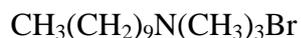
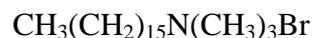


## 12

**ESTUDIO DEL SISTEMA ACUOSO  
BROMURO DE DECILTRIMETILAMONIO-  
BROMURO DE HEXADECILTRIMETILAMONIO****12.1 INTRODUCCIÓN**

A fin de estudiar con más detalle la no idealidad de mezclas de homólogos, se presenta en este capítulo un estudio del sistema mezclado formado por dos surfactantes homólogos como: **bromuro de deciltrimetilamonio, C<sub>10</sub>TAB**, y **bromuro de hexadeciltrimetilamonio, C<sub>16</sub>TAB**. Esta mezcla se escogió para tener la mayor diferencia de longitud de cadenas con surfactantes fácilmente asequibles.

**Bromuro de deciltrimetilamonio****Bromuro de hexadeciltrimetilamonio**

## 12.2 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) como la teoría de adsorción en la interfaz aire - solución han sido detalladas respectivamente en los puntos 2.2 y 2.4 del Capítulo 2.

Las técnicas conductimétricas con el cálculo del grado de ionización micelar, la técnica de electrodos selectivos de iones, la de determinación de tensión superficial y la técnica de fluorescencia para determinar el número de agregación micelar, han sido descriptas respectivamente en los puntos 3.1, 3.2, 3.3 y 3.7 del Capítulo 3.

## 12.3 EXPERIMENTAL

---

Como materiales se emplearon  $C_{16}TAB$ , pireno y cloruro de hexadecilpiridinio ( $C_{16}PyCl$ ) de Aldrich, mientras que el  $C_{10}TAB$  fue de Fluka. Todos ellos presentaban una pureza de 98 % o mayor y fueron usados tal como se recibieron. El  $C_{16}PyCl$  contenía 3,4 % de agua en peso, lo que se tuvo en cuenta para los cálculos. Se empleó también agua destilada que fue deionizada usando un sistema Super Q Millipore antes de preparar las soluciones.

Las mediciones de conductividad se realizaron con una celda de inmersión y un conductímetro automático Antares II de Instrumentalia 25,0 °C; para determinar la CMC se utilizó el procedimiento de conductividad diferencial detallado en el punto 3.1 del Capítulo 3.

Los experimentos de fluorescencia de estado estacionario se llevaron a cabo en un Perkin Elmer LS-50B Luminiscence Spectrometer [1]. Con estas medidas se pudo determinar el número de agregación micelar de las distintas mezclas,  $N$ . Se usó pireno como sonda fluorescente y se seleccionó  $C_{16}PyCl$  como quencher<sup>1</sup> estático. El par pireno /  $C_{16}PyCl$  asegura que el tiempo de residencia del quencher dentro de la micela es mucho mayor que el tiempo de vida de fluorescencia de la sonda [2]. Las soluciones fueron preparadas siguiendo el procedimiento de Infelta y Grätzel [3], los parámetros fijados y la preparación de las soluciones son los mismos que los detallados en el punto 9.3 del Capítulo 9. Las mediciones se realizaron a concentraciones de 1,7CMC y 2CMC para todas las muestras. Debido a los

---

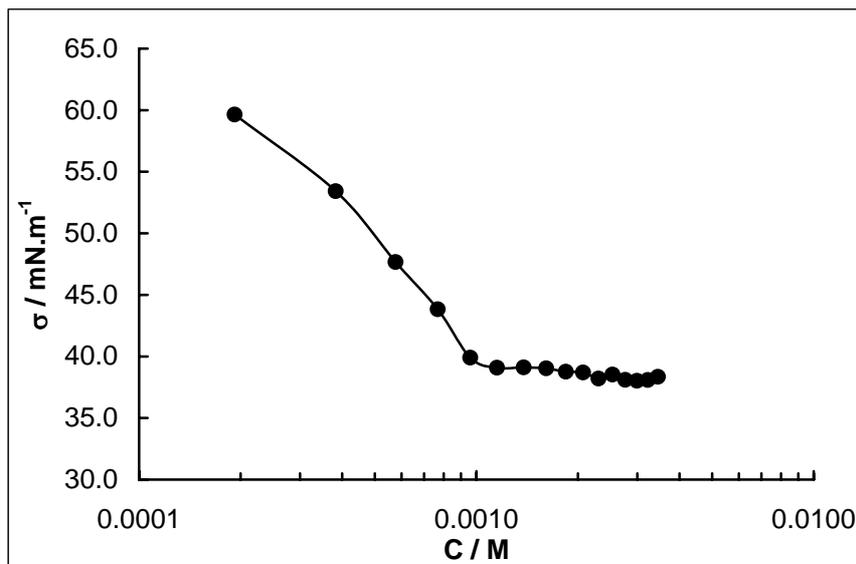
<sup>1</sup> Si bien el significado de quencher es “apagador”, en el sentido de apagar o atemperar la fluorescencia de la probeta, debido a lo extendido del uso del término inglés y a su significado específico en experimentos de fluorescencia, se ha preferido mantenerlo en esta Tesis.

---

bajos valores de la CMC y las condiciones del experimento de fluorescencia los números de agregación no pudieron ser medidos debajo de  $1,7CMC$ . En todos los casos, la dependencia del número de agregación  $N$  con la concentración fue bastante débil, debido a que los valores de la CMC en si mismos son bajos y el incremento en la fuerza iónica no fue significativo. En consecuencia se usaron los valores medidos a  $2CMC$  en el análisis de los datos, por tener menor error de medición. La concentración de pireno fue mantenida constante de alrededor de  $1 \times 10^{-6}$  M, y la concentración del quencher se varió, dependiendo de la concentración del sistema mezclado, de  $9 \times 10^{-5}$  M a alrededor de  $20 \times 10^{-5}$  M. Esos valores dieron una relación de concentración de  $[pireno]/[micelas\ mezcladas]$  y  $[quencher]/[micelas\ mezcladas]$  por debajo de 0,01 y 0,9, respectivamente, asegurando una distribución de Poisson [3,4,5,6]. Aunque el quencher es un surfactante en si mismo y se espera que se mezcle con las micelas mezcladas de  $C_{10}TAB-C_{16}TAB$ , su concentración es tan baja comparada con la total de surfactantes, que se supone que no afecta las interacciones y estructura de las micelas mezcladas [7].

Las mediciones con electrodos ión-selectivos se hicieron con un milivoltímetro CRIBBAB usando un electrodo saturado de calomel como referencia. Las determinaciones de ión bromuro se hicieron con un electrodo selectivo de  $Br^-$  Orion 9435 SB, y los iones  $RTA^+$  se determinaron con un electrodo construido en el laboratorio, según una técnica ya publicada [8] y que se reproduce en el punto 3.3.2 del Capítulo 3. Para hacer la membrana del electrodo se utilizó  $C_{16}TAB$  puesto que el electrodo selectivo de surfactante no es selectivo entre homólogos de la misma serie, detecta la actividad de todos los iones no micelizados ( $C_{10}TA^+ + C_{16}TA^+$ ). Se hicieron varias soluciones con concentración total por encima de la CMC para cada valor de  $\alpha_{C_{10}TAB}$ , y se midieron en un baño termostatzado a  $25,0$  °C. El tratamiento de los datos se describió en el punto 3.2.3 del Capítulo 3.

Las mediciones de tensión superficial ( $\sigma$ ) se hicieron sobre las mismas soluciones del experimento anterior usando un tensiómetro Krüss Du Noüy termostatzado a  $25,0$  °C. Se obtuvieron curvas de  $\sigma$  en función de la concentración molar total. La Figura 12.1 muestra una de las curvas obtenidas. Las demás proporciones presentaron gráficos similares.



**Figura 12.1** Tensión superficial para una mezcla de C<sub>10</sub>TAB - C<sub>16</sub>TAB en función de la concentración total, para la proporción  $\alpha_{C_{10}TAB}=0.25$ .

Puesto que las micelas no son tensioactivas, sólo las especies no micelizadas en el seno de la solución contribuyen a la modificación de la tensión superficial [9]. En consecuencia, usando las actividades de los iones libres obtenidas con los electrodos selectivos de iones se hicieron curvas de  $\sigma$  en función de  $\ln(a_i a_j)$ , donde  $a_i$  y  $a_j$  son las actividades de los aniones y cationes libres. Entonces, el exceso superficial fue computado para cada concentración total de surfactante C usando la ecuación de Gibbs en la forma [10]:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d[\ln(a_i a_j)]} \quad (12.1)$$

Y la concentración superficial ( $C^s$ , mol cm<sup>-2</sup>) se calculó con [10]:

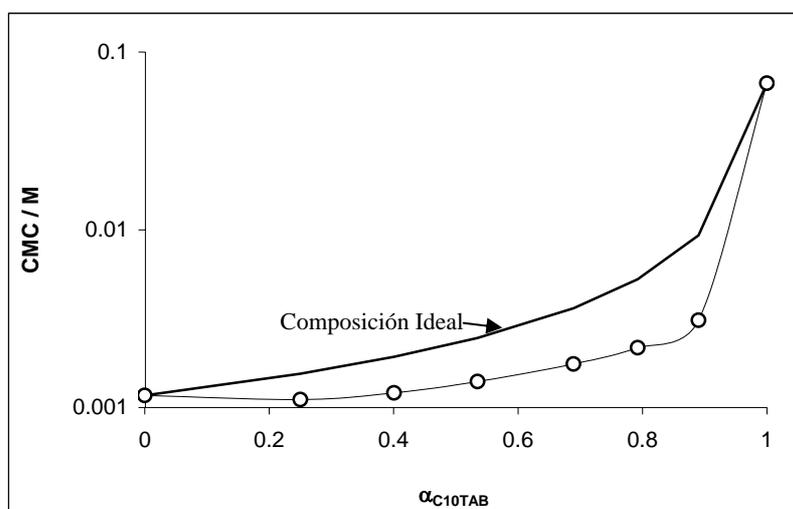
$$C^s = ([Br^-]_{libre} + [RTA^+]_{libre})\delta + \Gamma \quad (12.2)$$

donde  $\delta$  es el espesor de la monocapa. Se tomó el valor de  $\delta = 4.68$  nm para monocapas de sistemas conteniendo C<sub>16</sub>TAB, y 3.12 nm para sistemas de C<sub>10</sub>TAB puro (es decir, dos veces la longitud del ión surfactante). Debido a que este es un valor estimado, introduce cierta incerteza en los resultados. Sin embargo, Lu y col. [11] midieron  $\delta$  para monocapas de bromuro de dodeciltrimetilamonio mediante experimentos de reflectividad de neutrones y hallaron 3,75 nm, dos veces la longitud del ión tensioactivo (1,82 nm), lo que llevó a tomar los valores mencionados.

Las mediciones de viscosidad se hicieron con un viscosímetro A & D Co Limited SV-10 termostatzado a 25,0 °C, sobre las mismas muestras que se emplearon en los experimentos descritos anteriormente.

## 12.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 12.2 muestra los valores de CMC obtenidos por conductividad.



**Figura 12.2:** Valores de CMC encontrados por conductividad en el sistema mezclado C<sub>10</sub>TAB-C<sub>16</sub>TAB, y la CMC ideal.

### 12.4.1 NÚMERO DE AGREGACIÓN

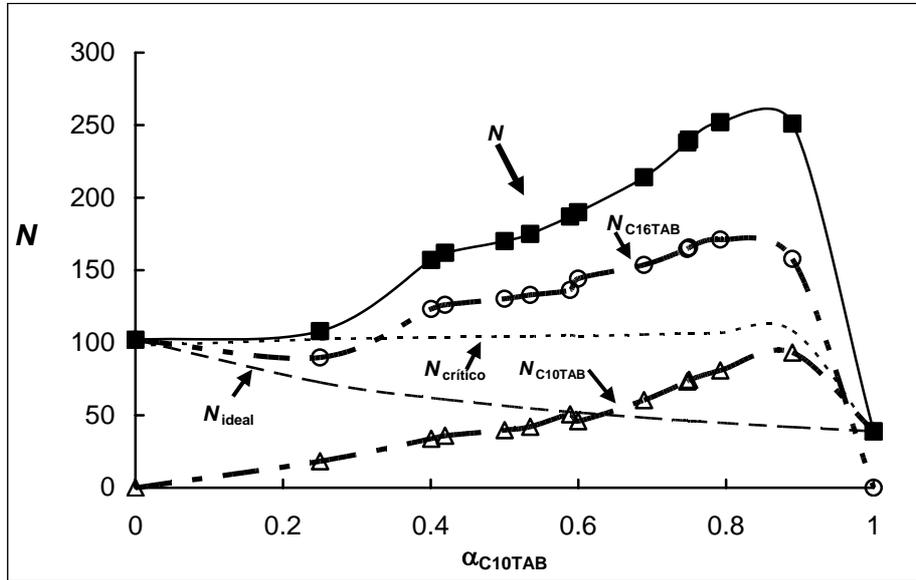
La Figura 12.3 muestra los números de agregación medidos a 2CMC en función de la composición de la mezcla de surfactantes.

Los números de agregación de los surfactantes puros resultaron ser 39 para C<sub>10</sub>TAB y 102 para C<sub>16</sub>TAB, en buen acuerdo con los hallados en literatura [12, 13, 14, 15].

Usando los valores de  $X_i$  obtenidos a partir del análisis de la CMC y los valores del número de agregación  $N$  hallados por fluorescencia, se puede calcular el número de agregación de cada componente en las micelas como  $N_i = NX_i$ . Los resultados se presentan en la Figura 12.3, junto con el número de agregación que debería tener cada sistema mezclado en caso de mezcla ideal, calculado con [16]:

$$1/N_{ideal} = \sum X_i/N_i^0 \quad (12.3)$$

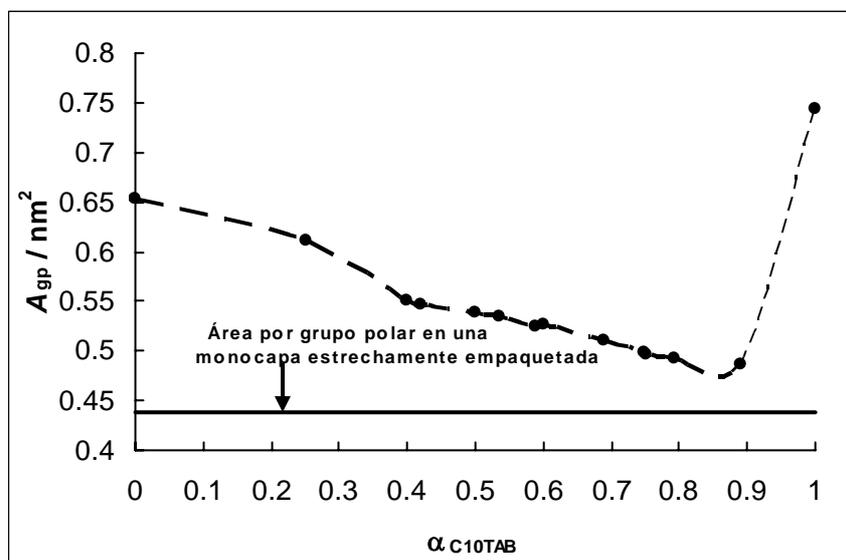
donde  $N_i$  es el número de agregación de las micelas del componente  $i$  puro. Como puede verse en la Figura 12.3, el sistema es fuertemente no ideal.



**Figura 12.3** Número de agregación total ( $N$ ), número de moléculas de  $C_{10}TAB$  en las micelas mezcladas ( $N_{C_{10}TAB}$ ) y de  $C_{16}TAB$  ( $N_{C_{16}TAB}$ ), número de agregación esperable en mezclas ideales ( $N_{ideal}$ ) y el máximo número de agregación para una micela esférica de acuerdo con la composición de las micelas ( $N_{critico}$ ).

Para determinar el número de agregación máximo compatible con una micela esférica con la composición, determinada en el análisis de la evolución de la CMC con la composición del sistema usando el método de Rubingh, se empleó un modelo de micela de la literatura [17, 18]. Básicamente se emplearon los volúmenes de las cadenas hidrocarbonadas ( $V_{C_{10}H_{21}} = 0.62498 \text{ nm}^3$ ,  $V_{C_{16}H_{31}} = 0.84241 \text{ nm}^3$ ) y la longitud de las mismas ( $l_{C_{10}H_{21}} = 1.4704 \text{ nm}$ ,  $l_{C_{16}H_{31}} = 2.2504 \text{ nm}$ ), calculados a partir de los datos de la referencia [18]. En este modelo, el radio máximo del núcleo hidrocarbonado de la micela esférica está dado por 1.2 veces la longitud de la cadena hidrocarbonada (lo que da cuenta de la fluidez del núcleo, que es de carácter líquido). Se supuso que dicho radio, en micelas mezcladas, es el de la cadena más larga ( $l_{C_{16}H_{31}}$ ), mientras que en las micelas de  $C_{10}TAB$  puro se usó  $l_{C_{10}H_{21}}$ . Con ello se calculó el volumen crítico de la micela:  $V_{crit} = 4\pi(1,2l)^3/3$ . Dividiendo por el volumen de una molécula promedio en la micela:  $(X_{C_{10}TAB}V_{C_{10}TA} + X_{C_{16}TAB}V_{C_{16}TA})$ , se obtiene  $N_{critico}$ , el cual también se graficó en la Figura 12.3.

Para micelas con  $\alpha_{C_{10}TAB} > 0.25$ ,  $N$  es demasiado grande y las micelas no pueden ser esféricas. Siguiendo lo anteriormente mencionado se adoptó como modelo, para estimar las dimensiones de las micelas, un núcleo micelar formado por una porción cilíndrica teniendo un radio intermedio entre la longitud de las cadenas de  $C_{16}TA^+$  y  $C_{10}TA^+$ , terminado en dos semiesferas teniendo un radio igual a la longitud de la cadena del  $C_{16}TA^+$ . La superficie de la estructura se divide por  $N$  para obtener el área de la micela hidrocarbonada por grupo polar micelizado,  $A_{gp}$ . Los resultados en función de la composición micelar se muestran en la Figura 12.4.

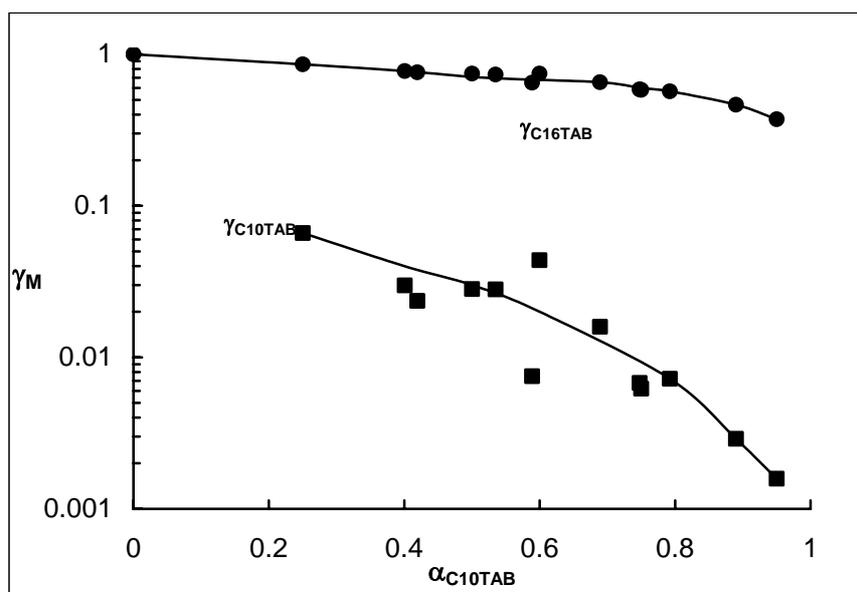


**Figura 12.4** Área por grupo polar en las micelas mezcladas. La curva que une los puntos es una guía visual.

Para comparar con una estructura estrechamente empaquetada, se graficó también el área excluida por grupo polar para una monocapa,  $A_0 = (0.439 \pm 0.007) \text{ nm}^2$  para  $N(\text{CH}_3)_3^+$  [10]. Su interpretación es similar al volumen excluido en la ecuación de van der Waals, es decir,  $A_0$  es el área ocupada por un grupo trimetilamonio en una monocapa estrechamente empaquetada en la interfaz aire/solución. Las micelas de  $C_{16}TAB$  y  $C_{10}TAB$  puros exhiben valores similares a los obtenidos con otras micelas esféricas ( $A_{gp,C_{16}TAB} = 0.65 \text{ nm}^2$  y  $A_{gp,C_{10}TAB} = 0.74 \text{ nm}^2$ ). Las micelas mezcladas muestran una notable reducción de  $A_{gp}$ . La reducción es gradual cuando se sigue desde el lado del  $C_{16}TAB$  en el gráfico, pero es brusca cuando es observado desde el lado del  $C_{10}TAB$ , explicando el diferente comportamiento de los coeficientes de actividad en las micelas,  $\gamma_{C_{16}TAB}$  y  $\gamma_{C_{10}TAB}$ .

### 12.4.2 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Los valores de los coeficientes de actividad para los componentes de la mezcla,  $\gamma_{C_{16}TAB}$  y  $\gamma_{C_{10}TAB}$ , obtenidos con el método de Rubingh, se muestran para este sistema en la Figura 12.5.



**Figura 12.5** Coeficientes de actividad de los componentes en las micelas mezcladas en función de la composición del sistema.

El coeficiente de actividad del  $C_{16}TAB$ ,  $\gamma_{C_{16}TAB}$ , es cercano a la unidad y disminuye lentamente cuando aumenta el contenido de  $C_{10}TAB$ . Puesto que en el modelo de Rubingh el estado de referencia es la micela de componente puro, este comportamiento se puede interpretar como que el  $C_{16}TAB$  es el solvente de la mezcla. Inversamente,  $\gamma_{C_{10}TAB}$  es extremadamente bajo en todas las micelas mezcladas y su valor disminuye a medida que aumenta el contenido de  $C_{10}TAB$ . Este comportamiento es el que se puede encontrar en un soluto que tiene una interacción atractiva fuertemente no ideal con el solvente. Consecuentemente, el modelo da la imagen de una micela mezclada como una de  $C_{16}TAB$  disolviendo moléculas de  $C_{10}TAB$ .

Una posible interpretación de esta situación es que la inclusión de  $C_{10}TAB$  en micelas de  $C_{16}TAB$  no produce una alteración significativa del estado de las moléculas de  $C_{16}TAB$  en la micela mezclada cuando se compara con su estado en una micela de  $C_{16}TAB$  puro. La variación en  $\gamma_{C_{16}TAB}$  es entonces originada en un efecto de dilución. En cambio las cadenas de

$C_{10}TAB$  en las micelas mezcladas deben estar en un medio muy diferente que en las micelas de este surfactante puro, causando un dramático cambio de  $\gamma_{C_{10}TAB}$ .

A la luz de los resultados de la Figura 12.4, este cambio se puede interpretar como una fuerte reducción del área del núcleo hidrocarbonado expuesta al agua, igual a la diferencia entre  $A_{gp}$  y  $A_0$ . Tanto las micelas de  $C_{16}TAB$  puro como las de  $C_{10}TAB$  puro tienen una fracción del área de su núcleo hidrocarbonado en contacto con agua, lo que es energéticamente desfavorable. El área hidrocarburo-agua por grupo polar ( $A_{H/W} = A_{gp} - A_0$ ) es  $0.215 \text{ nm}^2$  para micelas de  $C_{16}TAB$  puro y  $0.301 \text{ nm}^2$  para micelas de  $C_{10}TAB$  puro. En las micelas mezcladas puede decrecer hasta  $0.10 \text{ nm}^2$ . Esta es una gran ventaja energética que justifica el comportamiento sinérgico de las micelas mezcladas en comparación con las micelas de componentes puros.

Por otro lado, los coeficientes de actividad micelar siguen la misma tendencia. La reducción de  $A_{H/W}$  para  $C_{16}TAB$  cuando  $\alpha_{C_{10}TAB}$  crece es gradual y no muy grande, la variación de  $\gamma_{C_{16}TAB}$  sigue la misma tendencia. Pero la reducción de  $A_{H/W}$  para  $C_{10}TAB$  es brusca y grande una vez que algunas moléculas de  $C_{16}TAB$  son incluidas en la micela mezclada, y el comportamiento de  $\gamma_{C_{10}TAB}$  refleja este cambio brusco.

Esto concuerda con las suposiciones ya expresadas sobre las causas de no idealidad en micelas resultantes de mezclas de homólogos.

### 12.4.3 ANÁLISIS DE LAS MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD Y ELECTRODOS SELECTIVOS

La Figura 12.6 muestra la conductividad diferencial para para diferentes  $\alpha_{C_{10}TAB}$ . Esta se define como  $\Lambda^d = d\kappa/dC$ , la derivada de la conductividad específica con respecto a la concentración total de surfactante. Se pueden ver curvas sigmoides típicas.

Para  $C_{10}TAB$  y  $C_{16}TAB$  puros la curva sigmoideal involucra un gran escalón, que se reduce progresivamente con el incremento de  $\alpha_{C_{10}TAB}$ . También, en muchas de las curvas aparece un máximo inmediatamente antes de la reducción de  $\Lambda^d$ , lo que indica la formación de agregados premicelares altamente ionizados antes de la formación de verdaderas micelas.

Esta situación puede ser detectada con los electrodos selectivos de iones y si se observa la Figura 12.7 (flechas) confirma que la agregación de iones  $RTA^+$  comienza a una

---

concentración total más baja que aquella en la que comienza la agregación de los iones  $Br^-$ . Esta situación es muy común en sistemas de surfactantes catiónicos [8, 19, 20]. El resto de las muestras revelaron resultados similares.

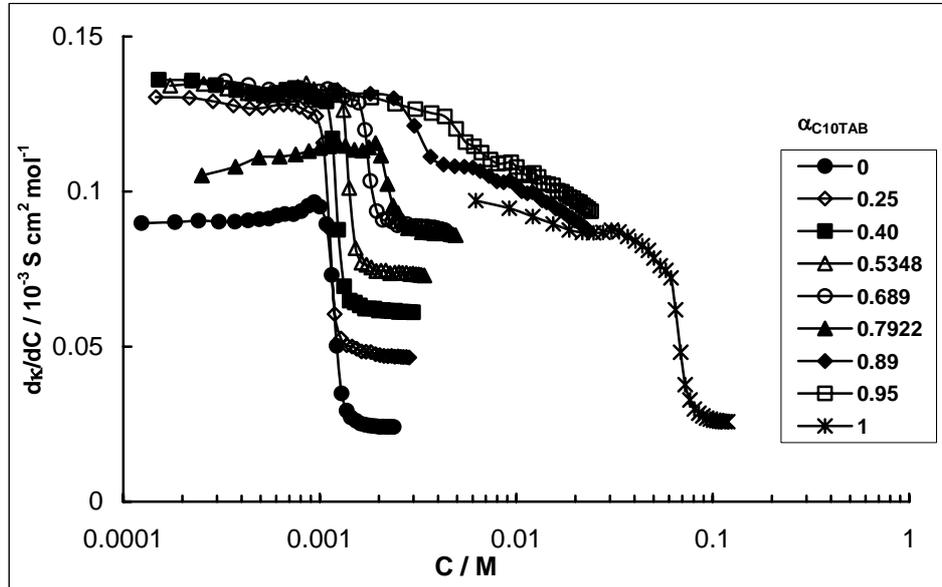


Figura 12.6 Conductividad diferencial de las mezclas en función de la concentración y la composición de la mezcla.

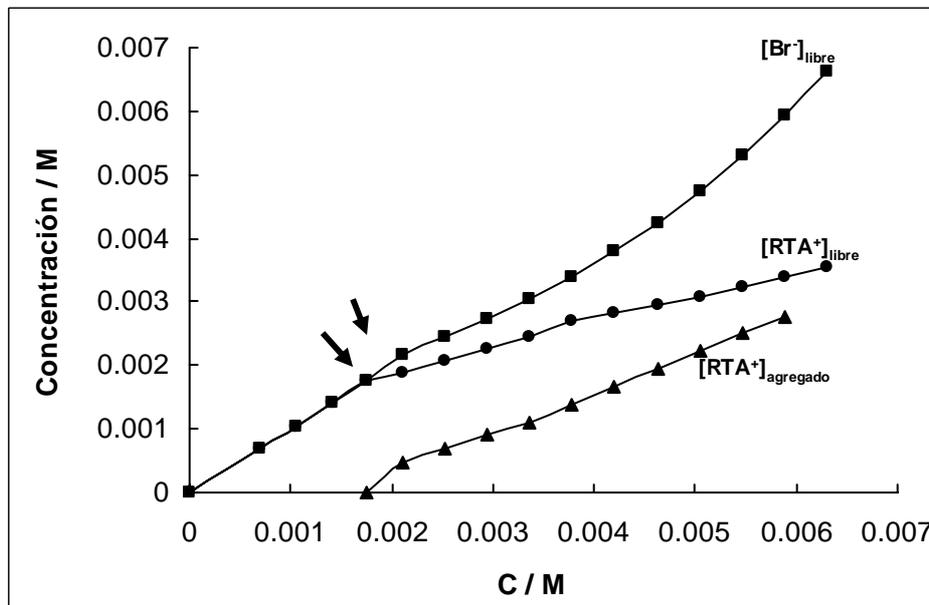
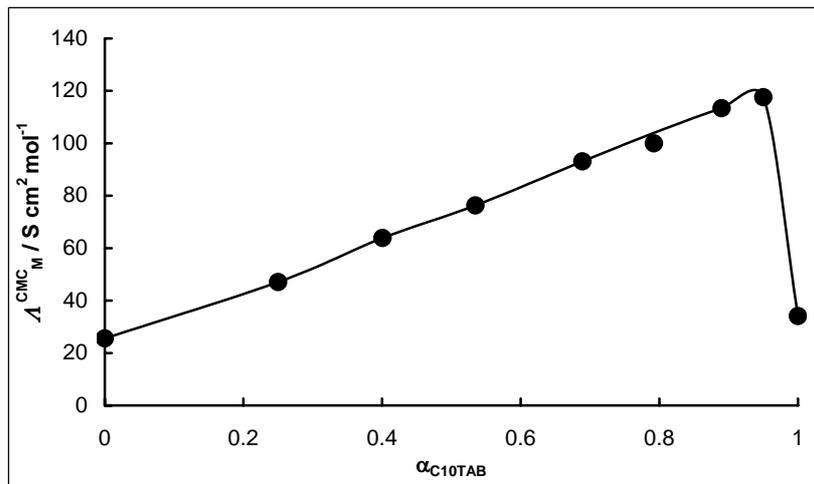


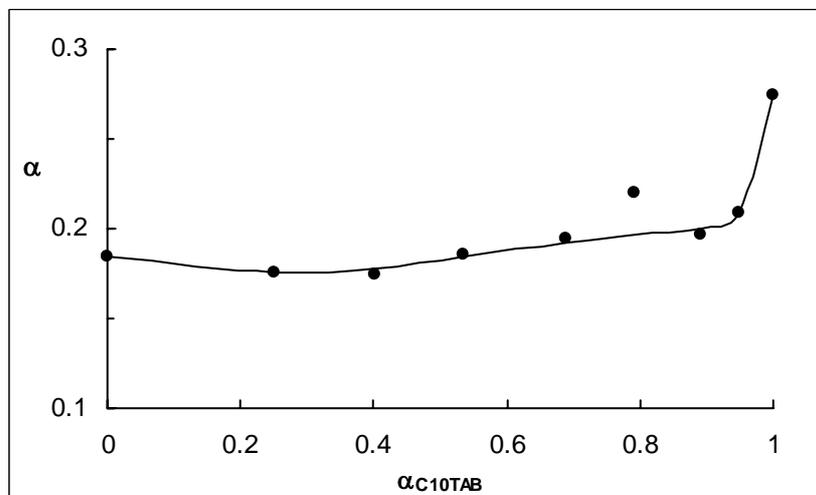
Figura 12.7 Concentración de iones  $RTA^+$  y  $Br^-$  libres, y  $RTA^+$  agregados en función de la concentración total, para la mezcla con  $\alpha_{C_{10}TAB} = 0,6$ . Las flechas indican el comienzo de la agregación de cada uno de los dos iones.

Como se dijo previamente, la altura del salto en la región de la CMC es reducido cuando crece  $\alpha_{C_{10}TAB}$ , y el intervalo de concentraciones en el cual se produce el salto se hace mayor. Esto significa que se forman micelas más conductoras en un proceso más gradual cuando crece  $\alpha_{C_{10}TAB}$ . El valor de  $d\kappa/dC$  extrapolado a la CMC desde la rama inferior del sigmoide de la Figura 12.6, es tomado como la conductividad molar de las micelas,  $\Lambda_M^{CMC}$  [21]. Esos valores se representan en función de la composición micelar en la Figura 12.8, donde puede verse que la curva es casi covariante con  $N$  (Figura 12.3).



**Figura 12.8** Conductividad molar de las micelas en función de la composición de la mezcla. La curva de unión de los puntos es una guía visual.

El grado de ionización micelar  $\alpha$  de las micelas fue computado con la ecuación de Evans [22] y se muestra en la Figura 12.9, donde puede verse que hasta  $\alpha_{C_{10}TAB} \approx 0.95$  es aproximadamente el mismo que el de las micelas de  $C_{16}TAB$  puro.

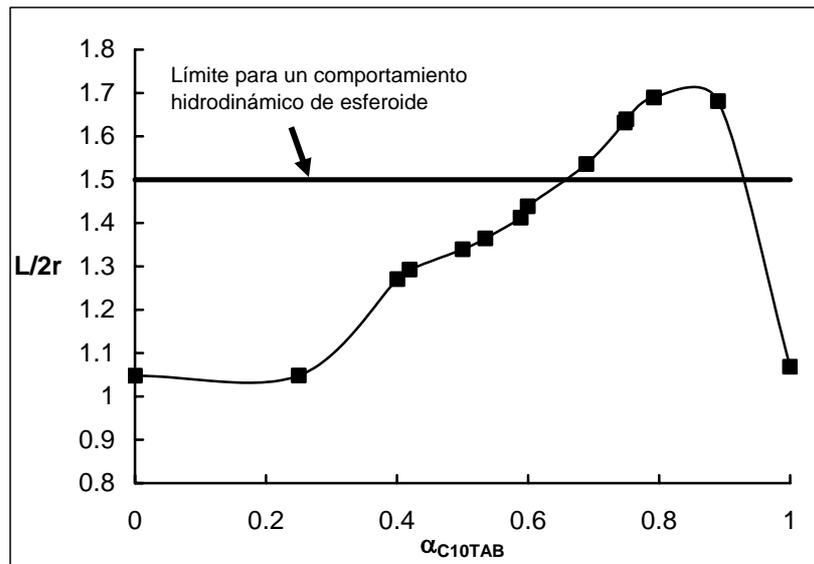


**Figura 12.9** Grado de ionización de las micelas mezcladas en función de la composición del sistema. La curva de unión de los puntos es una guía visual.

Puesto las micelas no están excesivamente ionizadas cuando aumenta  $\alpha_{C_{10}TAB}$ , el incremento de  $\Lambda_M^{CMC}$  debe reflejar una combinación de varias fuentes. La conductividad micelar molar se origina de la combinación de dos fuerzas opuestas: el efecto del campo eléctrico sobre la carga eléctrica micelar,  $Z_M = \alpha Ne$  (donde  $e$  es la carga elemental); y la resistencia viscosa, que es proporcional a la forma y superficie externa de la micela.

Al ser  $\alpha$  casi constante,  $Z_M$  crece proporcionalmente a  $N$ , pero la superficie externa de la micela es mucho menor que la suma de las superficies externas de los  $N$  monómeros separados. Entonces, un incremento de  $N$  sin cambiar  $\alpha$  debe aumentar la movilidad micelar. Esta es la misma razón por la cual se forman máximos antes de la CMC en las curvas de conductividad diferencial. Hay además un tercer factor: cambios en la forma de las micelas pueden afectar la movilidad. Como se discutió antes, la mayoría de los valores de  $N$  medidos son incompatibles con la forma esférica. Las micelas cilíndricas deben incrementar la resistencia al movimiento, aunque si las micelas se colocan con su eje paralelo al flujo, este incremento será pequeño. Como consecuencia de esta discusión, puede concluirse que el incremento de  $\Lambda_M^{CMC}$  con  $\alpha_{C_{10}TAB}$  es probablemente debido a la reducción de la resistencia viscosa, y solo marginalmente a un incremento de  $\alpha$ .

La excentricidad de las micelas, calculada como  $L/2r$ , donde  $L$  es la longitud de la micela en forma de varilla y  $r$  su radio, se computó con el modelo micelar mencionado anteriormente [17, 18] y se representa en el Figura 12.10.

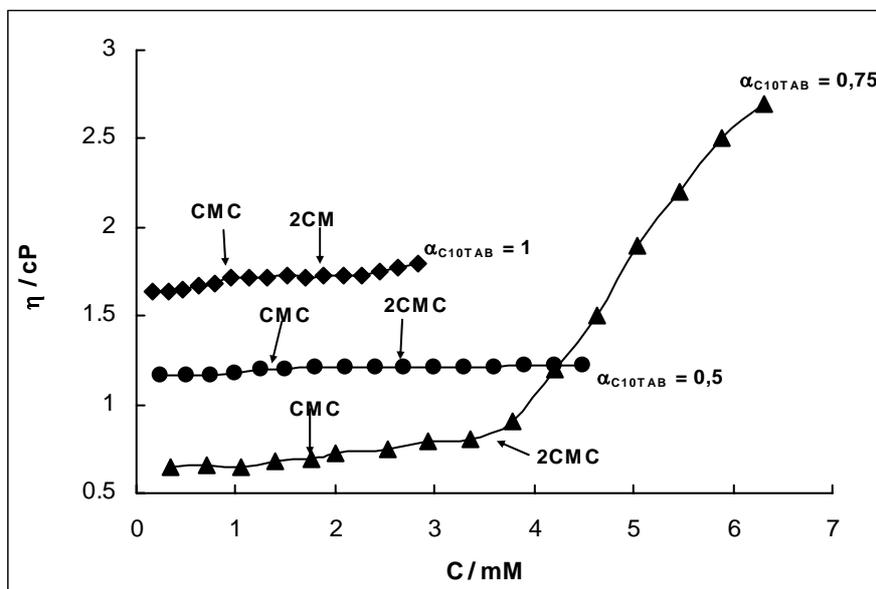


**Figura 12.10** Excentricidad de las micelas mezcladas y límite para el comportamiento hidrodinámico de micelas prolatas.

Comúnmente se acepta que debido a la naturaleza fluida del núcleo hidrocarbonado y el efecto de protrusión, el comportamiento hidrodinámico de elipsoides prolatos es similar al de las esferas hasta  $L/2r \approx 1.5$  [23], y este límite se incluye en la Figura 12.10. Puede verse la mayoría de las micelas deben comportarse hidrodinámicamente como esferas, y sólo las de mayor contenido de  $C_{10}TAB$  ( $0.65 < \alpha_{C_{10}TAB} < 0.95$ ), deben mostrar un comportamiento diferente. Esto también se ha observado en las determinaciones de viscosidad.

#### 12.4.4 MEDICIONES DE VISCOSIDAD

En la Figura 12.11 pueden verse tres mediciones representativas de viscosidad, para soluciones de  $C_{10}TAB$  puro,  $\alpha_{C_{10}TAB} = 0.5$  y  $\alpha_{C_{10}TAB} = 0.75$ . Puede verse que en las dos primeras la viscosidad es muy baja tanto en la CMC como a 2CMC, mientras que en la tercera, en la CMC el comportamiento viscoso corresponde a suspensiones de esferas, mientras que en 2CMC hay un aumento de viscosidad que se corresponde con micelas no esféricas, en acuerdo con lo determinado con las mediciones de  $N$ . El incremento de viscosidad entre la CMC y 2CMC sugiere que en ese intervalo las micelas comienzan a apartarse del comportamiento hidrodinámico de esferas.

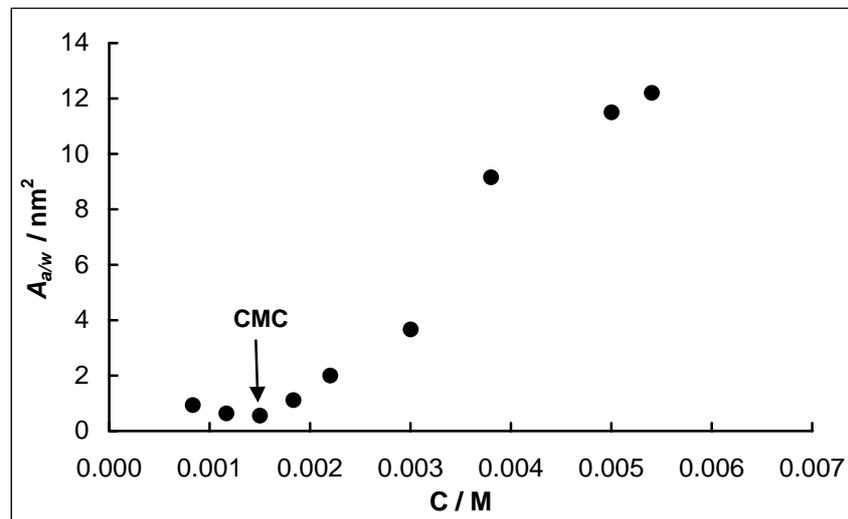


**Figura 12.11** Viscosidad indicando la CMC y 2CMC, concentración a la cual se midió  $N$ . Para Las mezclas  $\alpha_{C_{10}TAB}$ : 1, 0.75 y 0.5. A la viscosidad del sistema con  $\alpha_{C_{10}TAB} = 0,5$  se le sumó 0,5 cP y a la de  $\alpha_{C_{10}TAB} = 1$  se le sumó 1 cP, a fin de separar las curvas.

### 12.4.5 LA INTERFAZ AIRE-SOLUCIÓN

Mediante la combinación de mediciones de tensión superficial y de los cálculos de actividad de los iones no micelizados medidos por electrodos selectivos de iones, se determinó la concentración superficial de los surfactantes mezclados en la interfaz aire-solución. Se obtuvo el área por molécula de surfactante adsorbido,  $A_{a/w} = 1 / (C^S N_A)$  ( $N_A$  es el número de Avogadro), y el área mínima por molécula de surfactante por debajo de la CMC,  $A_{a/w}^{\min}$ , y el valor promedio fue  $A_{a/w}^{\min} = (0.47 \pm 0.04) \text{ nm}^2$ . Como se espera para monocapas de surfactantes solubles, el área mínima por molécula de surfactante está por encima de  $A_{\min} = (0.439 \pm 0.007) \text{ nm}^2$  [10]. Este valor corresponde a una monocapa estrechamente empaquetada de bromuro de alquiltrimetilamonio y es el equivalente bidimensional al volumen excluido de la ecuación de van der Waals, por lo que se suele llamar área excluida. Esta situación es la misma que la encontrada en una monocapa de hidróxido de dodeciltrimetilamonio [10].

Por encima de la CMC hay una fuerte desorción, como puede verse en las Figuras 12.12 y 12.13.



**Figura 12.12** Área molecular en la interfaz aire -solución para el sistema con  $\alpha_{C_{10}TAB} = 0,6$ .

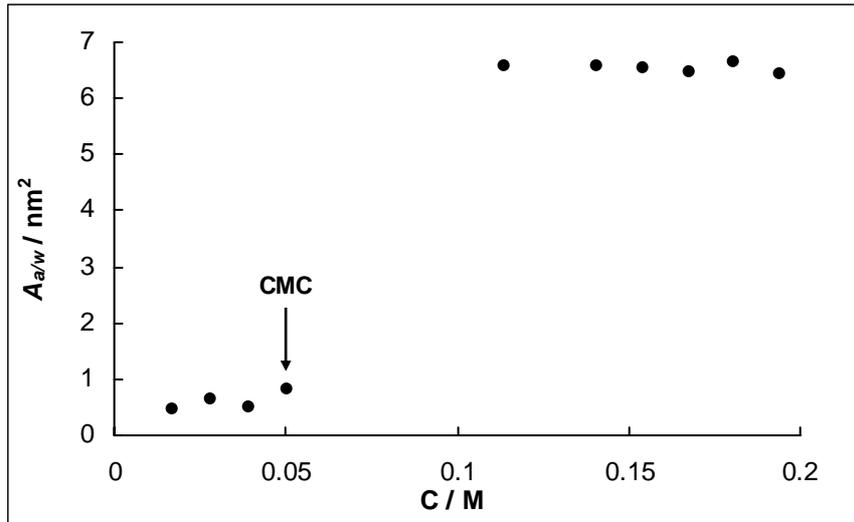
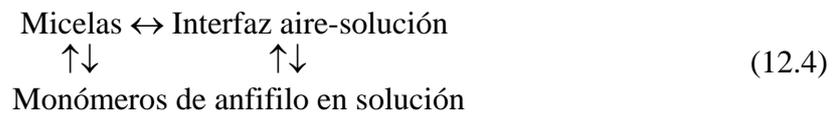


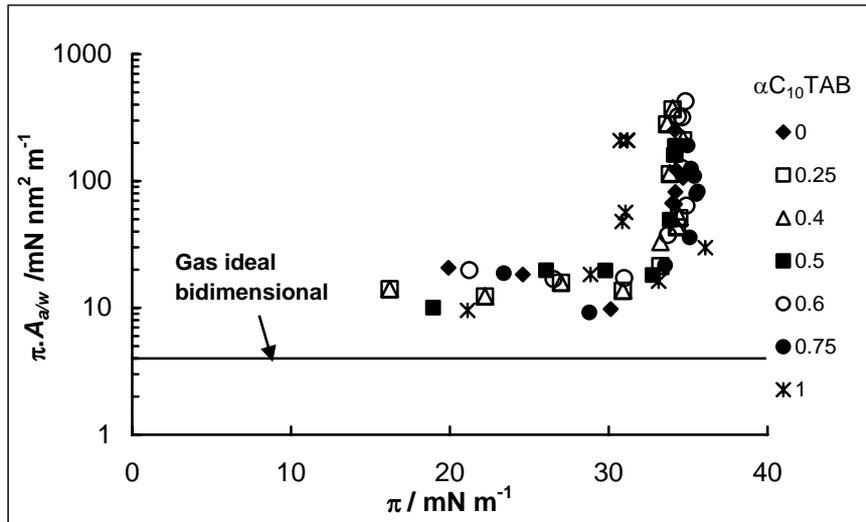
Figura 12.13 Área molecular en la interfaz aire /solución para el sistema con  $\alpha_{C_{10}TAB} = 1$ .

Este comportamiento indica una fuerte ventaja energética para las micelas comparadas con el estado adsorbido. En el estado micelar el contacto hidrocarburo-solución es fuertemente reducido cuando se compara con el estado adsorbido, en el cual entre el 25 y el 49 % de la longitud de la cadena está en contacto con el agua, a causa de movimientos de la molécula de anfifilo, como se determinó por experimentos de reflexión de neutrones [11]. Entonces, en el equilibrio siguiente las micelas retiran moléculas de surfactante de la interfaz aire-solución:



Puesto que la actividad de los monómeros no es afectada, el mecanismo conduce a una reducción del exceso superficial  $\Gamma$  (que es la diferencia entre la concentración de las especies adsorbibles, es decir, los monómeros, en la superficie y en un volumen igual del seno de la solución). Esta reducción de  $\Gamma$  resulta en un incremento en el área por molécula adsorbida  $A_{a/w}$ .

Una indicación del estado de la monocapa adsorbida puede ser obtenida por representación del producto de la presión superficial  $\pi$  por el área por molécula de surfactante adsorbida ( $\pi A_{a/w}$ ) en función de  $\pi$ , lo que es un análogo bidimensional a la representación PV en función de P para sistemas tridimensionales y se presenta en la Figura 12.14. La presión superficial se define como  $\pi = \sigma_0 - \sigma$ , donde  $\sigma$  y  $\sigma_0$  son la tensión superficial de la solución y la del solvente puro, respectivamente.



**Figura 12.14** Representación del producto ( $\pi A_{a/w}$ ) en función de  $\pi$  y para distintas composiciones de los sistemas mezclados. La línea horizontal representa el comportamiento de un gas bidimensional ideal ( $\pi A_{a/w} = k_B T$ ).

También se representó el valor de  $\pi A_{a/w}$  para un gas bidimensional ideal,  $\pi A_{a/w} = k_B T = 4$   $\text{mN nm}^2 \text{m}^{-1}$  [24]. Puede verse que en todos los casos  $\pi A_{a/w}$  está bien por encima de los valores esperados de un gas ideal bidimensional. A altas presiones bidimensionales ( $\pi > 30\text{-}33$   $\text{mN.m}^{-1}$ ), que corresponde a soluciones micelares, los valores de  $\pi A_{a/w}$  crecen rápidamente. Se encontraron resultados similares en soluciones de hidróxido de dodeiltrimetilamonio y de ácido n-dodecanofosfónico [10], y significa que las micelas tienen una ventaja energética comparadas con el estado adsorbido, como se dijo anteriormente.

Para estudiar la composición de la monocapa adsorbida, es decir, la proporción de ambos componentes en la monocapa, se usó el modelo de Rosen y Hua [25] basado en la teoría de soluciones regulares que se detalla en el Capítulo 2.

Se eligió una tensión superficial de 40  $\text{mN/m}$  para realizar los cálculos debido a que corresponde aproximadamente al mínimo valor de tensión superficial obtenido en todos los sistemas estudiados, y que es cercano al valor en la CMC.

La superficie resultó ser sistemáticamente más rica en  $C_{16}TAB$  que la solución subyacente, como puede verse en la Figura 12.15.

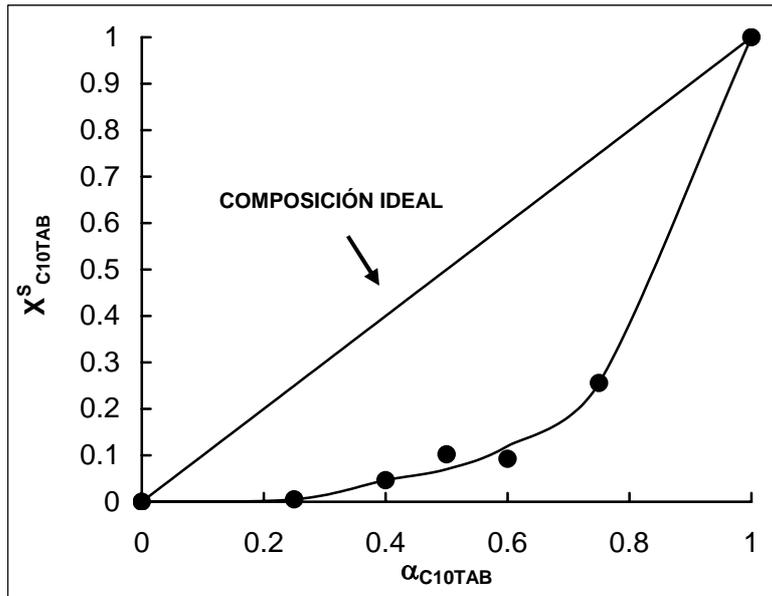


Figura 12.15 Composición de la interfaz aire/solución, comparada con la composición de una monocapa con interacción ideal.

En la Figura 12.16 puede verse que la interacción es fuertemente atractiva y se incrementa con el aumento de la proporción del  $C_{10}TAB$ , siendo  $\beta_s = -1,69k_B T$  en  $\alpha_{C_{10}TAB} = 0,4$  y  $-4,05k_B T$  en  $\alpha_{C_{10}TAB} = 0,75$ .

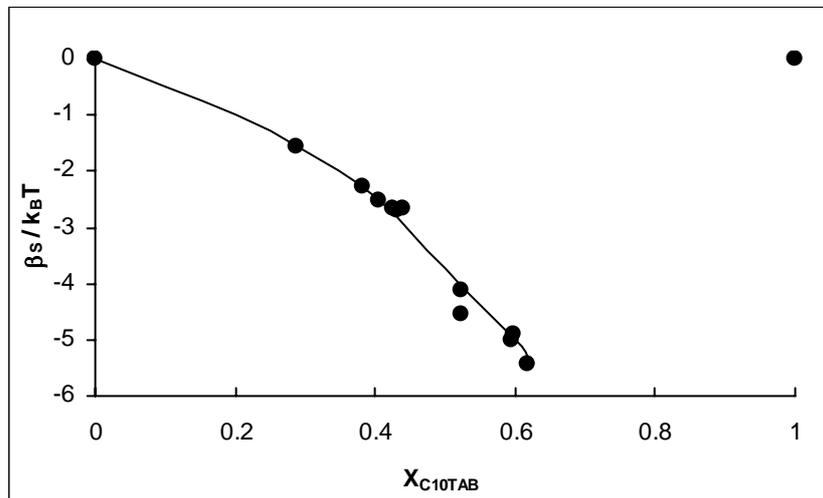
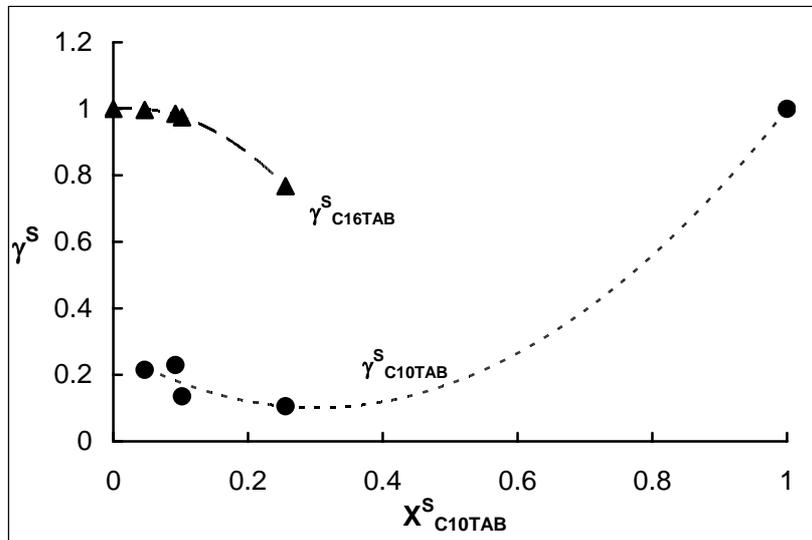


Figura 12.16 Parámetro de interacción superficial en función de la composición de la interfaz.

La Figura 12.17 muestra los coeficientes de actividad de los componentes en la interfaz, en función de la composición de la monocapa.

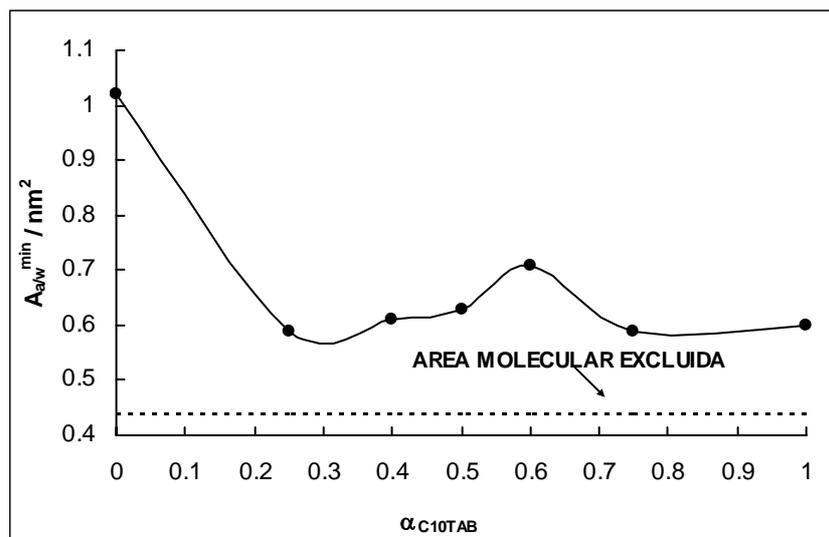


**Figura 12.17** Coeficientes de actividad de las moléculas de ambos surfactantes en la interfaz aire-solución. Las líneas son ajustes cuadráticos de los puntos experimentales.

Como puede observarse el coeficiente de actividad del  $C_{16}TAB$  varía ligeramente con respecto al valor ideal al producirse un aumento de la proporción de  $C_{10}TAB$ . En cambio, el coeficiente de actividad del  $C_{10}TAB$  disminuye fuertemente al formarse la monocapa mezclada. Como en el caso de las micelas, el  $C_{16}TAB$  actúa como si fuera el solvente en la monocapa, mientras que el  $C_{10}TAB$  lo hace como un soluto miscible en la monocapa y teniendo una interacción fuertemente atractiva con el solvente.

Debe aclararse que esta imagen de la interfaz aire-solución corresponde a la situación justo debajo de la CMC, y que en consecuencia no es afectada por el equilibrio múltiple de la Ecuación (12.4). Entonces, el componente más hidrofóbico,  $C_{16}TAB$ , predomina en la interfaz aire-solución como era de esperar.

La razón de la atracción entre ambos componentes puede observarse en la Figura 12.18, en que se graficó el área molecular mínima en la interfaz, justo antes de la CMC. Se puede comparar con el área molecular excluida, que corresponde a una monocapa estrechamente empaquetada.



**Figura 12.18** Área molecular mínima en la interfaz antes de la CMC, y área molecular excluida.

Puede observarse que la inclusión en la monocapa de una pequeña cantidad de  $C_{10}TAB$  lleva el área superficial mínima a aproximadamente valor de la monocapa de este último surfactante puro. Es decir, la inclusión del  $C_{10}TAB$  produce una compactación de la monocapa, comparada con la de  $C_{16}TAB$ .

Lu y col. [26] estudiaron la monocapa de  $C_{16}TAB$  en la CMC y en dos concentraciones menores. Los resultados indican que la superficie es más rugosa que lo que se puede esperar de un simple modelo de onda capilar, que el total de las cadenas está fuertemente inclinada con respecto a la normal a la superficie, y la inclinación crece cuando se reduce la concentración superficial y que la parte de la cadena más cercana al grupo polar está más cerca de una orientación vertical que el resto externo de la cadena.

Para monocapas de  $C_{16}TAB$  en agua, Lu y col. determinaron que aproximadamente la mitad de la cadena hidrocarbonada más cercana al grupo cabeza está orientada cerca de la vertical a la superficie, y el resto más lejano está orientado progresivamente más lejos de la vertical [27]. La proyección a lo largo de la normal a la superficie de los primeros 8 carbonos de la cadena hidrocarbonada es de 0,11 nm por grupo metileno. El espaciado medio por un grupo metileno a lo largo de una cadena totalmente extendida es de 0,127 nm, y el resto de la cadena se inclina alejándose más de la normal, a medida que se alejan del grupo cabeza. El espesor de la capa es de sólo 1,9 nm, mientras que la cadena totalmente extendida mide 2,5 nm, lo que también indica que la cadena en promedio está inclinada con respecto a la normal. La distribución total de los 16 carbonos es una gaussiana ligeramente sesgada, lo que también encontró Böcker y col. [28].

Dynarowicz [29] encontró que para ácidos carboxílicos, alcoholes y fenoles en interfaces del tipo gaseoso la distribución de ángulos de inclinación de las cadenas es muy ancha y que la energía de orientación de las cadenas de moléculas adsorbidas es bastante pequeña, 0.971 kJ/mol en promedio.

El grupo de Lu [30] también determinó por reflexión de neutrones la estructura de la monocapa de  $C_{12}TAB$  en la CMC a un nivel de resolución de bloques de 4 carbonos. Hay una distribución de orientaciones, y en promedio la cadena está inclinada alejándose de la normal cada vez más al alargarse la cadena.

Según determinaron Lu y col. [11] por reflexión de neutrones, la inmersión de las cadenas hidrocarbonadas en el agua es del orden aproximadamente del 25 % en la CMC. Este se produce por el movimiento de las moléculas, que se sumergen y salen del agua, además de las rugosidades de la superficie acuosa.

Todo esto lleva a la visión de que una monocapa formada por cadenas largas, como las de  $C_{16}TAB$ , está formada por cadenas aproximadamente perpendiculares a la superficie hasta aproximadamente 8 grupos metileno, y el resto se inclinan produciendo una separación entre las moléculas. La inclusión de moléculas más cortas, como las de  $C_{10}TAB$ , que fundamentalmente tiene las cadenas casi perpendiculares, produciría una compactación de la monocapa por inclusión de estas cadenas entre las más largas, en los espacios generados por la inclinación de la parte terminal de estas últimas. Esto es precisamente lo que se observa en la Figura 12.18. Como consecuencia, se produce una mayor interacción lateral de fuerzas de van der Waals entre las cadenas. Además, una capa más compacta debe reducir el contacto entre las cadenas hidrocarbonadas y el agua.

## 12.5 CONCLUSIONES

---

Las micelas mezcladas de  $C_{10}TAB$  y  $C_{16}TAB$  muestran en su número de agregación un comportamiento fuertemente no ideal, con valores de  $N$  mucho mayores que los ideales, y en su mayoría incompatibles con los de micelas esféricas. El estudio también muestra una fuerte disminución de la superficie de hidrocarburo expuesta al agua en las micelas mezcladas, lo que causa una ventaja energética. También se concluye que el componente de mayor longitud actúa como solvente del más corto. Las medidas de conductividad, electrodos selectivos y viscosidad dan resultados concordantes indicando además que al comienzo de la agregación se producen agregados premicelares altamente cargados.

---

En general estos resultados particulares más detallados confirman las conclusiones encontradas en el estudio más general de las mezclas de homólogos realizado en el Capítulo anterior, indicando que éstas no son ideales, que la no idealidad crece con la diferencia de longitud de las cadenas de ambos componentes y que su causa es una reducción del contacto hidrocarburo-agua en la superficie de las micelas.

Tampoco es ideal la formación de una monocapa mezclada en la interfaz aire /solución, volviendo a actuar nuevamente el C<sub>16</sub>TAB como solvente y el C<sub>10</sub>TAB como soluto con fuerte interacción atractiva con el componente más largo.

En definitiva, el estudio completo demuestra que la suposición, comúnmente adoptada en el estudio de las estructuras de agregación de sistemas de surfactantes mezclados en los que ambos componentes son hidrocarburos, de que la contribución de la región hidrocarbonada a la energía de interacción en exceso del agregado mezclado es nula, es incorrecta, a menos que las cadenas de ambos componentes sean de igual longitud. En caso contrario, deben tenerse en cuenta efectos debidos a esta diferencia de longitud sobre la interacción entre el agua y la región hidrocarbonada del agregado.

## 12.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO

---

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

- José Luis Rodríguez<sup>a</sup>, **María Belén Sierra**<sup>a</sup>, Paula Messina<sup>a</sup>, Marcela A. Morini<sup>a</sup>, Pablo Carlos Schulz<sup>a</sup>, Patricia del Burgo<sup>b</sup>, Elena Junquera<sup>b</sup>, Alberto Rodríguez<sup>b</sup>, Emilio Aicart<sup>b</sup>. “Surface and bulk properties of the aqueous Decyltrimethylammonium Bromide – Hexadecyltrimethylammonium Bromide mixed system”. *Journal of Colloid and Interface Science*, **314**: 699-706 (2007).

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

<sup>b</sup>Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

---

## 12.7 NOTACIÓN

---

$a_i$	actividad del anion libre
$a_j$	actividad del cation libre
$A_{a/w}$	área por molécula de surfactante adsorbido
$A_{a/w}^{\min}$	área mínima por molécula de surfactante por debajo de la CMC
$A_{gp}$	área de la micela hidrocarbonada por grupo polar micelizado
$A_{H/W}$	área hidrocarburo-agua por grupo polar
$A_0$	área excluida por grupo polar para una monocapa
$C$	concentración total de la mezcla
$C^s$	concentración superficial
$k_B$	constante de Boltzmann
$l_1$	longitud de la cadena hidrocarbonada
$L$	longitud de la micela en forma de varilla
$M$	concentración molar: mol/litro
$N$	número de agregación micelar
$N_i^o$	número de agregación de la micela del componente $i$ puro
$N_{ideal}$	número de agregación micelar ideal
$r$	radio de la micela
$T$	temperatura absoluta
$V_{crit}$	volumen crítico de la micela
$V_1$	volumen de la cadena hidrocarbonada
$X_i$	fracción molar del componente $i$ en una micela mezclada, sin considerar al solvente
$X^s$	composición de la superficie
$X_i^s$	composición del componente $i$ en la superficie
$Z_M$	carga eléctrica micelar

### Letras Griegas

$\alpha$	grado de ionización micelar
$\alpha_i$	fracción molar del componente $i$ en una mezcla de surfactantes, sin considerar al solvente
$\beta_s$	parámetro de interacción dentro de la monocapa adsorbida en la interfaz aire/solución
$\gamma_{iM}$	coeficiente de actividad del componente $i$ en la micela
$\gamma_i^s$	coeficiente de actividad del componente $i$ en la monocapa mezclada
$\Gamma$	exceso superficial en moles /unidad de área
$\delta$	espesor de la monocapa
$\Delta n_C$	diferencia de longitud de cadena entre los dos componentes de la mezcla
$\Lambda^d$	conductividad diferencial
$\Lambda_M^{CMC}$	conductividad molar de las micelas
$\pi$	presión superficial
$\sigma$	tensión superficial de la solución
$\sigma_0$	tensión superficial del solvente puro

### Acrónimos

CMC	concentración micelar crítica
$C_{10}TAB$	bromuro de deciltrimetilamonio
$C_{16}PyCl$	cloruro de hexadecilpiridinio
$C_{16}TAB$	bromuro de hexadeciltrimetilamonio

---

## 12.8 BIBLIOGRAFÍA

---

1. E. Junquera, L. Peña, E. Aicart, *Langmuir* 13, (1997) 219
  2. A. Malliaris, J. Lang, R. Zana, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 82, (1986) 109-118
  3. P. Infelta, M. Grätzel, *J. Chem. Phys.* 70, (1979) 179
  4. R. Zana, *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*, Marcel Dekker Inc., New York, (1987).
  5. P.P. Infelta, *Chem. Phys. Lett.* 61, (1979) 88.
  6. N.J. Turro, A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.* 100, (1978) 5951.
  7. P. Hansson, B. Jonsson, C. Strom, O. Soderman, *J. Phys. Chem. B* 104, (2000) 3496
  8. M.A. Morini, P.C. Schulz, J.E. Puig, *Colloid Polym. Sci.* 274, (1996) 662.
  9. C.H. Chang, E.I. Franses, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 100, (1995)
  10. R.M. Minardi, P.C. Schulz, B. Vuano, *Colloid Polym. Sci.* 276, (1998) 589
  11. J.R. Lu, E.M. Lee, R.K. Thomas, J. Penfold, S.L. Flitsch, *Langmuir* 9, (1993) 1352
  12. G. Basu Ray, I. Chakraborty, S. Ghosh, S.P. Moulik, R. Palepu, *Langmuir* 21 (2005) 10958.
  13. D.F. Evans, M. Allen, B.W. Ninham, A. Fouda, *J. Solution Chem.* 13 (1984) 87.
  14. D.J. Jobe, R.E. Verrall, B. Skalski, E. Aicart, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6811.
  15. M.A. Viletti, R. Borsali, J.S. Crespo, V. Soldi, K. Fukada, *Makromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 907.
  16. S. Bucci, C. Fagotti, V. de Giorgio, R. Piazza, *Langmuir* 7, (1991) 824
  17. P.C. Schulz, *Colloid Polym. Sci.* 269, (1991) 612.
  18. P.C. Schulz, *J. Colloid Interface Sci.* 152, (1992) 333.
  19. K.M. Kale, E.L. Cussler, D.F. Evans, *J. Solution Chem.* 11, (1982) 581.
  20. P.C. Schulz, M.E. Hernandez-Vargas, J.E. Puig, *Latin American Appl. Res.* 25, (1995) 153
  21. G. Sugihara, Y. Era, M. Funatsu, T. Kunitake, S. Lee, Y. Sasaki, *J. Colloid Interface Sci.* 187, (1987) 435.
  22. H.C. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1956) 579
  23. P.J. Missel, N.A. Mazer, G.B. Benedek, M.C. Carey, *J. Phys. Chem.* 87, (1983) 1264
  24. E.D. Schukin, A.V. Pertsov, E.A. Amelina, *Quimica Coloidal*, MIR, Moscow, (1988)
  25. P.M. Holland, D.N. Rubingh, *Mixed Surfactant Systems*, American Chemical Society, Washington, (1992)
-

26. Lu JR, Hromadova M, Simister EA, Thomas RK, Penfold J (1994), *J Phys Chem* 98:11519
  27. Lu JR, Li ZX, Smallwood, J, Thomas RK, Penfold J(1995) *J Phys Chem* 99:8233
  28. Böcker J, Schlenkrich M, Bopp P, Brickman J (1992) *J Phys Chem* 96:9915
  29. Dynarowicz P (1991) *Colloids Surf* 59:371
  30. Lu JR, Li ZX, Thomas RK, Penfold J (1996) *J Chem Soc Faraday Trans* 92(3):403
-