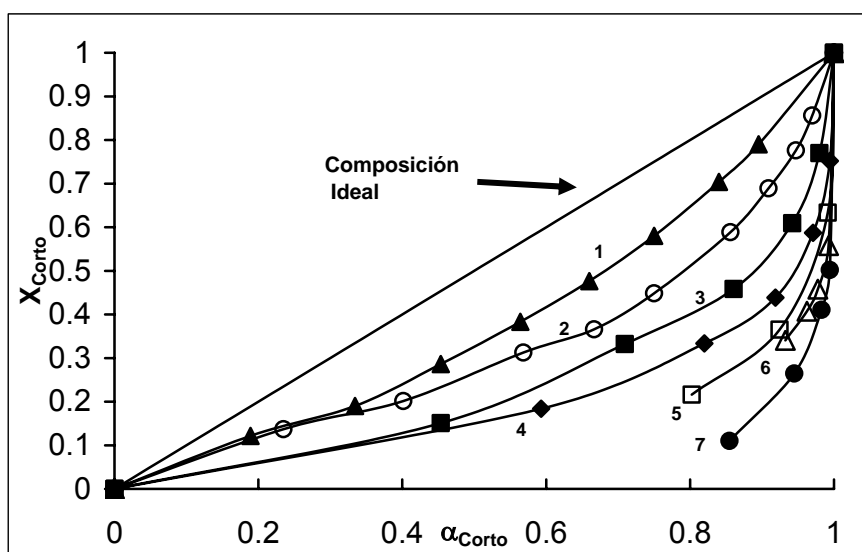


Figura 11.10 Composición de las micelas en función de la composición de la mezcla, para micelas formadas por heptanoato de potasio y surfactantes homólogos de mayor longitud de cadena. Los números en el gráfico son Δn_C . Datos obtenidos por elaboración de la CMC de referencia [15].

Se calculó el grado de ionización micelar, α , por el método de Evans, para mezclas de bromuros de alquiltrimetilamonio y los valores se graficaron en función de la composición micelar del surfactante de menor longitud, como puede verse en la Figura 11.11. Para los cálculos se utilizó la conductividad equivalente del contraión Br^- : $\lambda_{\text{Br}^-} = 77.4 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [19], se usó un número de agregación de $n = 86$, valor intermedio en los hallados en literatura ($n = 52$ para C_{10}TAB [15,18], $n = 80-86$ para C_{12}TAB [16], $n = 107$ para C_{14}TAB [15, 18], $n = 127 \pm 3$ para C_{16}TAB [17]).

Hay dos factores que gobiernan el valor de α : la fuerza iónica, I , en la solución intermicelar y el potencial electrostático de la superficie de la micela, ψ . Un incremento en I o ψ puede reducir el valor del grado de ionización. Como el valor de α fue calculado en la CMC, una reducción en la concentración es equivalente a una disminución de I y por lo tanto

a un incremento del valor de α . Sin embargo, la inclusión de una molécula de cadena más corta puede reemplazar la superficie hidrocarbonada de la micela con su grupo cabeza polar y así incrementar la densidad de carga superficial de la micela produciendo un aumento de ψ con una mayor captura de contraiones en la capa de Stern micelar. Entonces, la inclusión de un componente de menor longitud de cadena en la micela puede producir un incremento de α por la reducción de la CMC, pero un incremento en la eficiencia de acomodación de los componentes en la micela puede producir un efecto opuesto en dirección a la reducción del valor del grado de ionización micelar. Una mayor eficiencia de empaquetamiento de los componentes produce un mayor valor de ψ y una reducción de α . Entonces el valor de α en micelas mezcladas puede aumentar mucho con $1 \leq \Delta n_C \leq 5$, mientras que para $\Delta n_C \geq 5$ el aumento del valor de α puede ser menor debido a una mejor compactación, como puede observarse en la Figura 11.11.

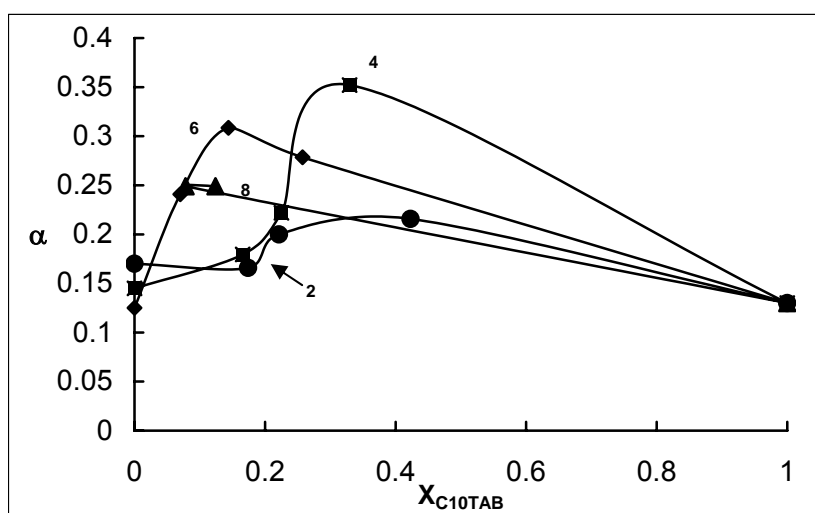


Figura 11.11 Grado de ionización micelar en función de la composición de las micelas, para mezclas de bromuro de dodeciltrimetilamonio con surfactantes homólogos de mayor longitud de cadena. Los números corresponden a Δn_C .

11.5 CONCLUSIONES

En el estudio de micelas mezcladas se deben tener en cuenta todas las posibles causas de no idealidad y esto a originado el presente capítulo.

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

La interacción es atractiva y el parámetro de interacción β_M depende linealmente con la diferencia de longitud de cadena entre los componentes de la mezcla Δn_C . Se obtiene un valor de β_M igual a cero, característico de comportamiento ideal, a $\Delta n_C = 0.75 \pm 0.06$. Cuando $\Delta n_C \approx 5$ la dependencia es lineal pero la pendiente aumenta 2.7 veces. La dependencia encontrada es independiente de la naturaleza del grupo polar cabeza.

Este fenómeno puede ser comprendido como un efecto de reducción de la interfaz hidrocarburo – agua 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. Esa reducción puede ser más efectiva a $\Delta n_C \geq 5$.

11.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO

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

- Pablo C. Schulz, Jose L. Rodríguez, Rossana Minardi, **María Belén Sierra**, Marcela A. Morini, “¿Are the mixtures of homologous surfactants ideal?” *Colloid and Interface Science*, 303: 264-271 (2006).
-

11.7 NOTACIÓN

C	concentración total de la mezcla
I	fuerza iónica de la solución micelar
k_B	constante de Boltzmann
M	concentración molar: mol/litro
T	temperatura absoluta
X_i	fracción molar del componente i en una micela mezclada, sin considerar al solvente

Letras Griegas

α	grado de ionización micelar
α_i	fracción molar del componente i en una mezcla de surfactantes, sin considerar al solvente
β_M	parámetro de interacción intramicelar en micelas mezcladas
γ_i	coeficiente de actividad del componente i en la micela
δ_i	parámetro de solubilidad del componente i
$\Delta\kappa$	diferencia entre la conductividad específica extrapolada desde concentraciones premicelares y la conductividad total
Δn_C	diferencia de longitud de cadena entre los dos componentes de la mezcla
v_i	volumen molar parcial del componente i
ψ	potencial electrostático de la superficie de la micela

Acrónimos

CMC	concentración micelar crítica
C ₁₀ TAB	bromuro de deciltrimetilamonio
C ₁₂ TAB	bromuro de dodeciltrimetilamonio
C ₁₄ TAB	bromuro de tetradeciltrimetilamonio
C ₁₆ TAB	bromuro de hexadeciltrimetilamonio
C ₁₈ TAB	bromuro de octadeciltrimetilamonio
DeSE	(Decilsulfinil) etanol
OSE	(Octilsulfinil) etanol

11.8 BIBLIOGRAFÍA

1. T. Chakraborty, S. Ghosh, S.P. Moulik, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14813.
 2. P.M. Holland, D.N. Rubingh, *Mixed Surfactant Systems*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, (1992).
 3. E. Junquera, E. Aicart, *Langmuir* 18 (2002) 9250.
 4. J.L. Lopez-Fontan, A. Gonzalez-Perez, J. Costa, J.M. Ruso, G. Prieto, P.C. Schulz, F. Sarmiento, *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006) 10.
 5. P.C. Schulz, J.L. Rodriguez, R.M. Minardi, M.B. Sierra, M.A. Morini, *J. Colloid Interface Sci.* 303 (2006) 264.
 6. G. Basu Ray, I. Chakraborty, S. Ghosh, S.P. Moulik, R. Palepu, *Langmuir* 21 (2005) 10958.
 7. J. Mandel, *Statistical Analysis of Experimental Data*, Interscience, New York, (1964), pp. 134–137.
 8. K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 1136.
 9. K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 541.
 10. H.B. Klevens, *J. Phys. Colloid Chem.* 52 (1948) 100.
 11. H. Lange, *Kolloid Z.* 131 (1953) 90.
 12. Y. Moroi, N. Nishikido, R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.* 50 (2) (1975) 344.
 13. M. Nakagaki, T. Handa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (2) (1975) 630.
 14. K. Motomura, M. Aratono, in: K. Ogino, M. Abe (Eds.), *Mixed Surfactant Systems*, Dekker, New York, (1993), pp. 99–142, chap. 4.
 15. H.J.L. Trap, Thesis, Groningen, (1953).
 16. E.W. Anacker, A.E. Westwell, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3490.
 17. L.J. Magid, *Colloids Surf.* 19 (1986) 129.
 18. H.J.L. Trap, J.J. Hermans, *Proc. Kon. Ned. Akad. van Wetensch.* 58 (1955) 97.
 19. *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th ed., CRS Press, Cleveland, (1975–1976).
 20. M. Miura, M. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 428.
 21. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, third ed., Prentice–Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1999) pp. 313–317.
 22. S. Glasstone, *Tratado de Química Física*, Aguilar, Madrid, (1966), p. 644–645.
-

23. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, second ed., Academic Press, London, (1992), pp. 261, 271.
 24. D.J. Stigter, *Colloid Interface Sci.* 23 (1967) 379.
 25. D. Stigter, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2480.
 26. J. Clifford, B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 182.
 27. J. Clifford, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 1276.
 28. M. Muller, J.M. Pellerin, W.W. Chen, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 3012.
 29. T. Drakenberg, B. Lindman, *J. Colloid Interface Sci.* 44 (1973) 184.
 31. J. Clifford, B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 182.
 31. T. Walker, *J. Colloid Interface Sci.* 45 (1973) 372.
 32. G.H. Griffith, P.H. Dehlinger, S.P. Van, *J. Membr. Biol.* 15 (1974) 159.
 33. P. Ekwall, L. Mandell, P. Solyom, *J. Colloid Interface Sci.* 35 (1971) 519.
-