

2

MICELAS MEZCLADAS

2.1 INTRODUCCIÓN

Los sistemas de sustancias tensioactivas mezcladas tienen una gran cantidad de aplicaciones prácticas en diversas industrias como la de limpieza, farmacéutica, de pesticidas, cosméticos, alimentos, y muchas otras [1]. En muchos casos, la mezcla de surfactantes diferentes puede tener propiedades distintas a las de la suma de las de los componentes puros. Estas propiedades sinérgicas de mezclas de surfactantes han dado nuevo ímpetu a la investigación sobre interacciones entre ellos [2].

Estos sistemas tienen, además, mucho interés en lo que se refiere a la teoría de interacciones hidrofílicas, hidrofóbicas e iónicas en coloides de agregación, lo que se refleja en la mejor comprensión de algunas de estas microestructuras de gran importancia, como las membranas celulares.

2.2 LA TEORÍA DE MICELAS MEZCLADAS

La teoría de soluciones regulares, unida al modelo de formación de agregados como separación de pseudofases cargadas, conocido como “modelo de Rubingh”, ha sido ampliamente usada para modelar las no idealidades termodinámicas de micelas mezcladas, es decir, micelas compuestas con dos o más componentes tensioactivos. Se ha mostrado que modela apropiadamente los valores de la concentración micelar crítica (CMC) [3] y la composición de equilibrio monómero-micela [4] en sistemas tensioactivos que exhiben desviaciones negativas de la idealidad. Sin embargo, la validez teórica del uso de la teoría de

soluciones regulares para describir el mezclado no ideal en micelas de mezclas de surfactantes ha sido puesto en entredicho [5]. Aunque esta teoría supone que la entropía de mezcla en exceso es nula, se ha demostrado que en algunas mezclas de surfactantes esta suposición no es cierta [6, 7]. Sin embargo, el modelo de micelización como separación de una seudofase combinado con la teoría de soluciones regulares se mantiene como un método ampliamente usado y conveniente para analizar datos experimentales.

Una mezcla de dos surfactantes diferentes i y j , forman micelas con composición $X_{i,M}$ y $X_{j,M}$ en equilibrio, con monómeros en solución de composición α_i y α_j . Las fracciones molares son sobre la base de los surfactantes solamente, sin considerar el solvente, son:

$$X_{i,M} + X_{j,M} = 1 \quad (2.1)$$

$$\alpha_i + \alpha_j = 1 \quad (2.2)$$

En la CMC [8]:

$$\alpha_i \gamma_{i,m} \text{CMC}_i = X_{i,M} \gamma_{i,M} \text{CMC}_M \quad (2.3)$$

donde $\gamma_{i,m}$ y $\gamma_{i,M}$ son los coeficientes de actividad del surfactante i en la solución intermicelar y en las micelas, respectivamente, y CMC_i y CMC_M la concentración micelar crítica del surfactante i puro y de la mezcla. Cada monómero tensioactivo se supone que está lo suficientemente diluido como para obedecer la ley de Henry, es decir, basado el estado de referencia de dilución infinita, con lo que el coeficiente de actividad de los monómeros no micelizados se supone unitario [9]. Aplicando la teoría de soluciones regulares a las micelas mezcladas, los coeficientes de actividad de los componentes en las micelas están dados por [10]:

$$\gamma_{i,M} = \exp(\beta_M X_{j,M}^2) \quad (2.4)$$

donde β_M es el parámetro de interacción adimensional de la teoría de soluciones regulares (en unidades $k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta). Teóricamente, es independiente de la temperatura y de la composición de las micelas. Sin embargo, en la práctica β_M depende de la temperatura [11-13] y frecuentemente también

depende de la composición micelar [14, 15], de modo que comúnmente se usa un valor promedio. Pese a esas limitaciones el parámetro β_M muestra cuantitativamente la extensión de la no idealidad en un único número que puede ser fácilmente comparado entre diferentes pares de surfactantes. La naturaleza y fuerza de la interacción entre dos surfactantes se mide con el valor del parámetro β_M , que es una medida del grado de no idealidad de la interacción entre los componentes en el interior de una micela mezclada. Cuanto mayor sea el valor negativo de β_M , más fuerte es la interacción atractiva entre las dos moléculas diferentes de surfactante, y mayor la probabilidad de existencia de sinergismo entre ambos componentes [16]. Las interacciones repulsivas proveen un valor positivo de β_M y la posibilidad de antagonismo, mientras $\beta_M = 0$ indica una mezcla ideal. Se suelen presentar valores positivos de β_M en mezclas de surfactantes fluorcarbonados con hidrocarbonados [17].

Valores típicos de β_M son +2,2 para mezclas de dodecilsulfato de litio – perfluorooctanosulfonato de litio [18]; -2,6 en mezclas de dodecilsulfato de sodio (SDS) con poli (oxietileno)₂₃ dodecléter [19], -3.9 para el sistema SDS - poli (oxietileno)₄ dedeciléter [20] y -13.2 para decilsulfato de sodio – bromuro de decil trimetilamonio [21].

El parámetro β_M está relacionado con las interacciones moleculares en la micela mezclada por [20]:

$$\beta_M = N_A(W_{ii} + W_{jj} - 2W_{ij}) \quad (2.5)$$

donde W_{ii} y W_{jj} son la energía de interacción entre moléculas en una micela de un componente puro y W_{ij} aquella entre las dos especies en la micela mezclada, siendo N_A el número de Avogadro.

El parámetro β_M refleja las dos principales contribuciones a la energía libre de micelización mezclada. Hay una contribución de energía libre asociada con las interacciones entre los grupos hidrofóbicos de los surfactantes i y j , $\beta_{M,núcleo}$, y también una contribución electrostática $\beta_{M,elec}$, asociada con interacciones electrostáticas entre los grupos hidrofílicos eléctricamente cargados de los surfactantes i y j [22]:

$$\beta_M = \beta_{M,núcleo} + \beta_{M,elec} \quad (2.6)$$

Se considera que $\beta_{M,núcleo}$ es típicamente cero para mezclas de dos surfactantes hidrocarbonados o dos fluorcarbonados [23, 24], pero es mayor que cero para una mezcla binaria de surfactantes hidrocarbonados con fluorcarbonados debido a la interacción repulsiva en el núcleo hidrofóbico micelar [25-28].

Usando la teoría de soluciones regulares se puede demostrar que el potencial químico en exceso de mezclado está dado por:

$$\Delta\mu_{mezcl}^{exceso} = \beta_M RT X_{i,M} X_{j,M} \quad (2.7)$$

donde R es la constante de los gases. Valores negativos de $\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$ indican atracción entre los dos componentes en las micelas, mucha de la cual resulta del decrecimiento en la energía electrostática de las micelas. $\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$ es la diferencia entre la energía libre molar parcial de las micelas mezcladas y la calculada de acuerdo con el comportamiento ideal, en función de la composición de la mezcla. Se supone que esta energía depende más de la densidad de carga superficial de las micelas y la fuerza iónica, y menos de la forma y tamaño de las mismas [29, 30]. El valor de $\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$ no toma en cuenta el cambio en el grado de asociación de los contraiones cuando se produce la mezcla de surfactantes [11-13].

El valor del parámetro β_M se calcula de las ecuaciones [20]:

$$F = \frac{(X_{i,M})^2 \ln(\alpha_i cmc_M / X_{i,M} cmc_i)}{(1 - X_{i,M})^2 \ln[(1 - \alpha_i) cmc_M / (1 - X_{i,M}) cmc_j]} - 1 = 0 \quad (2.8)$$

y

$$\beta_M = \frac{\ln(\alpha_i cmc_M / X_{i,M} cmc_i)}{(1 - X_{i,M})^2} \quad (2.9)$$

La Ecuación 2.8 se resuelve por métodos numéricos para obtener $X_{i,M}$, que luego es reemplazado en la Ecuación 2.9 para obtener β_M . Hoffmann y Pössnecker [5] demostraron por

expansión del error de la Ecuación 2.9, que el error mínimo para β_M en una única determinación es aproximadamente $0.1k_B T$. El error crece fuertemente cuando uno de los componentes de la micela predomina.

El valor de CMC_M puede ser calculado como función de la composición usando la expresión [29, 31]:

$$CMC_M = \left[\frac{\alpha_i}{\gamma_{i,M} CMC_i} + \frac{\alpha_j}{\gamma_{j,M} CMC_j} \right]^{-1} \quad (2.10)$$

En la aproximación ideal $\gamma_{i,M} = \gamma_{j,M} = 1$. Esto se propone en la teoría corrientemente aceptada que ocurre en mezclas de surfactantes homólogos tales como decilsulfato de sodio y dodecilsulfato de sodio [32].

En esta Tesis se utilizó un programa de computación desarrollado en EXCEL, que determina el valor de $X_{i,M}$ que anula la Ecuación 2.8, y luego calcula los valores de β_M , $\gamma_{i,M}$ y $\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$. La Figura 2.1 muestra la forma de la curva F vs. $X_{i,M}$, indicando el punto en el que la función se anula.

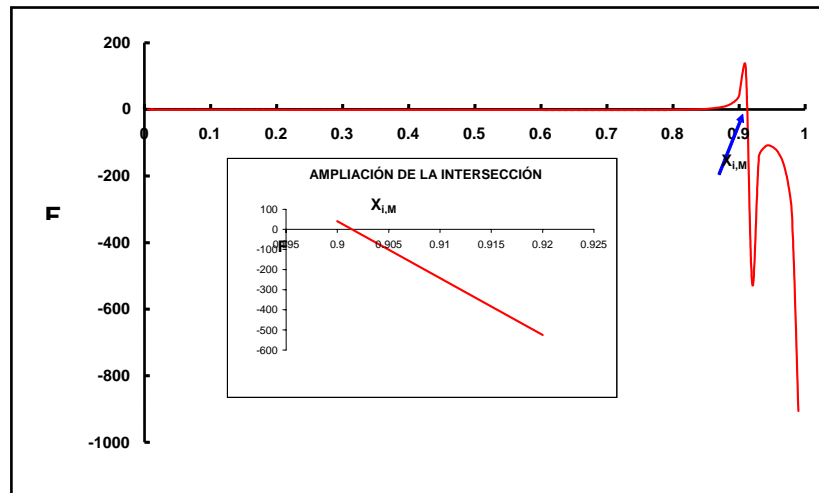


Figura 2.1 Forma de la función F y ampliación de la intersección con el eje $X_{i,M}$ (inserto)

2.3 LA TERMODINÁMICA DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS

En determinado momento de esta Tesis, se comparan los resultados de la mezcla de homólogos tensioactivos, que según la teoría deberían ser ideales, con lo que debería esperarse de una mezcla de hidrocarburos lineales de la misma longitud de cadena.

Puesto que el núcleo hidrocarbonado de las micelas es de naturaleza líquida, como primera aproximación puede ser comparada con una mezcla de dos hidrocarburos alifáticos que tienen diferente longitud de cadena. Las mezclas de componentes no polares tales como hidrocarburos alifáticos pueden ser tratadas con la teoría de Scatchard-Hildebrand. Esta teoría es también conocida como la teoría de soluciones regulares, y da una buena representación semicuantitativa de los coeficientes de actividad para soluciones conteniendo componentes apolares. Los coeficientes de actividad en una mezcla de dos componentes se calculan con [33]:

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \Phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.11)$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, v_i el volumen molar del componente i, cuyo parámetro de solubilidad es δ_i , y Φ_2 la fracción en volumen del componente 2 en la mezcla, calculado con:

$$\Phi_2 = \frac{V_2 x_2}{v_1 x_1 + v_2 x_2} \quad (2.12)$$

siendo x_1 la fracción molar del componente 1. Debe advertirse que los coeficientes de actividad obtenidos por estas ecuaciones son siempre mayores que la unidad.

2.4 TEORÍA DE MONOCAPAS DE ADSORCIÓN MEZCLADAS EN LA INTERFAZ AIRE/SOLUCIÓN

El comportamiento interfasial del sistema mezclado puede ser tratado por una extensión del modelo de separación de pseudofases para las micelas, usando un análogo no ideal de la ecuación de Butler [34, 35], dando [36]:

$$\pi^{mx} = \frac{RT}{A_i} \ln(\gamma_{i,M} X_{i,M} / \gamma_{i,S} X_{i,S}) + \pi_i \quad (2.13)$$

donde A_i es el área por mol del surfactante i en la interfaz aire/solución [37], π^{mx} y π_i son las presiones superficiales en la CMC de la mezcla de surfactantes y del componente i , respectivamente, y $\gamma_{i,S}$ y $X_{i,S}$ son el coeficiente de actividad y la fracción molar del componente i en el estado adsorbido en la superficie, respectivamente. Cuando se dedujo esta ecuación se supuso que A_i no cambia en la mezcla superficial. Los coeficientes de actividad de la monocapa adsorbida son dados por:

$$\gamma_{i,S} = \exp(\beta_S X_{j,S}^2) \quad (2.14)$$

donde β_S es un parámetro adimensional, interpretado como representando una energía libre en exceso del mezclado en el agregado de surfactante en la interfaz. Las Ecuaciones 2.13 y 2.14, junto con la restricción de que la suma de las fracciones molares superficiales $X_{i,S}$ es la unidad, y los valores medidos de π^{mx} y π_i , dan la base para una solución iterativa del modelo, suponiendo que previamente se determinaron la composición y coeficientes de actividad micelares, la Figura 2.2 muestra la función para determinar la composición de la monocapa mezclada.

β_S puede ser visto como dando cuenta empíricamente de los cambios de energía libre que ocurren al formarse el agregado superficial mezclado, incluyendo los debidos a cualquier efecto de las contraiones, cambios en las áreas molares al mezclarse y efectos residuales de solvente en la interfaz; sin embargo, el significado de si ésta es una medida apropiada de la magnitud de los cambios de la energía libre en exceso en el fenómeno de adsorción es bastante incierto [36].

Algunos valores de β_S informados en la literatura son -3.7 [óxido de decil dimetilfosfina ($C_{10}PO$)-SDS en Na_2CO_3 acuoso 1 mM]; -3.0 [decil metil sulfóxido ($C_{10}NSO$) – SDS en Na_2CO_3 acuoso 1 mM]; -0.3 [$C_{10}PO$ - $C_{10}NSO$ en Na_2CO_3 acuoso 1 mM]; -2.9 [tetraoxietilén glicol monododecil eter ($C_{10}E_4$) - SDS en Na_2CO_3 acuoso 0,5 mM]; -2.0 [$C_{10}E_4$ – óxido de dodecil dimetilamina ($C_{12}AO$) en Na_2CO_3 acuoso 0,5 mM]; -7.2 [$C_{12}AO$ -SDS en Na_2CO_3 acuoso 0,5 mM] y -19.7 [decilsulfato de sodio – bromuro de deciltrimetilamonio en $NaBr$ acuoso 0.05 M] [37], y entre -40 y -31 en algunos sistemas catiónicos [38] (aunque fueron calculados con un tratamiento diferente del indicado arriba).

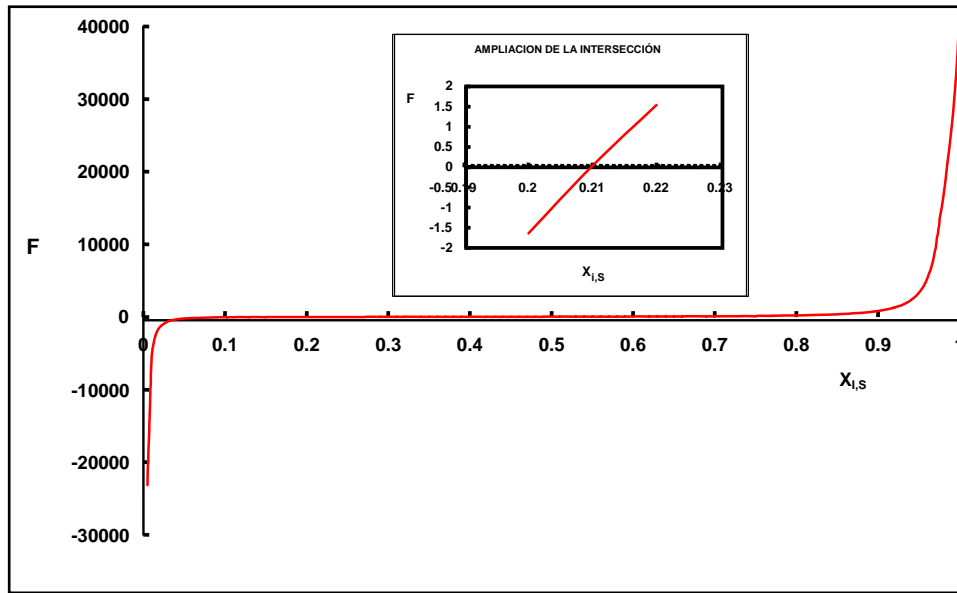


Figura 2.2 Determinación de la composición de la monocapa mezclada.

Hay un método alternativo para determinar la composición superficial, propuesto por Rosen y Hua [39]. Se resuelve numéricamente la siguiente ecuación para X_i^S .

$$F = \frac{X_i^{S2} \ln(\alpha_i C_{ij} / X_i^S C_i)}{(1 - X_i^S)^2 \ln[(1 - \alpha_i) C_{ij} / (1 - X_i^S) C_j]} - 1 = 0 \quad (2.15)$$

donde X_i^S es la fracción molar del surfactante i en la monocapa en la interfaz, C_i , C_j y C_{ij} son las concentraciones molares en la solución de los surfactantes individuales i, j y su mezcla a un dado valor de α_i , respectivamente, requeridas para generar un determinado valor de tensión superficial fijo, por ejemplo, 40 mN/m. El parámetro de interacción para la formación de la monocapa mezclada, en unidades $k_B T$, es dada por:

$$\beta_s = \frac{\ln(\alpha_i C_{ij} / X_i^S C_j)}{(1 - X_i^S)^2} \quad (2.16)$$

Y los coeficientes de actividad de los componentes en la monocapa adsorbida son dados por:

$$\gamma_i^S = \exp(\beta_s X_j^{S2}) \quad (2.17)$$

Un ejemplo de la aplicación de la Ecuación 2.15 se ve en la Figura 2.3.

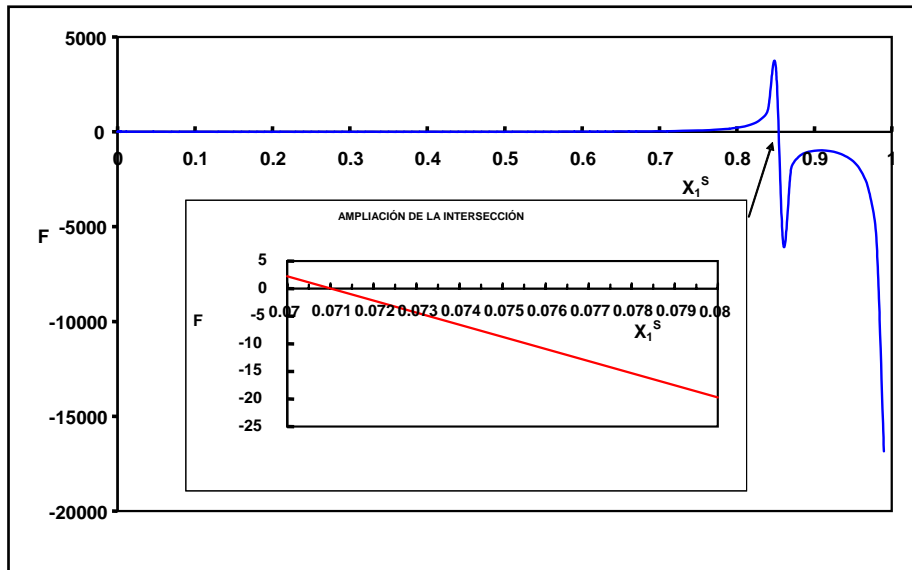


Figura 2.3 Método alternativo para determinar la composición superficial. La flecha indica la intersección con el eje de abscisas. El inserto muestra la determinación más precisa de la intersección. Datos de nuestro laboratorio.

2.5 DENSIDAD DE SISTEMAS MEZCLADOS

Las mediciones de densidad, δ , en función de la concentración del surfactante C pueden ser usadas para determinar el volumen molar parcial V_{mp} por [40]:

$$V_{mp} = \frac{1}{\delta} \left[M - V \frac{\partial \delta}{\partial C} \right] \quad (2.18)$$

donde M es la masa molar del surfactante y V el volumen de la solución que contiene 1000 g de agua:

$$V = \frac{1000 + MC}{\delta} \quad (2.19)$$

En sistemas conteniendo mezclas de surfactantes, puede ser usada la masa molar media:

$$M_{prom} = \alpha_1 M_1 - (1 - \alpha_1) M_2 \quad (2.20)$$

Por extrapolación a $C = 0$ de los valores de V_{mp} calculados con la Ecuación 2.18 debajo de la CMC se encuentra el valor de V_{mp} del surfactante no micelizado a dilución infinita ($V_{pm,m}^{\circ}$).

Utilizando la Ecuación 2.18 por encima de la CMC y extrapolación a la misma, se obtiene el V_{pm} del surfactante micelizado a concentración micelar nula ($V_{pm,M}^{\circ}$).

2.6 VISCOSIDAD DE SISTEMAS MEZCLADOS

La viscosidad específica reducida de las micelas es definida por [41]:

$$\frac{\eta_{esp,r}}{C_M} = \frac{\eta/\eta_0 - 1}{C_M} \quad (2.21)$$

donde η y η_0 son la viscosidad de la solución micelar y del solvente. La concentración del surfactante micelizado C_M , en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, se toma como [41]:

$$C_M = \frac{(C_T - CMC)M}{1000} \quad (2.22)$$

donde C_T es la concentración total, CMC la concentración micelar crítica y M la masa molar del surfactante.

Por extrapolación a $C_M = 0$ se obtiene la viscosidad intrínseca $[\eta]$ [42]:

$$[\eta] = vE(v_2 + w \cdot v_1) \quad (2.23)$$

donde v es el factor de forma, v_1 y v_2 son los volúmenes específicos del solvente (agua) y el surfactante seco, y w representa los gramos de agua por gramo de surfactante en las micelas. E es la corrección por efecto electroviscoso.

El factor de forma v fue establecido como 2,5 por Einstein para esferas. Una extensión del tratamiento de Einstein para partículas asimétricas (elipsoides de revolución) establecido por Simha [43], encontró que v depende de la forma: elipsoides prolatos (en forma de balones de rugby) u oblatos (en forma de lenteja), y de la relación entre el eje radio mayor (a) y el

menor (b), a/b . La Figura 2.4 muestra la dependencia de v con la forma y la razón axial. Cuando $a = b$ (esferas) $v = 2,5$, el factor de Einstein.

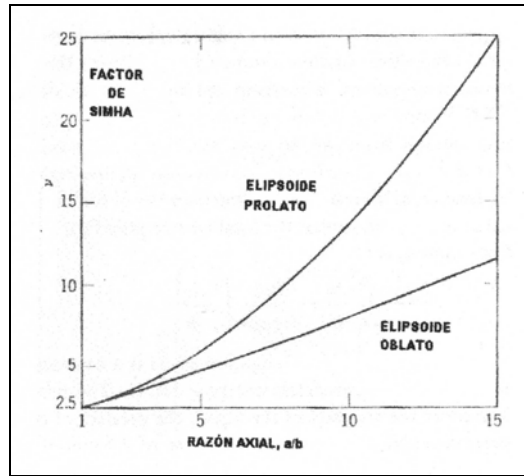


Figura 2.4 Factor de forma de Simha (v) para el incremento de viscosidad de elipsoides de revolución, para valores relativamente bajos de la razón axial a/b . [Barrow, “Química Física para las Ciencias de la Vida”, 1976, p. 134].

El efecto electroviscoso se puede calcular mediante la ecuación de Booth [44]:

$$E = 1 + \pi \frac{(\sum c_i z_i^2 \mu_i^{-1})(\sum c_i z_i^2 \mu_i)(\epsilon \zeta / 2\pi)(\kappa a)^2 (1 - \kappa a)^2 Z}{(\sum c_i z_i^2)^2 \kappa_0 \eta_0} \quad (2.24)$$

donde c_i y z_i son la concentración y valencia del ión i , cuya movilidad electroforética es μ_i , ϵ , κ_0 y η_0 son la constante dieléctrica, la conductividad específica y la viscosidad del medio de dispersión (la solución intermicelar), ζ el potencial zeta de las partículas coloidales, cuyo radio es a , y κ el espesor de la atmósfera iónica (o inversa de la distancia de Debye), y Z es una función de κa y se obtiene a partir de un gráfico publicado por Booth [44].

Para soluciones de sustancias tensioactivas es usual tomar como la conductividad específica y la viscosidad en la CMC. El radio micelar a puede ser calculado por la relación [45]:

$$a = (3nV_{pm}/4\pi N_A)^{1/3} \quad (2.23)$$

donde n es el número de agregación, V_{pm} el volumen molar parcial del surfactante micelizado, y el número de Avogadro. Si se considera a a idéntico al radio de deslizamiento de la micela, entonces el potencial zeta (si no ha sido medido) puede calcularse con [46]:

$$\zeta = \frac{ne\alpha}{4\pi\epsilon_0\epsilon a(1-\kappa a)} \quad (2.24)$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, e la carga elemental y α el grado de ionización micelar.

De acuerdo con un análisis de Stigter del corrimiento de la superficie de deslizamiento micelar debido a efectos de carga [47], la superficie micelar coincide dentro de 0,1 nm con la superficie que envuelve a las cabezas hidratadas de los iones micelizados, mientras que Mukerjee [48] considera que la superficie de deslizamiento permanece cerca de la superficie de la micela seca. Parece aceptable entonces el uso de la Ecuación 2.24 con el valor de a calculado con la Ecuación 2.23.

2.7 EL ANALISIS DE HIDROLISIS DE SOLUCIONES DE TENSIOACTIVOS

La interpretación de mediciones de pH en sistemas con surfactantes es de gran importancia en la comprensión de varios fenómenos relacionados con la estructura y las propiedades de las micelas, las soluciones intermicelares y aún de la interfaz aire/solución. La extensión de la hidrólisis de surfactantes que son sales de ácidos o bases débiles es de importancia en relación con los mecanismos de detergencia y en la estabilización de espumas.

Stainsby y Alexander [49] interpretaron el incremento de la hidrólisis de surfactantes que son sales de ácidos o bases débiles al producirse la micelización, sobre la base de la solubilización del producto de la hidrólisis por las micelas.

Powney y Jordan [50] hicieron un extenso estudio de hidrólisis de un gran número de jabones de sodio, en función de la concentración y la temperatura, obteniendo gráficos como los de la Figura 2.5. Todos los jabones tienen el mismo comportamiento, siendo las curvas para los distintos jabones solamente desplazadas a lo largo de los ejes de concentración e hidrólisis. Otros estudios antiguos sobre hidrólisis pueden verse en las referencias [51-55]. Sus características son:

- El incremento en temperatura y longitud de la cadena hidrocarbonada da un incremento de hidrólisis.
 - El grado de hidrólisis pasa a través de un mínimo y luego a través de un máximo cuando crece la concentración.
-

- La curva del grado de hidrólisis en función de concentración se hace paralela a la curva de muy bajas concentraciones, a concentraciones suficientemente superiores a la CMC.

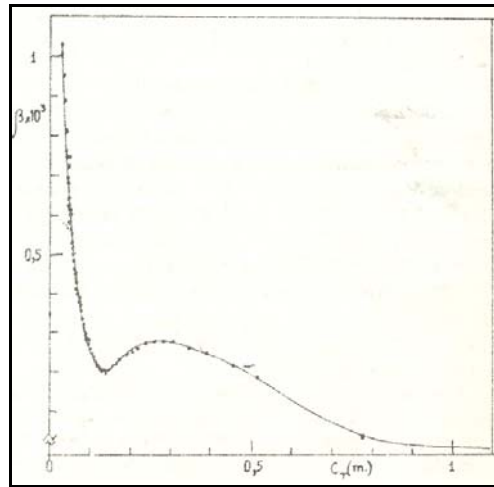


Figura 2.5 Grado de hidrólisis para n-decano fosfonato disódico [45].

2.7.1 EL TRATAMIENTO DE STAINSBY Y ALEXANDER

El grado de hidrólisis β se define como:

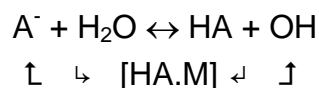
$$\beta = \frac{\text{número de moléculas tensoactivas hidrolizadas}}{\text{número de moléculas tensoactivas totales en el sistema}} \quad (2.25)$$

La formación de micelas está estrechamente relacionada con la hidrólisis inusual de los jabones de ácidos grasos mayores. Es de esperar que las micelas tiendan a solubilizar moléculas de ácidos grasos no disociados, igual que otras moléculas polares orgánicas. Efectivamente, las moléculas de ácido producidas por hidrólisis en el seno de la solución:



son removidas de la solución intermicelar disolviéndose en las micelas, y el equilibrio anterior se desplaza en la dirección de la hidrólisis incrementada.

Cuando están presentes las micelas los procesos que ocurren en solución se pueden representar por los siguientes equilibrios simultáneos:



donde [HA.M] representa el ácido disuelto en las micelas. Sea C_T la concentración total de jabón (mol. dm^{-3}), V el volumen total de la solución (dm^3), V_M (dm^3) el volumen ocupado por las micelas mezcladas en V dm^3 de solución del jabón. Los símbolos HA_s , A_M , etc. indican cantidad total en moles de cada especie en V dm^3 de solución. Los subíndices s y M indican solución molecular y micelas. Sean

$$K_F = [HA_M]/[HA_s] \quad (2.26)$$

y

$$K_D = [A_M]/[A_s] \quad (2.27)$$

La constante de hidrólisis se define, usando concentraciones en lugar de actividades, como:

$$K_h = [\text{OH}^-][HA_s]/[A_s] \quad (2.28)$$

y cualquiera sea el valor de C_T , $[\text{OH}^-] = \beta C_T$, donde β es el grado de hidrólisis. Por debajo de la CMC:

$$K_h = \frac{\beta^2 C_T}{1 - \beta} \quad (2.29)$$

y

$$HA_M + HA_s = \beta C_T V \quad (2.30)$$

y

$$A_M + A_s = (1 - \beta) C_T V \quad (2.31)$$

La Ecuación 2.30 puede ser escrita:

$$[HA_M]V_M K_F + [HA_s]V = \beta C_T V \quad (2.32)$$

e introduciendo ρ , la densidad de las micelas con ácido disuelto:

$$V_M = \frac{HA_M + A_M}{\rho} \quad (2.33)$$

pudiéndose calcular con las densidades y pesos moleculares de los ácidos grasos, o a partir de volúmenes molares parciales de micelas, siendo del orden de $\rho \approx 10^{-3}/M$, donde M es el peso molecular del jabón. De la Ecuación 2.33:

$$V_M = (1/\rho)[\beta C_T V - HA_s + (1 - \beta)C_T V - A_s] = (V/\rho)\{C_T - [HA_s] - [A_s]\} \quad (2.34)$$

pero $[HA_s] = \{K_h [A_s]\}/\beta C_T$ por la Ecuación 2.28, es decir:

$$\beta^2 C_T^2 = \frac{K_h \gamma_{A_s} [A_s]}{\gamma_{HA_s} \gamma_{OH^-}} \left\{ 1 + \left(\frac{K_F}{\rho} \right) \left(\frac{\gamma_{HA_s}}{\gamma_{HAM}} \right) \left(C_T - [A_s] - \frac{K_h [A_s] \gamma_{A_s}}{\beta C_T \gamma_{HA_s} \gamma_{OH^-}} \right) \right\} \quad (2.35)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i. Suponiendo estos coeficiente unitarios, la ecuación resultante:

$$\beta^2 C_T^2 = K_h [A_s] \left\{ 1 + (K_F/\rho)(C_T - [A_s] - K_h [A_s]/\beta C_T) \right\} \quad (2.36)$$

realizando ciertas consideraciones puede simplificarse la resolución de la ecuación anterior.

2.8 LA TEORÍA DE DERJAGUIN – LANDAU- VERWEY –OVERBEEK (DLVO)

La teoría de la estabilidad de coloides liofóbicos fue desarrollada independientemente por Derjaguin y Landau (Rusos, 1941) [56] y Verwey y Overbeek (Holandeses, 1948) [57], siendo conocida como teoría DLVO. Esta teoría está basada en la aditividad de la energía de atracción entre dos partículas coloidales cuyas superficies están separadas por la distancia D, originadas en las fuerzas de van der Waals, $W_{vdW}(D)$, y la energía repulsiva electrostática $W_E(D)$:

$$W_{DLVO}(D) = W_E(D) + W_{vdW}(D) \quad (2.37)$$

La energía de interacción electrostática entre dos micelas esféricas se tomó como [58]:

$$W_E(D) \approx 2\pi r_M \epsilon \epsilon_0 \psi_0^2 e^{-\kappa D} \quad (2.38)$$

donde D es la distancia más corta entre las superficies de ambas micelas, r_M es el radio micelar, ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ la constante dieléctrica del medio (agua), κ es la inversa de la distancia de Debye y ψ_0 es el potencial eléctrico en la superficie micelar, que fue tomado como igual al potencial zeta. En el caso de micelas iónicas, los contraiones y los iones tensioactivos no micelizados en la CMC se toman consideraran como electrolito soporte.

La distancia de Debye se calcula con:

$$\kappa = (e^2 \sum \rho_i^\infty Z_i^2 / \epsilon \epsilon_0 k_B T)^{1/2} \quad (2.39)$$

en que ρ_i^∞ es la concentración del ión i (de valencia Z_i) a distancia infinita de la superficie, es decir, en la solución de interpartículas sin perturbar por la proximidad de las superficies cargadas, e es la carga elemental, T es la temperatura absoluta y k_B la constante de Boltzmann.

El potencial atractivo para la interacción entre las dos micelas se calculó con:

$$W_{vdW}(D) = -\frac{A_{MWM}}{6} \left[\frac{2r_M^2}{D(4r_M + D)} + \frac{2r_M^2}{(2r_M + D)^2} + \ln \left\{ D \frac{(4r_M + D)}{(2r_M + D)^2} \right\} \right] \quad (2.40)$$

donde A_{MWM} es la constante de Hamaker para dos micelas interactuando en agua. La constante de Hamaker para la interacción de dos micelas iguales sumergidas en agua se computó con [58]:

$$A_{MWM} \approx (\sqrt{A_{MM}} - \sqrt{A_{WW}})^2 \quad (2.41)$$

donde A_{MM} y A_{WW} son las constantes de Hamaker para micela y agua, respectivamente. Se cuenta con valores de la constante de Hamaker para varias sustancias, se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1

Constantes de Hamaker no retardadas para dos sustancias idénticas interactuando a través del vacío [58]

<i>Sustancia</i>	<i>A (10⁻²⁰ J)</i>	<i>Sustancia</i>	<i>A (10⁻²⁰ J)</i>
Agua	3,7; 4,0	Acetona	4,1
n-Pentano	3,75	Etanol	4,2
n-Octano	4,5	Poliestireno	6,6; 7,9
n-Dodecano	5,0	Cloruro de polivinilo	7,8
n-Tetradecano	5,1; 5,4	PTFE	3,8
n-Hexadecano	5,2	Cuarzo fundido	6,5
Hidroxicarbuo cristalino	7,1	Mica	10
Ciclohexano	5,2	CaF ₂	7,2
Benceno	5,0	He líquido	0,057
Tetracloruro de carbono	5,5	Metales (Au, Ag, Cu)	30-50

2.8.1 LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DLVO

La suma de las dos interacciones ($W_{DLVO}(D) = W_E(D) + W_{vdW}(D)$) da curvas como la de la Figura 2.6.

Algunos aspectos importantes de esta curva son:

- Hay una barrera energética: hay W_{Tot}^{max}
- Hay un mínimo primario: hay $W_{Tot}^{min(1)}$
- Hay un mínimo secundario: hay $W_{Tot}^{min(2)}$

Las implicaciones de la curva W_{tot} en función de D para dos partículas que se aproximan mutuamente son:

- si $W_{Tot}^{max} < kT$ (≈ 0) la fuerza neta de atracción llevará a las partículas hacia el mínimo primario dando coagulación irreversible.
- Si $W_{Tot}^{max} > kT$ y $W_{Tot}^{min(2)} < kT$ las partículas no coagulan en el mínimo secundario, es decir, la energía de las partículas no es suficiente para superar W_{Tot}^{max} y se tiene un sistema estable con respecto a la coagulación.
- La profundidad de $W_{Tot}^{min(2)}$ determina cuando ocurre floculación (reversible) en el mínimo secundario ($W_{Tot}^{min(2)} \geq kT$)
- La altura de W_{Tot}^{max} determina si una dispersión coloidal permanece estable (es decir, dispersa) o sufre coagulación.

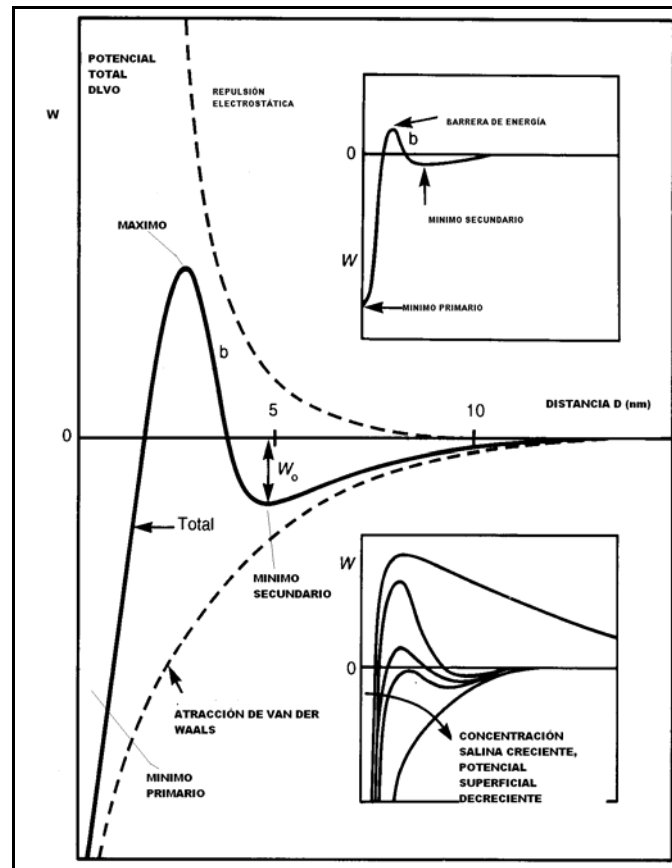


Figura 2.6 Energía de interacción DLVO [58]

La aparición de un mínimo a grandes distancias D (el llamado mínimo *secundario*, o *lejano*, de potencial), siendo el espesor de las películas igual a $D \gg \kappa^{-1}$, está relacionada con el hecho de que la repulsión electrostática de las capas difusas disminuye con la distancia más bruscamente que las interacciones moleculares. Las interacciones moleculares prevalecen también para un espesor pequeño de las películas; la variación del signo de las derivadas provoca la aparición de un mínimo en la curva $\Delta W_{vdW}(D)$. Finalmente, se debe tener presente que en los sistemas reales, a distancias menores $D \approx b$, donde b es el diámetro molecular) actúan fuerzas de repulsión de otra naturaleza: la repulsión de Born, así como otras componentes de la presión de acuñamiento, por ejemplo, relacionadas con la solvatación de la superficie por las moléculas del medio de dispersión o con la formación de capas de adsorción resistentes. Debido a ello no tiene lugar una caída ilimitada de la magnitud Π y ΔW_{vdW} , cuando el espesor de la película entre las superficies interactuantes disminuye a cero, sino se genera un mínimo, que puede ser incluso muy profundo: el mínimo *primario*, o *próximo*, de potencial.

Entonces, dependiendo de la concentración de electrolito y de σ y ϕ_0 , puede ocurrir lo siguiente:

- 1) superficies altamente cargadas en soluciones diluidas de electrolito, con lo que κ^{-1} es grande, tienen una barrera energética grande, con el máximo ocurriendo entre 1 y 4 nm.
- 2) En soluciones más concentradas de electrolito, existe un mínimo secundario significativo (usualmente a $D > 4$ nm). La energía potencial atractiva en el contacto entre dos superficies se denomina mínimo primario.
- 3) A medida que se agrega electrolito (superficies con baja densidad superficial de carga σ), la barrera energética disminuye. Arriba de cierta concentración de electrolito (concentración crítica de coagulación), $W_{\text{Tot}}^{\text{max}} = 0$.

2.9 PARÁMETRO DE EMPAQUETAMIENTO EN SISTEMAS MEZCLADOS

El parámetro de empaquetamiento fue propuesto por Israelachvili, Mitchel y Ninham [59] como $P_{\text{IMN}} = v_c/a_0l_c$, donde v_c es el volumen de la cadena hidrocarbonada, a_0 el área por grupo polar y l_c la longitud de la cadena hidrocarbonada. Cuando $P_{\text{IMN}} < 1/3$ se obtienen micelas esféricas, para $1/3 < P_{\text{IMN}} < 1/2$ se favorece la formación de varillas o discos; para $1/2 < P_{\text{IMN}} < 1$ las estructuras favorecidas son vesículas o láminas y con $P_{\text{IMN}} > 1$ se producen estructuras invertidas. Este parámetro puede ser calculado para mezclas de dos componentes considerando el P_{IMN} de los surfactantes puros y mezclados, y su composición micelar.

2.10 BIBLIOGRAFIA

1. Hill, RM, en Ogino K, Abe M, *Mixed Surfactant Systems*, Dekker, New York, Bassel, Hong Kong , cap. 11, pp 317-336 (1993)
 2. J.F. Scamehorn, en "*Phenomena in Mixed Surfactant Systems*", J.F. Scamehorn, Ed., ACS, Washington DC, (1986), p.1.
 3. Barzykin A.V., Almgren M., *Langmuir* 12, 4672 (1996)
 4. Eriksson J.C., Ljunggren S., Enriksson U., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2 81, 833 (1985)
 5. Hoffmann H., Pössnecker G., *Langmuir*, 10, 381 (1994)
 6. Forster T., von Rybinski W., Schwugere M.J., *Tenside Surfactants Deterg.*, 27, 254 (1990)
 7. Osborne-Lee I.W., Schechter R.S. in: Scamehorn J.F. (ed.) *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*, ACS Symposium Series 311, American Chemical Society, Washington D.C., p. 30 (1986)
 8. Scamehorn J.F., Schechter R.S., Wade W.H., *J. Dispersion Sci. Technol.*, 3, 261 (1982)
 9. Minardi R.M., Schulz P.C., Vuano B., *Colloid Polym. Sci.*, 274, 669 (1996)
 10. Balzhiser R.E., Samuels M.R., Eliassen J.D., *Chemical Engineering Thermodynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, pp 225 (1972)
 11. Crisantino R., De Lissi R., Miloto S., *J. Solution Chem.*, 23, 639 (1994)
 12. Hey M.J., Mac Taggart J.W., *J. Chem. Soc Faraday Trans.*, 1 81, 207 (1985)
 13. Rosen M.J., Zhao F., *J. Colloid Interface Sci.*, 95, 443 (1983)
 14. Treiner C., Amar Khodja A., Fromon M., *Langmuir*, 3, 729 (1987)
 15. Shiloach A., Blankshtein D., *Langmuir*, 14, 1618, (1998) y las referencias allí incluidas
 16. Rosen M.J., Gao T., Nakatsuji Y., Masuyama A., *Colloids Surf. A*, 88, 1 (1994)
 17. Mukerjee P., Yang A., *J. Phys. Chem.*, 89, 1388 (1976)
 18. Miyagishi J.H., Ishibai Y., Asakawa T., Nishida M., *J. Colloid Interface Sci.*, 103, 164 (1985)
 19. Treiner C., Vaution C., Miralles E., Puiseux F., *Colloids Surf.*, 14, 285 (1985)
 21. Rubingh D.N. en Mittal K.L. (ed.) *Solution Chemistry of Surfactants*, vol. I, Plenum, New York, p. 337 (1979)
 21. Holland P.M., Rubingh D.N., *J. Phys. Chem.*, 87, 1984 (1983)
-

22. Sarmoria C., Puvvada S., Blankschtein D., *Langmuir*, 8, 2690 (1992)
 23. Scamehorn J.F. en: Scamehorn J.F. (ed.) *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*. ACS Symposium Series 311, American Chemical Society, Washington DC, p. 177 (1986)
 24. Ghogomu M., Bourouka M., Dellacherie J., Balesdent D., Dirand M., *Termochim. Acta*, 306, 69 (1997)
 25. Mukerjee P., Handa T., *J. Phys. Chem.*, 85, 2298 (1981)
 26. Handa T., Mukerjee P., *J. Phys. Chem.*, 85, 3916 (1981)
 27. Clapperton R.M., Ottewill R.H., Ingram B.T., *Langmuir*, 10, 51 (1994)
 28. Burkitt S.J., Ingram B.R., Ottewill R.H., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 76, 247 (1988)
 29. Lange H., Beck K.H., *Kolloid Z. u. Z. Polym.*, 251, 424 (1973)
 30. Funasaki N., Hada S., *J. Phys. Chem.*, 83, 2471 (1979)
 31. Clint J., *J. Chem. Soc.*, 71, 1327 (1975)
 32. Cheng C-H., *J. Chin. Chem. Soc.*, 42, 33 (1994)
 33. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R. N., Gomes de Azevedo E., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall, New Jersey, 3rd Ed., p.313-317 (1999)
 34. Holland P.M. en: Scamehorn J.F. (ed.) *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*. ACS Symposium Series 311, American Chemical Society, Washington DC, p. 102 (1986)
 35. Defay R., Prigogine I., Bellemans A., *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, London, p. 167 (1966)
 36. Holland P.M., *Colloids Surf.*, 19, 171 (1986)
 37. Lucassen-Reynders E.H. en Lucassen-Reynders E.H. (ed.) *Anionic Surfactants*, Dekker, New York, p. 1 (1981)
 38. Liu L., Rosen M.J., *J. Colloid Interface Sci.*, 179, 454 (1996)
 39. Holland P.M., Rubingh D. N., Eds., "Mixed Surfactant Systems", ACS Symp. Ser. 501, ACS, Washington, DC, pp. 32-33 (1992)
 40. Schulz P.C., *Anales Asoc. Quim. Argentina*, 69, 185 (1981)
 41. Schulz P.C., *An. Asoc. Quim. Argentina.*, 72(6), 529 (1984)
 42. Oncley L.J., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 41, 121 (1940)
 43. Simha R., *J. Phys. Chem.*, 44, 25 (1940), Mehl J.W., Oncley J.L., Simha R., *Science*, 92, 132 (1940)
 44. Booth F., *Proc. Roy. Soc. (London)* A203, 514, 533 (1950)
 45. Schulz P.C., *Anal. Asoc. Quím. Argentina*, 72(6), 529 (1984)
-

46. Butler J.A.V., *Electrical Phenomena at Interphases*, McMillan, New York, (1951)
 47. Stigter D., *J. Phys. Chem.*, 68, 3602 (1964)
 48. Mukerjee P., *J. Colloid Sci.*, 19, 722 (1964)
 49. Stainsby G., Alexander A.E., *Trans Faraday Soc.* 54, 585 (1949)
 50. Powney A., Jordan P., *Trans. Faraday Soc.* 34, 363 (1938)
 51. Ekwall, P., *Kolloid Z.*, 77, 320 (1936)
 52. Ekwall P., Lindblad W., *Kolloid Z.*, 94, 42 (1941)
 53. Ekwall, P., *Kolloid Z.*, 97, 71 (1941)
 54. Ekwall, P., *Kolloid Z.*, 92, 141 (1940)
 55. Eagland D., Franks F., *Nature*, 191, 1003 (1961)
 56. Derjaguin B. V., Landau L., *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 14, 633 (1941)
 57. Verwey E. J. W Overbeek ., J. Th. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948)
 58. Israelachvili J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 2nd Ed. (1991)
 59. Israelachvili D.J., Mitchell D.J., Ninham B.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 72, 1525 (1976)
-