

## 5

**EL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE  
10 -UNDECENOATO DE SODIO-  
BROMURO DE DODECILTRIMETILAMONIO  
A BAJA CONCENTRACIÓN**

---

### 5.1 INTRODUCCIÓN

---

En la teoría de micelas mezcladas es habitual enfocar la atención en las interacciones electrostáticas entre grupos polares, mientras que no se ha considerado demasiado a la interacción estérica, con el estudio principal dirigido a la geometría del grupo hidrofóbico.

Las mezclas acuosas de surfactantes aniónicos y catiónicos exhiben muchas propiedades únicas que surgen de las fuertes interacciones electrostáticas entre los grupos cabeza opuestamente cargados y consecuentemente han atraído la atención de numerosos investigadores [1-6].

Las teorías actuales toman en cuenta la influencia de la estructura de la capa polar micelar y de los efectos electrostáticos sobre la micelización [7] y la micelización mezclada [8-10]. Sin embargo, a fin de mejorar esas teorías es necesario obtener el conocimiento a cerca de los otros factores que afectan la formación de las micelas y su estructura.

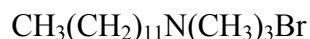
En particular, la posibilidad de que la presencia de insaturación en la cadena hidrocarbonada pueda afectar la formación de micelas mezcladas no ha sido contemplada específicamente en la teoría actual sobre este fenómeno. Una forma de analizar el efecto de la presencia de dobles enlaces en una mezcla es el uso de mezclas catiónicas, es decir, formadas por un componente tensioactivo catiónico y uno aniónico. En caso de idealidad, si hay una composición preferencial, debería ser 1:1. La elección de **10-undecenoato de sodio**

---

(SUD) se basó por su disponibilidad, debido a que en este laboratorio ya se habían estudiado sus propiedades de agregación [11,12], y porque tiene propiedades fungicidas (se usa en cremas fungicidas de uso externo en la piel), lo que permitiría, en caso de obtenerse mezclas solubles en agua, obtener una mezcla catiónica que podría tener uso medicinal. El otro componente, **bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB)**, es también un surfactante con propiedades bien conocidas. Como los demás tensioactivos catiónicos, tiene propiedades bactericidas. Por otro lado, la concentración micelar crítica (CMC) de ambos surfactantes es bastante grande, de modo que hay muchas técnicas experimentales que pueden ser empleadas para su estudio, aún cuando, debido a la habitual sinergia en mezclas catiónicas, la CMC de las mezclas sea bastante menor que la de los componentes puros.



**Undecenoato de Sodio**



**Bromuro de dodeciltrimetilamonio**

Además, entre ambos tensioactivos hay una diferencia de solo 2 átomos de carbono en la cadena hidrofóbica, y ésta es en ambos casos totalmente hidrocarbonada, de modo que, de acuerdo con la teoría usualmente aceptada de mezclas de tensioactivos, la mezcla de cadenas debería ser ideal y toda la no idealidad de la interacción debería ser ocasionada por la interacción electrostática entre los grupos polares.

Normalmente las mezclas catiónicas estudiadas en la literatura están compuestas por electrolitos fuertes tales como haluros de alquiltrimetilamonio y sales alcalinas de ácidos alquilsulfónicos. Es entonces también interesante investigar el efecto que la micelización mezclada tiene sobre la hidrólisis, por ejemplo, cuando uno de los componentes elegidos es una sal de un ácido débil o una base débil, razón por la cual también se eligió al SUD como uno de los componentes.

Hay en literatura unas pocas investigaciones en sistemas mezclados incluyendo jabones. Scowen y Leja [13] y Oakenfull y Fenwick [14] estudiaron mezclas de jabones y haluros de alquiltrimetilamonio teniendo la misma longitud de cadena, pero no con la intención de analizar el efecto que tiene la micelización mezclada sobre la hidrólisis del jabón, mientras que Edlund y colaboradores [15] estudiaron el sistema cloruro de dodeciltrimetilamonio –octanoato de sodio.

---

## **5.2 TEORIA**

---

La teoría de micelas mezcladas basada en el modelo de separación de pseudofases y la de soluciones regulares (también conocida como teoría de Rubingh) han sido detalladas en el punto 2.2 del Capítulo 2.

El cálculo del grado de ionización micelar por mediciones de conductividad y la teoría de medición de turbidez han sido descritos respectivamente en los puntos 3.1.2.1 y 3.8 del Capítulo 3.

## **5.3 EXPERIMENTAL**

---

Tanto el SUD como el DTAB fueron obtenidos de Sigma.

Para preparar las diferentes muestras, se pesó la cantidad necesaria de cada surfactante y se disolvió en agua bidestilada para producir soluciones concentradas de los componentes puros. Luego se vertió el volumen necesario de cada solución en frascos volumétricos para producir las mezclas apropiadas cuya fracción molar en SUD (sin considerar el agua) varió entre  $\alpha_{\text{SUD}} = 0$  (solución de DTAB puro), 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9 y 1 (solución de SUD puro). Usando las CMC de los surfactantes puros de literatura, todas las soluciones madres para cada proporción, se prepararon más concentradas que la CMC predicha por la teoría de soluciones regulares de micelas mezcladas, suponiendo comportamiento ideal. En ningún momento se observó precipitación, como suele ocurrir en este tipo de sistemas, la mayoría de las proporciones fueron soluciones monofásicas y se observó la aparición de un coacervato (dos fases líquidas inmiscibles de distinta composición, en equilibrio) alrededor de la proporción 1:1.

Las mediciones de conductividad se realizaron con una celda de inmersión y un conductímetro automático Antares II de Instrumentalia, para determinar la CMC se utilizó el procedimiento de  $\Delta\kappa$  detallado en el punto 3.1.1 del Capítulo 3. En el punto 5.8.1 del Apéndice 5.8 se presentan los gráficos obtenidos de estas medidas.

Para verificar los valores determinados de CMC se utilizaron las técnicas de solubilización de Sudan III y de cambio de fluorescencia y coloración con Rodamina 6G descritas respectivamente en los puntos 3.4.1 y 3.5 del Capítulo 3. En el punto 5.8.2 del

---

Apéndice 5.8 se presentan los gráficos obtenidos por las medidas de absorbancia y en el punto 5.8.3 los valores de CMC obtenidos en cada técnica.

El sistema reveló separación de dos fases líquidas inmiscibles (coacervación) alrededor de  $\alpha_{\text{SUD}} = 0.5$ . Para determinar los límites del dominio de existencia del coacervato, se tituló una mezcla de concentración 0.1 M con proporción  $\alpha_{\text{SUD}} = 0.7$  y  $\alpha_{\text{DTAB}} = 0.3$ , con sucesivos agregados de una solución de DTAB puro 0.1 M, abarcando fracciones molares antes, durante y después del coacervato. Luego de cada adición del titulante, se midió la absorbancia de la solución resultante con un espectrómetro UV-Vis Spectronic 20 a  $\lambda=490$  nm, lo que permitió determinar el valor de  $\alpha_{\text{SUD}}$  donde la absorbancia crece y aquél en que decrece, según la técnica detallada en el punto 3.8 del Capítulo 3.

Para determinar la composición de las fases coexistentes dentro de la región bifásica, se tomaron alícuotas de ambas fases y se pesaron. Luego las muestras se secaron y se determinó la cantidad de agua por diferencia de pesos. La mezcla de surfactantes seca se redisolvió en agua bidestilada y se tituló con solución de ácido clorhídrico usando conductividad para determinar el punto de equivalencia. Esto permitió medir la cantidad de SUD en la mezcla, ya que es una sal de un ácido débil. La cantidad de DTAB fue entonces calculada por diferencia entre el peso total del residuo seco y el peso calculado de SUD.

Todas las mediciones se hicieron a 25.0 °C.

## 5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

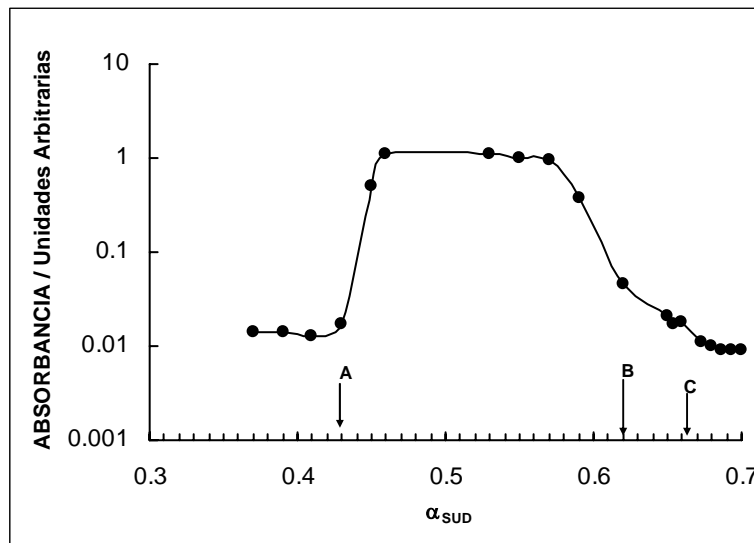
---

La Figura 5.1 muestra la determinación de los límites del coacervato. Se observa que cuando aumenta la proporción de SUD en las mezclas, el coacervato aparece rápidamente en  $\alpha_{\text{SUD}} = 0.44$  (A) y desaparece en forma gradual entre  $\alpha_{\text{SUD}} = 0.63$  (B) y  $\alpha_{\text{SUD}} = 0.67$  (C).

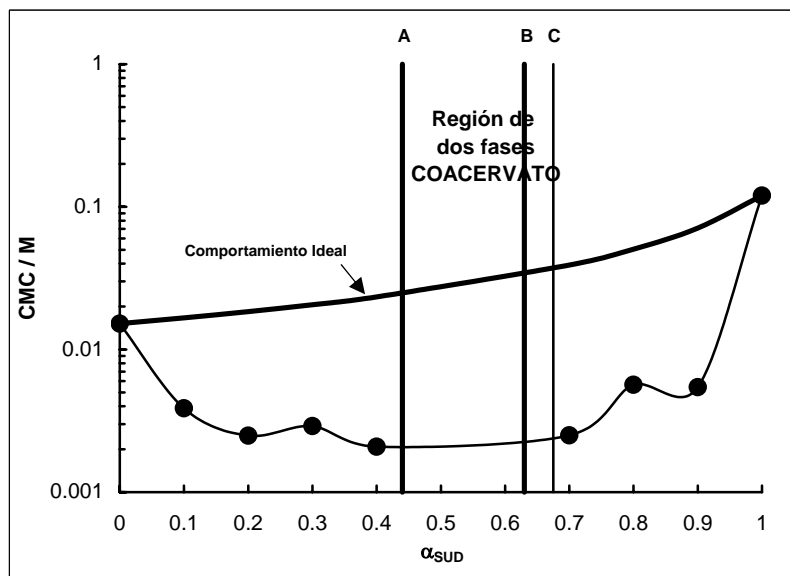
En la Figura 5.2 se pueden apreciar los valores de CMC para diferentes valores de  $\alpha_{\text{SUD}}$  y la región correspondiente a la aparición del coacervato. La línea sin puntos muestra la CMC esperada si el comportamiento fuese ideal, calculada con la Ecuación 2.10 del Capítulo 2. El valor obtenido para la CMC del SUD fue de 0.12 M en literatura se encontró  $\text{CMC}=0.117 \pm 0.007$  M [16] y 0.117 M [17]. Para DTAB el valor de CMC resultó ser de 0.0152 M. En literatura los valores encontrados fueron de 0.015 M [18] y 0.0155 M [19, 20]. Las líneas verticales muestran los límites de aparición del coacervato; como la desaparición

---

de éste es gradual del lado derecho, se indican dos líneas, la que figura en  $\alpha_{\text{SUD}} = 0.675$  (C) indica la desaparición completa del coacervato.



**Figura 5.1** Determinación de los límites de aparición del coacervato, mediante la titulación de una mezcla 0.1 M y  $\alpha_{\text{SUD}} = 0.7$  y  $\alpha_{\text{DTAB}} = 0.3$ , con sucesivos agregados de una solución de DTAB puro 0.1 M. Las letras indican zonas de transición entre las soluciones monofásicas y la zona de coacervato (ver texto).

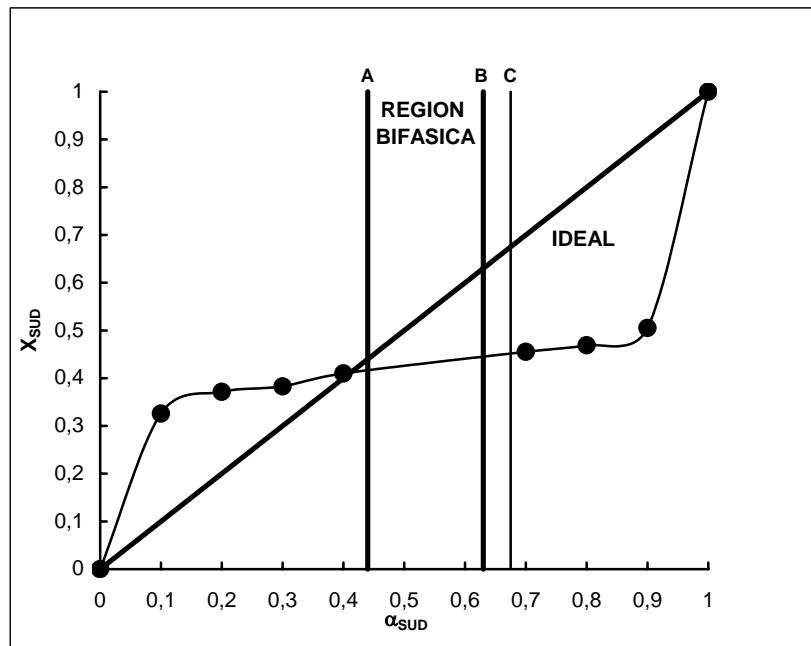


**Figura 5.2** Concentración micelar crítica, CMC, en función de la fracción molar de SUD, para el sistema mezclado SUD - DTAB.

Para estudiar el coacervato se utilizaron mezclas de  $\alpha_{\text{SUD}} = 0.5$  y  $0.65$ , las cuales presentan dos fases líquidas inmiscibles en equilibrio. Para la mezcla de  $\alpha_{\text{SUD}} = 0.5$  la densidad de la fase superior resultó ser de  $\delta_{f,s} = 0.9136 \text{ g.cm}^{-3}$ , con una concentración total de

$C_{f,s} = 0.517$  M y un contenido de SUD de  $\alpha_{SUD} = 0.67$ , mientras que para la fase inferior se obtuvo  $\delta_{f,i} = 1.0326$  g.cm<sup>-3</sup>, con una concentración total de  $C_{f,i} = 0.0214$  M y un contenido de SUD de  $\alpha_{SUD} = 0.04$ . Para la mezcla de  $\alpha_{SUD} = 0.65$ , la densidad de la fase superior resultó ser de  $\delta_{f,s} = 0.9683$  g.cm<sup>-3</sup>, con una concentración total de  $C_{f,s} = 0.287$  M y un contenido de SUD de  $\alpha_{SUD} = 0.76$  y para la fase inferior se obtuvo  $\delta_{f,i} = 1.0394$  g.cm<sup>-3</sup>, con una concentración total de  $C_{f,i} = 0.00887$  M y un contenido de SUD de  $\alpha_{SUD} = 0.042$ .

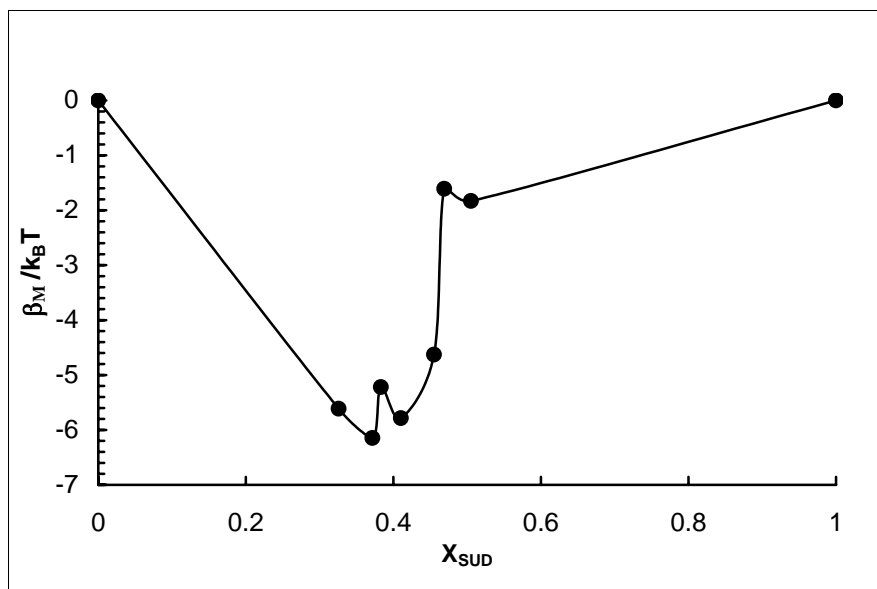
La composición de las micelas,  $X_{SUD}$ , fue calculada mediante la Ecuación 2.8 del Capítulo 2 y se representa en la Figura 5.3, que muestra la composición de las micelas en función de la fracción molar de SUD. Puede verse que hay una composición preferencial que oscila entre 0.33 y 0.47. Solo a muy altas fracciones de SUD ( $\alpha_{SUD} = 0.9$ ) se obtuvo  $X_{SUD} = 0.505$ . En particular, cuando  $\alpha_{SUD} = 0.42$ , la composición de las micelas es igual a la de la solución ( $\alpha_{SUD} = X_{SUD}$ ). En ningún momento se observó precipitación de los componentes.



**Figura 5.3** Composición de las micelas en función de la fracción molar de SUD. Las líneas verticales muestran los límites del coacervato. La línea sin puntos muestra la composición ideal de las micelas.

La Figura 5.4 muestra el parámetro de interacción  $\beta_M$ , calculado con la Ecuación 2.9 del Capítulo 2, en función de la composición de las micelas. Se observa un valor mínimo de  $\beta_M = -6.15$  en unidades de  $k_B T$  para  $X_{SUD} = 0.372$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Otra característica de esta figura es que la dependencia de  $\beta_M$  con  $X_{SUD}$  es asimétrica. La interacción entre SUD y DTAB es favorable cuando  $X_{SUD}$  crece de 0 a

0.4, y luego se convierte rápidamente en desfavorable cuando  $X_{SUD} \geq 0.47$ . Los valores de  $\beta_M$  en sistemas cataniónicos generalmente son altos (en valor absoluto), más que el mínimo para el sistema estudiado, por ejemplo: -13.2 para decilsulfato de sodio - bromuro de deciltrimetilamonio [21] o -20 [22].



**Figura 5.4** El parámetro de interacción  $\beta_M$  en función de la composición de las micelas para el sistema mezclado SUD – DTAB.

El parámetro  $\beta_M$ , que indica el grado de no idealidad de la mezcla de anfífilos dentro de la micela, es nulo si las interacciones son ideales, positivo si hay repulsión entre los componentes y negativo si hay atracción entre los componentes. Cuanto mayor es el valor absoluto de  $\beta_M$  (negativo), mayor sinergismo hay entre los componentes de la mezcla.

El valor de  $\beta_M$  para  $X_{SUD} \geq 0.47$  es cercano al de mezclas de surfactantes iónicos-no iónicos, por ejemplo: +2.2 para dodecilsulfato de litio – perfluorocanosulfonato de litio [23], -2.6 para dodecilsulfato de sodio (SDS) – poli (oxietileno)<sub>23</sub>dodecileter [24], -3.9 para el sistema SDS - poli (oxietileno)<sub>4</sub>dodecileter [25]. Sin embargo se han encontrado pequeños valores para  $\beta_M$  en sistemas cataniónicos como HTAB – deoxicolato de sodio ( $\beta_M = -2.7$  [26]), HTAB – colato de sodio ( $\beta_M = -4.0$  [27]) y bromuro de dodeciltrimetilamonio – dodecanofosfonato de sodio ( $\beta_M = -1.66$  [28]). Estos sistemas son diferentes de las mezclas cataniónicas estudiadas más comúnmente.

La energía libre de micelización en exceso,  $\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$  (calculado con Ecuación 2.7 del Capítulo 2), muestra la misma dependencia con la composición de las micelas que  $\beta_M$ , esto puede observarse en la Figura 5.5. Ambos son mínimos entre  $X_{SUD}$  entre 0.37 y 0.455. Los

valores negativos de estas propiedades indican la fuerte atracción entre los componentes de la mezcla, como en todos los sistemas catiónicos.

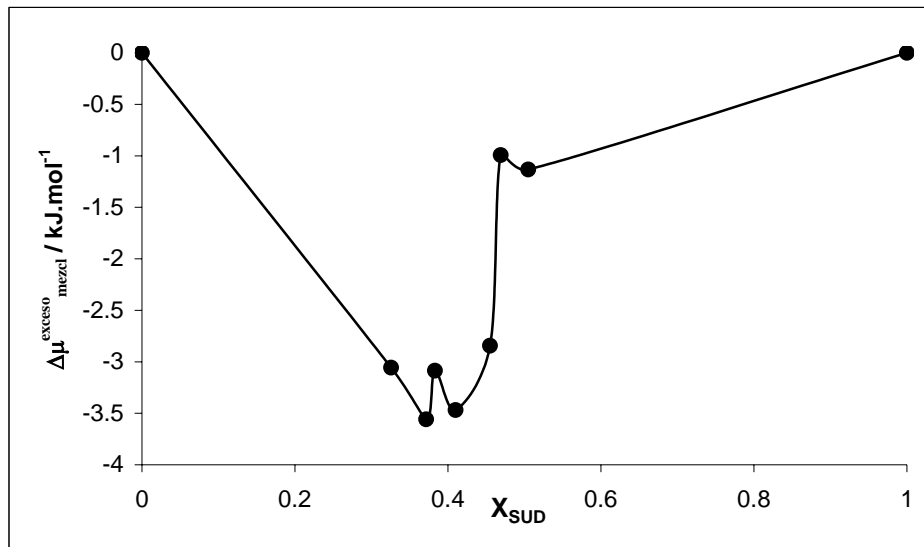


Figura 5.5 Energía libre de micelización en exceso,  $\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$ , en función de la composición de las micelas, para el sistema SUD – DTAB.

En la Figura 5.6 se muestra el gráfico del coeficiente de actividad de ambos surfactantes en las micelas,  $\gamma_{i,M}$ , (calculado con la Ecuación 2.4 del Capítulo 2, en tal ecuación  $i$  corresponde a SUD o DTAB) en función de  $X_{SUD}$ . Se observa que el coeficiente de actividad del SUD alcanza un mínimo entre  $X_{SUD} = 0,33$  y  $0,37$ , indicando nuevamente una composición preferente de las micelas.

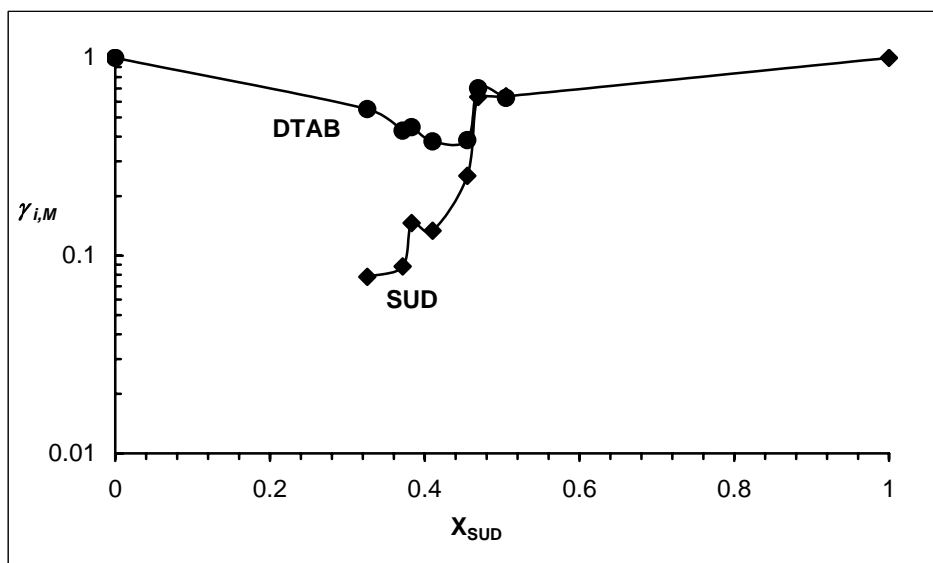


Figura 5.6 Coeficiente de actividad en función de composición de las micelas. • DTAB, ♦ SUD.



El valor del grado de ionización micelar,  $\alpha$ , para micelas de DTAB puro encontrado en este estudio,  $\alpha = 0.24$ , es similar al aportado por la literatura ( $\alpha = 0.19$ , [29]) y refleja la hidrofobicidad del ión bromuro [30] y su alta polarizabilidad, lo cual favorece la adsorción en la superficie micelar [31]. El valor de  $\alpha$  para SUD es similar a los valores de otros jabones de sodio, para dodecanoato de sodio es  $\alpha = 0.36$ , [32]. Se obtuvo para SUD  $\alpha = 0.518$ , en bibliografía se encontró  $\alpha = 0.392 \pm 0.007$  [16], obtenido mediante mediciones de electrodo selectivo. El valor alto de  $\alpha$  obtenido en este trabajo, refleja la hidrofiliidad de los iones  $\text{Na}^+$  y una probable densidad de carga baja en la superficie micelar del SUD, causada por la inclusión de los dobles enlaces entre los grupos carboxilato. La fracción de carga por surfactante micelizado en el caso de micelas mezcladas, está compuesta por las contribuciones opuestas de los grupos polares micelizados y la de los contraiones micelizados. Es decir, no tiene la interpretación sencilla de las micelas de un único surfactante en las cuales está dado por la relación  $\alpha = (N-m)/N$ , donde  $N$  es el número de agregación y  $m$  el número de contraiones micelizados.

La Figura 5.7 muestra el valor del grado de ionización micelar ( $\alpha$ ) en función de la composición de los agregados, determinada mediante el método de Evans desarrollado en el punto 3.1.2.1 del Capítulo 3, que detecta los contraiones no micelizados. Muestra un máximo en  $X_{\text{SUD}} = 0.37$  ( $\alpha_{\text{SUD}} = 0.2$ ) con  $\alpha = 0.74$ , y como esto no es la fracción de carga por surfactante micelizado, indica que a esta composición el potencial superficial es mínimo y las micelas sólo tienen un 26 % (es decir: 100%-74%) de los contraiones unidos a la capa micelar de Stern.

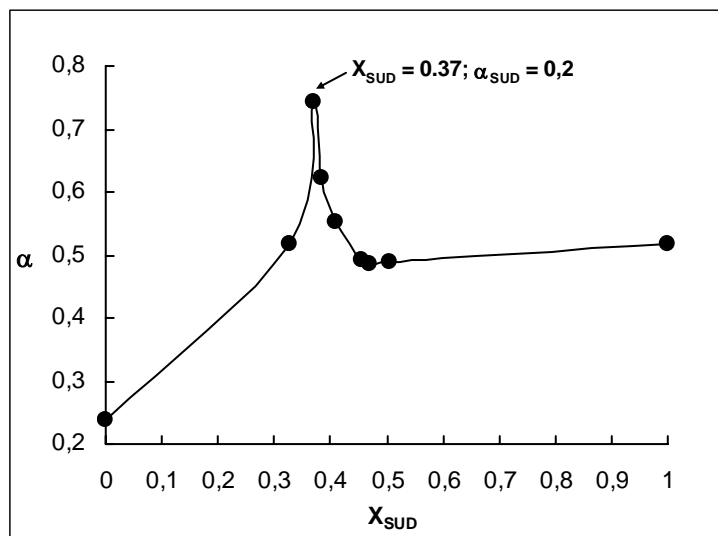


Figura 5.7 Grado de ionización micelar en función de la composición micelar.

Es evidente que el sistema estudiado presenta una singularidad en la composición  $X_{\text{SUD}} = 0.37$ , debido a que al ser máxima la liberación de contraiones, la densidad superficial de carga de la micela es mínima. Como la composición no es 1:1, esto significa que los dobles enlaces del SUD se intercalan en la superficie de la micela entre los grupos polares y ejercen una acción estabilizante como si se hubiera intercalado un tercer componente, como un surfactante no iónico. La Figura 5.4 muestra que la adición de SUD a las moléculas de micelas mezcladas, cuando  $X_{\text{SUD}} < 0.37$ , aumenta la estabilidad de las micelas, mientras que esa adición cuando  $X_{\text{SUD}} > 0.37$  produce un repentino decrecimiento de la estabilidad de la micela. El comportamiento diferente del sistema por debajo y por encima de este límite se puede ver en la Figura 5.1. La transición entre la solución micelar y el sistema de dos fases es muy definida para bajas cantidades de SUD y bajos  $X_{\text{SUD}}$ . Fuera de la región del coacervato, las micelas con  $X_{\text{SUD}} \approx 0.37$  se forman fácilmente, mientras que para  $X_{\text{SUD}} > 0.37$  las micelas son menos estables y coexisten con el coacervato en un amplio intervalo de valores de  $\alpha_{\text{SUD}}$ , como se observará en el Capítulo 7 al estudiar el sistema mediante microscopía electrónica y tinción negativa con acetato de uranilo.

Un estudio previo con el sistema oleato de sodio (NaOL) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB) mostró una situación similar con una composición óptima de las micelas  $X_{\text{NaOL}} = 0.25$ , [33].

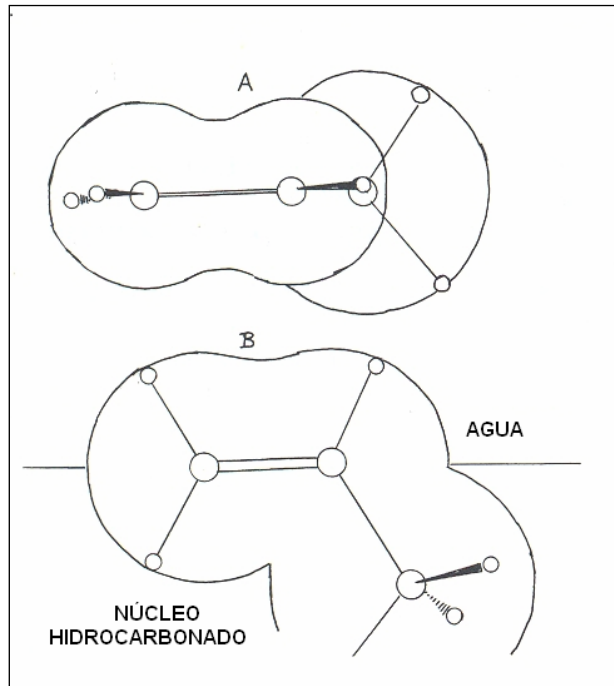
El comportamiento del sistema SUD - DTAB es atribuido a la presencia de un doble enlace en el extremo distal de la cadena hidrocarbonada del SUD, que tiene cierta afinidad con el agua, pudiendo formar enlaces de H entre ésta y los electrones  $\pi$  del doble enlace terminal, [34, 35, 36, 37, 38, 39]. El doble enlace tiene la tendencia de permanecer en la superficie de la micela, eso muestra la diferencia entre las micelas de SUD y DTAB. Las cadenas de DTAB tienen la tendencia de evitar el contacto con el agua. Esto hace imposible obtener una micela esférica o cilíndrica de SUD o DTAB con su superficie completamente cubierta de grupos hidrofílicos: una cierta fracción consiste en hidrocarburos en contacto con agua. Como las cadenas hidrocarbonadas están en estado líquido [40], muchas de ellas se pliegan y parte de éstas están en contacto con agua, [41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48]. Entonces, la sustitución de cadenas saturadas de  $\text{DTA}^+$  por  $\text{UD}^-$  debe disminuir la energía libre interfacial de Gibbs de las micelas. Esta disminución es del orden de 13-16  $\text{mJ/m}^2$  con respecto a la interfaz hidrocarburo saturado – agua, [49, 50]. Todas las cadenas de  $\text{DTA}^+$  pueden permanecer en el núcleo hidrofóbico de la micela, mientras que los dobles enlaces de las cadenas de  $\text{UD}^-$  podrían permanecer en contacto con el agua. La situación energética de iones de  $\text{DTA}^+$  en las micelas mezcladas teniendo un 37 % de  $\text{UD}^-$ , será mas favorable que

---

otras proporciones, lo cual puede explicar el mínimo en  $\beta_M$  y  $\Delta\mu_{mix}^{exceso}$ . Sin embargo, la situación energética de iones  $UD^-$  no se ve afectada por la mezcla de micelas, ya que todos o casi todos estos iones tienen sus dobles enlaces en la superficie de la micela.

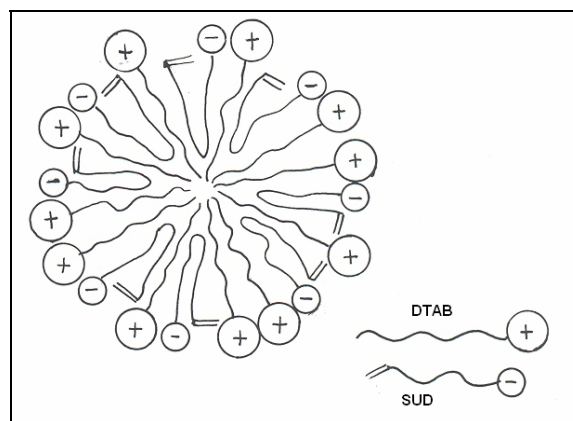
La interacción de los dobles enlaces con el agua puede ser la razón para el exceso de DTAB en micelas en comparación con la solución intermicelar. Para analizar esta hipótesis desde el punto de vista estérico, se modeló una micela, con número de agregación  $N = 60$  y  $X_{SUD} = 0.37$ , el número de agregación de 60 es un valor medio para surfactantes con cadenas de 11 y 12 átomos de carbono. Se usó la contribución de los grupos al volumen molar parcial en soluciones acuosas, proporcionadas por Lepori y Gianni [51]. El volumen molar parcial del ión  $DTA^+$  puede ser estimado en  $262 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  y el del  $UD^-$ , en  $172 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Entonces los volúmenes de los iones  $DTA^+$  y  $UD^-$ , pueden estimarse en  $0.4352 \text{ nm}^3$  y  $0.2857 \text{ nm}^3$ , respectivamente. El volumen del núcleo hidrocarbonado de la micela puede ser estimado en  $17.95 \text{ nm}^3$  y su radio de  $1.62 \text{ nm}$ , el área del mismo es de  $32.98 \text{ nm}^2$  y área por molécula micelizada de  $0.55 \text{ nm}^2$ . Sin embargo una fracción de la superficie micelar es ocupada por cabezas de grupos polares. Si esos grupos se consideran esféricos, el radio para el grupo  $(-N(CH_3)^+_3)$  es  $0.302 \text{ nm}$  y para el  $(-COO^-)$  es  $0.172 \text{ nm}$  [51]. Ambos grupos cabeza están hidratados en las micelas, [48, 52, 53]. El área por molécula de agua es de  $0.097 \text{ nm}^2$  [54, 55, 56, 57, 58, 59]. Suponiendo que hay una capa monomolecular de agua alrededor de los grupos polares, el área ocupada por ésta será de  $0.57 \text{ nm}^2$  para  $(-N(CH_3)^+_3)$  y  $0.28 \text{ nm}^2$  para  $(-COO^-)$ . El área promedio por cabeza de grupo micelizado es:  $0.63 \times 0.57 + 0.37 \times 0.28 = 0.46 \text{ nm}^2$ . Consecuentemente el área del núcleo hidrocarbonado en contacto con el agua por molécula micelizada es de  $0.09 \text{ nm}^2$ . Todos los cálculos se pueden ver en el punto 5.8.4 del Apéndice 5.8.

Si el doble enlace terminal se sitúa en la superficie, por razones geométricas debe incluir una parte de un grupo adyacente metileno, esto puede verse en la Figura 5.8. Usando la contribución de los grupos al volumen molar parcial proporcionadas por Lepori y Gianni, [51], y la longitud y ángulos de enlace, el área ocupada por el grupo  $-CH_2-CH=CH_2$  puede estimarse en  $0.248 \text{ nm}^2$ .



**Figura 5.8** Estructura del grupo terminal  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  en la superficie de la micela. **A:** vista superior. **B:** vista lateral. Puede verse que al situarse el doble enlace en la superficie, por razones geométricas debe incluir una parte de un grupo adyacente metileno.

El valor anterior da una proporción de 0.36 grupos  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  por molécula de surfactante micelizado. Teniendo en cuenta la serie de aproximaciones hechas, la concordancia es muy buena. En el Apéndice 5.8 se pueden ver en detalle los cálculos de la micela modelada. Considerando todo lo anterior, la micela debe mostrar una estructura como en la Figura 5.9.



**Figura 5.9** Estructura propuesta para la micela de la mezcla SUD-DTAB.

En mezclas de surfactantes, se encuentra un ion  $\text{Na}^+$  y un ion  $\text{Br}^-$  por cada par dodeciltrimetilamonio undecenoato ( $\text{DTA}^+.\text{UD}^-$ ) en la micela. Además, en sistemas en los cuales un surfactante (SUD o DATB) está en exceso, hay contraiones libres que vienen de la

ionización de la molécula del surfactante sin par en la micela. Como el grado de ionización no alcanza la unidad para ninguna proporción, muchos contraiones son adjuntados a la capa de Stern, incluso todo en la proporción 1:1.

El radio de la micela modelo es 2.05 nm (teniendo en cuenta el tamaño del grupo predominante,  $-N^+(\text{CH}_3)_3$  y la capa de hidratación de estos grupos). La micela está compuesta por 21 iones  $\text{UD}^-$  y 39 iones  $\text{DTA}^+$ , 21 de estos son neutralizados por iones  $\text{UD}^-$  en la micela. Las restantes 18 cargas positivas se distribuyen en la superficie micelar para producir la potencial captura de contraiones. El potencial eléctrico resultante de la superficie de la micela, sin contraiones, (y suponiendo una distribución homogénea en la superficie), fue de aproximadamente 100 mV. Cuando se iguala la energía de atracción electrostática de los iones por la superficie micelar con la energía térmica ( $k_B T$ ) que tiende a alejarlos de la capa de Stern a temperatura ambiente, se obtiene el valor mencionado para el potencial eléctrico. Éste es cercano al potencial  $\zeta$  obtenido para micelas de tamaño parecido considerando los contraiones, 80.9 mV para micelas de dodecilsulfato de sodio en NaCl 0.03 M [60], 75 mV para cloruro de dodeciltrimetilamonio [61] y 78-87 mV para hidróxido de dodeciltrimetilamonio [62]. Dado que  $\zeta$  es el potencial externo luego de la captura de contraiones en la capa micelar de Stern, puede concluirse que en este modelo de micela, la fuerza impulsora de captura de contraiones no es el potencial electrostático sino la adsorción específica derivada de la polarizabilidad del ión bromuro, es decir por fuerzas de Van der Waals [31]. La inclusión del doble enlace en la superficie de la micela puede también ser la explicación para el alto valor de  $\alpha$  en micelas de SUD puro: la separación de los grupos carboxilato reduce el potencial superficial y la capacidad de capturar electrostáticamente contraiones.

La inclusión del grupo  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  en la capa de Stern puede también favorecer la formación de micelas esféricas a baja concentración. Esta inclusión proporciona a la interfaz micela-agua una apropiada curvatura y bastante hidrofiliidad, lo cual favorece la forma esférica en lugar de una estructura cilíndrica o planar. El plegamiento de la cadena de undecenoato para exponer el doble enlace al agua causa un apiñamiento de hidrocarburos en las proximidades de la superficie. Hay una porción de la cadena que se curva para mantener los grupos carboxilato y  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  en la superficie. Entonces, este sistema puede ser considerado similar al de una mezcla de un surfactante con cadena larga (DTAB) con otro surfactante con un voluminoso y pequeño grupo hidrofóbico (SUD). En ese caso, Edlund y colaboradores [15], explicaron el comportamiento basándose en los efectos geométricos

---

causados por diferentes valores del número de átomos de carbono de las cadenas hidrocarbonadas de los componentes,  $n_c$ . El parámetro crítico de empaquetamiento de la mezcla es  $CPP = v/al$ , donde  $v$  es el volumen de la cadena alquílica,  $a$  es el área de la cabeza polar y  $l$  es la longitud de la cadena [63]. De acuerdo con Edlund y colaboradores [15], la inclusión de una molécula de un surfactante corto en una micela con un surfactante largo lleva a la reducción de CPP efectivo de la mezcla, por un aumento de  $a$ , mientras  $l$  permanece constante y  $v$  aumenta débilmente. Un valor de  $CPP < 1/3$  es compatible con la formación de micelas esféricas. Aumentando la concentración de la mezcla, se reduce el valor de  $a$ , debido a la reducción de la repulsión electrostática entre los grupos cargados en micelas que no son equimoleculares y al posible cambio en la composición de la micela, (los valores de  $X_I$  dados por la teoría de micelas mezcladas son válidos en la CMC). Esto conduce a un aumento de CCP. Si  $1/3 < CPP < 1/2$ , la curvatura de los agregados en la superficie es compatible con micelas cilíndricas. Esta situación puede ser extrapolada para la mezcla DTAB-SUD y será detallada en el Capítulo 7.

## 5.5 CONCLUSIONES

---

Como en el caso de las mezclas de oleato de sodio-bromuro de hexadeciltrimetilamonio que dieron lugar a la idea original de esta tesis [34], el sistema SUD-DTAB no precipitó en ninguna proporción. A diferencia del citado sistema, éste presenta una zona de coacervación, es decir, la formación de dos fases líquidas mutuamente inmiscibles y de diferente composición. La naturaleza de estas fases se estudia en un capítulo posterior.

Las micelas muestran una composición preferencial  $X_{SUD} = 0.37$ , que es significativamente diferente de la que se podría esperar en una mezcla ideal, o en una mezcla catiónica común ( $X_{SUD} = 0.5$ ). Este comportamiento puede explicarse por el cubrimiento de la superficie hidrocarbonada de las micelas expuesta al agua (es decir, la que no está protegida por los grupos polares) por los grupos vinilo terminales de la cadena hidrocarbonada del SUD. A su vez, este comportamiento se atribuye a la formación de enlaces de hidrógeno entre los electrones  $\pi$  y el agua, lo que decrece considerablemente la energía libre de Gibbs interfacial núcleo hidrocarbonado micelar –agua. Cálculos estructurales demostraron que la proporción  $X_{SUD} = 0,37$  produce el cubrimiento completo de la superficie hidrofóbica de la micela con los dobles enlaces terminales. Una proporción mayor conduciría a la inmersión de algunos dobles enlaces en el interior hidrocarbonado de las micelas, rompiendo enlaces de

---

hidrógeno electrones  $\pi$ -agua, y una inferior dejaría parte de la superficie micelar expuesta al agua cubierta de grupos alifáticos saturados que no forman enlaces de hidrógeno con el agua.

## 5.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO

---

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

- **M.B. Sierra**, M.A. Morini, P.C. Schulz, “The catanionic system sodium undecenoate-dodecyltrimethylammonium bromide at low concentration”, *Colloid Polym. Sci.* 282: 633-641 (2004)

## 5.7 NOTACIÓN

---

a	área de la cabeza polar
C	concentración total de la mezcla
$C_{fs}$	concentración de la fase superior del coacervato
$C_{fi}$	concentración de la fase inferior del coacervato
$k_B$	constante de Boltzmann
l	longitud de la cadena
M	concentración molar: mol/litro
m	número de contraiones incluidos en la micela
N	número de agregación
$n_C$	número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada
T	temperatura absoluta
$X_i$	fracción molar del componente i en una micela mezclada, sin considerar al solvente

### Letras Griegas

$\alpha$	grado de ionización micelar
$\alpha_i$	fracción molar del componente i en una mezcla de surfactantes, sin considerar al solvente
$\beta_M$	parámetro de interacción intramicelar en micelas mezcladas
$\gamma_{i,M}$	coeficiente de actividad del componente i en la micela
$\delta_{fs}$	densidad de la fase superior del coacervato
$\delta_{fi}$	densidad de la fase inferior del coacervato
$\Delta\kappa$	diferencia entre la conductividad específica extrapolada desde concentraciones premicelares y la conductividad total
$\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$	energía libre de micelización en exceso
$\zeta$	potencial zeta
v	volumen de la cadena alquílica

### Acrónimos

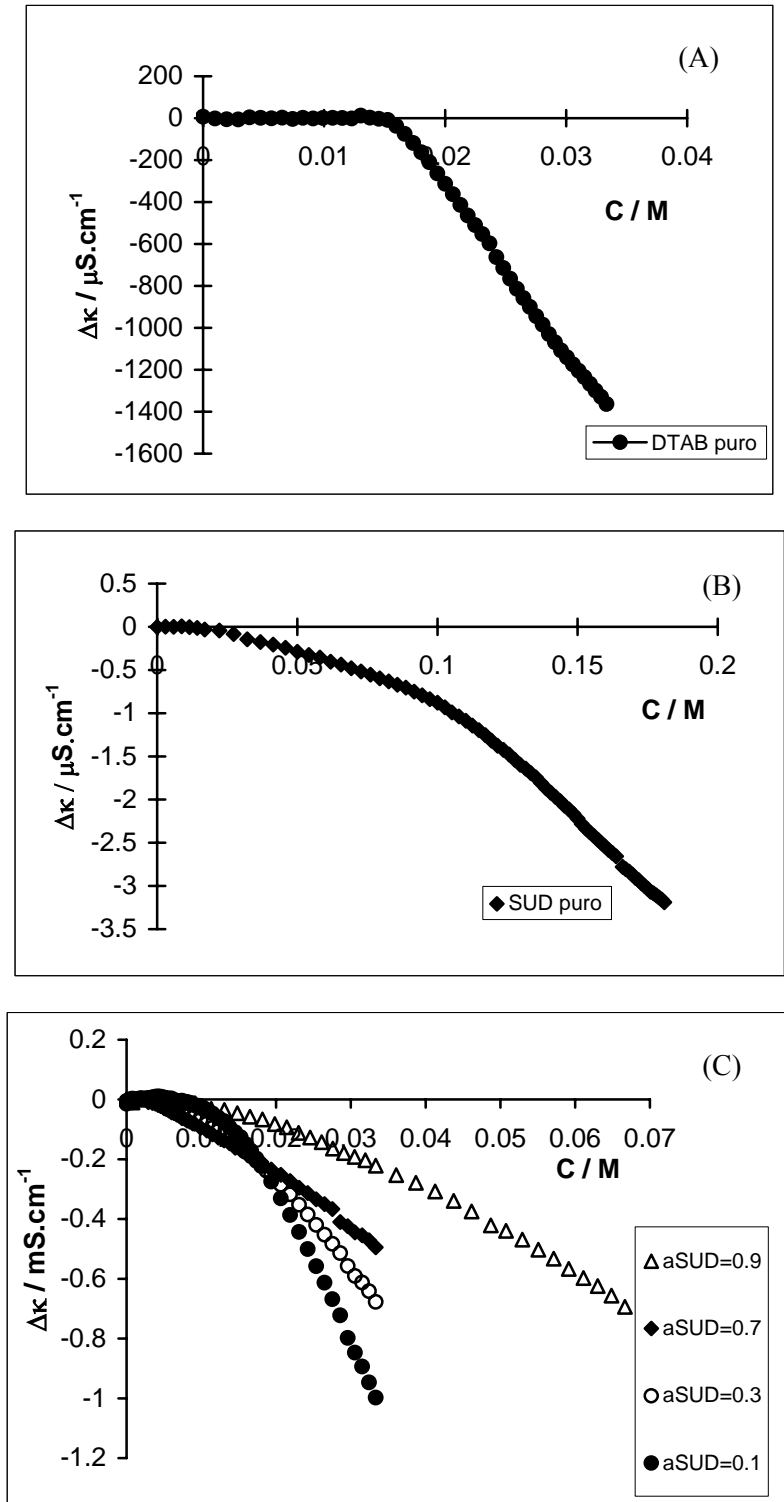
CMC	concentración micelar crítica
CPP	parámetro crítico de empaquetamiento
DTAB	bromuro de dodeciltrimetilamonio
HTAB	bromuro de hexadeciltrimetilamonio
NaOL	oleato de sodio
SDS	dodecilsulfato de sodio
SUD	undecenoato de sodio

---



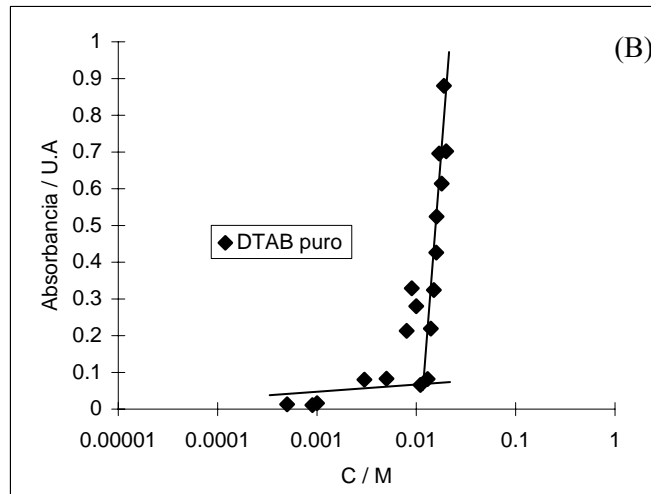
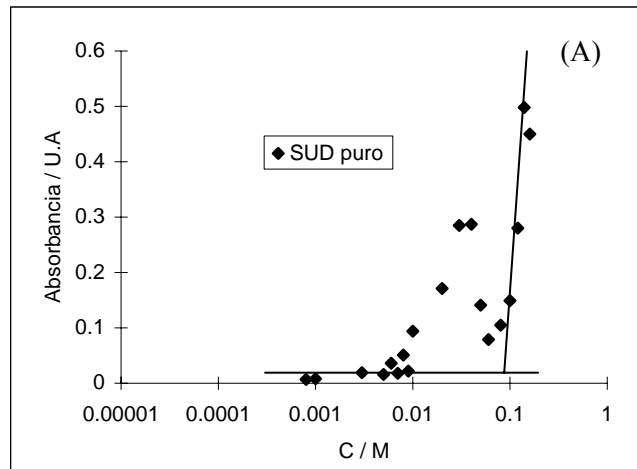
5.8 APÉNDICE

5.8.1 CONDUCTIVIDAD

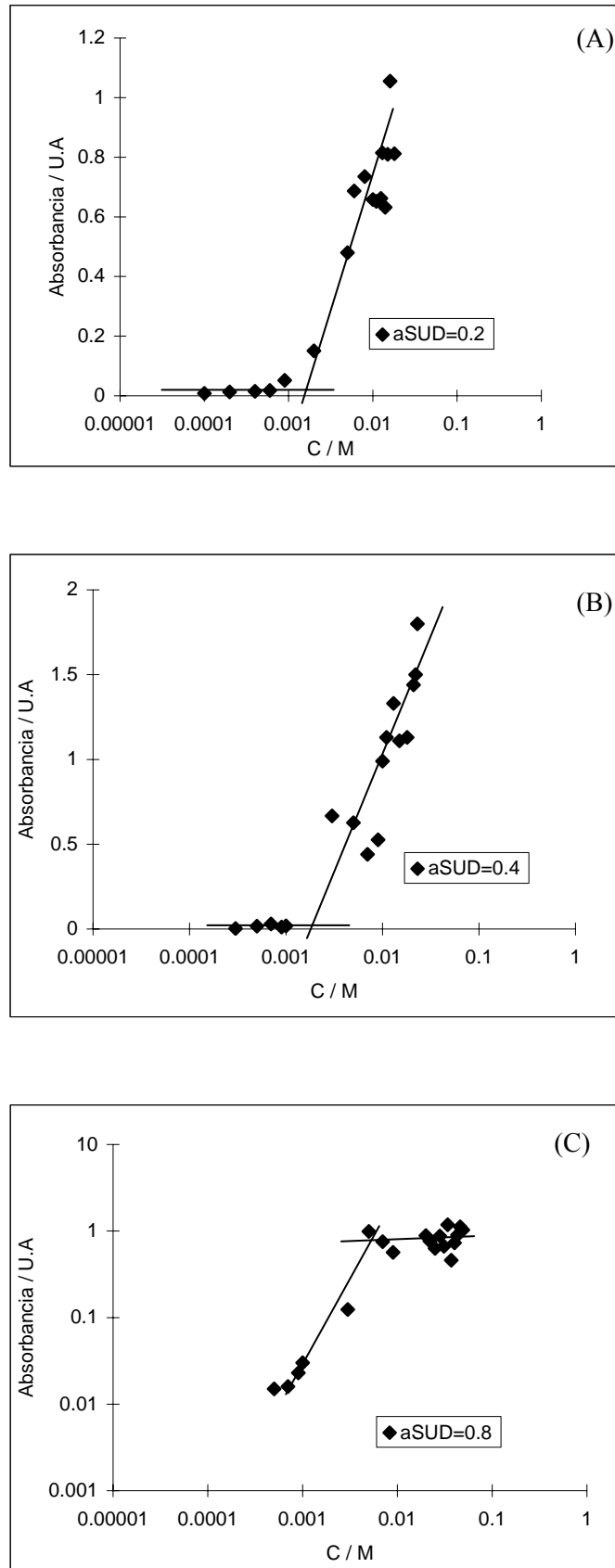


**Figura 5.10**  $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{\text{extrap}}$  en función de la Concentración.  $\kappa$  es la conductividad específica por encima del quiebre y  $\kappa_{\text{extrap}}$  la que correspondería a esa misma concentración por extrapolación de la dependencia de  $\kappa$  con  $C$  entre la CMC y el quiebre. (A) DTAB puro, (B) SUD puro, (C) Varias fracciones molares de SUD.

5.8.2 ABSORBANCIA



**Figura 5.11** Medidas de Absorbancia en función de la concentración.  
(A) Sud puro. (B) DTAB puro.  
Colorante: Sudan III,  $\lambda=490$  nm



**Figura 5.12** Medidas de Absorbancia en función de la concentración para distintas fracciones molares de SUD: (A)  $\alpha_{\text{SUD}}=0.2$  (B)  $\alpha_{\text{SUD}}=0.4$  (C)  $\alpha_{\text{SUD}}=0.8$ . Colorante: Sudan III,  $\lambda=490$  nm

## 5.8.3 CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

**Tabla 5.1**  
Concentración micelar crítica del sistema SUD-DTAB obtenida por medidas de conductividad, solubilización con Sudan III y coloración con Rodamina 6 G. Corresponde a la Figura 5.2

$\alpha_{\text{SUD}}$	CMC / M			CMC promedio / M	desviación
	$\Delta k$	Rodamina 6 G	Solubilización de colorantes		
0	0.0166	0.0150	0.0140	<b>0.0152</b>	0.0013
0.1	0.00340	0.00400	0.00421	<b>0.00387</b>	0.00042
0.2	0.00316	0.00180	0.00250	<b>0.00249</b>	0.00068
0.3	0.00375	0.00230	0.00268	<b>0.00291</b>	0.00075
0.4	0.00194	0.00180	0.00250	<b>0.00208</b>	0.00037
0.7	0.00280	0.00250	0.00220	<b>0.00250</b>	0.00030
0.8	0.00598	0.00500	0.00600	<b>0.00566</b>	0.00057
0.9	0.00490	0.00550	0.00595	<b>0.00545</b>	0.00053
1	0.13	0.13	0.10	<b>0.12</b>	0.02

## 5.8.4 MODELO DE MICELA

Se modeló una micela con número de agregación  $N = 60$  y  $X_{\text{SUD}}=0.37$ . Se utilizaron datos de volumen molar parcial proporcionados por Lepori y Gianni [53]:

Volumen molar parcial de  $\text{DTA}^+ = 262 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Volumen molar parcial de  $\text{UD}^- = 172 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Volumen molar del grupo trimetilamonio ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ) =  $69.62 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Volumen molar del grupo carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) =  $12.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Volumen molar del grupo  $=\text{CH}_2 = 18.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Volumen molar del grupo  $=\text{CH}- = 13.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Volumen molar del grupo metileno unido al  $\text{CH}=\text{CH}_2 = 15.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Radio de la molécula de agua = 0.124 nm

Ejemplo de cálculo del volumen para  $\text{DTA}^+$ :

$$262 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}} \times \left( \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} \right)^3 \times \left( \frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}} \right)^3 = 0.435 \frac{\text{nm}^3}{\text{molécula}}$$

Entonces el volumen para cada molécula es:

$$\text{Volumen de DTA}^+ = 0.4352 \text{ nm}^3$$

$$\text{Volumen de UD}^- = 0.2857 \text{ nm}^3$$

$$\text{Volumen del grupo N(CH}_3)_3^+ \text{ o TA}^+ = 0.1156 \text{ nm}^3$$

$$\text{Volumen del grupo carboxilato (-COO}^-) = 0.02135 \text{ nm}^3$$

$$\text{Volumen del grupo =CH}_2 = 0.03126 \text{ nm}^3$$

$$\text{Volumen del grupo =CH-} = 0.02208 \text{ nm}^3$$

$$\text{Volumen del grupo metileno unido al CH=CH}_2 = 0.02646 \text{ nm}^3$$

### NÚCLEO HIDROCARBONADO:

▲ El volumen del núcleo hidrocarbonado,  $V_{nh}$ , se calcula como:

$$V_{nh} = N \left[ X_{DTAB} (V_{DTA^+} - V_{TA^+}) + X_{SUD} (V_{UD^-} - V_{COO^-}) \right]$$

$$V_{nh} = 60 \left[ 0.63 \times (0.4352 \text{ nm}^3 - 0.1156 \text{ nm}^3) + 0.37 \times (0.2857 \text{ nm}^3 - 0.02135 \text{ nm}^3) \right] \approx 17.95 \text{ nm}^3$$

▲ Radio del núcleo hidrocarbonado:

$$V_{nh} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rightarrow r = \left( V_{nh} \times \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$$

$$r_{nh} = \left( 17.95 \text{ nm}^3 \times \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} = 1.62 \text{ nm}$$

▲ Área del núcleo hidrocarbonado:

$$A_{nh} = 4 \pi r^2$$

$$A_{nh} = 4\pi(1.62 \text{ nm})^2 = 32.98 \text{ nm}^2$$

▲ Área por molécula micelizada,  $A_m$ :

$$A_m = \frac{A_{nh}}{N} = \frac{32.98 \text{ nm}^2}{60} = 0.55 \text{ nm}^2$$

SUPERFICIE MICELAR:

▲ Grupo  $N(CH_3)_3^+$ :

$$r_{TA^+} = \left( 0.1156 \text{ nm}^3 \times \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} = 0.302 \text{ nm}$$

Como se halla hidratado se debe sumar el radio del agua:

$$r_{TA^+h} = r_{TA^+} + r_{\text{agua}} = 0.302 \text{ nm} + 0.124 \text{ nm} = 0.426 \text{ nm}$$

El área ocupada por el grupo en la superficie es:

$$A_{TA^+h} = \pi r_{TA^+h}^2 = \pi (0.426 \text{ nm})^2 = 0.57 \text{ nm}^2$$

También puede obtenerse el radio de la micela modelo, teniendo en cuenta el tamaño del grupo predominante  $-N^+(CH_3)_3$  y la capa de hidratación de estos grupos:

$$r_{\text{micela}} = 1.62 \text{ nm} + 0.426 \text{ nm} = 2.05 \text{ nm}$$

▲ Grupo  $-\text{COO}^-$ :

$$r_{\text{COO}^-} = \left( 0.02135 \text{ nm}^3 \times \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} = 0.172 \text{ nm}$$

Como se halla hidratado se debe sumar el radio del agua:

$$r_{\text{COO}^-h} = 0.172 \text{ nm} + 0.124 \text{ nm} = 0.296 \text{ nm}$$

El área ocupada por el grupo en la superficie es:

$$A_{\text{COO}^-h} = \pi (0.296 \text{ nm})^2 = 0.28 \text{ nm}^2$$

▲ Área por grupo polar en la micela:

$$A = X_{DTAB} \times A_{TA^+h} + X_{SUD} \times A_{\text{COO}^-h}$$

$$A = 0.63 \times 0.57 \text{ nm}^2 + 0.37 \times 0.28 \text{ nm}^2 = 0.46 \text{ nm}^2$$

▲ Área del núcleo hidrocarbonado en contacto con el agua,  $A_{\text{nh/a}}$ , se calcula como la diferencia entre el área por molécula micelizada y el área por grupo polar en la micela:

$$A_{\text{nh/a}} = 0.55 \text{ nm}^2 - 0.46 \text{ nm}^2 = 0.09 \text{ nm}^2$$

Una porción de la cadena de SUD se curva para mantener los grupos carboxilato y  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  en la superficie:

▲ Grupo  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ :

♦ Grupo  $=\text{CH}_2$ :

$$r_{=\text{CH}_2} = \left( 0.03126 \text{ nm}^3 \times \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} = 0.195 \text{ nm}$$

$$A_{=\text{CH}_2} = \pi(0.195 \text{ nm})^2 = 0.12 \text{ nm}^2$$

♦ Grupo  $=\text{CH}$ :

$$r_{=\text{CH}} = \left( 0.02208 \text{ nm}^3 \times \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} = 0.174 \text{ nm}$$

$$A_{=\text{CH}} = \pi(0.174 \text{ nm})^2 = 0.095 \text{ nm}^2$$

♦ Grupo  $\text{CH}_2$  unido al  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ :

$$r_{\text{CH}_2-} = \left( 0.02646 \text{ nm}^3 \times \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} = 0.185 \text{ nm}$$

$$A_{\text{CH}_2-} = \pi(0.185 \text{ nm})^2 = 0.11 \text{ nm}^2$$

♦ Área ocupada por  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ :

$$A_{-\text{CH}=\text{CH}_2} = 0.12 \text{ nm}^2 + 0.095 \text{ nm}^2 = 0.215 \text{ nm}^2$$

Solo una porción del grupo metileno unido al doble enlace se ubica en la superficie de la micela por ello no se considera su área total sino una proporción de ésta:

♦ Área ocupada por  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ :

$$A_{-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2} = A_{-\text{CH}=\text{CH}_2} + \%A_{\text{CH}_2-} = 0.215 + 0.033 = 0.248 \text{ nm}^2$$

Si se divide el área del núcleo hidrocarbonado en contacto con el agua por el área ocupada por el grupo  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  se obtiene la proporción de este grupo en la micela:

$$\frac{A_{\text{nh/a}}}{A_{-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2}} = \frac{0.09 \text{ nm}^2}{0.248 \text{ nm}^2} = 0.36$$

Teniendo en cuenta la serie de aproximaciones hechas, la concordancia es muy buena.

## 5.9 BIBLIOGRAFÍA

---

1. Filipovic –Vincekovic N, Bujan M, Dragecevic D, Nekić N *Colloid Polym Sci* 273:182 (1995)
  2. Amante JC, Scamehorn JF, Harwell JH *J Colloid Interface Sci*, 144:243 (1991)
  3. Jockela P, Jönsson B, Wennerström H *Progr Colloid Polym Sci* 70:17 (1985)
  4. Boglioni P in Mittal KL, Bothorel P, Eds *Surfactants in Solution*, vol. 4, Plenum Press, New York p. 393-404 (1987)
  5. Herrington KL, Kaler EW, Miller DD, Zasadzinski JA, Chiruvolu S *J. Phys Chem* 97:13792 (1993)
  6. Matsuki H, Aratono M, Kaneshina S, Motomura K *J Colloid Interface Sci* 191: 120 (1997)
  7. Halle B, Landgren M, Jönsson B *J Phys (Paris)*, 49:1235 (1988)
  8. Szliefer I, Ben-Shaul A, Gelbart WM *J Phys Chem* 88: 7094 (1967)
  9. Maeda H *J Colloid Interface Sci* 172:98 (1995)
  10. Nishikido N, in Ogino K, Abe M, Eds. *Mixed Surfactant Systems*, cap. 2, pp 32-43, Dekker, New York (1993)
  11. J.L.Rodríguez, P.C. Schulz y J.E. Puig, *Colloid Polym Sci* 277: 1072-1078 (1999).
  12. Rodríguez JL, Schulz PC, Pieroni O, Vuano B., *Colloid Polym Sci* 282 (7) 734-739 (2004).
  13. Scowen RV, Leja S *Can J Chem* 45: 2821 (1967)
  14. Oakenfull DG, Fenwick DE *Aust J Chem* 26:2649 (1973)
  15. Edlund H, Sadaghiani A, Khan A *Langmuir* 13:4953 (1997)
  16. Rodríguez JL, Schulz PC, Puig JE *Colloid Polym Sci* 277:1072 (1999)
  17. Sprange ED, Ducker DC, Larrabee CE *J Colloid Interface Sci* 92:416 (1983)
  18. Katsu T *Colloids Surf* 60:199 (1991)
  19. Causi S, de Lisi R, Milioto S, Tirona N *J Phys Chem* 95:5664 (1991)
  20. Ingram T, Jones MN *Trans Faraday Soc* 65:297 (1969)
  21. Holland PM, Rubingh DN *J Phys Chem* 87:1984 (1983)
  22. Liu I, Rosen MJ *J Colloid Interface Sci* 179:454 (1996)
  23. Miyagishi JH, Ishibai Y, Asakawa T, Nishida M *J Colloid Interface Sci* 103:164 (1985)
  24. Treiner C, Vaution C, Miralles E, Puiseux F *Colloids Surf* 14:285 (1985)
-



25. Rubingh DN In: Mittal KL (ed) *Solution Chemistry of Surfactants*, vol I, Plenum, New York pp 337 (1979)
  26. Swanson-Vethamuthu M, Almgren M, Ansson P, Zheo J *Langmuir* 12:2186 (1996)
  27. Larrabee C, Sprague E J *Colloid Interface Sci* 114:256 (1986)
  28. Schulz PC, Minardi RM, Vuano B *Colloid Polym Sci* 277:837 (1999)
  29. Anacker EW, Ghose HM, *J Phys Chem* 67:1713 (1963)
  30. Morini MA, Schulz PC, Puig JE *Colloid Polym Sci* 274:662 (1996)
  31. Schulz PC, Gschaider de Ferreira ME, Pedroni V *Latin American Applied Research* 23:237 (1993)
  32. Shishido S *Bull Chem Soc Japan* 24:41 (1951)
  33. El-Kadi N, Martins F, Clausse D, Schulz PC *Colloid Polym Sci* 281:353 (2003)
  34. Furutaka S, Ikawa S-I *J Phys Chem* 108:1347 (1998)
  35. Furutaka S, Ikawa S-I *J Chem Phys* 108:5159 (1998)
  36. Goldman M, Crisler RO *J Org Chem* 23:751 (1958)
  37. Oki M, Iwamura H *Bull Chem Soc Japn* 33:717 (1960)
  38. Rablen PR, Lockman JW, Jorgensen WL *J Phys Chem A* 102:3782 (1998)
  39. Atwood JL *Nature* 349:683 (1991)
  40. Stigter D *J Colloid Interface Sci* 23:379 (1967)
  41. Clifford J, Pethica BA *Trans Faraday Soc* 61:182 (1965)
  42. Clifford J *Trans Faraday Soc* 61:1276 (1965)
  43. Stigter D *J Phys Chem* 78:2480 (1974)
  44. Muller M, Pellerin JM, Chen WW *J Phys Chem* 76:3012 (1972)
  45. Drakenberg T, Lindman B *J Colloid Interface Sci* 44:184 (1973)
  46. Walker T *J Colloid Interface Sci* 45:372 (1973)
  47. Griffith GH, Dehlinger PH, Van SP *J Membrane Biol* 15:159 (1974)
  48. Ekwall P, Mandell L, Solyom P *J Colloid Interface Sci* 35:519 (1971)
  49. Fowkes FM *J Adhes Sci Technol* 1:7 (1987)
  50. Fowkes FM *J Phys Chem* 67:2538 (1963)
  51. Lepori L, Gianni P *J Solutn Chem* 29:405 (2000)
  52. Solyom P, Ekwall P *Chimie Physique Applique'*, *Treatments Agents de Surface*, CR Congre` s Internationale des Detergents 5th 1968 2:1041 (1969)
  53. McBain JW, Kawakami J, Lucz HP *J Am Chem Soc* 55:2762–2763 (1933)
  54. Fowkes FM *J Phys Chem* 66:385 (1962)
  55. Joos P *Bull Chem Soc Belg* 76:591 (1967)
-

56. Rodakiewicz-Nowak J J Colloid Interface Sci 85:586 (1982)
  57. Rodakiewicz-Nowak J J Colloid Interface Sci 84:532 (1982)
  58. Rodakiewicz-Nowak J Colloids Surfaces 6:143 (1983)
  59. Luchasen-Reynders EH Progr. Surf Membr Sci 10:253 (1976)
  60. Stigter D, Mysels KJ J Phys Chem 59:45 (1955)
  61. Hoyer HW, Marmo A J Phys Chem 65:1807 (1961)
  62. Morini MA, Schulz PC Colloid Polym Sci 275:802 (1997)
  63. Mitchell DJ, Ninham BW J Chem Soc Faraday Trans 2 77:776 (1980)
-