

6

**EL COMPORTAMIENTO VOLUMÉTRICO Y DE
HIDRATACIÓN DEL SISTEMA CATANIÓNICO
10-UNDECENOATO DE SODIO-
BROMURO DE DODECILTRIMETILAMONIO**

6.1 INTRODUCCIÓN

A pesar de la importancia de la solubilización y micelización mezclada, solo unos pocos estudios tratan sobre las propiedades volumétricas de sistemas solubilizados o de micelas mezcladas [1, 2, 3, 4, 5]. Una de las propiedades volumétricas de tales soluciones es expresada por el volumen molar parcial, V_{mp} , que es una útil función para caracterizar la interacción soluto-solvente y puede proporcionar información valiosa acerca de la termodinámica de la micelización mezclada. En micelas mezcladas, el V_{mp} da información acerca de las interacciones surfactante-surfactante en el núcleo micelar hidrocarbonado cuando se aplica el modelo de formación de micelas tratadas como pseudofases [6].

Otra importante información en la química coloidal es la hidratación micelar. Se puede obtener de datos de viscosidad. En general la hidratación micelar es fácilmente comprendida debido a que las micelas son más o menos esféricas, y su superficie es una combinación de grupos cargados, algunos contraiones y algo de superficie hidrocarbonada expuesta a agua. Sin embargo, en esta tesis se estudió un sistema más bien no común, la mezcla acuosa catiónica SUD-DTAB. Aquí la superficie de las micelas contiene grupos carboxilato y trimetilamonio, contraiones sodio y bromuro, y la superficie hidrocarbonada es una

combinación de hidrocarburo saturado hidrofóbico y grupos vinilo hidrofílicos, los cuales pueden formar enlaces de hidrógeno entre los electrones π del doble enlace y el agua.

6.2 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) ha sido detallada en el punto 2.2 del Capítulo 2. En el mismo capítulo se analiza la teoría de densidad de sistemas mezclados (punto 2.5), viscosidad (punto 2.6) e hidrólisis micelar estudiada con mediciones de pH (punto 2.7).

La teoría para el cálculo del grado de ionización micelar mediante mediciones de conductividad ha sido explicitada en el punto 3.1.2.1 del Capítulo 3.

La modelamiento computacional fue realizada por la Dra. Lujan Ferreira.

6.3 EXPERIMENTAL

Tanto el SUD como el DTAB fueron obtenidos de Sigma y usados tal como se recibieron. La preparación de las soluciones se detalla en el inciso 5.3 del Capítulo 5 y los resultados del estudio a baja concentración pueden verse en la referencia [7].

Para determinar la dependencia de la densidad con la concentración, se midieron las diluciones de las soluciones concentradas para cada α_{SUD} , en una balanza de densidades chainomatic Becker'Sons con una precisión de $\pm 0.00001 \text{ g.cm}^{-3}$. Las mediciones de viscosidad se hicieron con un viscosímetro automático de Ostwald, mediante titulación con agua de las soluciones concentradas con diferente α_{SUD} . En el Apéndice 6.8 se presentan los gráficos obtenidos de estas mediciones.

Cuando se calcularon límites de error, el nivel de confianza fue de 0.90.

Todas las mediciones se hicieron a 25.0 °C.

El modelado mecánico-molecular de la interacción de los electrones π – agua, fue realizado por la Dra. Lujan Ferreira con el programa Chem3D Ultra 5.0 Cambridge Sofá (1999). Éste incluye una mejora del software de Mecánica Molecular versión 2 (MM2) y el Método Parametrizado semiempírico versión 3 (PM3). El método MM2 se usó para explorar

la energía estérica de las diferentes conformaciones de las moléculas interactuantes. Una vez que se obtuvo la minimización de la energía estérica, se realizó un cálculo PM3 de la entalpía de formación. Los cambios de entalpía y energía estérica de interacción se calcularon como diferencia entre la entalpía y energía estérica del producto (complejo etileno-agua a la distancia de equilibrio) menos la entalpía y energía estérica de los reactivos (etileno y agua a distancia infinita).

6.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.4.1 MEDICIONES DE DENSIDAD

6.4.1.1 Comportamiento por debajo de la CMC

Las mediciones de densidad (δ) en función de la concentración del surfactante C pueden ser utilizadas para determinar el volumen molar parcial, V_{mp} , donde M_{prom} es el peso molecular promedio de la mezcla y V el volumen de la solución de molalidad m que contiene 1000 g de agua:

$$V_{mp}^0 = \frac{1}{\delta} \left[M_{prom} - V \frac{\partial \delta}{\partial m} \right] \quad (6.1)$$

La Figura 6.1 muestra el volumen molar parcial a dilución infinita del monómero o surfactante no micelizado, $V_{mp,m}^0$, para diferentes mezclas en función de la fracción molar de SUD sin considerar al agua, α_{SUD} , el cual puede obtenerse por extrapolación a $C = 0$ de los valores de V_{mp}^0 calculados con la Ecuación 6.1 por debajo de la CMC.

El V_{mp}^0 ideal de la mezcla para un dado α_{SUD} puede calcularse como:

$$V_{mp,m,ideal}^0 = \alpha_{SUD} V_{mp,m,SUD}^0 + (1 - \alpha_{SUD}) V_{mp,m,DTAB}^0 \quad (6.2)$$

donde $V_{mp,m,SUD}^0$ y $V_{mp,m,DTAB}^0$ son los V_{mp} a dilución infinita de SUD y DTAB puros respectivamente, no micelizados. En la Figura 6.1 puede verse que el V_{mp} experimental,

$V_{mp,m}^0$, es menor que el ideal en la zona rica en DTAB, mientras que en la región rica en SUD, a la derecha del coacervato, el valor medido, $V_{mp,m}^0$, es mayor al ideal, $V_{mp,m,ideal}^0$.

Utilizando la contribución al V_{mp} de los grupos químicos que forman la molécula de SUD, obtenidos por Lepori y Gianni [8], el V_{mp} del SUD no micelizado fue calculado en $V_{mp,m,SUD}^o = 165.8 \pm 3.7 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. También se realizó otro cálculo utilizando para decanoato de sodio: $V_{mp,m,NaC10}^o = 149.5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, y para dodecanoato de sodio $V_{mp,m,NaC12}^o = 181.3 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, [9]. El V_{mp} de undecanoato de sodio computado con el promedio de estos valores experimentales, resultó $V_{mp,m,NaC11}^o = 165.4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, y para obtener el de SUD, se restan las contribuciones del grupo CH_2 - ($15.93 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) y CH_3 ($21.44 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$), y se adicionan las contribuciones de $\text{CH}_2=$ ($18.82 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) y $=\text{CH}-$ ($13.29 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) [11]. Se obtuvo un resultado de $V_{mp,m,SUD}^o = 160.14 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. El valor encontrado en este trabajo para el V_{mp} del SUD no micelizado es de $V_{mp,m,SUD}^o = 153 \pm 7 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, en buen acuerdo con el estimado teóricamente.

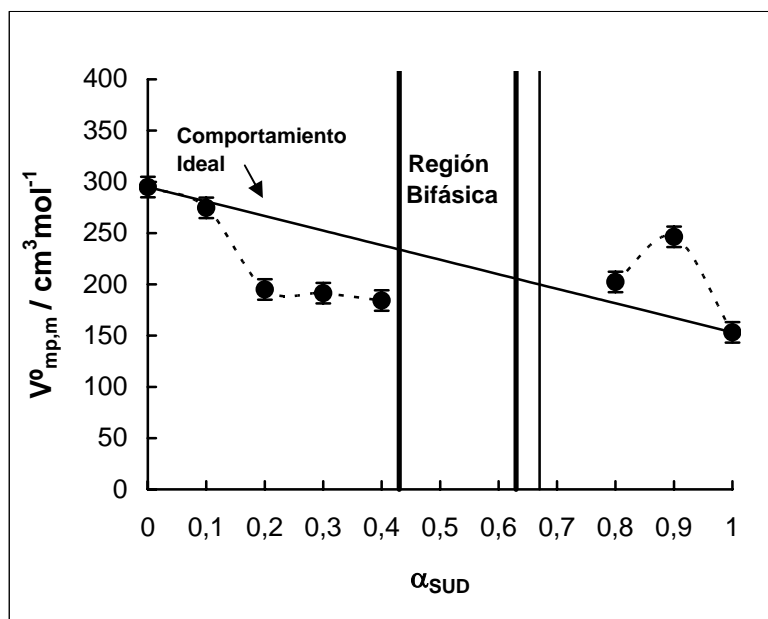


Figura 6.1 Volumen molar parcial a dilución infinita de mezclas no micelizadas, $V_{mp,m}^0$, en función de la composición de la mezcla α_{SUD} . La línea vertical en $\alpha_{SUD}=0.44$ indica la rápida aparición del coacervato. Las líneas verticales de la derecha indican una transición gradual hacia el coacervato. Las líneas punteadas son ayudas visuales.

Esa pequeña diferencia en los valores del V_{mp} para SUD, puede ser explicada con el trabajo de Lepori y Gianni [10], quienes encontraron que la presencia de dos grupos polares al final de una cadena hidrocarbonada larga, independientemente de su naturaleza y separación

mutua, produce una contracción del volumen con respecto al valor calculado del V_{mp} . Para poder explicar esto, se ha propuesto que ocurre una superposición parcial de las esferas de solvatación de esos centros hidrofílicos [11]. Esta hipótesis está de acuerdo con el hecho de que la distancia promedio entre grupos terminales de una cadena lineal, siguiendo consideraciones estadísticas, debería ser mas corta que la distancia correspondiente a la de la cadena cuando está completamente extendida. La conformación molecular de estos compuestos en agua incluye un plegamiento de la cadena.

Gianni y Lepori [10] sugieren que las moléculas de cadenas largas α,ω sustituidas en fase acuosa, asumen una conformación de plegamiento con forma de Ω , con los grupos terminales del mismo lado, pero no necesariamente con sus esferas de solvatación superpuestas. Dicha conformación puede ser más compacta con respecto a la de molécula lineal monofuncional y en consecuencia puede tener un menor V_{mp} debido a su más fácil empaquetamiento en agua.

El valor de V_{mp} para DTAB no micelizado obtenido en este trabajo fue de $V_{mp,m,DTAB}^o = 295.0 \pm 0.8 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, similar a los hallados en literatura: $285.1 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ [12]; $295.5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ [13]; $287.0 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ [14].

En conclusión, la superposición de las esferas de hidratación y los cambios conformacionales son probablemente los dos factores principales para determinar el signo y la magnitud de la desviación de las reglas de adición simple para compuestos bifuncionales.

En el inciso 6.8.1 (punto A) del Apéndice 6.8 se presentan los cálculos realizados para obtener $V_{mp,m}^o$.

6.4.1.2 Efecto de mezclado de surfactantes no micelizados

Se ve claramente en la Figura 6.1 que la interacción entre moléculas no micelizadas de SUD y DTAB es no ideal, ya que los valores experimentales de $V_{mp,m}^o$ son no ideales en este sistema mezclado.

Se observa un efecto diferente cuando la proporción de SUD es baja que cuando es alta. Por debajo de $\alpha_{SUD} = 0.42$, el V_{mp}^o experimental promedio es menor que el V_{mp}^o ideal. Esto puede deberse a la inclusión de iones DTA^+ en la conformación Ω de los iones UD^- por la formación de un par iónico a baja concentración. Esta estructura puede ser más compacta que la de dos iones separados, ocasionando una reducción del V_{mp}^o promedio. Por encima de

$\alpha_{SUD} = 0.67$, el efecto puede ser el contrario: la formación de un complejo SUD-DTAB puede afectar la conformación Ω produciendo un incremento en el V_{mp} .

6.4.1.3 Efecto de mezclado en el V_{mp} micelar

La Figura 6.2 muestra el V_{mp} de la mezcla de surfactante micelizado en la CMC a dilución infinita de micelas, $V_{mp,M}^0$, calculado con la Ecuación 6.1 cuando $C=CMC$, y el volumen molar parcial ideal del surfactante micelizado a dilución infinita de micelas, $V_{mp,M,ideal}^0$, calculado como:

$$V_{mp,M,ideal}^0 = X_{SUD}V_{mp,M,SUD}^0 + (1 - X_{SUD})V_{mp,M,DTAB}^0 \quad (6.3)$$

donde $V_{mp,M,SUD}^0$ y $V_{mp,M,DTAB}^0$ son los V_{mp} de los surfactantes puros micelizados SUD y DTAB en la CMC y X_{SUD} es la fracción molar de SUD en las micelas en la CMC de la mezcla [7]. En la Figura 6.2 puede verse que el V_{mp} experimental, $V_{mp,M}^0$, es mayor que el valor ideal en zonas ricas en DTAB, cuando α_{SUD} es menor a 0.41, mientras que en la región mas rica en SUD, $\alpha_{SUD} > 0.67$, $V_{mp,M}^0 < V_{mp,M,ideal}^0$.

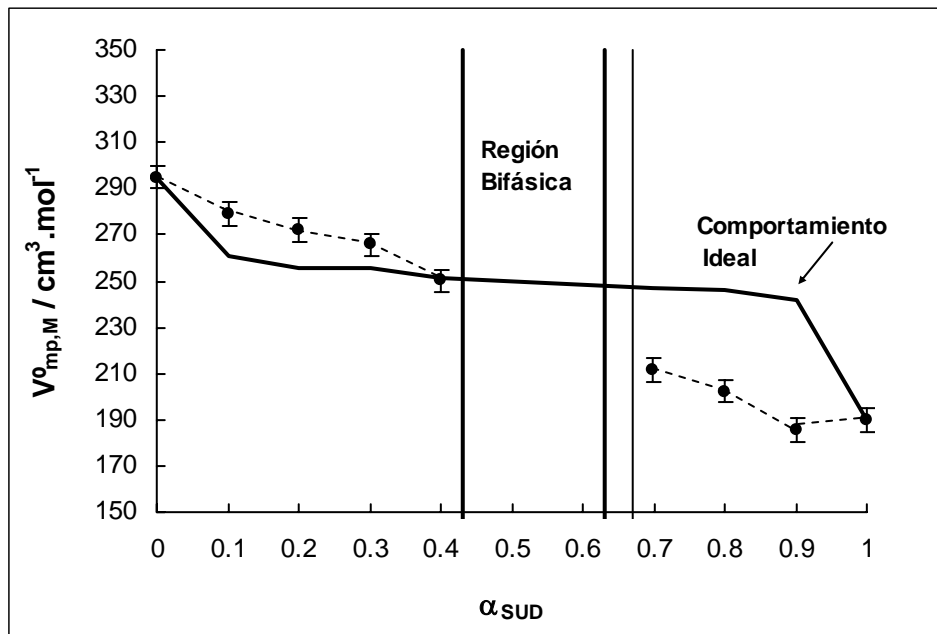


Figura 6.2 Volumen molar parcial del surfactante micelizado en la CMC, $V_{mp,M}^0$ y el volumen molar parcial ideal, $V_{mp,M,ideal}^0$, en función de la composición de la mezcla, α_{SUD} . Las líneas verticales tienen el mismo significado que en Figura 6.1.

La Figura 6.3 muestra el $V_{mp,M}^0$ como función de la composición de la micela, X_{SUD} , lo cual tiene más importancia que la representación en función de α_{SUD} . La tendencia es la misma, mostrando comportamiento ideal cuando $X_{SUD}=0.41$.

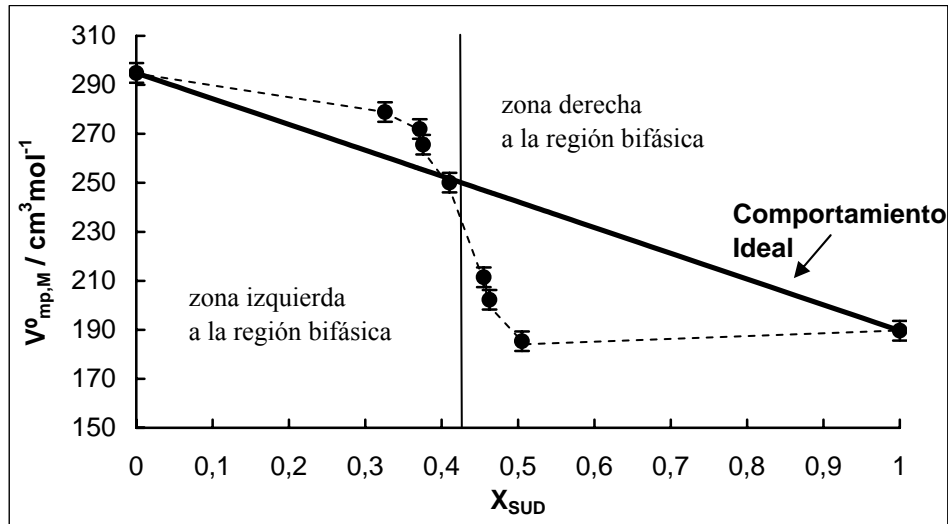


Figura 6.3 Volumen molar parcial del surfactante micelizado en la CMC, $V_{mp,M}^0$ y el volumen molar parcial, $V_{mp,M,ideal}^0$, en función de la composición de la micela X_{SUD} .

En general, la formación de la micela es acompañada por un aumento del $V_{mp,M}^0$ comparada con $V_{mp,m}^0$, [12]. Por ejemplo, para decanoato de sodio $V_{mp,M}^0 = 160.8 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ y $V_{mp,m}^0 = 149.5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$, para dodecanoato de sodio $V_{mp,M}^0 = 192.3 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ y $V_{mp,m}^0 = 181.3 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ [9], o $V_{mp,M}^0 = 207.2 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ y $V_{mp,m}^0 = 196.1 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ [15], para DTAB $V_{mp,M}^0 = 285.1 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ y $V_{mp,m}^0 = 278.1 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ [12], o $V_{mp,M}^0 = 295.5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ y $V_{mp,m}^0 = 287.0 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ [14].

De las Figuras 6.2 y 6.3 se deduce que el V_{mp} no es aditivo en el estado micelar. Hay un V_{mp} en exceso para el mezclado, $\Delta V_{mp,M}^{o \text{ mezclado}} = V_{mp,M}^{o \text{ experimental}} - V_{mp,M}^{o \text{ ideal}}$, es el cambio de volumen al micelizar. $\Delta V_{mp,M}^{o \text{ mezclado}}$ es positivo para $X_{SUD} < 0.41$ y negativo por encima de esta composición, como se observa en la Figura 6.4.

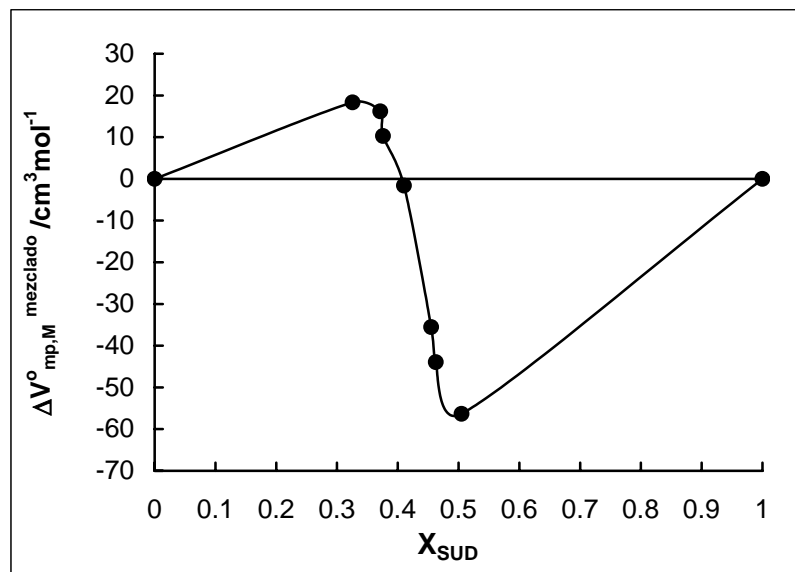


Figura 6.4 Cambio del volumen molar parcial, $\Delta V_{mp,M}^{\circ \text{mezclado}}$, en función de la composición de las micelas.

En mezclas de bromuro de alquiltrimetilamonio con hexaoxietileno dodecil éter o octaoxietileno dodecil éter, el cambio en V_{mp} en mezclas micelizadas con respecto al valor ideal, $\Delta V_{mp,M}^{\circ \text{mezclado}}$ fue nulo [4], sin embargo no fue cero la entalpía de mezclado, en consecuencia, el proceso de mezclado es no ideal. Lopata y col. [5] estudiaron el comportamiento volumétrico de mezclas aniónica / no iónica, catiónica / no iónica y aniónica / catiónica a una concentración total de surfactante mayor a la CMC. Para todas las mezclas estudiadas, encontraron $\Delta V_{mp,M}^{\circ \text{mezclado}} = 0$, mientras que las energías libres, entalpías y entropías de mezclado en la formación de la micela, presentaron una fuerte desviación negativa de la idealidad, [16]. Sin embargo, un sistema que no exhibe un cambio de volumen de mezclado no necesita satisfacer las ecuaciones que describen una solución normal con comportamiento ideal [17], es decir, no un sistema complejo como una micela. Lopata y col. [5] encontraron que adicionando un electrolito el volumen ideal de mezclado no cambia para los sistemas estudiados. Los resultados anteriores sugieren que las interacciones electrostáticas no afectan significativamente el volumen molar de las micelas mezcladas. Entonces, el núcleo hidrofóbico de la micela predomina en el comportamiento volumétrico en micelas mezcladas.

Lopata y col. [5] no pudieron comparar sus resultados con los del modelo de separación de pseudofase de la teoría de soluciones regulares para los datos de concentración micelar crítica, porque ellos trabajaron a concentraciones mayores a la CMC. En esta tesis, sí se pudieron comparar los resultados volumétricos obtenidos con la composición de las micelas obtenida por el modelo de soluciones regulares.

Las teorías modernas sobre el efecto de cambios de conformación molecular en el V_{mp} [18], pueden explicar parcialmente los cambios volumétricos en la formación de micelas mezcladas. Hirata y col. [18] encontraron cambios de $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ en V_{mp} cambiando dos ángulos conformacionales en el tripéptido alanina. Cuando dos surfactantes que tienen colas hidrocarbonadas similares coexisten en micelas mezcladas, es razonable suponer que la conformación de las colas en la micela no difiere de la que tienen en la micela del surfactante puro, pero cuando los surfactantes tienen colas distintas, la conformación de las cadenas en la micela difiere de la del surfactante puro.

El V_{mp} de grupos iónicos es menor que el de un grupo no polar de volumen similar, debido al efecto de polarización de la carga en agua con la consecuente contracción del volumen. El mismo efecto aparece en grupos polares, y esta disminución depende tanto de la polaridad como de la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno [8]. Entonces, los cambios que reducen la hidratación de los grupos en la micelización, producirán un incremento en el V_{mp} , y los cambios que aumentan la hidratación, reducirán el V_{mp} . La inclusión de agua en la estructura micelar puede contribuir a reducir el V_{mp} debido a la hidrofiliidad de los grupos vinilo.

El efecto anterior puede explicarse observando los valores de $\Delta V_{mp,M}^o \text{ mezclado}$ encontrados en este trabajo. El SUD en micelas que tienen $X_{SUD} < 0.41$, puede cambiar su conformación y puede producir la deshidratación parcial del grupo terminal $\text{CH}_2=\text{CH}-$ causando un incremento en el valor promedio de $V_{mp,M}^o$. En micelas con $X_{SUD} > 0.41$, los cambios conformacionales pueden causar la reducción del V_{mp} por inclusión de DTA^+ , en el plegamiento realizado por el ion UD^- para mantener los grupos $-\text{COO}^-$ y $\text{CH}_2=\text{CH}-$ en contacto con el agua.

Las interacciones entre SUD y DTAB en las micelas mezcladas no son ideales [7]. Como la no idealidad de las interacciones en micelas mezcladas no necesariamente involucra el volumen molar parcial [17], el comportamiento hallado aquí no era predecible a priori. Hasta donde conocemos, el sistema estudiado es el primero en mostrar dicho comportamiento.

En el inciso 6.8.1 (punto B) Apéndice 6.8 se presentan los cálculos realizados para obtener $V_{mp,M}^o$ y $\Delta V_{mp,M}^o \text{ mezclado}$.

6.4.2 MEDICIONES DE VISCOSIDAD

La viscosidad específica reducida $\eta_{\text{esp,r}} = (\eta/\eta_{\text{CMC}} - 1)/C_M$ se graficó en función de la concentración de surfactante micelizado C_M en g cm^{-3} . Aquí η y η_{CMC} son la viscosidad de la solución y la viscosidad en la concentración micelar crítica, CMC. Por extrapolación de $\eta_{\text{esp,r}}$ a $C_M = 0$ se encuentra la viscosidad intrínseca $[\eta]$. La Figura 6.5 muestra los valores de $[\eta]$ en la CMC en función de α_{SUD} . La Figura 6.6 muestra la viscosidad intrínseca en función de la composición de la micela X_{SUD} , obtenida de [7].

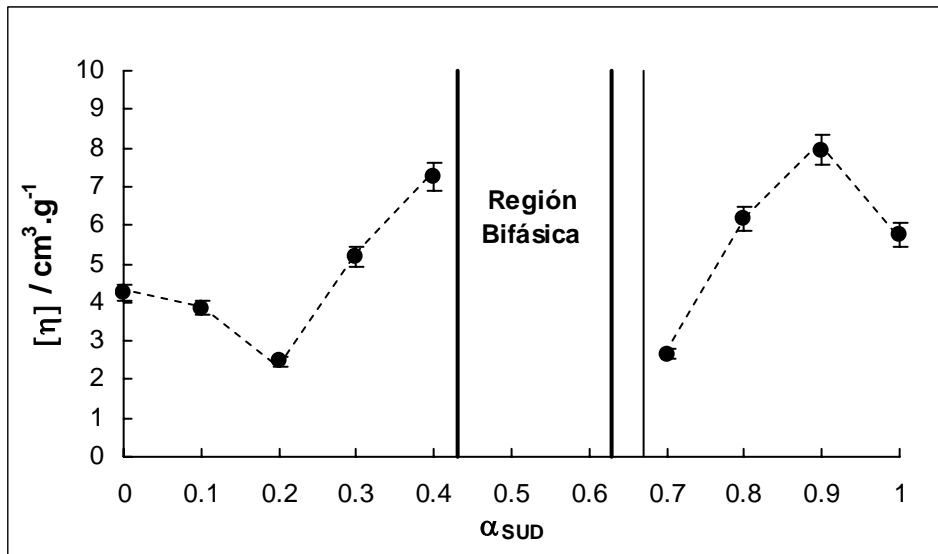


Figura 6.5 Viscosidad intrínseca $[\eta]$ en la CMC en función de α_{SUD} .

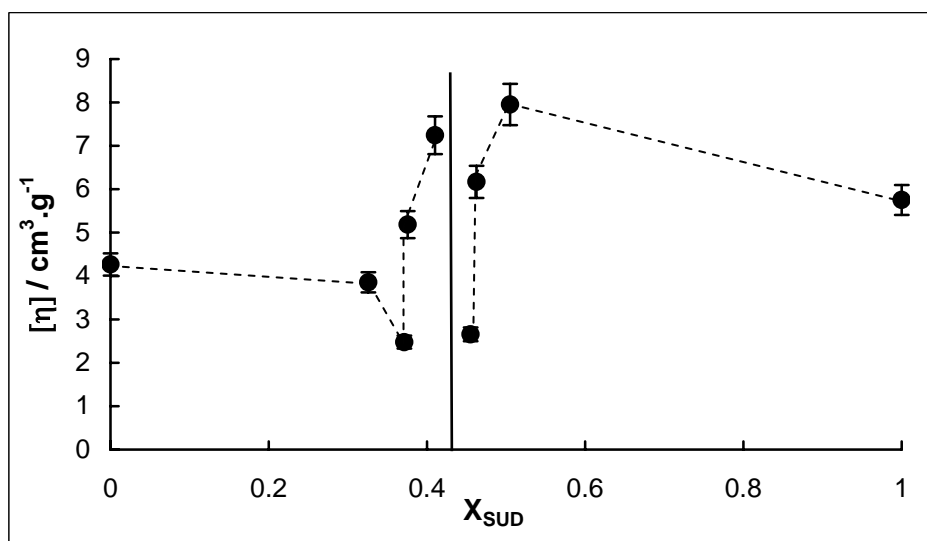


Figura 6.6 Viscosidad intrínseca $[\eta]$ en función de la composición de la micela X_{SUD} .

En el inciso 6.8.2 del Apéndice 6.8 se presentan los cálculos realizados para obtener la viscosidad intrínseca.

Para calcular la hidratación de la molécula de surfactante micelizado, como se explicitó en el inciso 2.6 del Capítulo 2, se empleó la siguiente ecuación:

$$[\eta] = vE(v_2 + w.v_1) \quad (6.4)$$

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. Como la viscosidad relativa en la CMC para todos los valores α_{SUD} es pequeña, se asumen micelas esféricas. Entonces se considera $v=2.5$, valor encontrado por Einstein y verificado para muchos coloides esféricos [19]. Se debe conocer la carga de la micela para conocer el valor del efecto electroviscoso E . Los valores de grado de ionización fueron publicados en la referencia [7]. Sin embargo, la verdadera carga de la micela no es conocida, porque parte de esa carga es neutralizada por la carga de grupos opuestos y también, por la inclusión de contraiones, Na^+ y Br^- , en la capa de Stern de la micela. Esto hace incierta la determinación de E para micelas mezcladas. Entonces, debido al bajo potencial superficial, el valor de E se asume unitario, [20]. El valor del volumen específico del surfactante micelizado v_2 se calculó como:

$$v_2 = \frac{V_{mp,M}^0}{M_{promCMC}} \quad (6.5)$$

donde $V_{mp,M}^0$ es el V_{mp} del surfactante micelizado en la mezcla a la CMC, y $M_{promCMC}$, el peso molecular promedio de la mezcla en la CMC, calculado como:

$$M_{promCMC} = X_{SUD}M_{SUD} + (1 - X_{SUD})M_{DTAB} \quad (6.6)$$

El valor del volumen específico del agua v_1 se tomó como $0.81659 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, [21]. Con estos valores se puede calcular w , que representa los gramos de agua por gramo de surfactante en las micelas, para cada α_{SUD} . El número de moléculas de agua por molécula de surfactante o número de hidratación fue calculada con $n_{hydr} = w.M_{promCMC}/M_{H_2O}$, donde M_{H_2O} es el peso molecular del agua. Los valores de n_{hydr} se representan en función X_{SUD} de en la Figura 6.7.

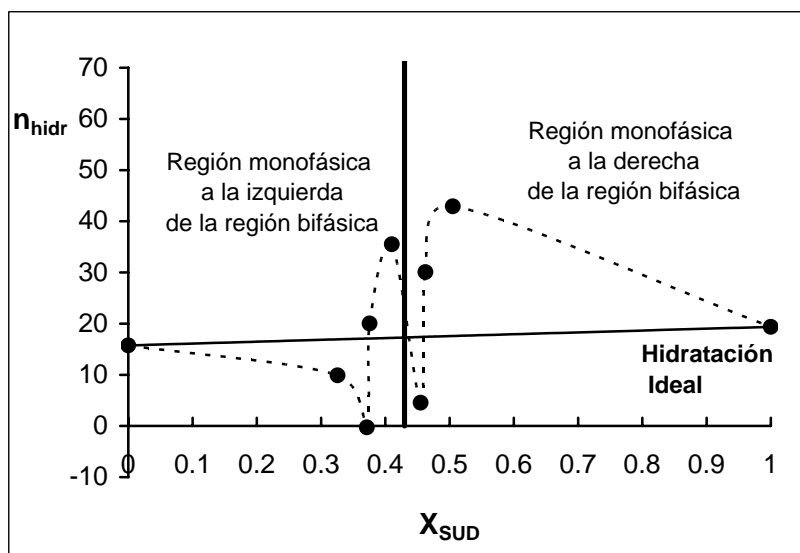


Figura 6.7 Número de hidratación de las micelas en función de X_{SUD} . (n_{hidr} : moléculas de agua por molécula de surfactante).

Los valores de hidratación para bromuros de alquiltrimetilamonio encontrados en literatura, se encuentran en un rango entre 60 y 70 moléculas de agua por molécula de surfactante, [22]. Para hidróxido de dodeciltrimetilamonio $n_{hidr} = 39.2 \pm 0.7$ [23], para el surfactante no iónico Triton X-100 es 43 [24], mientras que para el ión $C_{12}H_{25}NH_3^+$ micelizado es de 1.60 moléculas de agua por molécula de surfactante entre 20 y 30 °C [25]. Como el ión bromuro tiene un número de hidratación de 2 ± 1 [26,27], el bromohidrato de dodecilamonio tiene $n_{hidr} \approx 3.6$. Entonces, $n_{hidr} = 15.7 \pm 0.8$, el valor encontrado para el bromuro de dodeciltrimetilamonio en este trabajo, es un valor intermedio.

La hidratación para jabones de sodio es acerca de 10 [28,29]. Para dodecilsulfato de sodio fue informado como 6 [30], 8 [31] o 12 [32], pero se sugieren valores mayores en la referencia [33]. En este trabajo se encontró para undecenoato de sodio puro, un valor de 19.4 ± 3 moléculas de agua por ión surfactante. Considerando que 10 moléculas de agua componen la hidratación de un grupo carboxilato de sodio, las restantes 9.4 moléculas de agua deben corresponder a la hidratación de la interfaz hidrocarbonada-agua de la micela, que probablemente es cubierta por el grupo terminal hidrofílico $-CH=CH_2$. La Figura 6.7 muestra que el comportamiento es diferente a un lado y al otro de la región bifásica. Las micelas que tienen un contenido de SUD menor muestran deshidratación comparadas con el valor ideal. Se observa un mínimo de hidratación en $X_{SUD} = 0.37$, cuando el parámetro de interacción β_M muestra un mínimo y el grado de ionización, α , presenta un máximo [7]. Todo esto sugiere que en $X_{SUD} = 0.37$ la micela presenta un compactamiento máximo y los grupos con carga están cerca unos de otros. Esta situación puede producir deshidratación en ambos grupos

polares y en los dobles enlaces del SUD incluidos en la micela. Esto también puede explicar el aumento del V_{mp} de las micelas mezcladas en esta región. Cuando X_{SUD} aumenta, β_M se incrementa y α disminuye. La acumulación de dobles enlaces en la interfaz hidrocarbonada-agua de la micela puede explicar el aumento de hidratación. El incremento de β_M indica que las micelas son menos estables que una micela con composición $X_{SUD} = 0.37$. La captura de contraiones muestra que los grupos con carga opuesta están más lejos unos de otros, reteniendo moléculas de agua entre ellos.

Cuando la composición corresponde a las del lado derecho del coacervato, las micelas tienen valores similares de α , pero un gran incremento de β_M [7]. Esta situación puede ser causada por un exceso de dobles enlaces por encima de la proporción ideal $X_{SUD} \approx 0.39$ [7]. Probablemente el compactamiento de la micela se reduce cuando se incrementa X_{SUD} , causando un aumento en la hidratación por la inclusión de agua entre los grupos cabeza que están separados por los grupos hidrofílicos $-\text{CH}=\text{CH}_2$ cubriendo la interfaz hidrocarbonada-agua. Además, si ocurre intromisión de agua en el núcleo hidrocarbonado, como sugieren varios autores [34, 35, 36, 37, 38, 39], tal intromisión puede ser facilitada por la inclusión de los dobles enlaces en el núcleo hidrocarbonado de las micelas de SUD y de las micelas mezcladas. La inclusión de agua en el núcleo de las micelas puede contribuir a la reducción del V_{mp} .

En el inciso 6.8.3 del Apéndice 6.8 se presentan los cálculos realizados para obtener el número de hidratación.

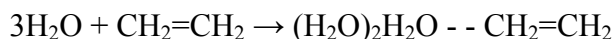
Se puede hacer una observación acerca del valor absoluto de la hidratación. Como la hidratación, en un sentido general, involucra la totalidad de interacciones soluto-solvente, distintos métodos experimentales pueden ser sensibles a diferentes fracciones de la interacción total. Cuando se define la hidratación como la cantidad de agua transportada por una partícula coloidal que se mueve como una unidad cinética en solución, determinada por mediciones de viscosidad, los efectos de hidratación y de los factores de forma no pueden ser evaluados por separado en forma inequívoca. Entender la hidratación desde el punto de vista estructural es complicado por la cantidad de fuentes de hidratación como la presencia de grupos cargados hidratados, enlace de hidrógeno y atrapamiento mecánico de varias clases (es decir, inclusión de porciones de agua atrapada mecánicamente en huecos y anfractuosidades de la estructura). También, el volumen específico de surfactante micelizado, v_2 , utilizado en el cálculo de la hidratación y determinado por medidas de viscosidad, en la ecuación Ecuación 6.5, debe estrictamente ser el de una molécula “seca” de surfactante mezclado promedio, es

decir, sin hidratación. Como consecuencia, el uso del V_{mp} para calcular v_2 , en la Ecuación 6.5, y asumir que el efecto electroviscoso $E = 1$, genera incertidumbre en los cálculos. Entonces, el valor absoluto de n_{hidr} encontrado en este trabajo se puede considerar como una estimación. Sin embargo, viendo los valores obtenidos para DTAB, el error no es muy elevado. Por lo tanto, lo explicado en base a lo obtenido resulta razonable.

6.4.3 MODELADO DE LA INTERACCIÓN ETILENO – AGUA

El modelo computacional de la interacción de los electrones π – agua fue desarrollado por la Doctora María Lujan Ferreira, considerando tres moléculas de agua y una molécula de etileno, en fase gaseosa Figura 6.8. La minimización de la energía estérica da una distancia mínima de una molécula de agua al centro una molécula de etileno de 0.236 nm, lo cual es una aproximación ya que las interacciones electrónicas son más importantes en el caso estudiado. Esta distancia está cerca de la de un enlace por puente de hidrógeno.

La entalpía, ΔH° , para la reacción:



fue calculada utilizando la entalpía de productos y reactivos, dando una entalpía de interacción negativa en fase gas con un mínimo de $-46.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. La energía típica de un enlace hidrógeno en agua líquida es del rango de $10\text{-}40 \text{ kJ mol}^{-1}$ [40]. La entalpía de interacción de n-butano y agua es de -4.3 kJ mol^{-1} obtenida de su entalpía de solubilización en agua, [40, p 130].

Con el Método Parametrizado semiempírico versión 3 (PM3), se minimizó la interacción de 3 moléculas de agua y una molécula de etileno y se obtuvo una distancia de enlace de hidrógeno entre el centro de etileno y una molécula de agua de 0.249 nm. La distancia para un enlace H-O entre las moléculas de agua en el clatrato $(\text{H}_2\text{O})_3$ fue calculada por el programa PM3 en un rango de 0.2528 - 0.2558 nm, cercano a los valores encontrados en literatura (0.26-0.30 nm [41]). Entonces, el enlace de hidrógeno entre una molécula de agua y el centro de una de etileno es más corto que el enlace entre dos moléculas de agua en el clatrato adyacente. La Figura 6.8 (derecha) muestra la compleja estructura cuando la energía es mínima.

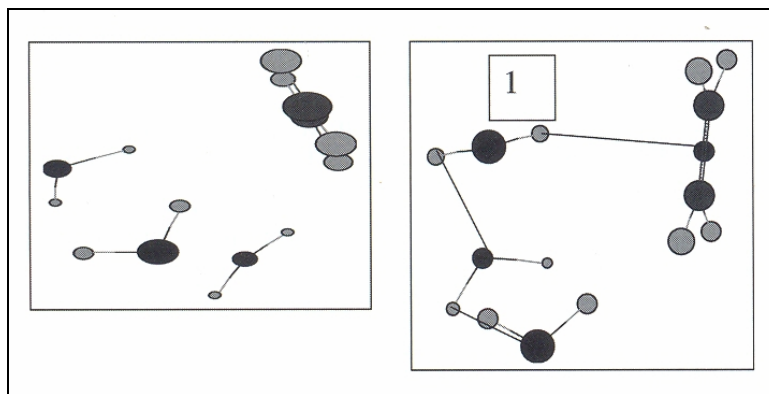


Figura 6.8 Interacción entre tres moléculas de agua y una molécula de etileno en fase gaseosa. *Izquierda*: las cuatro moléculas por separado, *Derecha*: el complejo, *1*: enlace hidrógeno formado entre la molécula de agua y los electrones π del etileno.

Por lo tanto, la simulación computacional confirma una interacción entre los electrones π alifáticos y el agua que es más fuerte que entre un hidrocarburo saturado y agua, y es ligeramente más fuerte que el enlace de hidrógeno agua-agua.

6.5 CONCLUSIONES

A diferencia de los resultados obtenidos en la literatura para micelas mezcladas que tienen el mismo tipo de cadenas hidrocarbonadas, las mezclas acuosas de SUD-DTAB muestran un comportamiento no ideal del volumen molar parcial cuando se produce la mezcla, tanto en estado micelizado como por debajo de la CMC.

Por debajo de la CMC, en sistemas menos ricos en SUD, el V_{mp} es menor que el ideal. Esto se explicó sobre la base de una sugerencia de Gianni y Lepori [10], quienes proponen que las cadenas hidrocarbonadas con dos grupos polares en posición α,ω toman en solución acuosa una conformación en forma de Ω , con los grupos terminales en el mismo lado. Esta conformación es más compacta que la lineal, reduciendo el contacto hidrocarburo-agua. En caso de defecto de SUD, posiblemente un ión DTA^+ se incluya dentro de la conformación Ω del UD^- , dando lugar a un dímero (o un n-mero, con n pequeño), y el agregado premicelar resultaría más compacto que la suma ponderada de los V_{mp} de ambos componentes puros. En sistemas ricos en SUD, el V_{mp} de la mezcla es superior al ideal, probablemente debido a la ruptura de la conformación Ω del SUD.

En el caso del sistema micelado, el V_{mp} de los componentes no fue aditivo, y se observó el fenómeno opuesto: el V_{mp} de la mezcla es mayor que el ideal en sistemas ricos en

SUD, y menor en los ricos en DTAB. La explicación es que en mezclas micelares ricas en DTAB, el SUD puede cambiar su conformación deshidratando parcialmente el vinilo terminal y causando un aumento de volumen molar parcial. Debe recordarse que el V_{mp} no refleja el volumen real de las moléculas sino que es una medida de la influencia de la inclusión del soluto sobre el volumen del total de la solución, es decir, una liberación de agua que estaba restringida por interacciones con el soluto, y que ahora puede formar parte de la estructura más abierta del agua en masa, produce un aumento del volumen total del sistema. Esta conclusión es reforzada por el comportamiento de hidratación, que muestra deshidratación parcial de las micelas en esta región del diagrama de fases, con respecto a lo esperado en una mezcla ideal.

En sistemas ricos en SUD, la inclusión de las moléculas de DTAB dentro de los lazos formados por las moléculas de SUD micelizadas para mantener tanto el grupo $\text{CH}_2=\text{CH}$ como el $-\text{COO}^-$ en la interfaz núcleo micelar-agua, puede producir un núcleo hidrocarbonado más compacto que el ideal y así reducir el V_{mp} con respecto al ideal. Sin embargo, la estructura de la capa de Stern podría ser más abierta, por separación entre los grupos $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ y COO^- por los grupos vinilo, permitiendo una mayor inclusión de agua en la micela como entidad cinética, lo que explicaría el aumento de hidratación micelar.

Hasta donde conocemos, éste es el primer caso informado de este tipo de fenómeno, el cual no es obvio, ya que otros sistemas micelares con comportamiento no ideal en varias propiedades, tales como la CMC y el número de agregación, son ideales en lo que se refiere al V_{mp} . Esto se explica porque el origen de la no idealidad de esos sistemas reside en las interacciones entre grupos polares en la capa de Stern, mientras que el origen de la idealidad o no del V_{mp} reside en el núcleo hidrocarbonado que constituye la mayor parte del volumen micelar.

El comportamiento complejo de la hidratación de las micelas en el mismo sistema mezclado es también no ideal y refleja la estructura y composición complejas de la superficie micelar. Si bien el cálculo de la hidratación micelar adolece de mayores incertezas que el del V_{mp} , las tendencias observadas se mantienen, aunque los valores absolutos deban tomarse con precaución.

La simulación computacional confirma una interacción entre los electrones π alifáticos y el agua que es más fuerte que entre un hidrocarburo saturado y agua, y es ligeramente más fuerte que el enlace de hidrógeno agua-agua. Esta era una situación conocida entre electrones π aromáticos y agua, pero había controversia sobre si la situación era extrapolable a los dobles

enlaces alifáticos. Los resultados obtenidos en esta simulación preliminar llevaron a realizar una simulación más completa que se desarrolla en el Capítulo 8.

6.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO

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

- **Sierra M.B.**, Morini M.A., Schulz P.C., Ferreira M.L., “Unusual volumetric and hydration behavior of the catanionic system sodium undecenoate – dodecyltrimethylammonium bromide”, *Colloid Polym. Sci.*, 283: 1016-1024 (2005).

6.7 NOTACIÓN

C	concentración total de la mezcla
C_M	concentración del surfactante micelizado
E	corrección por efecto electroviscoso
m	concentración molal: mol/1000 g de solvente
M	concentración molar: mol/litro de solución
M_{prom}	peso molecular promedio de la mezcla
$M_{prom,CMC}$	peso molecular promedio de la mezcla en la CMC
M_{H_2O}	peso molecular del agua
n_{hidr}	número de hidratación
V	volumen de la solución
V_{mp}	volumen molar parcial
$V_{mp,m}^0$	volumen molar parcial a dilución infinita del surfactante monómero o no micelizado
$V_{mp,m,i}^0$	volumen molar parcial del componente i a dilución infinita del surfactante monómero o no micelizado
$V_{mp,m,ideal}^0$	volumen molar parcial ideal a dilución infinita del surfactante monómero o no micelizado
$V_{mp,M}^0$	volumen molar parcial de la mezcla micelizada a dilución infinita de micelas
$V_{mp,M,i}^0$	volumen molar parcial del componente i micelizado a dilución infinita de micelas
$V_{mp,M,ideal}^0$	volumen molar parcial ideal de la mezcla micelizada a dilución infinita de micelas
v_1	volumen específico del solvente (agua)
v_2	volumen específico del surfactante seco
w	los gramos de agua por gramo de surfactante en las micelas
X_i	fracción molar del componente i en una micela mezclada, sin considerar al solvente

Letras Griegas

α	grado de ionización micelar
α_i	fracción molar del componente i en una mezcla de surfactantes, sin considerar al solvente
β_M	parámetro de interacción intramicelar en micelas mezcladas
δ	densidad
$\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$	energía libre de micelización en exceso
$\Delta V_{mp,M}^{o\ mezclado}$	volumen molar parcial en exceso para el mezclado a dilución infinita de micelas
η	viscosidad de la solución
η_{CMC}	viscosidad en la CMC
$\eta_{esp,r}$	viscosidad específica reducida
$[\eta]$	viscosidad intrínseca
v	factor de forma
Ω	conformación de plegamiento

Acrónimos

CMC	concentración micelar crítica
DTAB	bromuro de dodeciltrimetilamonio

MM2 mecánica molecular versión 2
PM3 método parametrizado semiempírico versión 3
SUD undecenoato de sodio

6.8 APÉNDICE

6.8.1 DENSIDAD

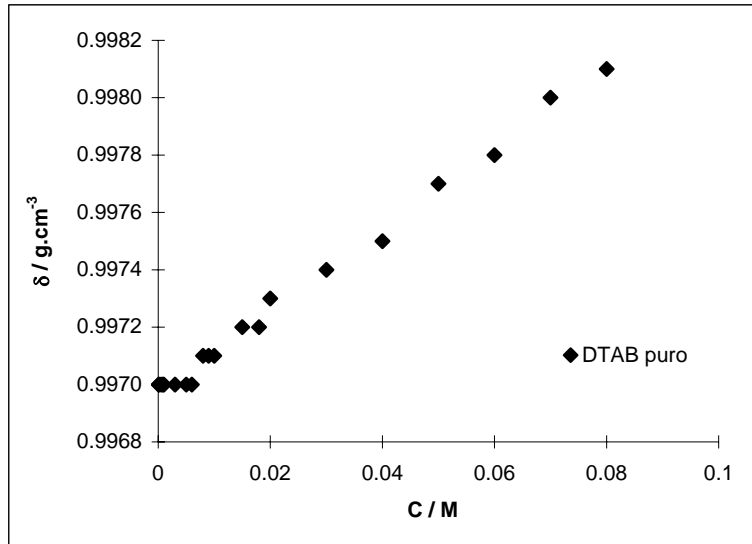


Figura 6.9 Densidad para distintas concentraciones de DTAB puro.

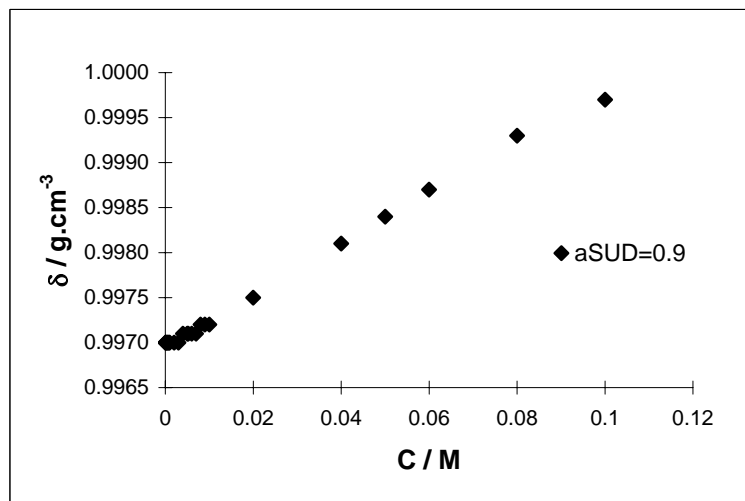


Figura 6.10 Densidad para distintas concentraciones de la mezcla con $\alpha_{SUD}=0.9$.

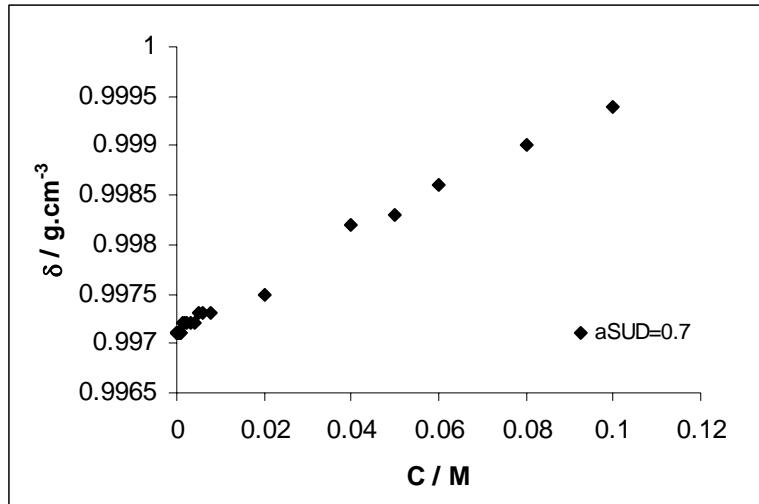


Figura 6.11 Densidad para distintas concentraciones de la mezcla con $\alpha_{SUD}=0.7$.

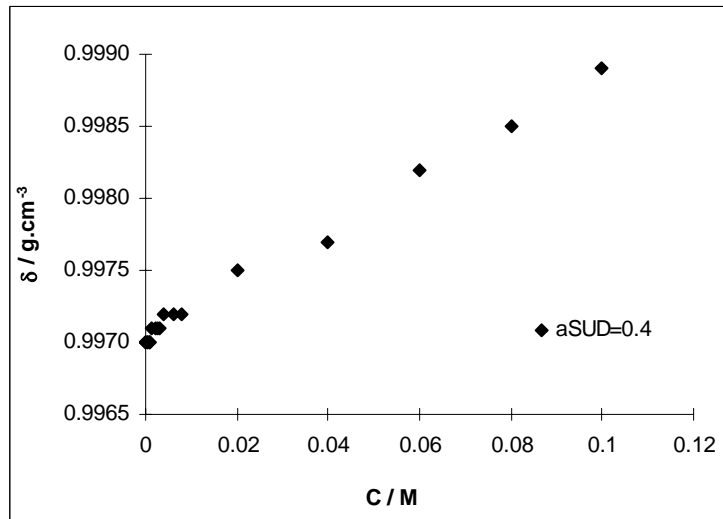


Figura 6.12 Densidad para distintas concentraciones de la mezcla con $\alpha_{SUD}=0.4$.

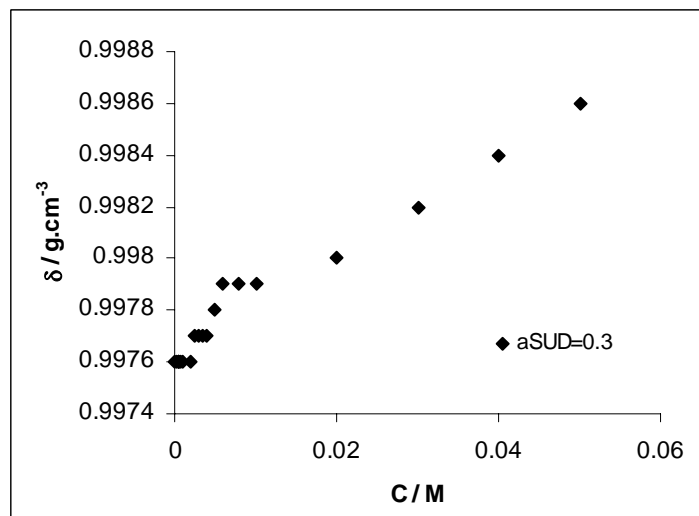


Figura 6.13 Densidad para distintas concentraciones de la mezcla con $\alpha_{SUD}=0.3$.

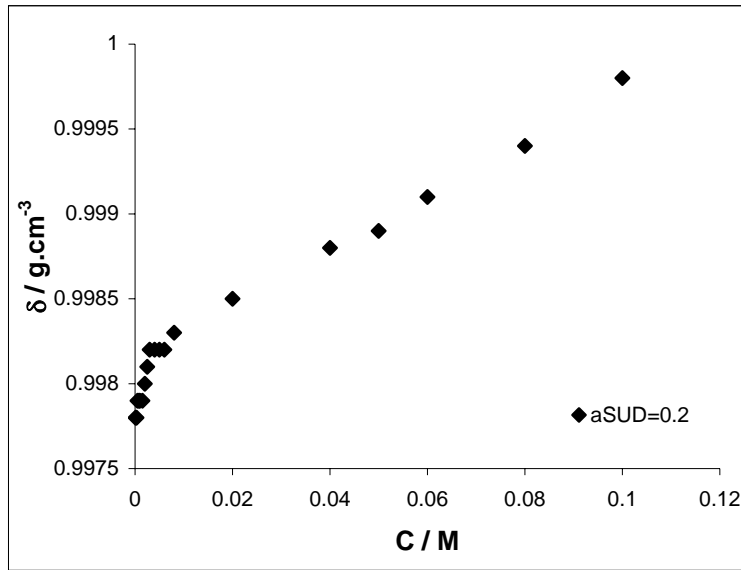


Figura 6.14 Densidad para distintas concentraciones de la mezcla con $\alpha_{SUD}=0.2$.

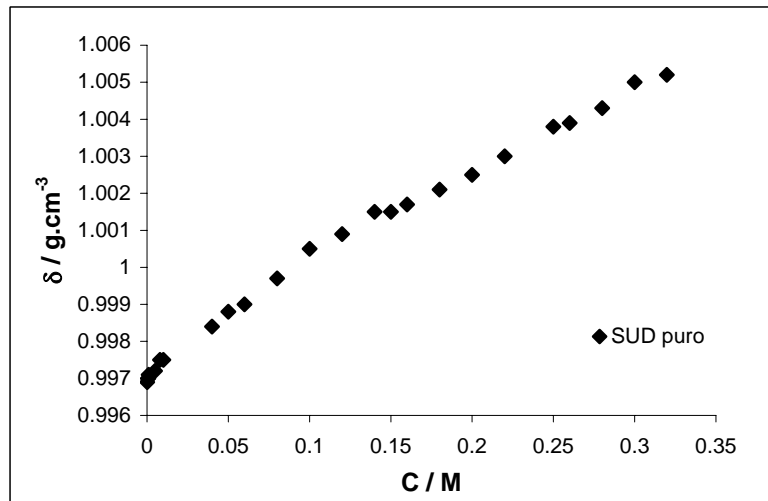


Figura 6.15 Densidad para distintas concentraciones de SUD puro.

♦ Ejemplo de cálculo para $\alpha_{SUD}=0.8$:

A - Comportamiento por debajo de la CMC

Se realizaron mediciones de densidad para distintas concentraciones de cada mezcla. Para la mezcla $\alpha_{SUD}=0.8$, se tomó la concentración $C=0.00005$ m como la concentración a dilución infinita y la densidad medida para esta concentración fue de $\delta=0.9970$ g.cm⁻³. El peso molecular promedio de la mezcla es:

$$M_{prom} = \alpha_{SUD} \times M_{SUD} + \alpha_{DTAB} \times M_{DTAB}$$

$$M_{prom} = 0.8 \times 206.26 \text{ g.mol}^{-1} + 0.2 \times 308.35 \text{ g.mol}^{-1} = 226.68 \text{ g.mol}^{-1}$$

El volumen V de una solución de molalidad m en la mezcla de surfactantes es:

$$V = \frac{1000 + M_{prom}m}{\delta} = \frac{1000 + 226.68 \text{ g.mol}^{-1} \times 0.00005 \text{ mol.g}^{-1}}{0.9970 \text{ g.cm}^{-3}} = 1003.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

Diferenciando la ecuación anterior con respecto a m se obtiene la expresión para el volumen molar parcial a dilución infinita:

$$V_{mp}^0 = \frac{1}{\delta} \left[M_{prom} - V \frac{\partial \delta}{\partial m} \right] \tag{6.1}$$

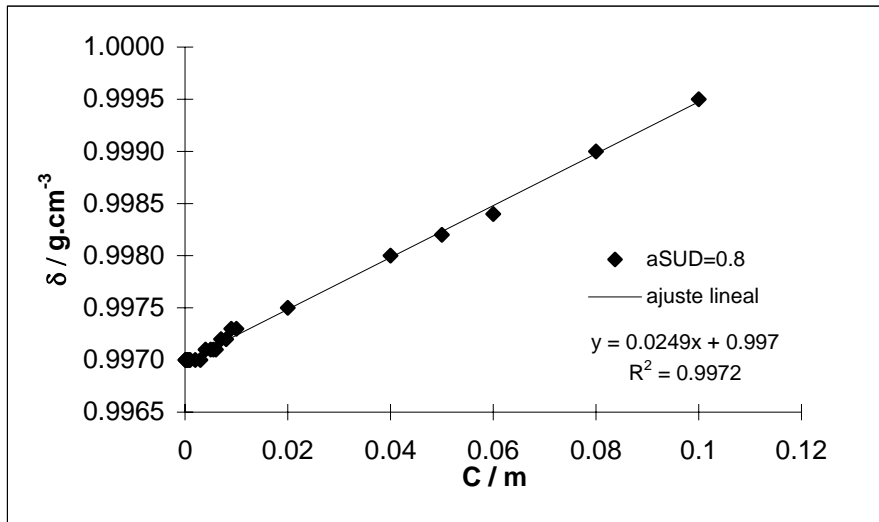


Figura 6.16 Densidad en función de la concentración para la mezcla con $\alpha_{SUD}=0.8$.

Del ajuste lineal de la dependencia de la densidad con la concentración se obtiene $\partial \delta / \partial m$. Es importante aclarar que en algunos casos el ajuste de las curvas de densidad se hizo mediante una función polinómica, debido a que el ajuste lineal no resultaba adecuado.

$$V_{mp,m}^0 = \frac{1}{\delta} \left[M_{prom} - V \frac{\partial \delta}{\partial m} \right] = \frac{1}{0.9970 \text{ g.cm}^{-3}} \left[226.68 \text{ g.mol}^{-1} - 1003.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \times 0.0249 \frac{\text{g.cm}^{-3}}{\text{mol.g}^{-1}} \right]$$

$$V_{mp,m}^0 = 202.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Al V_{mp}^0 se le agrega el subíndice m ya que para calcularlo se utilizaron valores inferiores a la CMC, entonces el surfactante se halla como monómero.

Realizando los cálculos anteriores para las demás mezclas y los surfactantes puros se obtienen los volúmenes molares parciales no micelizados. Para SUD: $V_{mp,m,SUD}^o = 153 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y para DTAB: $V_{mp,m,DTAB}^o = 295 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

El volumen molar parcial ideal para la mezcla no micelizada a dilución infinita se calcula como:

$$V_{mp,m,ideal}^o = \alpha_{SUD} V_{SUD}^o + (1 - \alpha_{SUD}) V_{DTAB}^o$$

$$V_{mp,m,ideal}^o = 0.8 \times 153 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + 0.2 \times 295 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 181.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

B - Comportamiento en la CMC:

Utilizando la Ecuación 6.1 cuando $C=CMC$, se obtiene el volumen molar parcial de la mezcla micelizada a dilución infinita de micelas. Para la mezcla $\alpha_{SUD} = 0.8$, cuando $C=CMC=0.00566 \text{ m}$ se midió $\delta=0.9971 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

$$V = \frac{1000 + M_{prom} m}{\delta} = \frac{1000 + 226.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.00566 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}}{0.9971 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 1004.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$V_{mp,M}^o = \frac{1}{\delta} \left[M_{prom} - V \frac{\partial \delta}{\partial m} \right] = \frac{1}{0.9971 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} \left[226.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} - 1004.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \times 0.0249 \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}{\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}} \right]$$

$$V_{mp,M}^o = 202.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Al V_{mp} se le agrega el subíndice M ya que para calcularlo se utilizaron valores obtenidos en la CMC, entonces el surfactante se halla micelizado.

Realizando el mismo cálculo para las demás mezclas y los surfactantes puros se obtienen los volúmenes molares parciales micelizados a dilución infinita de micelas. Para SUD: $V_{mp,M,SUD}^o = 189.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y para DTAB: $V_{mp,M,DTAB}^o = 294.87 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

El volumen molar parcial ideal para la mezcla micelizada a dilución infinita de micelas se calcula como:

$$V_{mp,M,ideal}^o = X_{SUD} V_{mp,M,SUD}^o + (1 - X_{SUD}) V_{mp,M,DTAB}^o$$

$$V_{mp,M,ideal}^o = 0.4625 \times 189.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + (1 - 0.4625) \times 294.87 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 246.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Hay un V_{mp} en exceso para el mezclado, es el cambio de volumen al micelizar:

$$\Delta V_{mp,M}^{o \text{ mezclado}} = V_{mp,M}^{o \text{ experimental}} - V_{mp,M}^{o \text{ ideal}}$$

$$\Delta V_{mp,M}^{o \text{ mezclado}} = 202.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - 246.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -43.94 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.8.2 VISCOSIDAD

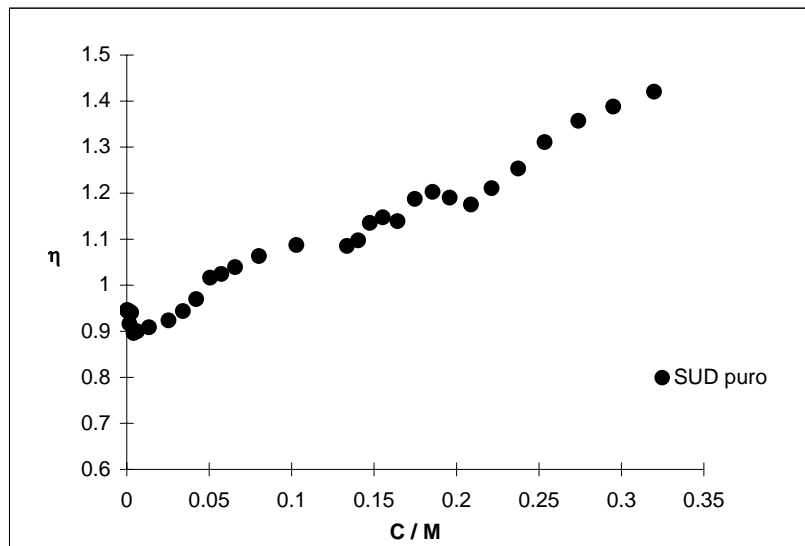


Figura 6.17 Dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para SUD puro.

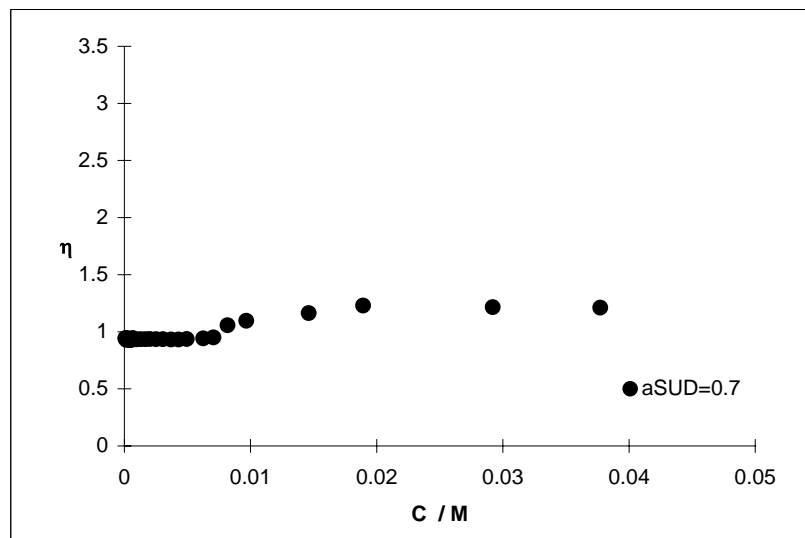


Figura 6.18 Dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para $\alpha_{SUD}=0.7$.

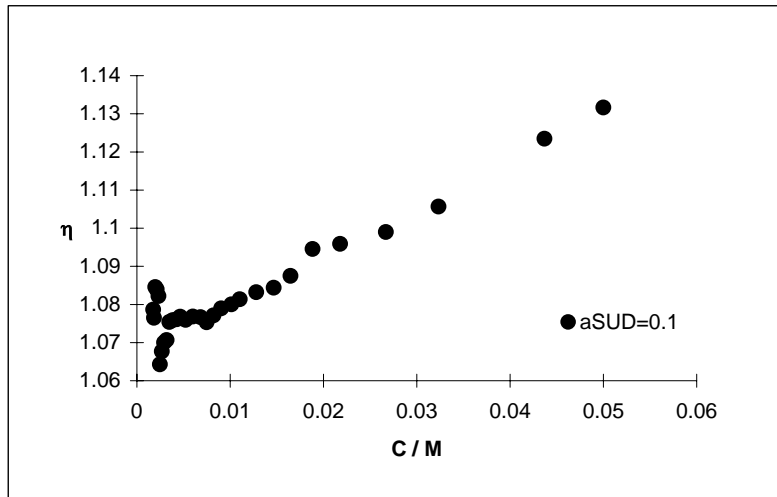


Figura 6.19 Dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para $\alpha_{SUD}=0.1$.

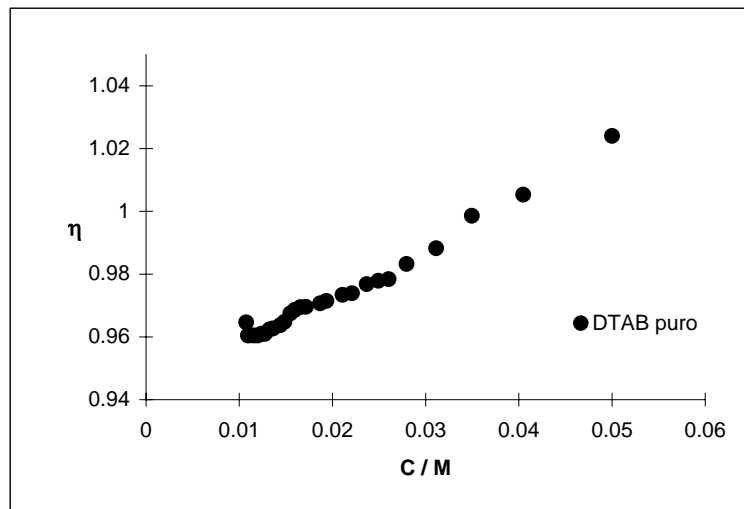


Figura 6.20 Dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para DTAB puro.

♦Ejemplo de cálculo para $\alpha_{SUD}=0.8$:

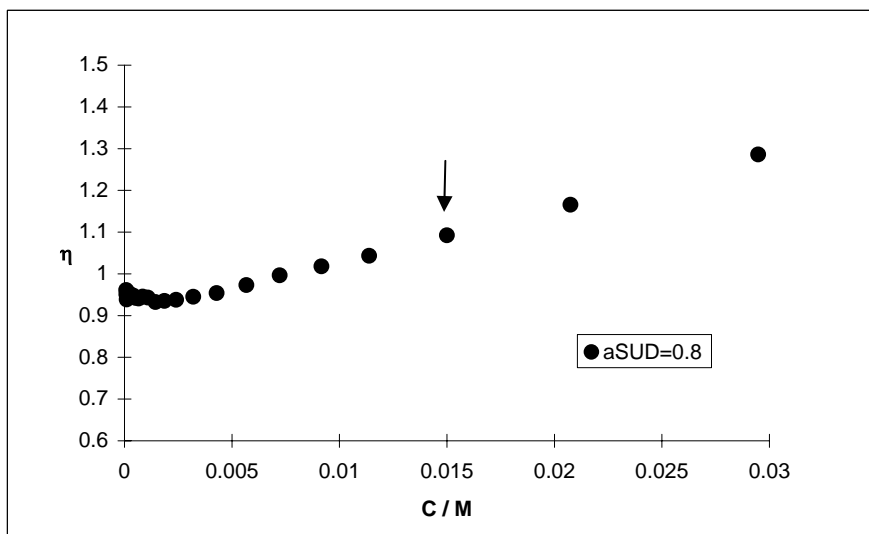


Figura 6.21 Dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para $\alpha_{SUD}=0.8$. La flecha señala la medida para la que se muestra el ejemplo de cálculo.

La viscosidad relativa de la solución, η , se obtiene como el cociente entre la viscosidad de la solución y la viscosidad del solvente, en este caso, agua.

Para la medida señalada en el gráfico, $C=0.014998\text{ M}$, la viscosidad relativa es de $\eta=1.0925$.

La viscosidad relativa en la $CMC=0.00566\text{ M}$ es $\eta_{CMC}=0.97306$.

La concentración de surfactante micelizado, C_M , es:

$$C_M = \frac{(C_T - CMC)M}{1000} = \frac{(0.014998M - 0.00566M)226.68g.mol^{-1}}{1000} = 0.00212\text{ g.cm}^{-3}$$

La viscosidad específica reducida resulta:

$$\eta_{esp,r} = \left(\frac{\eta}{\eta_{CMC}} - 1 \right) / C_M = \left(\frac{1.0925}{0.97306} - 1 \right) / 0.00212\text{ g.cm}^{-3} = 57.8994\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$$

Del ajuste polinómico de $\eta_{esp,r}$ en función de C_M , puede obtenerse la viscosidad intrínseca $[\eta]$ cuando C_M tiende a cero.

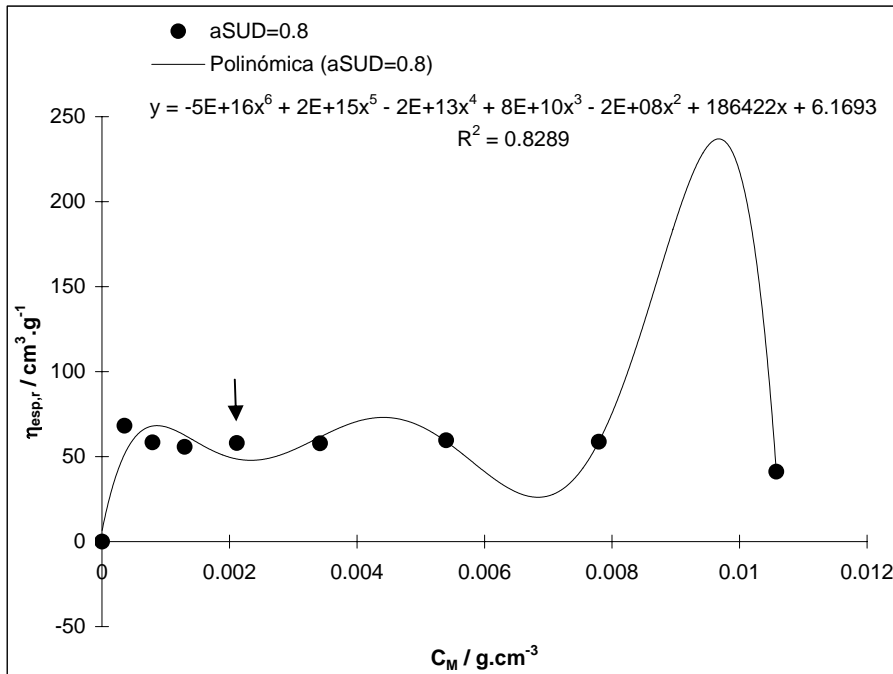


Figura 6.22 Viscosidad específica reducida, $\eta_{esp,r}$, en función de la concentración de surfactante micelizado, C_M . Se realizó un ajuste polinómico para encontrar la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, cuando C_M tiende a cero. La flecha señala la medida para la que se muestra el ejemplo de cálculo.

Viscosidad intrínseca para $\alpha_{SUD}=0.8$:

$$[\eta] = 6.1693 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

6.8.3 HIDRATACIÓN

El número de hidratación se calcula como:

$$n_{\text{hidr}} = w \cdot M_{\text{promCMC}} / M_{\text{H}_2\text{O}}$$

Donde w representa los gramos de agua por gramo de surfactante en las micelas y se calcula como:

$$[\eta] = vE(v_2 + w \cdot v_1) \rightarrow w = \left(\frac{[\eta]}{vE} - v_2 \right) / v_1$$

donde v es el factor de forma que se considera de 2.5 para micelas esféricas, v_1 y v_2 son los volúmenes específicos del solvente (agua) y el surfactante seco, el valor de v_1 , como se explicó en el punto 6.4.2, se tomó como $0.81659 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. E es la corrección por efecto electroviscoso que se asume unitario. El volumen específico del surfactante micelizado para $\alpha_{SUD}=0.8$ es:

$$v_2 = \frac{V_{mp,M}^0}{M_{\text{promCMC}}} = \frac{202.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{261.13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.775 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

donde $V_{mp,M}^0$ es el V_{mp} del surfactante micelizado en la mezcla a la CMC, y M_{promCMC} , el peso molecular promedio de la mezcla en la CMC, calculado como:

$$M_{\text{promCMC}} = X_{SUD} M_{SUD} + (1 - X_{SUD}) M_{DTAB}$$

$$M_{\text{promCMC}} = 0.4625 \times 206.26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + (1 - 0.4625) \times 308.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 261.13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Con estos valores se puede calcular w para cada α_{SUD} :

$$w = \left(\frac{[\eta]}{\nu E} - \nu_2 \right) / \nu_1 = \left(\frac{6.1693 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}{2.5} - 0.775 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \right) / 0.81659 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} = 2.073$$

El número de moléculas de agua por molécula de surfactante o número de hidratación es:

$$n_{\text{hidr}} = w \cdot M_{\text{promCMC}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = 2.073 \times 261.13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 30.04$$

El número de hidratación ideal se obtiene como:

$$n_{\text{hidr},\text{ideal}} = X_{SUD} n_{\text{hidr},SUD} + (1 - X_{SUD}) n_{\text{hidr},DTAB}$$

$$n_{\text{hidr},\text{ideal}} = 0.4625 \times 19.37 + (1 - 0.4625) \times 15.73 = 17.41$$

6.9 BIBLIOGRAFÍA

1. Perron G, Lissi RD, Davidson I, Genereux, S, Desnoyers JE (1981) *J Colloid Interface Sci* 79:432
 2. Hetu D, Desnoyers JE (1988) *Can J Chem* 66 :767
 3. Funasaki N, Hada S (1982) *J Phys Chem* 86:2504
 4. Nishikido N, Imura Y, Kobayashi H, Tanaka M (1983) *J Colloid Interface Sci* 91:125
 5. Lopata JJ, Thieu S, Scamehorn JF (1997) *J Colloid Interface Sci* 186:215
 6. Shinoda K, Nakagawa T, Tamamushi B, Isemura T (1963) “Colloidal Surfactants” Chap. 1, Academic Press, New York
 7. Sierra MB, Morini MA, Schulz PC (2004) *Colloid Polym Sci* 282:633
 8. Lepori L, Gianni P (2000) *J Solutn Chem* 29(5):405
 9. Vikingstad E (1980) *J Colloid Interface Sci* 73(2):500
 10. Gianni P, Lepori L (1996) *J Solutn Chem*,25(1):1
 11. G. Perron , Desnoyers JE (1972) *J Chem Eng Data* 17:136
 12. Guveli DE, Kayes JB, Davis SS (1981) *J Colloid Interface Sci* 82:307
 13. Tanaka M, Kaneshina S, Shin-No K, Okajima T, Tomida T (1974) *J Colloid Interface Sci* 46:132
 14. Corkill JM, Goofdman SF, Walker, T (1967) *Trans Faraday Soc* 63:768
 15. Brun TS, Høiland H, Vikingstad E (1978) *J Colloid Interface Sci* 63:89
 16. Rathman JF, Scamehorn JF (1988) *Langmuir* 4:474
 17. Balzhiser RE, Samuels MR, Eliassen JD (1972) “Chemical Engineering Thermodynamics. The Study of Energy, Entropy, and Equilibrium “, chapter 9, p.380 Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ
 18. Hirata F, Imai T, Irida M (1998) *The Rev Hig Pressure Sci Technol* 8(2) : 96
 19. Ford TF (1960) *J Phys Chem* 64:1168
 20. Messina P, Morini MA, Schulz PC (2003) *Colloid Polym Sci* 281 :695
 21. Spagnol AJ (1956) *Phys Chem* 60:703
 22. Ekwall P, Mandell L, Solyom P (1971) *J Colloid Interface Sci* 35:519
 23. Schulz PC, Rodríguez JL, Morini MA, Puig JE (1997) *Colloid Polym Sci* 275:396
 24. Kushner LM, Hubbard WD (1954) *J Phys Chem* 58:1163
 25. González-Martin ML, Janczuk B, Méndez-Sierra JA, Bruque JM (1999) *Colloids Surf A* 148:213
 26. Bockris JO’M, Reddy AKN (1978) *Electroquímica Moderna*, Reverté, Barcelona
-

27. Hinton JF, Amis ES (1971) *Chem Rev* 71:627
 28. Solyom P, Ekwall P (1969) *C R Congr Int Deterg* 2:1041
 29. McBain JW, Kawakami J, Lucz HP (1933) *J Am Chem Soc* 55:2762
 30. Mukerejee P (1964) *J Colloid Sci* 19:722
 31. Cabane B, Duplessix, R, Zemb T (1985) *J Phys* 46 :2161
 32. Lindman B, Wennerström H, Gustavsson H, Kamenka N, Brun B (1980) *Pure Appl Chem* 52:1307
 33. Berr SS, Coleman MJ, Jones RRM, Johnson JS (1986) *J Phys Chem* 90:6492
 34. Clifford J, Pethica BA (1965) *Trans Faraday Soc* 61:182
 35. Clifford J (1965) *Trans Faraday Soc* 61:1276
 36. Muller N, Birkhahn RH (1967) *J Phys Chem* 71:957
 37. Muller N, Simsohn H (1971) *J Phys Chem* 75:942
 38. Muller N, Birkhahn RH (1968) *J Phys Chem* 72:583
 39. Svens R, Rosenholm B (1966) *J Colloid Interface Sci* 21:634
 40. Israelachvili J (1991) *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd edn. Academic, San Diego, p 125.
 41. Van Holde KE, Johnson WC, Ho PS, (1998) *Principles of Physical Biochemistry*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, p 104.
-