

7**LA NATURALEZA DEL COACERVATO FORMADO
EN SOLUCIONES ACUOSAS DE MEZCLAS DE
10-UNDECENOATO DE SODIO –
BROMURO DE DODECILTRIMETILAMONIO****7.1 INTRODUCCIÓN**

Si bien el sistema catiónico SUD-DTAB no precipita en ninguna proporción, muestra la aparición de un coacervato: dos fases líquidas inmiscibles, en un determinado intervalo de concentración con una composición micelar preferencial cuando la fracción molar de SUD es de 0.37 [1]. El sistema también muestra un comportamiento no ideal de la hidratación y del volumen molar parcial [2].

En el Capítulo 5 se encontró que el sistema acuoso SUD-DTAB forma un coacervato entre las fracciones $\alpha_{\text{SUD}} = 0.44$ y $\alpha_{\text{SUD}} = 0.63$. La Figura 7.1 ya se presentó en el inciso 5.4 del mencionado capítulo, ahora se retoma para hacer notar que la formación del coacervato sigue procesos diferentes: si se va aumentando la proporción de SUD a partir de soluciones ricas en DTAB, ocurre la formación prácticamente brusca en el punto A ($\alpha_{\text{SUD}} = 0.44$), mientras que si se agrega DTAB a soluciones ricas en SUD, la formación es gradual comenzando en C ($\alpha_{\text{SUD}} = 0.675$) con la primera aparición de dos fases y acelerándose en B ($\alpha_{\text{SUD}} = 0.63$) [1].

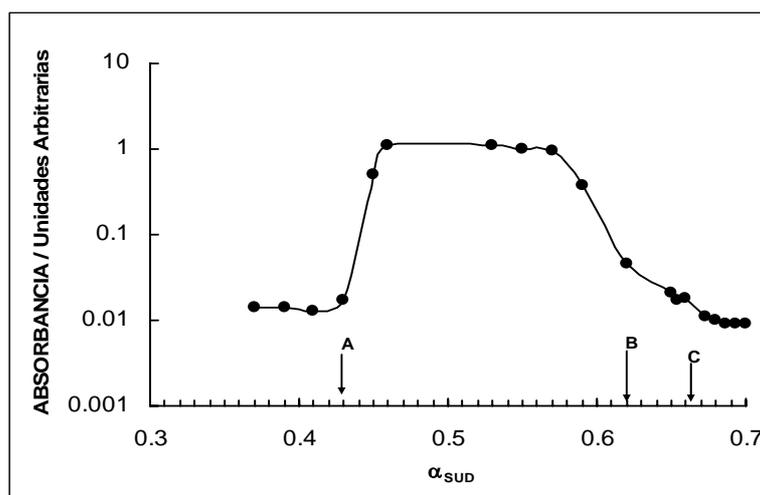


Figura 7.1 Determinación de los límites de aparición del coacervato, mediante la titulación de una mezcla 0.1 M y $\alpha_{SUD} = 0.7$ y $\alpha_{DTAB} = 0.3$, con sucesivos agregados de una solución de DTAB puro 0.1 M. Las letras indican zonas de transición entre las soluciones monofásicas y la zona de coacervato. Ver inciso 5.4, Capítulo 5.

Se ha detectado la formación de coacervato en el sistema decanoato de sodio (SD) – cloruro de dodeciltrimetilamonio (DoTAC) por Sjöblom y Edlund [3] en el intervalo $\alpha_{SD}=0.44-0.58$. En este caso, la formación del coacervato fue atribuido a restricciones geométricas causadas por diferencias en la longitud de la cadena hidrocarbonada. Los sistemas DoTAC-hexadecanoato de sodio [3], DoTAC-octanoato de sodio [3] y DoTAC-nonanoato de sodio [4] no muestran formación de coacervato, mientras que el sistema DoTAC-dodecanoato de sodio (SDD) da lugar a precipitación [4]. El sistema bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB)-taurodeoxicolato de sodio (STDC) también muestra la formación de un coacervato [5].

En este capítulo se estudió la evolución de los agregados del sistema mezclado SUD-DTAB cuando la composición del sistema se aproxima a la región bifásica desde ambos lados del diagrama de composición (Figura 7.1).

7.2 TEORIA

La teoría de Derjaguin-Landau-Verwey y Overbeek (DLVO) y la teoría acerca del parámetro de empaquetamiento (IMN) han sido detalladas respectivamente en los puntos 2.8 y 2.9 del Capítulo 2.

Los conceptos relacionados con potencial Zeta, dispersión de luz, TEM con la técnica de tinción con acetato de uranilo, y texturas observadas con microscopio de luz polarizada se explican respectivamente en los puntos 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12 del Capítulo 3.

7.3 EXPERIMENTAL

Tanto el SUD como el DTAB fueron obtenidos de Sigma y usados tal como se recibieron.

La preparación de las mezclas se detalló en el inciso 5.3 del Capítulo 5. Teniendo en cuenta los datos de concentración micelar crítica, CMC, determinados en el Capítulo 5 y que se muestran en la Tabla 7.1, las soluciones madres fueron realizadas a una concentración mayor.

Tabla 7.1
Concentración micelar crítica del sistema SUD-DTAB

α_{SUD}	CMC / mmol.dm^{-3}
0.0	15.2
0.1	3.87
0.2	2.49
0.3	2.91
0.4	2.08
0.7	2.50
0.8	5.66
0.9	5.45
1.0	120

Las medidas de dispersión de luz (Light scattering) se realizaron con el equipo Zetasizer 2700 Malvern 90° y 18 °C, $\lambda = 488.0$ nm, intensidad 3.96, dispersión RI = 1.331.

Las medidas de potencial Zeta fueron obtenidas con el equipo Zetamaster Model 5002 (Malvern Instruments, England), tomando el promedio de cinco medidas en nivel estacionario. Se usó una celda capilar rectangular de cuarzo de 5 mm \times 2 mm.

Las muestras fijadas con acetato de uranilo se prepararon según la técnica detallada en el inciso 3.11 del Capítulo 3, se realizaron para diferentes α_{SUD} y concentraciones $C = \text{CMC}$, 2CMC y 5CMC . El tamaño de las micelas y de los agregados fue determinado por medidas de ampliaciones de las fotografías tomadas por TEM, con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 100 CX II, operando a 100 kV con una magnificación de 100.000X y 1/50 mm de resolución.

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 pesaron para determinar la cantidad de agua contenida, determinando así la densidad. 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 en la mezcla la cantidad de SUD, 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.

Se realizaron observaciones del coacervato en el microscopio de luz polarizada.

7.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.4.1 LA COMPOSICIÓN DE LAS FASES EN EL COACERVATO

La composición de las fases conjugadas en dos proporciones diferentes se muestra en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2
Composición del coacervato

	$\delta/g\ dm^{-3}$	X_{SUD}	X_{DTAB}	Agua/%peso	SUD/%peso	DTAB/%peso
$\alpha_{SUD}=0.5$						
<u>Capa superior</u> (V=8.16ml, pH=9.20)	0.91364	0.6719	0.3281	86.44	7.84	5.72
<u>Capa inferior</u> (V=91.84ml, pH=8.67)	1.03259	0.9813	0.0187	99.57	0.420	0.012
$\alpha_{SUD}=0.65$						
<u>Capa superior</u> (V=9.68ml, pH=9.73)	0.96833	0.7583	0.2417	93.15	4.641	3.211
<u>Capa inferior</u> (V=90.32ml, pH=9.49)	1.03940	0.0423	0.9577	99.74	0.0075	0.251

δ : densidad de la capa, X_{SUD} y X_{DTAB} : fracción molar de SUD y DTAB en los agregados, Y %peso: porcentaje en peso de Y en la composición total de la capa.

7.4.2 EL POTENCIAL ZETA MICELAR

En la Figura 7.2 pueden observarse las medidas de potencial zeta (ζ) realizadas para distintas muestras en función de la diferencia C-CMC para cada sistema. Se puede observar que en general el valor absoluto de ζ aumenta cuando aumenta la concentración del surfactante. Como este comportamiento es opuesto al esperado, por el aumento de la fuerza iónica mientras se incrementa C (como se ve en micelas de SUD puro), una explicación

posible sería que las micelas mezcladas cambian su composición por incorporar, moléculas del componente en exceso cuando aumenta la concentración total. Estas medidas se realizaron a concentraciones superiores a la CMC, el primer punto de cada serie corresponde a la CMC, entonces $C-CMC=0$.

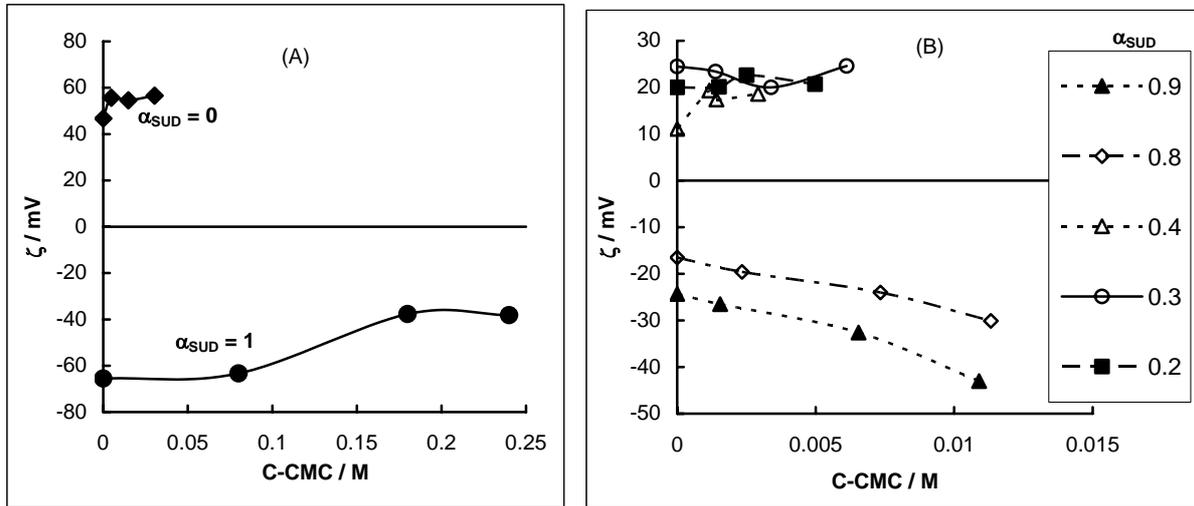


Figura 7.2 El potencial zeta ζ en función de la diferencia $C-CMC$.
(A): surfactantes puros, (B): diferentes mezclas.

La Figura 7.3 muestra el potencial zeta en la CMC para cada sistema en función de α_{SUD} y de X_{SUD} . Aquí se puede observar que el coacervato aparece cuando ζ tiende a cero.

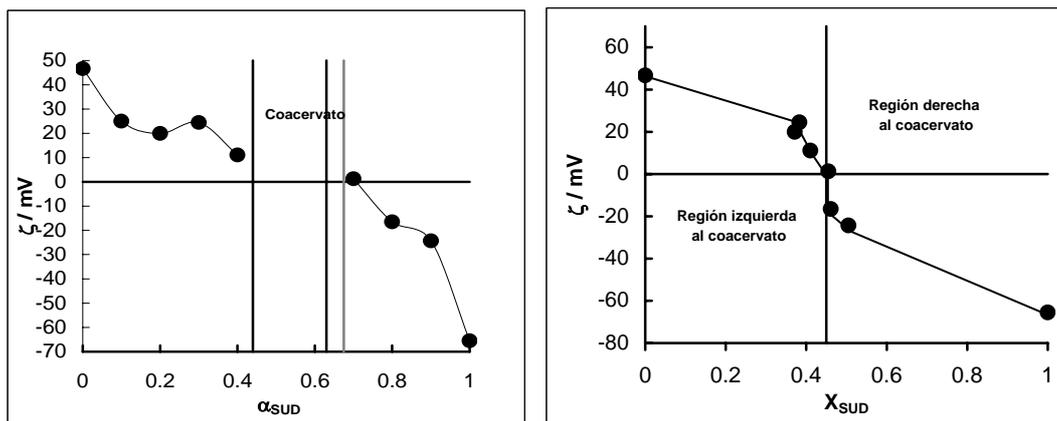


Figura 7.3 El potencial ζ en la CMC en función de α_{SUD} y de X_{SUD} .
Las líneas de unión de puntos son ayudas visuales.

La Figura 7.4 muestra nuevamente el potencial zeta en la CMC para cada sistema en función de α_{SUD} y también puede verse el porcentaje de DTAB en exceso, calculado como:

$100(X_{DTAB}-X_{SUD}) = 100(2X_{DTAB}-1)$. El factor 100 es utilizado para facilitar la representación en la misma figura. Como las micelas mezcladas han perdido una gran proporción de sus contraiones [1], el exceso de moléculas de DTAB puede ser proporcional a la carga superficial de la micela, lo que está estrechamente relacionado con el potencial zeta, ζ , [6]. Se puede observar que ambas propiedades son cercanas y siguen la misma tendencia, reforzando las determinaciones del potencial ζ y de la composición de las micelas X_{SUD} . También se puede ver que las micelas son más negativas que lo que se puede suponer para una composición micelar básica. Esto significa que hay adsorción de Van der Waals (no electrostática) de iones bromuro en la superficie de la micela. En el próximo capítulo se verá que la simulación computacional de este sistema predice este mismo efecto, es decir, la inclusión de iones bromuro dentro de la unidad cinética por encima de lo previsible por interacciones puramente electrostáticas.

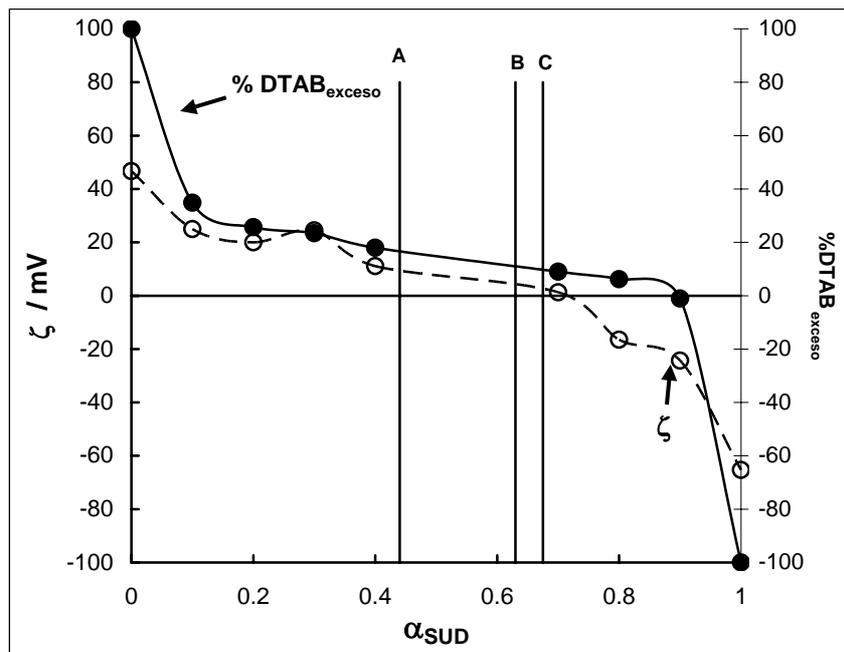


Figura 7.4 El potencial zeta, ζ , en la CMC (○) y el porcentaje de DTAB en exceso en la mezcla micelar (●), en función de α_{SUD} . Las líneas de unión de puntos son ayudas visuales.

7.4.3 LA EVIDENCIA DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Las Figuras 7.5 y 7.6 muestran las microestructuras por encima de la CMC. La Figura 7.5 muestra la evolución cuando a partir de SUD puro se incrementa el contenido de DTAB hasta acercarse a la región de dos fases. Se puede ver que las micelas de SUD puro ($\alpha_{SUD} = 1$) son pequeñas y casi esféricas con un diámetro promedio de 2.7 ± 0.5 nm, Figura 7.5.(a).

Cuando se agrega DTAB ($\alpha_{SUD} = 0.8-0.7$) se forman los agregados de micelas, éstos parecen ser vesículas multilamelares, pero no lo son, debido a que en el microscopio de luz polarizada no exhiben una textura de mesofase laminar ni se detecta birrefringencia, es decir, es un agregado de estructuras isotrópicas.

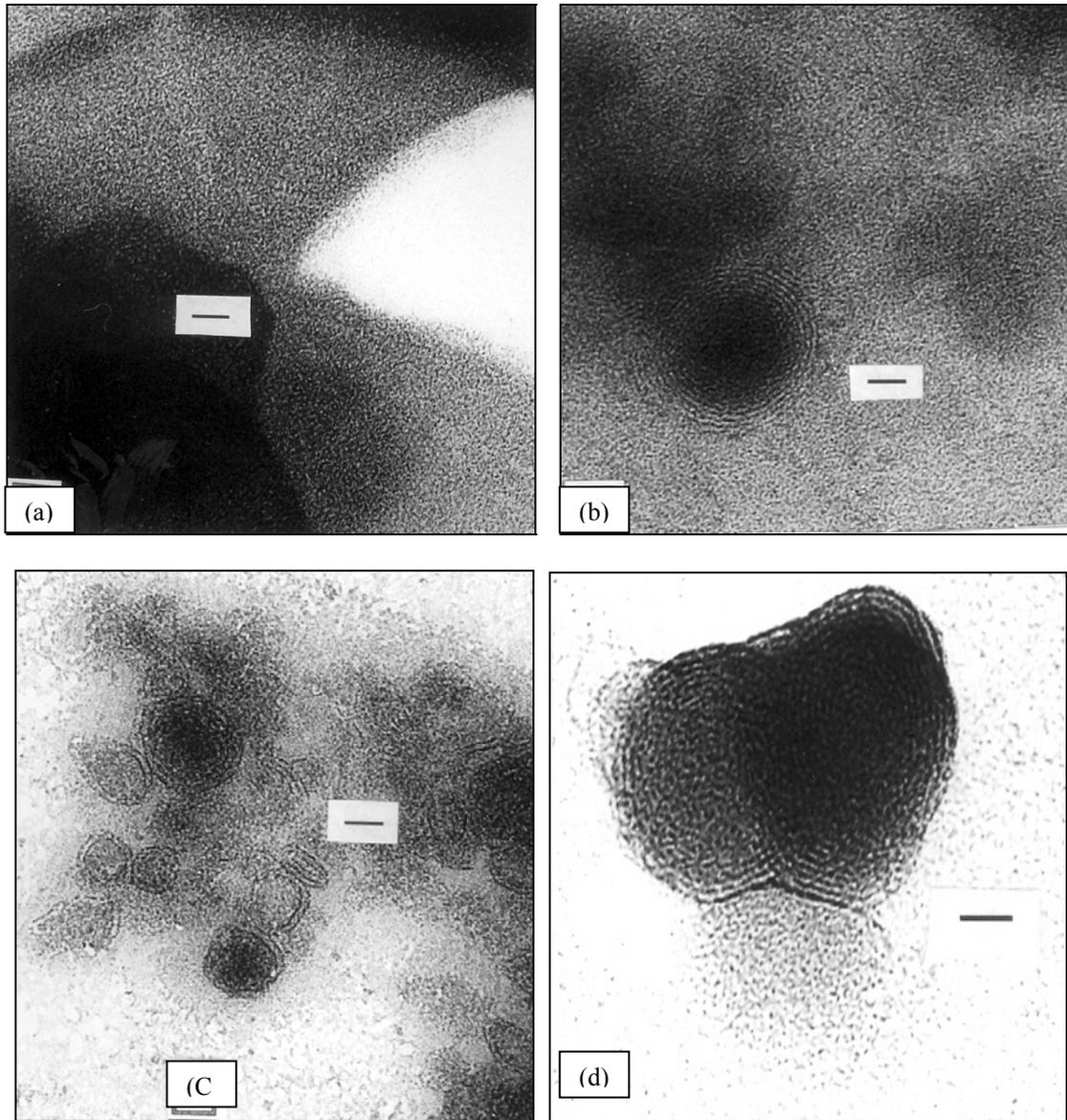


Figura 7.5 Fotografías obtenidas por TEM de los agregados ricos en SUD en función de α_{SUD} : **(a)**: $\alpha_{SUD} = 1$, $C = CMC$; **(b)**: $\alpha_{SUD} = 0.8$, $C = CMC$; **(c)**: $\alpha_{SUD} = 0.8$, $C = 2CMC$; **(d)**: $\alpha_{SUD} = 0.7$, $C = CMC$. Se pueden ver racimos desordenados, racimos parcialmente ordenados y completamente ordenados. Las barras representan 21 nm.

Las vesículas son estructuras asociadas con cristales líquidos laminares. En las fotografías de $\alpha_{SUD} = 0.7$ y 0.8 , cerca de la región de dos fases, las micelas se agregan en racimos desordenados Figura 7.5.(d), los cuales luego se ordenan en forma de ristas de micelas esféricas agrupadas en forma concéntrica. Esto puede verse cuando las fotos son

amplificadas. La Figura 7.5.(b) muestra que para $\alpha_{\text{SUD}} = 0.8$ en la CMC el sistema está formado principalmente por micelas esféricas con un diámetro de 3.7 nm y hay escasas aglomeraciones esféricas micelares. Cuando la concentración aumenta a 2CMC se incrementan las aglomeraciones, Figura 7.5.(c). Las micelas esféricas tienen un diámetro de 2.2 ± 0.2 nm y una distancia entre los agregados de ristras de 2.8 ± 0.8 nm. Las aglomeraciones tienen un diámetro de 84 ± 18 nm. En la Figura 7.5.(d) se observa la mezcla para $\alpha_{\text{SUD}} = 0.7$ en la CMC, que está formada por micelas con un diámetro de 3.6 ± 1.2 nm cuyas aglomeraciones de agregados tienen un diámetro de 170 ± 45 nm.

La Figura 7.6 muestra la variación de la estructura de los agregados cuando se agrega SUD a las micelas de DTAB.

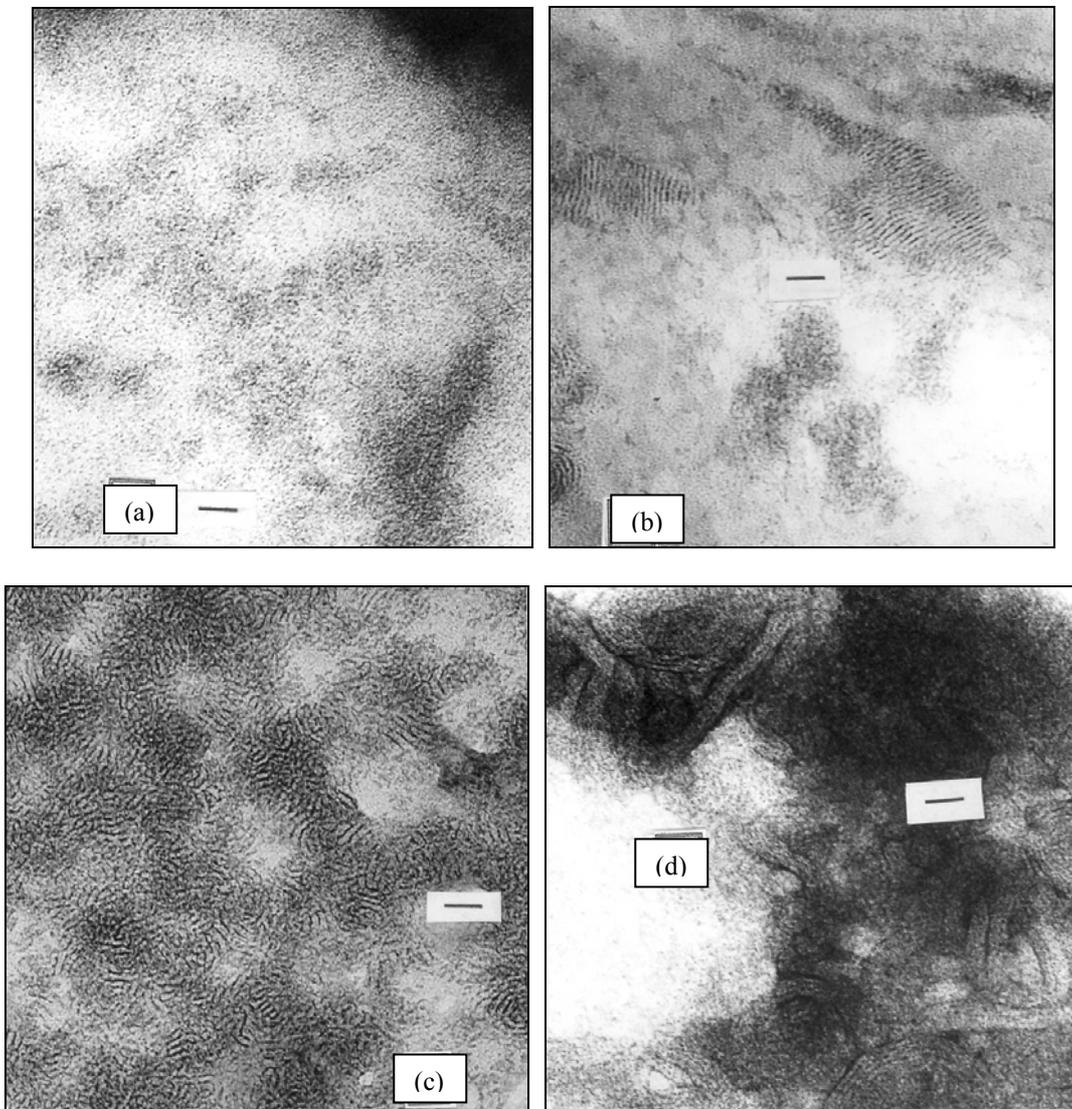


Figura 7.6 Fotografías obtenidas por TEM de los agregados ricos en DTAB en función de α_{SUD} : (a): $\alpha_{\text{SUD}} = 0$, $C = \text{CMC}$, (b): $\alpha_{\text{SUD}} = 0$, $C = 5 \text{ CMC}$; (c): $\alpha_{\text{SUD}} = 0.3$, $C = \text{CMC}$; (d): $\alpha_{\text{SUD}} = 0.4$, $C = \text{CMC}$. En ésta última pueden verse haces de varillas gruesas. Las barras representan 21nm.

Las micelas de DTAB puro ($\alpha_{\text{SUD}} = 0$) son globulares o esféricas, Figura 7.6.(a), con un diámetro de 2.4 nm y adquieren forma de varillas cortas (longitud = 37 ± 23 nm) cuando se incrementa su concentración, Figura 7.6.(b). Estas varillas se organizan en racimos adquiriendo forma de huellas digitales. Cuando se agrega SUD (de $\alpha_{\text{SUD}} = 0.1$ a $\alpha_{\text{SUD}} = 0.4$) las varillas se hacen más largas y se agregan en racimos, Figura 7.6.(c). En la mezcla de $\alpha_{\text{SUD}}=0.4$, cerca de la formación del coacervato, las micelas se ordenan en haces de varillas gruesas, Figura 7.6.(d). Sin embargo, no se forma una mesofase hexagonal ya que no se detectó birrefringencia.

Entonces, la formación rápida de las dos fases cuando se agrega SUD a DTAB está precedida por la formación de haces de varillas micelares, mientras que una formación gradual del coacervato cuando se agrega DTAB al SUD, está antecedido por la formación de aglomeraciones de micelas esféricas o globulares. Las diferencias en la estructura de las micelas y en el mecanismo de agregación de éstas a un lado y otro del coacervato pueden explicar el comportamiento en cercanías a éste.

La Figura 7.7 muestra la estructura para ambas fases en la región del coacervato. Se puede observar que en las capas superiores e inferiores aparecen aglomeraciones de micelas, confirmando lo observado con el microscopio de luz polarizada: no hay mesofases presentes.

En la Figura 7.7.(a) se puede observar la fase superior del coacervato para la proporción $\alpha_{\text{SUD}} = 0.5$. Aparecen micelas esféricas con un diámetro de 2.4 nm y se ve una suspensión de aglomeraciones de micelas esféricas de diámetro 84 ± 16 nm. La Figura 7.7.(c) muestra la fase superior para la proporción $\alpha_{\text{SUD}} = 0.6$, la cual está formada por aglomeraciones de micelas esféricas de diámetro 58 ± 14 nm.

En la Figura 7.7.(b) se puede observar la fase inferior del coacervato para la proporción $\alpha_{\text{SUD}} = 0.5$, se ven micelas esféricas con un diámetro de 3.3 nm, también aglomeraciones de micelas con diámetro 53 ± 14 nm y algunas micelas con forma de varillas con diámetro 3.3 nm. La fase inferior para la proporción $\alpha_{\text{SUD}} = 0.6$, Figura 7.7.(d), muestra una suspensión de micelas esféricas con diámetro 2.3 nm. En conclusión, la fase superior está formada principalmente por micelas y concentraciones de aglomeraciones de micelas, mientras que la fase inferior del coacervato, es principalmente una solución micelar.

Regev y Khan [4] informaron que el sistema DoTAC-SN presentaba más de un tipo de agregados dentro de la misma fase: micelas esféricas y pequeñas y otros agregados de micelas grandes y alargadas. Sjöblom and Edlund también constataron la presencia de diferentes tipos de agregados para el sistema DoTAC-SD [3].

Las conclusiones halladas son similares para las concentraciones CMC, 2CMC y 5CMC.

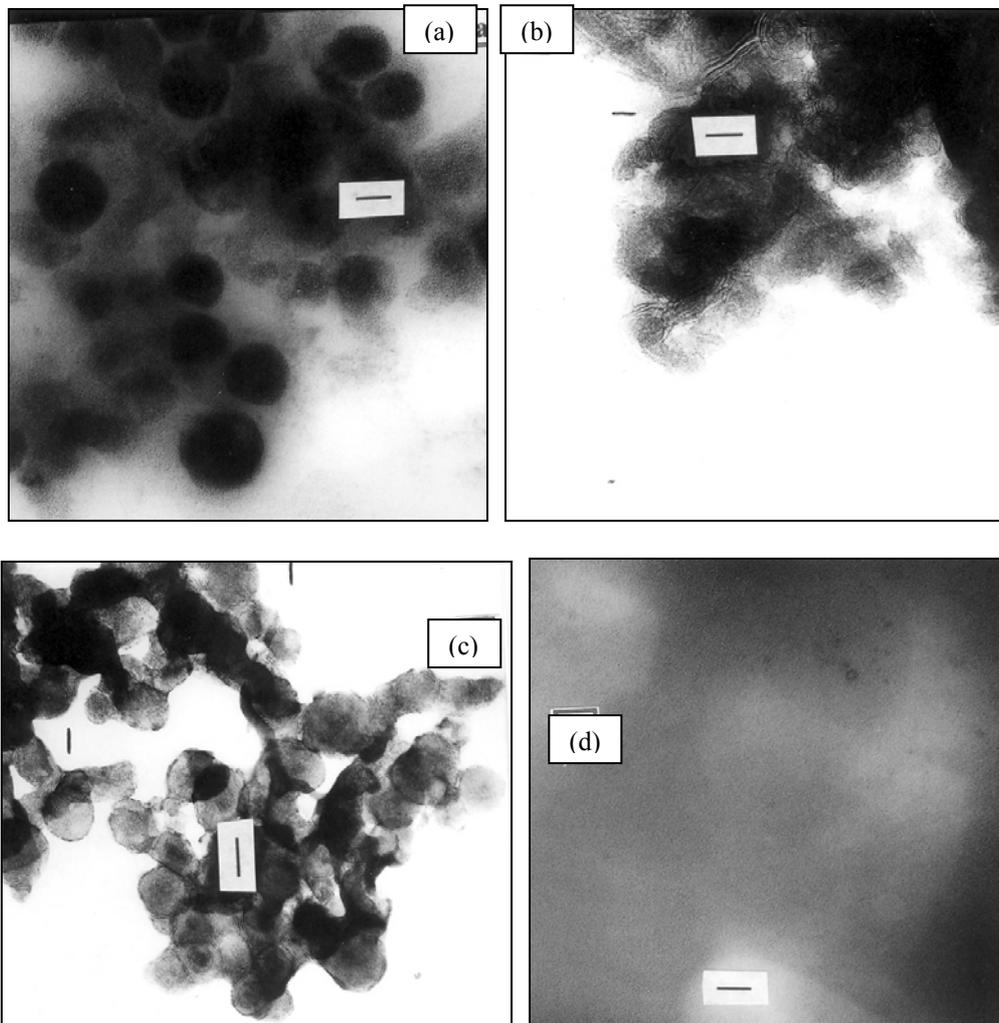


Figura 7.7 Fotografías obtenidas por TEM de los agregados en el Coacervato en función de α_{SUD} :
(a): $\alpha_{SUD}=0.5$, capa superior; (b) $\alpha_{SUD}=0.5$, capa inferior; (c) $\alpha_{SUD}=0.6$, capa superior; (d) $\alpha_{SUD}=0.6$, capa inferior. Las barras representan 50 nm.

7.4.4 OBSERVACIONES EN EL MICROSCOPIO DE LUZ POLARIZADA

Se observó una gota del coacervato en el microscopio de luz polarizada, cuya imagen se presenta en la Figura 7.8, observándose una emulsión de gotas isotrópicas. Al diluir con agua esta el coacervato, se formó un sobrenadante turbio y blanquecino. Observando en el microscopio con polaroides cruzados, se vio una emulsión de material birrefringente con textura típica de cristal líquido hexagonal, como se muestra en la Figura 7.9.

Se procedió a dejar secar la muestra entre porta y cubreobjetos, observándose luego un material aparentemente amorfo pero que muestra cierta birrefringencia, esto se presenta en la

Figura 7.10. Al diluir con agua periféricamente, se observó la aparición de una cristal líquido hexagonal directamente en contacto con el sólido, Figura 7.11, lo que indica que en sistema no aparece cristal líquido laminar.

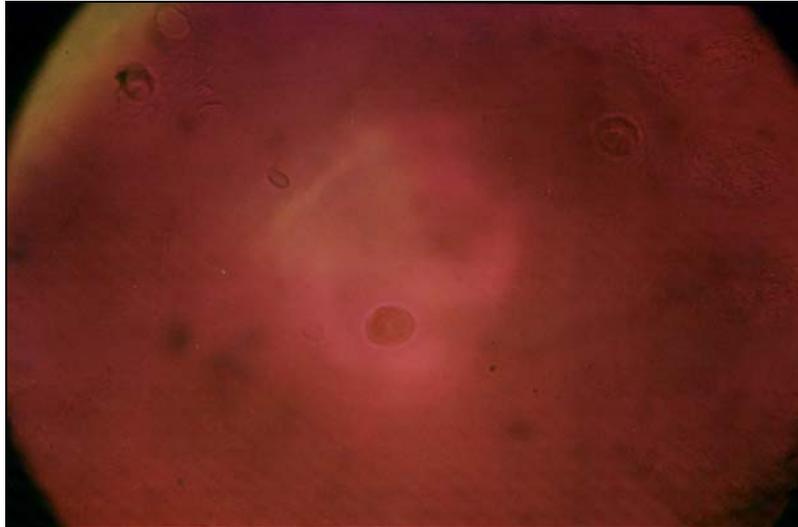


Figura 7.8 Microfotografía de la emulsión del coacervato con polaroides cruzados y placa retardadora. Observar gotas isotrópicas de coacervato dispersas en la fase diluida. Muestra con $\alpha_{SUD}=0.6$. X 250

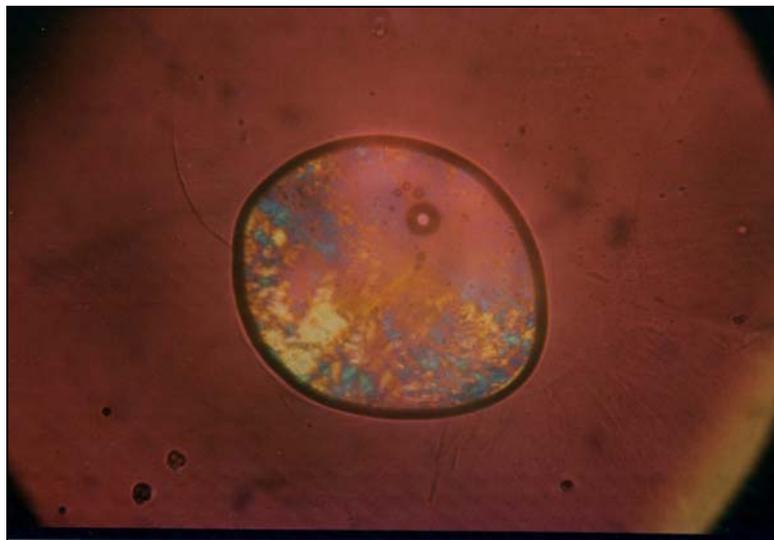


Figura 7.9 Microfotografía del sobrenadante del coacervato para $\alpha_{SUD}=0.6$ diluido con agua, mostrando una gota de emulsión gruesa con texturas no geométricas típicas de cristal líquido hexagonal. Con polaroides cruzados y placa retardadora. X 250

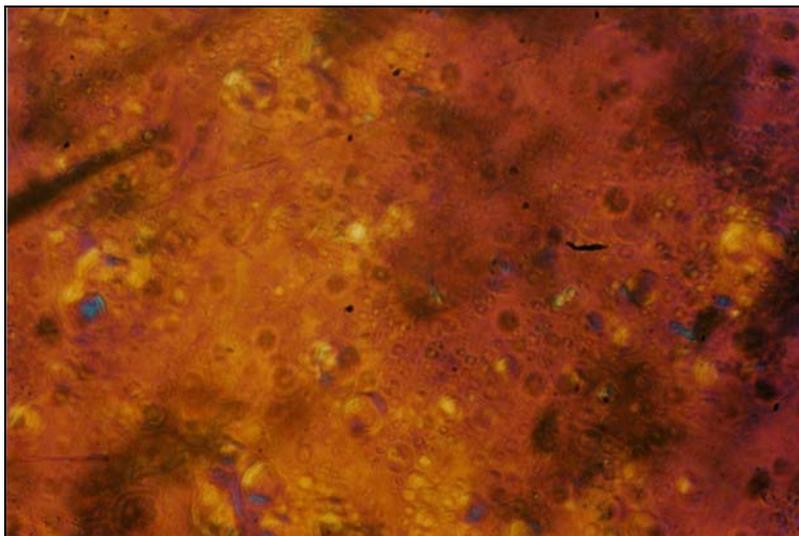


Figura 7.10 Microfotografía del material obtenido al desecar el coacervato para $\alpha_{\text{SUD}}=0.6$. Observar zonas coloreadas de amarillo y azul (colores de interferencia), indicando la existencia de birrefringencia.

El material es posiblemente policristalino mostrando zonas isotrópicas por estar siendo observadas paralelamente a un eje óptico.

Con polaroides cruzados y placa retardadora. X 250.



Figura 7.11 Microfotografía de la muestra anterior por dilución periférica con agua desde la derecha.

A la izquierda se observa material sólido, a la derecha solución de micelas y solución monomérica.

En el centro, se ve el crecimiento del cristal líquido hexagonal con textura incipiente en abanico.

Con polaroides cruzados y sin placa retardadora. X 250.

En conclusión cuando se diluye el coacervato se forma un cristal líquido hexagonal. La muestra sólida en contacto con agua produce directamente cristal líquido hexagonal y no laminar, confirmando la suposición de que la inclusión de los dobles enlaces en la interfaz agregado mezclado – agua produce una curvatura incompatible con interfaces planas.

7.4.5 RESULTADOS DE DIFUSIÓN DE LUZ

La Figura 7.12 muestra el diámetro promedio d_{prom} de los agregados de micelas en función de α_{SUD} , obtenidos por dispersión de luz, y el diámetro de las micelas obtenido de las fotografías de TEM. En la Figura 7.13 se puede observar la polidispersidad en función de α_{SUD} . La polidispersidad de las micelas es la coexistencia simultánea de micelas de distinto tamaño en la misma solución.

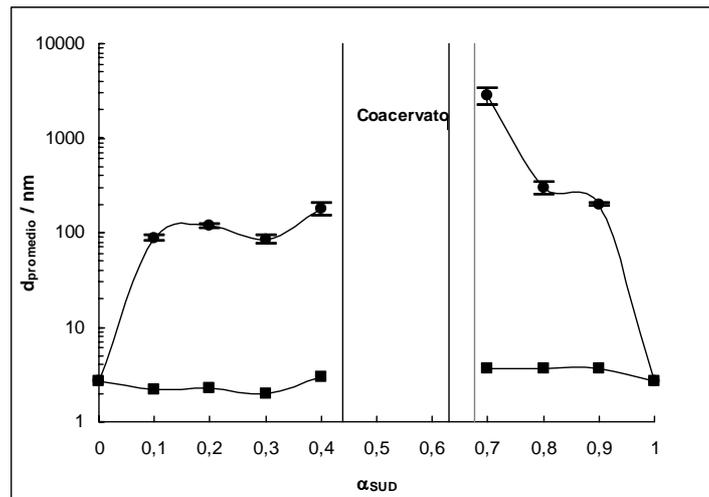


Figura 7.12 Diámetro promedio de los agregados en la CMC como función de α_{SUD} . (●) radio promedio de los agregados grandes, determinado por dispersión de luz; (■) radio de las micelas determinado por análisis de fotos de TEM. Las líneas son ayudas visuales.

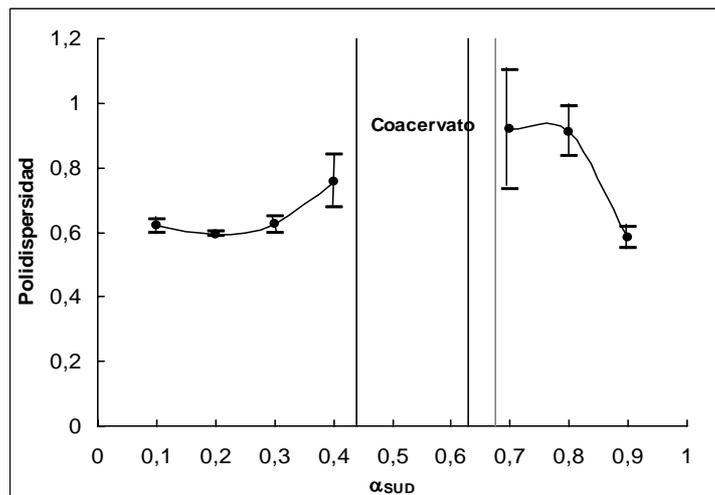


Figura 7.13 La polidispersidad de los agregados en la CMC en función de α_{SUD} , determinada por dispersión de luz. Las líneas son ayudas visuales.

Se observó que la distribución de los diámetros de las mezclas fue polimodal y los diámetros de los agregados aumentan con la concentración del surfactante. Estos resultados

validan los encontrados con los estudios de TEM. A ambos lados de la región bifásica d_{prom} aumenta a medida que se tiende al límite del coacervato, Figura 7.12. La Figura 7.13 también muestra que la polidispersidad aumenta de la misma manera. En conclusión, el tamaño de los agregados micelares y la polidispersidad aumenta a medida que se aproxima al coacervato.

7.4.6 ESTIMACIÓN DEL PARÁMETRO DE EMPAQUETAMIENTO

El parámetro de empaquetamiento de DTAB en micelas de DTAB puro fue calculado por Warr y col. [7] obteniendo el valor de $P_{IMN,DTABpuro} = 0.335$. Este valor está en el límite entre micelas esféricas y varillas. El valor del área por grupo polar fue calculado del número de agregación de la micela: $a_0 = 63 \text{ \AA}^2$.

Para calcular el valor de dicho parámetro para micelas de SUD puro, $P_{IMN,SUDpuro}$, la longitud de la cadena hidrocarbonada fue calculada como $l_c (\text{\AA}) = 1.702 + 1.3n_C$, donde n_C es el número de átomos de carbono en la cadena [8] y el volumen de la cadena hidrocarbonada como $v_c (\text{\AA}^3) = (51.08 + 0.01311t) + (n_C - 1)(26.69 + 0.00143t)$ donde t es la temperatura en grados centígrados [8]. El valor de a_0 fue calculado con el valor del área del ión carboxilato, 28 \AA^2 , más el área ocupada por el grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 24.8 \AA^2 [9]. Esto da $a_0 = 52.8 \text{ \AA}^2$, y $P_{IMN,SUDpuro} = 0.376$, que está en el límite de micelas esféricas – varillas.

Para calcular el valor de P_{IMN} para micelas mezcladas considerando la fracción molar de SUD, X_{SUD} , el valor de a_0 para DTAB se toma como 57.1 \AA^2 , porque la superficie de las micelas catiónica-aniónica es más compacta que la del surfactante puro [9]. Esto da un $P_{IMN,DTABmezcla} = 0.324$ para la mezcla de micelas.

Para SUD en micelas mezcladas, se toma a_0 de 25.1 \AA^2 para carboxilato, valor para una monocapa compacta de octadecanoato de sodio en la interfaz aire – agua [10], dando $a_0 = 49.9 \text{ \AA}^2$ y $l_{c(pliegue)} = l_c/2$ debido a que la cadena alquílica se pliega para colocar el doble enlace a la capa de Stern. Esto da $P_{IMN,SUD,pliegue,mezcla} = 0.779$, mientras que para el SUD extendido es $P_{IMN,SUD,extendido,mezcla} = 0.389$, siempre para micelas mezcladas.

Como para $X_{SUD} = 0.37$ toda la superficie de las micelas está cubierta por grupos polares y vinilo, dando un mínimo de energía libre en exceso [9], suponemos que las micelas mezcladas están compuestas por una fracción molar de $X_{SUD} = 0.37$ de moléculas de SUD plegadas teniendo $P_{IMN,SUD,pliegue,mezcla} = 0.779$, $X_{SUD} = 0.37$ de moléculas de DTAB que tienen $P_{IMN,DTAB,mezcla} = 0.324$ y $1 - 2X_{SUD} = 0.26$ de moléculas de DTAB no afectadas que tienen $P_{IMN,DTABpuro} = 0.335$. Entonces, el promedio de P_{IMN} para las micelas mezcladas se calcula

como: $X_{SUD}(P_{IMN,SUD,pliegue,mezcla} + P_{IMN,DTABmezcla}) + (1-2 X_{SUD}) P_{IMN,DTABpuro}$. Esto da $P_{IMN} = 0.49$, propio de micelas con forma de varillas.

En el Apéndice 7.8 se presentan los cálculos realizados para obtener el parámetro de empaquetamiento.

7.4.7 LA INTERACCIÓN MICELAR

Para calcular la interacción DLVO entre micelas es necesario obtener la energía electrostática, $W_E(D)$, y la energía de interacción de van der Waals, $W_{vdW}(D)$. La suma de estas dos energías proporciona la energía de interacción $W_{DLVO}(D)$. El radio de las micelas r_M fue tomado de los resultados de TEM. Para comparar con los datos de literatura, se calcularon los radios de las micelas de DTAB y SUD puros utilizando el número de agregación N y el volumen de la molécula de surfactante micelizado. Se usó el volumen molar parcial, V_{mp} , de ambos surfactantes micelizados, $V_{mp,M,SUD}^0 = 189.63 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, $V_{mp,M,DTAB}^0 = 294.87 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ [2]. El número de agregación del SUD fue encontrado por Larrabee and Sprague como 17 ± 3 [11], y para DTAB $n_{DTAB} = 86$ [12, 13], o 80-86 [14]. Los valores obtenidos de los experimentos de difusión de luz (light scattering, LS) fueron: $r_{M-SUD,LS} = 1.7 \text{ nm}$ y $r_{M-DTAB,LS} = 1.8 \text{ nm}$, mientras que los calculados fueron: $r_{M-SUD,calc} = 1.7 \text{ nm}$ y $r_{M-DTAB,calc} = 2.1 \text{ nm}$. Como los resultados obtenidos son similares y el uso de uno u otro no cambia significativamente el cálculo de la energía de DLVO, no se consideró la posible polidispersidad de las micelas. Otra simplificación utilizada fue la suposición de micelas esféricas, ya que el análisis mediante TEM mostró que hay pequeñas varillas cortas.

Se consideró la interacción entre micelas esféricas idénticas para calcular $W_E(D)$ de la Ecuación 2.38 del Capítulo 2, mientras que este sistema en varias ocasiones presenta micelas globulares o varillas como se vio en TEM, y tampoco se consideró la interacción entre micelas y agregados, ni entre agregados.

La constante de Hamaker no retardada A_{MM} de las micelas fue tomada como la del núcleo hidrofóbico, porque constituye la mayoría del volumen de la micela. En consecuencia, se usó el valor para n-dodecano: $A_{C_{12}H_{26}} = 5.0 \times 10^{-20} \text{ J}$ [15]. La constante de Hamaker para la interacción entre dos micelas idénticas sumergidas en agua se calculó de la Ecuación 2.41 del Capítulo 2 y con $A_{WW} = 3.7 \times 10^{-20} \text{ J}$ [15] como la constante de Hamaker para agua pura. El potencial atractivo para la interacción entre dos micelas esféricas cuyas superficies están separadas por una distancia D , $W_{vdW}(D)$, se calculó con la Ecuación 2.40 del Capítulo 2.

Para calcular la distancia de Debye ($1/\kappa$) se usó la fuerza iónica en la CMC. Los iones de surfactante y los contraiones no micelizados fueron tomados como electrolito soporte. La formación de dímeros por debajo de la CMC no se consideró. El grado de ionización α en la CMC fue calculado de medidas de conductividad eléctrica de soluciones por debajo y por encima de la CMC [1]. Los valores determinados de α fueron altos, indicando una gran liberación de contraiones en la CMC. Esto sugiere que la concentración de iones en la CMC es suficientemente alta para considerar los iones de la solución intermicelar como electrolito soporte.

La Figura 7.14 muestra la dependencia de la energía de interacción, W_{DLVO} , con D para las micelas en la CMC. Para los surfactantes puros el sistema muestra una energía repulsiva cuando D disminuye y un mínimo lejano cuya profundidad es menor que el valor de $k_B T$ (4.11×10^{-21} J a 25°C), donde k_B es la constante de Boltzmann. Para DTAB puro con $D < 0.1$ nm y SUD puro con $D < 0.5$ nm, resultó $W_{DLVO} > k_B T$. Las curvas para las mezclas caen monótonamente. La interacción resulta atractiva para todas las distancias, ya que no existe una barrera de energía para las mezclas. Como $W_{DLVO} = -k_B T$ alrededor de 0.025 nm, lo cual está por debajo del espesor de la capa de hidratación micelar, las micelas probablemente forman racimos débilmente unidos de tamaño variable. Cuando $\zeta \approx 0$ mV, la distancia es de $D \approx 0.05$ nm, valor cercano al espesor de la capa de hidratación. Esta situación explica la formación de racimos de micelas de diferente tamaño detectados con la técnica de tinción con uranilo y la formación del coacervato cuando $\zeta \approx 0$ mV, porque no hay barrera de energía para la unión de micelas o agregados micelares. La formación de éstos en lugar de un precipitado o mesofase laminar, se debe a la curvatura impuesta a la interfaz por la inclusión de los dobles enlaces en la superficie micelar [1]. Sin embargo, las micelas permanecen como tales en racimos o agregados, porque el coacervato no es birrefringente, y en consecuencia no se observa la formación de gel, cristal o mesofase birrefringente. Hay una posibilidad de formación de una fase cúbica, pero esto no se exploró. Como el coacervato no es birrefringente en flujo, los agregados no son asimétricos, como se vio en Figura 7.7. Como los cristales cúbicos pueden mostrar algo de birrefringencia en flujo o bajo tensiones, esta situación hace improbable la existencia de este tipo de mesofases.

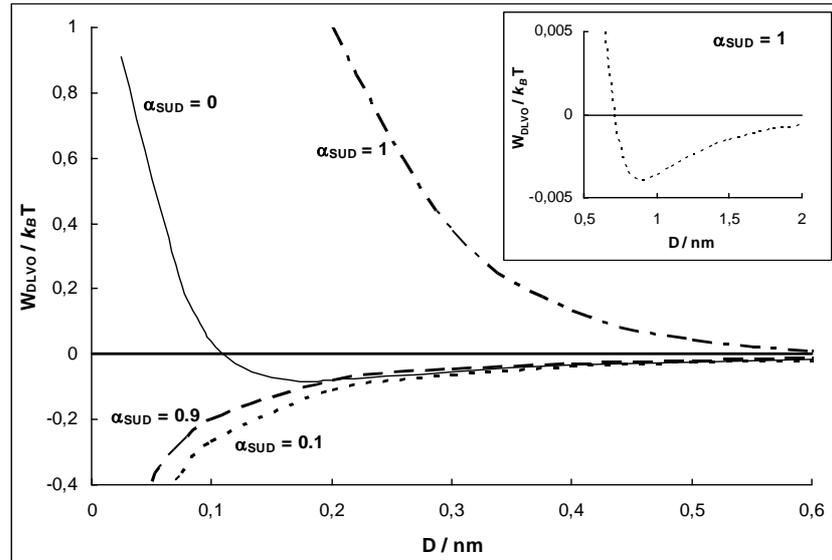


Figura 7.14 El potencial DLVO entre dos micelas en función de la distancia D entre superficies de micelas para distintos α_{SUD} . El gráfico inserto corresponde a la ampliación del mínimo mostrado por la curva de SUD puro alrededor de $D=1$ nm. Por claridad no se muestran las curvas para distintas proporciones.

Se debe considerar que los cálculos de la energía DLVO son sólo estimaciones groseras por las aproximaciones utilizadas. Sin embargo, las conclusiones resultan correctas. Los cálculos se detallan en el punto 7.8.2 del Apéndice 7.8.

7.5 CONCLUSIONES

Las mezclas estudiadas de SUD-DTAB presentan un coacervato entre $\alpha_{SUD} = 0.44$ y 0.675 . A medida que se aproxima hacia la región bifásica desde ambos lados del diagrama de composición, aumenta el tamaño de las micelas y de los agregados de éstas, el potencial zeta se reduce y las micelas se agregan en racimos de alta polidispersidad que aumentan de tamaño. Cuando el potencial zeta tiende a cero aparece el coacervato, porque desaparece la barrera energética de repulsión. Las diferencias en la estructura de las micelas y en el mecanismo de agregación de éstas a un lado y otro del coacervato pueden explicar el comportamiento diferente en cercanías a éste.

7.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO

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

- **M.B. Sierra**, P.V. Messina, M.A. Morini, J.M. Ruso, G. Prieto, P.C. Schulz, F. Sarmiento, “The nature of the coacervate formed in the aqueous dodecyltrimethylammonium bromide- sodium 10-undecenoate mixtures”, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 277: 75-82 (2006).

7.7 NOTACIÓN

a_0	área de la cabeza polar
A_{MWM}	constante de Hamaker para dos micelas interactuando en agua
A_{MM}	constante de Hamaker para la micela
A_{WW}	constante de Hamaker para agua
C	concentración total de la mezcla
d_{prom}	diámetro promedio de los agregados de micelas
D	distancia de separación entre la superficie de dos micelas
e	carga elemental
k_B	constante de Boltzmann
l_c	longitud de la cadena alquílica
M	concentración molar: mol/litro
n	número de agregación
n_i	número de agregación del componente i
n_C	número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada
P_{IMN}	parámetro de empaquetamiento
$P_{IMN,DTABpuro}$	parámetro de empaquetamiento de DTAB puro
$P_{IMN,SUDpuro}$	parámetro de empaquetamiento de SUD puro
$P_{IMN,DTABmezcla}$	parámetro de empaquetamiento de DTAB en la mezcla
$P_{IMN,SUD,pliegue,mezcla}$	parámetro de empaquetamiento de SUD plegado en la mezcla
$P_{IMN,SUD,extendido,mezcla}$	parámetro de empaquetamiento de SUD extendido en la mezcla
r_M	radio micelar
$r_{M-i,LS}$	radio micelar obtenido de experimentos de difusión de luz (light scattering, LS)
$r_{M-i,calc}$	radio micelar del componente i calculado
t	temperatura en grados centígrados
T	temperatura absoluta
V_{mp}	volumen molar parcial
$V_{mp,M,i}^0$	volumen molar parcial del componente i micelizado a dilución infinita de micelas
v_C	volumen de la cadena alquílica
$W_{DLVO}(D)$	energía de interacción
$W_E(D)$	energía electrostática
$W_{vdW}(D)$	energía de interacción de Van der Waals
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
δ	densidad de la solución
$\Delta\kappa$	diferencia entre la conductividad específica extrapolada desde concentraciones premicelares y la conductividad total
ε	constante dieléctrica del medio (agua)
ε_0	permitividad del vacío
ζ	potencial zeta
κ	inversa de la distancia de Debye
λ	longitud de onda
ψ_0	potencial eléctrico en la superficie micelar

Acrónimos

CMC concentración micelar crítica
DDAB didodecildimetilamonio
DLVO teoría de Derjaguin-Landau-Verwey y Overbeek
DoTAC cloruro de dodeciltrimetilamonio
DTAB bromuro de dodeciltrimetilamonio
LS light scattering
SD decanoato de sodio
SDD dodecanoato de sodio
STDC taurodeoxicolato de sodio
SUD undecenoato de sodio
TEM microscopio electrónico de transmisión

7.8 APÉNDICE

7.8.1 ESTIMACIÓN DEL PARÁMETRO DE EMPAQUETAMIENTO

$$P_{IMN} = \frac{v_c}{a_0 \times l_c}$$

v_c : volumen de la cadena alquílica

a_0 : área de la cabeza polar

l_c : longitud de la cadena alquílica

Los datos de volúmenes y áreas se presentaron en el en el Apéndice 5.8 del Capítulo 5.

♦ $P_{IMN,DTABpuro} = 0.335$ con $a_0 = 0.63 \text{ nm}^2$ [7]

♦ $P_{IMN,DTABmezcla} = 0.324$

volumen de DTA^+ - Volumen de $TA^+ = 0.4352 \text{ nm}^3 - 0.1156 \text{ nm}^3 = 0.3196 \text{ nm}^3$

$a_0 = \pi r^2 = 0.57 \text{ nm}^2$

$l_c = 0.1702 + 0.13 n_c = 0.1702 + 0.13 (12) = 1.73 \text{ nm}$

$n_c = 12$

♦ $P_{IMN,SUDpuro} = 0.376$

$v_c (\text{Å}^3) = (51.08 + 0.01311t) + (n_c - 1)(26.69 + 0.00143t) = 291.94 \text{ Å}^3 = 0.292 \text{ nm}^3$

$a_0 = A_{COO} + A_{CH_2-CH=CH_2} = 0.28 \text{ nm}^2 + 0.248 \text{ nm}^2 = 0.528 \text{ nm}^2$

$l_c (\text{Å}) = 1.702 + 1.3n_c = 14.7 \text{ Å} = 1.47 \text{ nm}$

$t = 25^\circ\text{C}$ $n_c = 10$

♦ $P_{IMN,SUD,pliegue,mezcla} = 0.779$

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

$a_0 = A_{COO} + A_{CH_2-CH=CH_2} = 0.251 \text{ nm}^2 + 0.248 \text{ nm}^2 = 0.499 \text{ nm}^2$

$l_c (\text{Å})/2 = (1.702 + 1.3n_c)/2 = 7.35 \text{ Å} = 0.735 \text{ nm}$

♦ $P_{IMN,SUD,extendido,mezcla} = 0.389$

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

$a_0 = A_{COO} + A_{CH_2-CH=CH_2} = 0.251 \text{ nm}^2 + 0.248 \text{ nm}^2 = 0.499 \text{ nm}^2$

$$l_c (\text{Å}) = 1.702 + 1.3n_C = 14.4 \text{ Å} = 1.47 \text{ nm}$$

↖ P_{IMN} para las micelas mezcladas:

$$P_{IMN, micelas\ mezcladas} = X_{SUD}(P_{IMN, SUD, pliegue, mezcla} + P_{IMN, DTAB, mezcla}) + (1 - X_{SUD}) P_{IMN, DTAB, puro}$$

$$P_{IMN, micelas\ mezcladas} = 0.37 (0.779 + 0.324) + 0.26 (0.335) = 0.495$$

Parámetro propio de micelas con forma de varillas.

7.8.2 INTERACCIÓN MICELAR

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

Energía de interacción electrostática:

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

Radio de la micela, r_M :

Del Apéndice 6.8, punto B: $V_{mp, M} = 206.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow V_{molécula} = 0.3358 \text{ nm}^3$.

Número de agregación:

$$n = X_{SUD} n_{SUD} + (1 - X_{SUD}) n_{DTAB}$$

$$n = 0.4625 \times 17 + (1 - 0.4625) \times 86 = 54$$

Volumen de la micela:

$$V_{micela} = 0.3358 \text{ nm}^3 \times 54 = 18.13 \text{ nm}^3$$

Entonces el radio de la micela se puede calcular como :

$$r_M = \left(V_{micela} \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} = 1.63 \text{ nm}$$

Permitividad del vacío: $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$

Constante dieléctrica del medio (agua): $\epsilon = 80$

Potencial eléctrico en la superficie micelar, fue tomado igual al potencial zeta en la CMC: $\psi_0 = -16.5 \text{ mV}$, ver Figura 7.2.

κ es la inversa de la distancia de Debye calculada como:

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

Considerando $\rho_i^\infty = \text{CMC}$.

Carga elemental: $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C. Constante de Boltzmann: $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ JK⁻¹ y $T = 298.15$ K, la ecuación anterior queda:

$$\kappa = 0.304 \text{ (CMC)}^{1/2} = 0.304 \text{ (0.00566 M)}^{1/2} = 0.02287 \text{ nm}$$

D es la distancia más corta entre las superficies de dos micelas y se la toma como variable, en este caso el ejemplo de cálculo es para $D = 0.1$ nm y corresponde al punto señalado por la flecha en la Figura 7.15.

$$W_E(D) = 2\pi \times 1.63 \text{ nm} \times 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{J \cdot m} \times 80 \times (-0.0165V)^2 e^{(-0.1 \text{ nm} / 0.02287 \text{ nm})} \times \frac{10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} = 2.49 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

Energía de interacción de Van der Waals:

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

A_{MWM} es la constante de Hamaker para dos micelas interactuando en agua:

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

Constante de Hamaker para micela: $A_{MM} = 5 \cdot 10^{-20}$ J. Constante de Hamaker para agua: $A_{WW} = 3.7 \cdot 10^{-20}$ J. Entonces:

$$A_{MWM} \approx 9.77 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

$$W_{vdW}(D) = -\frac{9.77 \cdot 10^{-22} \text{ J}}{6} \left[\frac{2 \times (1.63 \text{ nm})^2}{0.1 \text{ nm} (4 \times 1.63 \text{ nm} + 0.1 \text{ nm})} + \frac{2 \times (1.63 \text{ nm})^2}{(2 \times 1.63 \text{ nm} + 0.1 \text{ nm})^2} + \ln \left\{ 0.1 \text{ nm} \frac{(4 \times 1.63 \text{ nm} + 0.1 \text{ nm})}{(2 \times 1.63 \text{ nm} + 0.1 \text{ nm})^2} \right\} \right]$$

$$W_{vdW}(D) = -9.22 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

Energía de interacción DLVO:

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

$$W_{DLVO} = 2.49 \cdot 10^{-23} \text{ J} + (-9.22 \cdot 10^{-22} \text{ J}) = -8.97 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

En unidades de $k_B T$:

$$W_{DLVO} = -8.97 \cdot 10^{-22} \text{ J} / 4.11 \cdot 10^{-21} \text{ J} = -0.218$$

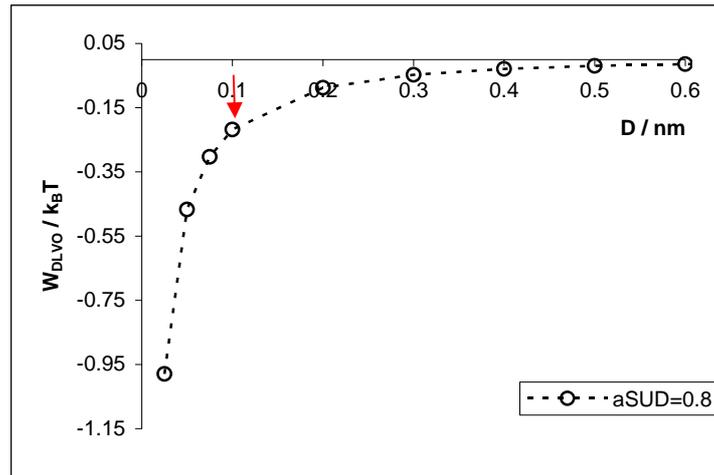


Figura 7.15 El potencial DLVO entre dos micelas en función de la distancia D entre superficies de micelas para $\alpha_{SUD}=0.8$. La flecha señala el punto seleccionado para realizar el ejemplo de cálculo.

7.9 BIBLIOGRAFÍA

1. M. B. Sierra, M. A. Morini and P. C. Schulz, *Colloid Polym. Sci.*, 282 (2004) 633.
 2. M. B. Sierra, M. A. Morini, P. C. Schulz and M. L. Ferreira, *Colloid Polym. Sci.*, 283 (2005) 1016.
 3. M.B. Sjöblom, H. Edlund, *Langmuir* (2002), 18, 8309
 4. Regev O., Khan A. *J Colloid Interface Sci.* (1996), 182, 95
 5. EF Marques, O Regev, H Edlund and A Khan, *Langmuir* (2000), 16, 8255
 6. Morini MA, Schulz PC, *Colloid Polym. Sci.* 275:802 (1997)
 7. GG Warr, R Sen, DF Evans and JE Trend, *J Phys Chem.* (1988), 92, 774-783
 8. PC Schulz, *J Coloid Interface Sci*, 152, (1992) 333
 9. MB Sierra, MA Morini, PC Schulz, *Colloid Polym Sci* (2004),282,633
 10. Gerrens H, Hirsch G, in Brandrup J, Immergut EH (1974) "Polymer Handbook", 2nd Ed. Wiley, II-438-497
 11. C. Larrabee and E Sprague, *J. Colloid Interface Sci.*, 114 (1986) 256.
 12. G. Scatchard and J. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 6095.
 13. D. Stigter, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 842.
 14. E. W. Anacker and A. E. Westwell, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 3490.
 15. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 2nd Ed. (1991).
-