



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

ESTUDIO DE FACTORES ESTRUCTURALES EN LA FORMACIÓN DE
SISTEMAS TENSIOACTIVOS MEZCLADOS

María Belén Sierra

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2009

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Laboratorio de Superficies y Coloides, Área IV, Fisicoquímica, dependiente del Departamento de Química, durante el período comprendido entre abril de 2002 y noviembre de 2008, bajo la dirección del Dr. Pablo Carlos Schulz, Profesor titular de Fisicoquímica y la dirección asistente de la Dra. Marcela Ana Morini, Profesora Adjunta de Fisicoquímica.

María Belén Sierra



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/..../..... , mercedo
la calificación de(.....)

Dedicado A...

Mis padres, Betty y Gerardo,
Por la familia que supieron construir
Todo lo que haga en la vida estará siempre dedicado a ellos

Gastón,
El amor de mi vida,
Por alentarme en cada paso que doy y por creer que puedo hacerlo
Porque desde hace ocho años no hay recuerdos en los que no esté

Mi hermana Noel,
Y todos mis seres queridos

La memoria de mis abuelos,
Mati y Daniel, Elena y Angel

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a mi director **Dr. Pablo Carlos Schluz**, por permitirme formar parte de su grupo de investigación, oportunidad que derivó en la realización de esta tesis. Gracias por guiar mi formación profesional, por compartir sus conocimientos sin reservas, por enseñarme que las cosas se pueden lograr si uno se esfuerza y persevera, por creer que toda persona tiene algo muy bueno para dar y por ayudarla a que lo haga. Mi infinito agradecimiento por la oportunidad y la preparación que me brindó.

Quiero expresar mi agradecimiento a mi directora asistente **Dra. Marcela Ana Morini**, quien me brindó su ayuda en todo momento. Gracias por tu disposición incondicional, por transmitirme tus conocimientos de manera clara y porque tantas horas compartidas dieron inicio a nuestra amistad.

Agradezco a la **Dra. María Luján Ferreira, Dr. Bruno Vuano, Dra. Olga Pieroni, Dra. Noemí Andrucetti, Dr. José L. Rodríguez, Dra. Paula Messina, Dra. Rosana Minardi y Dra. Beatriz Fernández Band**, por sus valiosos aportes a la realización de esta tesis.

A mis compañeros del grupo de Ciencias de Superficies y Coloides, y al plantel docente del Área IV de Físicoquímica.

A la **Comisión de Investigaciones Científicas (CIC)**, por otorgarme las becas de Estudio y Perfeccionamiento que posibilitaron la realización de gran parte de mis estudios de postgrado.

Al **Dr. Emilio Aicart**, a su grupo de investigación y a la **Universidad Complutense de Madrid**, donde se realizó parte del trabajo gracias al Proyecto de Cooperación Interuniversitaria A/3263/05 concedido por la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI) que me permitió una estadía de dos meses y medio en Madrid, España.

Quiero agradecer muy especialmente a la **Universidad Nacional del Sur**, al **Departamento de Química y al Laboratorio de Físicoquímica**, lugar donde se desarrollaron los trabajos presentados en esta Tesis.

ÍNDICE

RESUMEN.....	VIII
--------------	------

ABSTRACT.....	XIII
---------------	------

CAPÍTULO 1: Consideraciones sobre surfactantes

1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 ESTRUCTURA QUIMICA DE LOS ANFIFILOS.....	3
1.2.1 Anfifilos iónicos	3
1.2.1.1 Anfifilos aniónicos	3
1.2.1.2 Anfifilos catiónicos	4
1.2.1.3 Anfifilos anfóteros	5
1.2.1.4 Anfifilos zwitteriónicos.....	6
1.2.2 Anfifilos no iónicos	6
1.2.3 Compuestos de origen biológico	6
1.2.4 Colorantes	6
1.3 PROPIEDADES DE LOS SURFACTANTES	7
1.3.1 Estructuras formadas por los surfactantes	7
1.3.2 Diagrama de fases del sistema anfifilo - agua	10
1.3.2.1 Breve descripción de las mesofases de sistemas con surfactantes.....	14
1.4 BIBLIOGRAFÍA.....	19

CAPÍTULO 2: Micelas mezcladas

2.1 INTRODUCCIÓN	21
2.2 LA TEORÍA DE MICELAS MEZCLADAS.....	21
2.3 LA TERMODINÁMICA DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS.....	26

2.4 TEORÍA DE MONOCAPAS DE ADSORCIÓN MEZCLADAS EN LA INTERFAZ AIRE/SOLUCIÓN	26
2.5 DENSIDAD DE SISTEMAS MEZCLADOS	29
2.6 VISCOSIDAD DE SISTEMAS MEZCLADOS.....	30
2.7 EL ANALISIS DE HIDROLISIS DE SOLUCIONES DE TENSIOACTIVOS	32
2.7.1 El tratamiento de Stainsby y Alexander	33
2.8 LA TEORÍA DE DERJAGUIN – LANDAU- VERWEY –OVERBEEK (DLVO)..35	
2.8.1 La energía de interacción DLVO.....	37
2.9 PARÁMETRO DE EMPAQUETAMIENTO EN SISTEMAS MEZCLADOS.....	39
2.10 BIBLIOGRAFÍA.....	40

CAPÍTULO 3: Consideraciones sobre las técnicas experimentales empleadas

3.1 CONDUCTIVIDAD	43
3.1.1 El cambio de estructura micelar	44
3.1.2 Determinación de parámetros micelares mediante mediciones de conductividad	45
3.1.2.1 Cálculo del grado de ionización micelar por conductividad.....	45
3.2 ELECTRODOS SELECTIVOS	46
3.2.1 Electrodo selectivos para los contraiones	46
3.2.1.1 Electrodo de vidrio	46
3.2.1.2 Electrodo de estado sólido.....	47
3.2.1.3 Electrodo de membrana de PVC	47
3.2.2 Preparación de electrodos surfactante selectivos	48
3.2.2.1 Preparación de los portadores	49
3.2.2.2 Fabricación de la membrana de PVC.....	49
3.2.2.3 Electrodo de referencia interna	49
3.2.2.4 Armado del electrodo.....	49
3.2.3 Interpretación de los resultados.....	50
3.3 REDUCCIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL.....	52
3.3.1 Método del anillo	53
3.4 SOLUBILIZACIÓN MICELAR.....	54
3.4.1 Solubilización de colorantes hidrosolubles en sistemas micelares acuosos.	55
3.5 CAMBIO DE COLOR Y FLUORESCENCIA DE RODAMINA 6 G	56

3.6 EFECTO DE LA SOLUBILIZACIÓN SOBRE EL TAMAÑO MICELAR - SOLUBILIZACIÓN DE PIRENO.....	57
3.7 FLUORESCENCIA - DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE AGREGACIÓN.	59
3.7.1 El proceso de desactivación (quenching) de fluorescencia. Teoría de quenching estático	59
3.8 MEDICIONES DE TURBIDEZ	62
3.9 POTENCIAL ZETA	63
3.10 DIFUSIÓN DE LUZ ELECTROFORÉTICA.....	63
3.11 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA - TINCIÓN DE AGREGADOS	64
3.12 MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA DE SISTEMAS CON ANFIFILOS ..	65
3.12.1 Texturas observadas	67
3.13 TÉCNICAS ESTADÍSTICAS EMPLEADAS	69
3.14 BIBLIOGRAFÍA.....	71

CAPÍTULO 4: Objetivos

OBJETIVOS.....	74
----------------	----

CAPÍTULO 5: El comportamiento de mezclas 10-undecenoato de sodio - bromuro de dodeciltrimetilamonio a baja concentración

5.1 INTRODUCCIÓN	75
5.2 TEORÍA	77
5.3 EXPERIMENTAL	77
5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	78
5.5 CONCLUSIONES	88
5.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO.....	89
5.7 NOTACIÓN	90
5.8 APÉNDICE	91
5.8.1 Conductividad	91
5.8.2 Absorbancia.....	92
5.8.3 Concentración micelar crítica	94
5.8.4 Modelo de micela	94
5.9 BIBLIOGRAFÍA.....	98

CAPÍTULO 6: El comportamiento volumétrico y de hidratación del sistema cataniónico

10-undecenoato de sodio - bromuro de dodeciltrimetilamonio

6.1 INTRODUCCIÓN	101
6.2 TEORÍA	102
6.3 EXPERIMENTAL	102
6.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	103
6.4.1 Mediciones de densidad.	103
6.4.1.1 Comportamiento por debajo de la CMC	103
6.4.1.2 Efecto de mezclado de surfactantes no micelizados	105
6.4.1.3 Efecto de mezclado en el volumen molar parcial micelar	106
6.4.2 Mediciones de viscosidad	110
6.4.3 Modelado de la interacción etileno - agua	114
6.5 CONCLUSIONES	115
6.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO.....	117
6.7 NOTACIÓN	118
6.8 APÉNDICE	120
6.8.1 Densidad.....	120
6.8.2 Viscosidad	125
6.8.3 Hidratación.....	128
6.9 BIBLIOGRAFÍA.....	130

CAPÍTULO 7: La naturaleza del coacervato formado en soluciones acuosas de mezclas

de 10-undecenoato de sodio - bromuro de dodeciltrimetilamonio

7.1 INTRODUCCIÓN	132
7.2 TEORÍA	133
7.3 EXPERIMENTAL	134
7.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	135
7.4.1 La composición de las fases en el coacervato.....	135
7.4.2 El potencial Zeta micelar	135
7.4.3 La evidencia de microscopia electrónica de transmisión TEM	137
7.4.4 Observaciones en el microscopio de luz polarizada	141
7.4.5 Resultados de difusión de luz.....	144
7.4.6 Estimación del parámetro de empaquetamiento	145
7.4.7 La interacción micelar.....	146

7.5 CONCLUSIONES	148
7.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO.....	149
7.7 NOTACIÓN	150
7.8 APÉNDICE.....	152
7.8.1 Estimación del parámetro de empaquetamiento	152
7.8.2 Interacción micelar.....	153
7.9 BIBLIOGRAFÍA.....	156

CAPÍTULO 8: Estudio computacional de la estructura y comportamiento de mezclas acuosas de 10-undecenoato de sodio - bromuro de dodeciltrimetilamonio

8.1 INTRODUCCIÓN	157
8.2 TEORÍA	160
8.3 EXPERIMENTAL	162
8.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	162
8.4.1 Interacción entre hidrocarburo insaturado - agua.....	162
8.4.2 Interacciones de SUD - DTAB con o sin agua	164
8.4.2.1 Configuración 1.....	164
8.4.2.1.1 Configuración 1 sin agua.....	164
8.4.2.1.2 Configuración 1 con agua.....	166
8.4.2.2 Configuración 2.....	169
8.4.2.2.1 Configuración 2 sin agua.....	170
8.4.2.2.2 Configuración 2 con agua.....	171
8.4.3 Área de moléculas y volúmenes excluidos en el agua.....	173
8.5 CONCLUSIONES.....	174
8.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO.....	175
8.7 NOTACIÓN.....	176
8.8 BIBLIOGRAFÍA.....	177

CAPÍTULO 9: Efecto del doble enlace en la formación de micelas mezcladas para el sistema 10 – undecenoato de sodio – dodecanoato de sodio

9.1 INTRODUCCIÓN.....	179
9.2 TEORÍA.....	180
9.3 EXPERIMENTAL.....	181
9.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	183

9.4.1 Análisis de las micelas mezcladas según la teoría de soluciones regulares....	183
9.4.2 Número de agregación de las micelas mezcladas.....	188
9.5 CONCLUSIONES.....	190
9.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO.....	191
9.7 NOTACIÓN.....	192
9.8 BIBLIOGRAFÍA.....	193

CAPÍTULO 10: Estudio de la agregación a baja concentración de soluciones de oleato de sodio – linoleato de sodio

10.1 INTRODUCCIÓN.....	194
10.2 TEORÍA.....	195
10.3 EXPERIMENTAL.....	195
10.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	196
10.4.1 Estudio de la agregación en el interior de la solución.....	196
10.4.2 Estudio de la superficie aire - solución.....	206
10.5 CONCLUSIONES.....	211
10.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO.....	213
10.7 NOTACIÓN.....	214
10.8 BIBLIOGRAFÍA.....	215

CAPÍTULO 11: La influencia de la diferencia de longitud de las cadenas hidrofóbicas en la idealidad de las mezclas de tensioactivos

11.1 INTRODUCCIÓN.....	217
11.2 TEORÍA.....	218
11.3 EXPERIMENTAL.....	218
11.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	219
11.5 CONCLUSIONES.....	231
11.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO.....	231
11.7 NOTACIÓN.....	232
11.8 BIBLIOGRAFÍA.....	233

CAPÍTULO 12: Estudio del sistema acuoso bromuro de deciltrimetilamonio – bromuro de haxadeciltrimetilamonio

12.1 INTRODUCCIÓN.....	235
------------------------	-----

12.2 TEORÍA.....	236
12.3 EXPERIMENTAL.....	236
12.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	239
12.4.1 Número de agregación.....	239
12.4.2 Coeficientes de actividad.....	242
12.4.3 Análisis de las medidas de conductividad y electrodos selectivos.....	243
12.4.4 Mediciones de viscosidad.....	247
12.4.5 La interfaz aire – solución.....	248
12.5 CONCLUSIONES.....	254
12.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO.....	255
12.7 NOTACIÓN.....	256
12.8 BIBLIOGRAFÍA.....	257
CONCLUSIONES GENERALES.....	259

RESUMEN

En esta tesis se estudiaron varios sistemas tensioactivos mezclados debido al interés de considerar las influencias estructurales que presentan estos sistemas y que han sido poco exploradas por las teorías de micelas mezcladas. Los sistemas de sustancias tensioactivas mezcladas tienen una gran cantidad de aplicaciones prácticas en diversas industrias como la de limpieza, farmacéutica, las industrias de pesticidas, cosméticos, alimentos, y muchas otras. En muchos casos, la mezcla de surfactantes diferentes puede tener propiedades distintas a las de la suma de las de los componentes puros.

Un tipo particular de sistemas mezclados son los llamados cataniónicos, constituidos por mezclas de un surfactante catiónico y un aniónico, los cuales presentan algunas estructuras poco comunes, tales como la formación de micelas gigantes, vesículas espontáneas y estables, o a veces, extremadamente baja solubilidad cuando están en la relación 1:1. También pueden aparecer cristales líquidos a muy baja concentración y presentar muy alta actividad superficial, entre otras. El estudio de estas mezclas es relativamente reciente.

Debido a la tendencia de los surfactantes aniónicos a precipitar en mezclas con surfactantes catiónicos, estas mezclas son escasamente usadas, pese a la ventaja de incluir en las formulaciones anfífilos catiónicos, que tienen fuerte acción bactericida y fungicida. La coprecipitación interfiere con la acción germicida de los surfactantes catiónicos. De allí la importancia de encontrar las condiciones en las cuales se pueden compatibilizar los componentes de una mezcla cataniónica, lo cual tendría gran importancia práctica, además de mejorar la comprensión de las interacciones involucradas, de indudable interés teórico.

En esta tesis se estudió el **sistema cataniónico** compuesto por un surfactante catiónico, bromuro de dodeciltrimetilamonio, **DTAB**, y un jabón de aproximadamente el mismo largo de cadena hidrocarbonada, conteniendo un doble enlace, 10-undecenoato de sodio, **SUD**. Se encontró que este sistema no precipitó en ninguna proporción aunque se

observó la aparición de una zona de coacervación, es decir, la formación de dos fases líquidas mutuamente inmiscibles y de diferente composición en equilibrio. Las micelas muestran una composición preferencial de $X_{\text{SUD}} = 0.37$, significativamente diferente de la que se podría esperar en una mezcla ideal. Esto puede explicarse por el cubrimiento de la superficie hidrocarbonada de las micelas expuesta al agua 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 π y el agua, lo que decrece considerablemente la energía libre de Gibbs interfacial núcleo hidrocarbonado micelar –agua. Cálculos estructurales demostraron que la proporción $X_{\text{SUD}} = 0.37$ produce el cubrimiento completo de la superficie hidrofóbica de la micela con los dobles enlaces terminales.

Se observó un comportamiento no ideal del volumen molar parcial cuando se produce la mezcla, tanto en estado micelizado como por debajo de la concentración micelar crítica, CMC. El comportamiento complejo de la hidratación de las micelas resultó no ideal reflejando una estructura y composición complejas de la superficie micelar.

Los límites de aparición del coacervato fueron determinados entre $\alpha_{\text{SUD}} = 0.44$ y 0.675. Las diferentes técnicas experimentales mostraron que 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.

El modelamiento computacional realizado demostró que el rol del agua es crucial para comprender la composición y estructura de las micelas mezcladas que tienen un componente con electrones π y confirmó que la interacción entre estos electrones π alifáticos y el agua 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 el agua, pero había controversia sobre si la situación era extrapolable a los dobles enlaces alifáticos.

A fin de determinar cuánto de la no idealidad observada correspondía a interacciones entre grupos polares de carga opuesta y cuánto a las interacciones del doble enlace del SUD con el agua, se exploró el **sistema aniónico mezclado** formado por **SUD** y dodecanoato de sodio, **SDD**, los cuales tienen el mismo grupo polar. Se observó un comportamiento no ideal y una composición preferencial de las micelas en $X_{\text{SUD}} \approx 0.33-0.47$. Analizando los coeficientes de actividad se concluyó que en las micelas mezcladas, el contacto entre las cadenas

hidrocarbonadas del SDD y el agua se reduce cuando aumenta la proporción de SUD en las micelas, dando una mayor estabilidad a éstas. El grado de ionización de las micelas resultó casi independiente de la composición, lo cual implica que la contribución electrostática a la energía de interacción intramicelar en exceso es insignificante. Los números de agregación de las micelas mezcladas reflejaron comportamiento no ideal y se obtuvieron valores más altos que los esperados teóricamente. Se verificó entonces que la causa de la no idealidad de la mezcla es la interacción entre los dobles enlaces de uno de los componentes de la mezcla y el agua, ya que la estructura e ionización de la capa iónica de Stern micelar no fue modificada con respecto a la de las micelas de SUD puro.

Para determinar si la presencia de dobles enlaces en ambos componentes de la mezcla producía algún efecto, se estudió otro **sistema aniónico mezclado** compuesto por dos surfactantes, ambos con dobles enlaces en sus cadenas hidrocarbonadas: son oleato de sodio, **NaOL**, un tensioactivo con un doble enlace en el centro de la cadena hidrocarbonada, y linoleato de sodio, **NaLin**, un jabón con dos dobles enlaces en la cadena hidrocarbonada.

La agregación de las mezclas de NaOL y NaLin ocurrió en forma gradual, apareciendo primero un tipo de agregados premicelares, seguidos por la formación de verdaderas micelas, las cuales a su vez fueron cambiando estructuralmente hasta formar micelas con mayor capacidad solubilizante, probablemente cilindros o discos. Como era de esperar, las micelas son más ricas en el componente más hidrofóbico NaOL, pero la interacción es repulsiva. Esta repulsión es relativamente baja en micelas ricas en NaLin, pero crece rápidamente cuando en las micelas predomina el NaOL.

Se observó que el comportamiento de micelización del sistema es no ideal, pese a que la teoría habitualmente aceptada predice un comportamiento ideal (su longitud difiere solamente en un grupo metileno). La no idealidad es nuevamente debida a la interacción mediante enlaces de hidrógeno entre el agua y los electrones π de los dobles enlaces.

Cuando se estudió la interfaz aire – solución se encontró, a diferencia de la pseudofase micelar, que por debajo de la CMC la capa adsorbida tiene una composición preferencial de $X_{OL}^s \approx 0.7$. La interacción sigue siendo no ideal, pero aquí es atractiva, con parámetros de interacción en la superficie, β_s , monótonamente negativos y mostrando un mínimo en $X_{OL}^s \approx 0.72$, lo que es coherente con la composición preferencial. La superficie también es sistemáticamente más rica en oleato de sodio que en linoleato, comparada con la composición total del sistema, reflejando la mayor hidrofobicidad del primero.

Este estudio mostró que las complejas relaciones entre los componentes de micelas y superficies mezcladas son afectadas por la presencia de dobles enlaces en las cadenas hidrocarbonadas y por su interacción con el agua.

Durante el desarrollo de la investigación precedentes surgió la cuestión de si la diferencia de longitud de cadenas hidrocarbonadas en los dos componentes de la mezcla, Δn_C , podía ser causa de la no idealidad observada, ya que al estudiar interacciones en micelas mezcladas deben tenerse en cuenta todas las posibles fuentes de no idealidad. Para ello se consideraron diferentes **mezclas de surfactantes homólogos**, algunas ya exploradas en literatura como las mezclas de surfactantes aniónicos y no iónicos, y se realizaron estudios experimentales con mezclas de surfactantes catiónicos, de los cuales la información en literatura era escasa e incompleta. Se calculó el parámetro de interacción micelar, β_M , para observar si estos valores difieren estadísticamente de cero, valor característico de una mezcla ideal y se tuvieron en cuenta diferentes tipos de surfactantes, para asegurar que el efecto es debido a las cadenas hidrofóbicas y no a modificaciones en la capa de Stern micelar.

Al calcular β_M se encontró una interacción atractiva y que el parámetro de interacción depende linealmente con la diferencia de longitud de cadena entre los componentes de la mezcla. La dependencia encontrada resultó independiente de la naturaleza del grupo polar. Se obtuvo un valor de β_M igual a cero, característico de comportamiento ideal, a $\Delta n_C = 0.75 \pm 0.06$.

La interacción entre surfactantes homólogos en micelas mezcladas resultó no ideal, a diferencia de lo que supone la teoría de soluciones regulares para micelas mezcladas.

Este fenómeno puede ser comprendido como un efecto de reducción de la interfaz hidrocarburo – agua micelar por la inclusión de un surfactante homólogo de cadena más corta, que produce un mejor compactamiento de las cadenas en la micela causado por la reducción del plegamiento de cadena.

A fin de estudiar con más detalle la no idealidad de mezclas de homólogos, se analizó el sistema mezclado formado por una **mezcla catiónica** de dos surfactantes homólogos como: bromuro de deciltrimetilamonio, **C₁₀TAB**, y bromuro de hexadeciltrimetilamonio, **C₁₆TAB**, para estas mezclas $\Delta n_C = 6$. Esta mezcla se escogió para tener la mayor diferencia de longitud de cadenas con surfactantes fácilmente asequibles.

La mezcla estudiada resultó no ideal y se concluyó que el componente de mayor longitud actúa como solvente del más corto.

Tampoco fue ideal la formación de una monocapa mezclada en la interfaz aire /solución, volviendo a actuar nuevamente el C₁₆TAB como solvente y el C₁₀TAB como soluto con fuerte interacción atractiva con el componente más largo. Esto se interpretó como causado por la inclusión de las cadenas del componente más corto en los espacios dejados por la cadena del más largo, espacio producido por el plegamiento de cadenas de más de 8 átomos de carbono.

Se verificó la conclusión hallada en el estudio de sistemas mezclados de surfactantes homólogos, indicando que éstos no son ideales, que la no idealidad crece con la diferencia de longitud de las cadenas de ambos componentes y que su causa es una reducción del contacto hidrocarburo-agua en la superficie de las micelas.

En conclusión se encontró que dos factores estructurales no considerados en las teorías habitualmente empleadas para el tratamiento de micelas y monocapas mezcladas, la presencia de dobles enlaces en las cadenas hidrocarbonadas y la diferencia de longitud entre las cadenas de los componentes de la mezcla, son causa de una fuerte no idealidad y deben tenerse en cuenta al momento de planificar mezclas de tensioactivos.

ABSTRACT

During this thesis, several mixed surfactant systems due to the interest in considering the structural influence shown by them, and that have not been explored extensively with the mixed micelles theory.

Systems with mixed surfactants have a wide range of practical uses in several industries like cleaning, and manufacturing of pharmaceuticals, pesticides, cosmetics, food and many others. In many cases the mixture of different surfactants may have properties differing from those of the sum of the pure components.

A particular type of mixed surfactants are called catanionic, constituted by mixtures of a cationic surfactant and an anionic one, that show some rare types of structures, like giant micelles, spontaneous and stable vesicles, and sometimes, extremely low solubility if their proportion is 1:1. Also, liquid crystals may appear at very low concentration, and show very high surface activity, among other properties. The study of these mixtures is relatively recent.

Due to the anionic surfactants tendency to precipitate in mixtures with cationic surfactants, these mixtures are seldom used, regardless of the advantage of including cationic surfactants in the formulation, which have bactericide and fungicide properties. The coprecipitation interferes with the germicide activity of cationic surfactants. This points out the importance of finding the conditions with which the components of a catanionic mixture could be made compatible, which would be of a significant practical importance, in addition to the improvement of understanding of the nature of the interactions involved, which are of a significant theoretical interest.

In this thesis, I studied a **catanionic system** composed by a cationic surfactant, dodecyltrimethylammonium bromide, **DTAB**, and sodium 10-undecenoate, **SUD**, a soap of approximately the same hydrocarbon chain length, containing a double bond.

It was found that this system would not precipitate in any proportion, although a coacervate zone was observed, that is, two mutually immiscible liquid phases of different composition, in equilibrium. Micelles showed a preferential composition of $X_{SUD}=0.37$, significantly

different to what would be expected in a ideal mixture. This could be explained by considering that the double bonds will be covering the hydrocarbon surface of SUD. This behaviour, can be attributed to the formation of hydrogen bonds between the Π -electrons and water, decreasing considerably the Gibbs free energy between hydrocarbon core and water. Structural calculations showed that this proportion ($X_{SUD}=0.37$), produces complete coverage of the hydrophobic surface of the micelle with the terminal double bonds.

A non ideal behaviour of the molar partial volume was observed when the mixture is prepared, both in micellised state and below critical micelle concentration, CMC. The complex behaviour of micelle hydration showed to be non ideal, reflecting a complex structure and composition of micellar surface.

Limits for the existence of the coacervate have been found to be between $\alpha_{SUD}=0.44$ and 0.675. Different experimental techniques have shown that when approaching the biphasic region from both extremes of composition diagram, micelle size is increased, together with their aggregates, Z- potential is reduced and micelles aggregate in clusters of high polydispersity whose size increases. In the limit, when the Z- potential tends to zero coacervate appears, due to the disappearance of the energy repulsive barrier.

The computational modeling performed demonstrated that the role of water is crucial to understand the composition and structure of mixed micelles with unsaturated bonds in their composition, and confirmed that the interaction between these aliphatic Π electrons is stronger than the water-water hydrogen bond. This is a known situation between aromatic Π and water, but there was still some controversy about the extrapolability to aliphatic double bonds.

To determine when how much of the observed non ideality would correspond to interactions between polar groups of opposed charges and how is attributable to the interactions of SUD's double bond with water, the **anionic mixed system** formed by **SUD** and Sodium Dodecanoate, **SDD**, were studied, both of which have the same polar group. It was observed a non ideal behaviour and a preferential micellar composition of $X_{SUD}=0.33-0.47$. After an analysis of activity coefficients it was concluded that in mixed micelles the contact between the hydrocarbon chains of SDD and water is reduced when SUD proportion is micelles is increased, thus rendering them an increased stability. The degree of ionization of micelles showed to be almost independent of composition, implying that the electrostatic contribution to the excess intramicellar interaction energy is not significant. Aggregation numbers of mixed micelles showed a non ideal behaviour, and higher than theoretically

expected values were obtained. Thus, it was verified that the cause of the non ideality of the mixture is due to the interaction between double bonds one of the components of the mixture and water, as the structure of the Stern ionization layer of micelles was not altered respect to that of the pure SUD micelles.

To determine if the presence of the double bonds in both components of the mixture would produce any effect, another **anionic mixed system**, composed of surfactants, both with double bonds in their hydrocarbon chains was studied; Sodium olate **NaOL**, a surfactant with a double bond in the middle of the hydrocarbon chain, and Sodium Linoleate NaLin, **NaLin**, as soap with two double bonds in its hydrocarbon chain.

The aggregation of NaOL and NaLin mixtures occurred in a gradual way, first a type of premicellar aggregates appeared, followed by the formation of true micelles, which, in turn started to change their structure until they formed micelles with higher solubilizing strength, probably cylinders or discs. As expected, micelles are richer in the more hydrophobic component NaOL, but the interaction is repulsive. This repulsion is relatively low in micelles richer in NaLin, but growths faster NaOL is predominant in the micelles.

It was observed that micellization behaviour was not ideal, although the commonly accepted theory predicts an ideal behaviour (it's length differs only in a methylene group). Non ideality is again owed to the interaction through hydrogen bonds between water and π -electrons of the double bonds.

When the interphase solution-air was studied, it was found that, contrary to micellas pseudophase, below the CMC the absorbed layer has a preferential composition of $X_{OL}^S=0.7$. The interaction is still non ideal, but here it is attractive, with parameters of interaction in surface (β_s) monotonically negative, showing a minimum in $X_{OL}^S \approx 0.72$, which is coherent with preferential composition. The surface is also systematically richer in sodium oleate than linoleate, compared to system's total composition, reflecting the higher hydrophobicity of the first component.

This study showed that the complex relationship between micelle components and mixed surfaces are affected by the presence of double bonds in the hydrocarbon chains and its interactions with water.

During the development of the research, question aroused if the length difference in the hydrocarbon chain of both mixture components, Δn_C , could be the cause of observed non ideality, because when the interactions in mixed micelles were studied, all possible sources of non ideality have to be considered. For that reason, several different **mixtures of**

homologous surfactants, some of them already explored in literature, like mixtures of anionic and non ionic surfactants, and experimental studies were performed with mixed cationic surfactants, of which information in literature was scarce or incomplete. The micellar interaction parameter β_M was calculated, in order to see if these values differed statistically from zero, a characteristic value of an ideal mixture, and several different types of surfactants, to ensure that the effect is due to the hydrocarbon chains, and not to the modifications in the Stern micellar layer.

When calculating β_M , it was found that an attractive interaction exists, and that the interaction parameter depends linearly with the chain length difference among the components of the mixture. The dependence found resulted to be independent of the nature of the polar group. A value of β_M of zero was obtained (ideal behaviour), and a Δn_C value of 0.76 ± 0.06 .

The interaction among homologous surfactants in mixed micelles was found to be non ideal, contrary to what is supposed by the theory of regular solutions for mixed micelles. This phenomenon can be understood as an effect of reduction of the hydrocarbon-water micellar interphase by the inclusion of an analogous surfactant of a shorter chain, which produces an improved compaction of the chains in micelles, caused by a reduction of the folding of the hydrocarbon chain.

In order to study in detail the non ideality of homologous mixtures, a system composed by a **cationic mixture** of two homologous surfactant like; decyltrimethylammonium bromide, **C₁₀TAB**, y hexadecyltrimethylammonium bromide, **C₁₆TAB**, for these mixtures $\Delta n_C=6$. This mixture was chosen in order to have the highest differences in chain length with easily available surfactants.

The studied mixture was shown to be non ideal, and it was concluded that the component of longer chain length acts as solvent of the shorter chained one. The formation of the mixed monolayer in the interphase air/solution was also not ideal, here the **C₁₆TAB** again acted as a solvent of the shorter chained one. This was interpreted as being caused by the inclusion of the chain of the short-chain component in the spaces left by the larger one, a space produced by the folding of the hydrocarbon chains of more than 8 carbon atoms.

It was verified that the conclusion found the study of mixed homologous surfactant systems, in that these are not ideal, and that the nonideality increases with the difference in

chain length between both components, and that the cause for this is a reduction of the hydrocarbon-water contact in micelle surface.

To conclude, it was found that two structural factors not accounted in the usually employed theories for the treatment of micelles and mixed monolayers, the presence of double bonds in hydrocarbon chains, and the difference in the lengths of chains of the mixture components, are the cause of a strong non ideality, and should be accounted for when planning mixtures of surfactants.

1

**CONSIDERACIONES SOBRE
SURFACTANTES**

1.1 INTRODUCCIÓN

Generalmente las moléculas orgánicas se clasifican en dos grupos bien definidos: las moléculas hidrofílicas, las cuales se disuelven perfectamente en agua, tales como el azúcar, el ácido fórmico y la urea, y las lipofílicas, que se disuelven en hidrocarburos. Como son prácticamente insolubles en agua, también se las llama hidrofóbicas. Ejemplo de éstas son los aceites, las grasas, los hidrocarburos. Existe sin embargo una amplísima familia intermedia de moléculas con una personalidad no tan bien definida: las *moléculas anfifílicas* o anfipáticas: una parte de ellas es soluble en agua y el resto lo es en hidrocarburos. En realidad, los anfifilos generan una fisicoquímica aparte, poco conocida entre los químicos.

La familia de las moléculas anfifílicas comprende a las sustancias cuya estructura consta de una parte lipofílica que puede estar constituida por uno o más cuerpos hidrocarbonados (cada uno de ellos llamado cola hidrocarbonada o simplemente cola) o fluorcarbonados o silanos, que es hidrofóbica, unida a uno o varios grupos polares (llamados cabeza) que se pueden disociar o no en iones y que, por consiguiente, son hidrofílicos. Esta descripción incluye entonces muchas sustancias de origen biológico, como las proteínas, los fosfolípidos y las sales biliares, de gran importancia en los procesos fisiológicos, así como sustancias artificiales, como los detergentes sintéticos.

Las palabras anfifilo y la menos usada anfipático son las denominaciones más generales, ya que hacen uso de la única característica común a toda la amplia gama de sustancias comprendidas en esta categoría.

Otras denominaciones, usadas a veces como sinónimos, son más restrictivas. Así, los “agentes tensoactivos” (en inglés “surfactants”, apócope de “surface active agents”, que se ha castellanizado en “surfactantes”) son sustancias que poseen una mayor o menor actividad superficial.

Laughlin define a un surfactante como a un anfifilo que abate la tensión superficial y que, además, forma agregados coloidales, ya sean cristales líquidos o micelas, en presencia de cantidades variables de agua. Esta definición descarta como surfactantes a los alcoholes, aminas y otros anfifilos simples, que, aunque estas sustancias son adsorbidas en interfases aire-agua y agua-aceite, y abaten la tensión superficial, no forman micelas ni cristales líquidos.

Algunos los llaman “detergentes” pero hay surfactantes con poca o ninguna actividad en el lavado. Peor aún es llamarlos “jabones”, que estrictamente hablando, se refiere solamente a las sales de los ácidos grasos.

La nomenclatura como “electrolitos coloidales” implica solamente a los surfactantes iónicos, y no a todos, sino sólo a los que forman micelas y/u otros agregados y en esta tesis trabajamos con este tipo de tensoactivos.

La dicotomía de afinidades de la molécula de un surfactante debe satisfacerse en todo momento, lo cual genera toda una serie de propiedades bastante extrañas. Tanto en estado anhidro como en soluciones acuosas y no acuosas, las moléculas se arreglan de modo tal que sus grupos polares queden en un medio polar (en agua o en los grupos polares de otras moléculas anfifílicas), y sus grupos hidrofóbicos, en un medio apolar (en hidrocarburos o en los grupos apolares de otras moléculas anfifílicas), o sustrayéndose del medio polar (por ejemplo, migrando a las interfases de la solución con el aire o a las paredes del recipiente).

De acuerdo a las magnitudes relativas de las funciones hidrofílicas e hidrofóbicas de los dos grupos, los compuestos anfifílicos pueden ir de predominantemente hidrofílicos, solubles en agua e insolubles en hidrocarburos (como por ejemplo $C_nH_{2n+1}COOK$, con n variando entre 1 y 3) a predominantemente lipofílicos, solubles en hidrocarburos e insolubles en agua (como por ejemplo alcoholes normales con más de 20 átomos de carbono) [1].

Las propiedades más notables de los surfactantes (micelización, formación de fases cristalinas líquidas, solubilización, etc.) son exhibidas por compuestos anfifílicos o mezclas de éstos, en los cuales las funciones hidrofílicas y lipofílicas son fuertes y no demasiado desaparejas, por ejemplo, $C_nH_{2n+1}COONa$, con n entre 8 y 20.

Los hechos distintivos de las soluciones de surfactantes son:

- (i) Máxima concentración moderada de especies dispersadas molecularmente.
- (ii) Depresión de la tensión superficial e interfacial en soluciones muy diluídas debido a la adsorción y orientación de las moléculas en la interfaz.
- (iii) Formación de micelas encima de una cierta concentración, la cual se llama “concentración micelar crítica” (CMC), debido al decrecimiento de energía libre de Gibbs (entalpía libre) del sistema.
- (iv) Solubilización de sustancias insolubles en agua.

1.2 ESTRUCTURA QUIMICA DE LOS ANFIFILOS

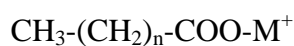
Los anfifilos tienen estructuras muy variadas. Se dará por lo tanto una idea general solo de aquellos tipos que se emplean en el desarrollo de esta Tesis.

1.2.1 ANFIFILOS IÓNICOS

1.2.1.1 Anfifilos aniónicos

Los surfactantes aniónicos, al ionizarse en agua, producen un ión tensoactivo con una carga negativa. Entre los más característicos se encuentran: ácidos carboxílicos y sus sales, esterés del ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, esterés del ácido fosfórico y polifosfórico, anfifilos aniónicos perfluorados.

♦Ácidos carboxílicos y sus sales (jabones): su fórmula general es:

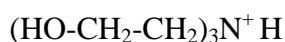


donde M^+ es un ión metálico u otro catión. Los buenos jabones, desde el punto de vista comercial, para su uso en lavado, tienen ácidos grasos con cadenas de 12 a 18 átomos de carbono y el grupo hidrofílico está en un extremo de la cadena hidrocarbonada hidrofóbica. Esta posición del grupo carboxilo es la que hace al jabón un buen detergente [2]. Sin embargo el jabón es sensible a las aguas duras: se combina con iones Ca^{+2} o Mg^{+2} (en realidad con

cualquier catión polivalente) formando sales insolubles, y es estable solo en medios alcalinos. Estos inconvenientes son debidos a la presencia del grupo carboxilato. Cuando las colas tienen menos de 10 átomos de carbono, su solubilidad en agua es demasiado elevada para que presente una buena actividad superficial, mientras que cuando tienen más de 20, son demasiado insolubles en agua, aunque pueden usarse en medios no acuosos.

Además de los cationes pesados o polivalentes, el agregado de sales como NaCl, también insolubiliza a los jabones. Estos también son inestables a pH inferior a 7 debido a la formación de ácidos grasos insolubles en agua.

También se usan jabones de bases orgánicas, como la trietanolamina:



éstos, principalmente el estearato, tienen interesantes propiedades emulsionantes, y se utilizan mucho en cremas cosméticas.

1.2.1.2 Anfifilos catiónicos

Los anfifilos catiónicos son aquellos que al ionizarse dan un catión tensoactivo. La síntesis de los primeros productos de este tipo data de 1905, pero su interés sólo comenzó a ponerse de manifiesto unos treinta años después. La mayor parte son compuestos nitrogenados, conteniendo una cadena larga y un átomo de nitrógeno cargado positivamente.

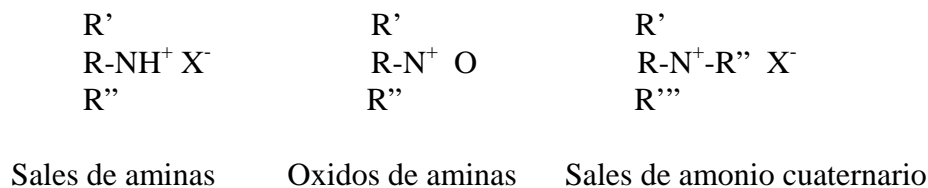
Solamente alrededor del 5 % de los anfifilos fabricados industrialmente son catiónicos. No son apropiados para usarlos como detergentes o agentes humectantes, pero tienen muchas aplicaciones especiales. Para propósitos industriales, son importantes los compuestos de amonio cuyo nitrógeno lleva uno o más grupos hidrofóbicos.

Su tendencia a unirse a las superficies negativas de las fibras naturales los hace útiles como suavizantes de telas. Por la misma propiedad se los utiliza como antiestáticos en formulaciones de detergentes, cubriendo de una fina película conductora a las fibras evitando de este modo la acumulación de cargas estáticas. Su uso más importante en teñido es facilitar el mojado de colorantes sustantivos. En usos industriales, los compuestos de amonio cuaternario también tienen uso debido a sus propiedades germicidas, bactericidas y lubricantes [3].

Son compatibles con surfactantes no iónicos y zwitteriónicos, pero usualmente no son compatibles con los surfactantes aniónicos (los óxidos de aminas son la excepción).

Entre los más característicos se encuentran:

•Compuestos de nitrógeno alifático: son sales de aminas, de N-óxidos de aminas y principalmente de amonio cuaternario:



Como ejemplos pueden mencionarse los cloruros y bromuros de alquiltrimetilamonio (CETRIMIDE), cloruros y bromuros de dialquilbencil dimetilamonio, más conocidos por los cloruros, bajo el nombre de cloruros de benzalconio.

Comprenden aminas primarias con carbono secundario, diaminas primarias en carbono secundario, sales de amonio cuaternario y productos etoxilados, que tienden a hacerse no iónicos cuando aumenta mucho el número de grupos oxietileno (OE: -CH₂-CH₂-O-).

Los anfífilos a base de aminas tienen su mayor aplicación en la industria como agentes de flotación de minerales, inhibidores de la corrosión, agentes dispersantes, agentes humectantes para emulsiones de asfaltos y de alquitrán y como intermediarios en la fabricación de compuestos más complejos [3].

Las aminas etoxiladas, aparte de los usos de las otras aminas, tienen aplicación especial en la industria textil.

Los óxidos de aminas se suelen usar principalmente en productos de limpieza hogareña, especialmente en aquellos en los que se desea un incremento de la espuma, como en formulaciones para el lavado de manos. También se usan en el proceso de fabricación de textiles, especialmente de algodón.

1.2.1.3 Anfífilos anfóteros

No tienen mucha importancia comercial. Son empleados generalmente cuando son necesarias las propiedades de detergentes catiónicos pero éstos no pueden emplearse porque implicaría la pérdida de estabilidad del baño. Pueden ser catiónicos o aniónicos, dependiendo

del pH del medio. En las proximidades de su punto isoeléctrico se comportan como zwitteriónicos y exhiben mínima formación de espuma, así como mínimo mojado y detergencia. Las proteínas y aminoácidos entran dentro de esta clasificación.

Son compatibles con todos los otros tipos de surfactantes. A menudo son insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos, incluido el etanol.

1.2.1.4 Anfifilos zwitteriónicos

Tienen centros positivos y negativos que son balanceados internamente y funcionan como los no iónicos. La molécula entera funciona como un anfifilo.

1.2.2 ANFIFILOS NO IÓNICOS

No se ionizan en solución. La molécula entera es el agente tensoactivo. El material de partida para tensoactivos no iónicos son los alcoholes grasos, ácidos grasos y alquilfenoles, a los cuales se adiciona óxido de etileno, aunque hay algunos no derivados de polioxietileno.

Son compatibles con todos los otros tipos de surfactantes. Son solubles en agua y en disolventes orgánicos, incluyendo hidrocarburos. Son poco espumantes y no tienen efectos eléctricos, por lo que no exhiben fuerte adsorción sobre superficies cargadas.

Algunos tipos característicos son: ésteres de glicoles, ésteres del glicerol, ésteres de polioxietilenglicol, ésteres de sacarosa, etc.

1.2.3 COMPUESTOS DE ORIGEN BIOLÓGICO

Muchos compuestos de origen biológico tienen propiedades de anfifilos. Algunos ejemplos son: sales biliares, lecitina, lisolecitina, cefalina.

1.2.4 COLORANTES

En general, los colorantes también son anfifilos, aunque su comportamiento es menos regular que el de los anfifilos de cadena larga, debido a su más variada estructura. Usualmente, los colorantes son clasificados como básicos y ácidos, correspondientes a los

anfifilos catiónicos o aniónicos, de acuerdo a que el ión lleve carga positiva o negativa. Ejemplos son: naranja II, azul de metileno, etc.

1.3 PROPIEDADES DE LOS SURFACTANTES

Entre las propiedades mas importantes de las soluciones de surfactantes se destacan: reducción de la tensión superficial e interfacial, solubilización micelar (ambas se describen en Capítulo 3), modificación del mojado y formación de espumas.

1.3.1 ESTRUCTURAS FORMADAS POR LOS SURFACTANTES

En soluciones acuosas a bajas concentraciones de surfactante, éste se encuentra disperso como especies moleculares (monómeros), aunque pueden existir dímeros [4-7], trímeros [8], etc. A cierta concentración, los monómeros se asocian en agregados de tamaño coloidal para formar micelas esféricas con diámetros entre 3 y 6 nm y que consisten típicamente de 60 a 100 monómeros (número de agregación, n). Esta concentración se denomina *concentración micelar crítica*, **CMC**, y es característica de cada sistema surfactante- solvente (que puede incluir además de agua, sales y moléculas diversas).

La formación de las micelas se debe principalmente a tres tipos de fuerzas: i) repulsión entre las cadenas hidrocarbonadas y el medio acuoso, ii) repulsión por carga de las cabezas polares (en el caso de surfactantes no iónicos, repulsiones estéricas), e iii) atracciones de van der Waals entre cadenas hidrocarbonadas.

En solución acuosa, una micela normal (o directa) tiene sus cadenas hidrofóbicas dirigidas hacia el interior de la micela y sus cabezas hidrofílicas en el exterior de ella.

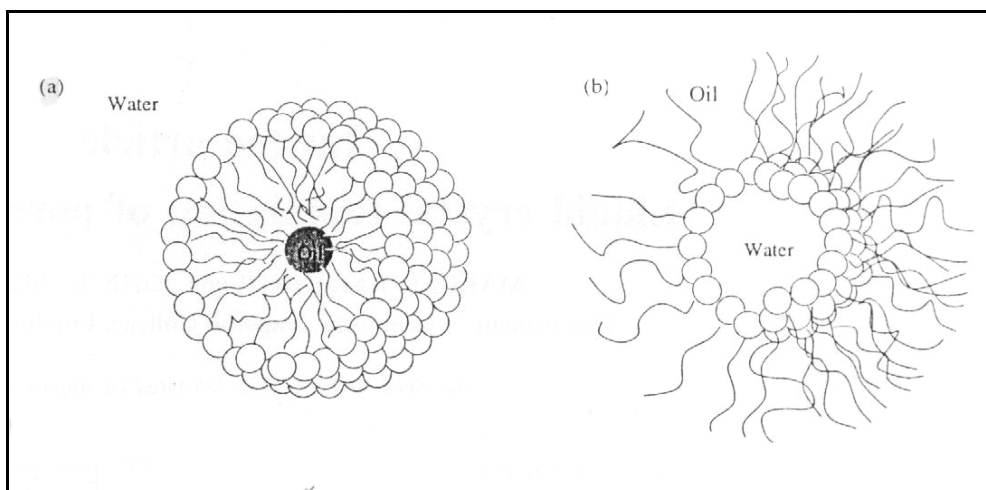


Figura 1.1 a) micela normal, b) micela inversa. [9]

Generalmente se presenta a una micela como una entidad estática, sin embargo, las micelas son agregados moleculares en equilibrio dinámico con las moléculas de surfactante dispersas en el disolvente [10]. De hecho se puede citar que ocurren dos procesos básicos: i) intercambio de las micelas con las moléculas de surfactante en el disolvente y con otras micelas, que ocurre en microsegundos o milisegundos, y ii) la renovación real de una micela completa por este proceso (de milisegundos a segundos).

Cuando el medio continuo está formado por una sustancia no polar (denominado genéricamente aceite, aunque su estructura química no corresponda a este nombre), se forman las llamadas micelas inversas. Ahora, las cabezas polares están orientadas hacia el interior de la micela y están en contacto con agua o alguna otra sustancia polar, mientras que las colas hidrocarbonadas se dirigen hacia el exterior de la micela (en contacto con el disolvente apolar). Estos sistemas son mucho más complejos que los formados por las micelas normales; tienen valores propios para la CMC y número de agregación, aunque su tamaño y forma es similar al de las micelas normales.

El tamaño de una micela esférica está determinado por el equilibrio entre las fuerzas de atracción entre las colas hidrocarbonadas entre sí (realmente se debe a que las moléculas de agua tienden a expulsar a las moléculas hidrofóbicas de su contacto) y las fuerzas de repulsión electrostática de las cabezas polares (ayudada por efectos estéricos y de hidratación). Mediante estudios de difracción de neutrones a ángulo pequeño se ha determinado [11-14] la estructura de una micela esférica: el núcleo es hidrocarbonado, los grupos polares junto con algunos contraiones (iones de carga opuesta al de la cabeza polar del

surfactante) constituyen la capa iónica de Stern con un espesor de 0,2 a 0,4 nm y una capa difusa de Gouy-Chapman.

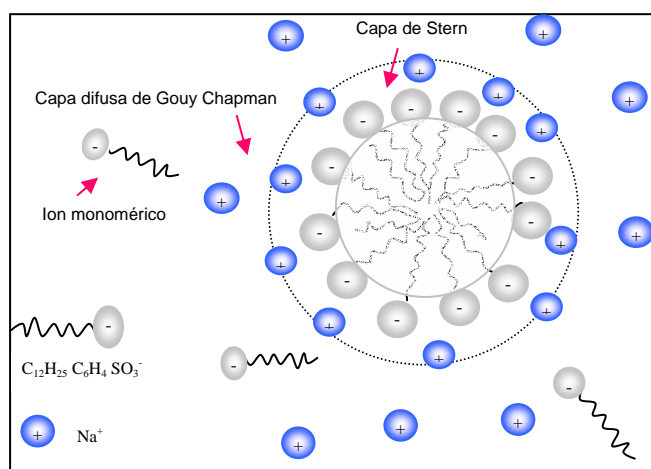


Figura 1.2 Micela esférica para dodecil benceno sulfonato de sodio.

A concentraciones de surfactante ligeramente mayores que la CMC las micelas son esféricas; al aumentar la concentración, ciertas propiedades de la disolución indican un cambio en la estructura de los agregados micelares. Esto se debe probablemente a interacciones entre las micelas. Incrementando la concentración, las micelas adoptan formas cilíndricas o lamelares, o en algunos casos de discos. A concentraciones superiores, pueden ocurrir transiciones de fase de solución micelar a cristales líquidos.

Algunas de las características que hacen atractivas a las micelas para aplicaciones analíticas son la existencia de la capa iónica de Stern (en micelas iónicas), la orientación anisotrópica (o grado de ordenamiento) del núcleo de la micela, el ordenamiento de la interfaz micelar debido a la carga y a las interacciones con el disolvente, y a la diferencia de polaridad entre el disolvente y el interior micelar.

Muchas propiedades físicas de las soluciones de surfactante (conductividad, tensión superficial, densidad, etc.) cambian de manera notable en la CMC. Comúnmente la CMC se obtiene por la intersección de dos curvas que representan una propiedad física determinada de la solución: una curva representa la propiedad física a concentraciones inferiores a la CMC y la otra representa la propiedad física a concentraciones superiores. En realidad no existe un valor único de la CMC, sino más bien un pequeño intervalo de concentraciones. Algunos métodos son más sensibles que otros para detectar la presencia de micelas, por lo que la CMC depende de la propiedad medida y de la sensibilidad del método utilizado.

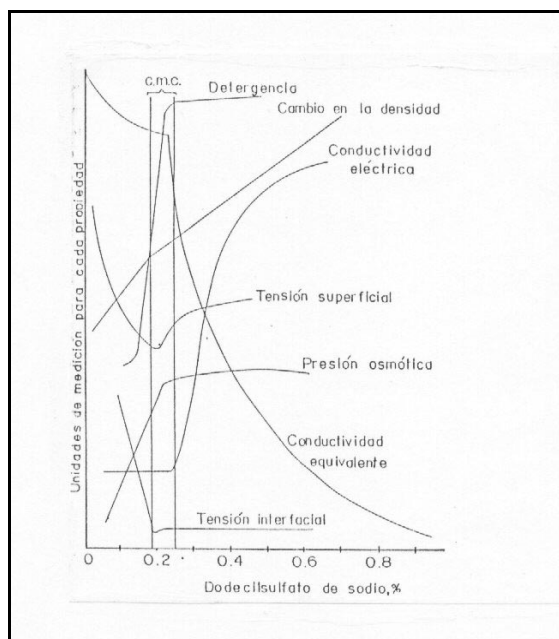


FIGURA 1.3 Variación de algunas propiedades de las soluciones de dodecilsulfato de sodio con la concentración. La zona sombreada es el intervalo de concentraciones que comprende a la CMC [15].

1.3.2 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA ANFIFILO – AGUA

Los primeros estudios sobre el tema fueron realizados por McBain [16-19]. El diagrama de fases mostrado en la Figura 1.4, construido sobre la base del sistema miristrato de sodio-agua, es similar al de los otros sistemas de jabones homólogos-agua, y al de otros tipos de anfifilos.

Al agregar jabón al agua, se tiene inicialmente una solución isotrópica de moléculas o iones sueltos, en estado cristalóide. Al aumentar la concentración, a bajas temperaturas se llega a la saturación (curva T_C), mientras que a temperaturas mayores se llega a una concentración, variable con la temperatura, que se denomina concentración micelar crítica (CMC), por encima de la cual el exceso de anfifilo se agrupa en conglomerados pequeños, formados por unas 100 moléculas o iones, a veces menos, denominados micelas, que también forman una solución isotrópica (simbolizada por algunos autores por S). Puede verse que hay un solo cuerpo de solución isotrópica, la cual a suficientemente alta temperatura involucra a todas las proporciones de jabón y agua, ya que son completamente miscibles por encima del punto de fusión verdadero del anfifilo [20]. La CMC es un valor pequeño (alrededor del 5% en peso del anfifilo en agua [21]), y en ella cambian bruscamente las propiedades físicas de la solución isotrópica, en especial las ligadas con el número de partículas en solución, que son afectadas por la asociación (presión osmótica, conductividad, tensión superficial, volumen

específico, viscosidad, índice de refracción, etc.). La solubilización de sustancias insolubles en agua comienza a esta concentración para luego crecer regularmente. El dominio micelar es isótropo en reposo, pero puede tener actividad óptica cuando está fluyendo (birrefringencia de flujo).

Un aumento de concentración conduce a la región de soluciones cristalinas líquidas, limitada arriba y a la derecha por la curva T_i , que indica la temperatura a la cual aparece la anisotropía óptica al enfriar la solución isotrópica; por debajo está limitada por la curva T_c , que indica los puntos de fusión de las distintas mezclas sólidas anfifilo-agua, determinada por la temperatura a la cual desaparece toda traza de sólido opaco al calentar, la inflexión de la curva T_c , que la hace prácticamente horizontal, coincide con la intersección con la curva que representa la dependencia de la CMC con la temperatura, y el llamado “punto de Krafft”. Presenta un rápido incremento de la solubilidad para un pequeño aumento de la temperatura.

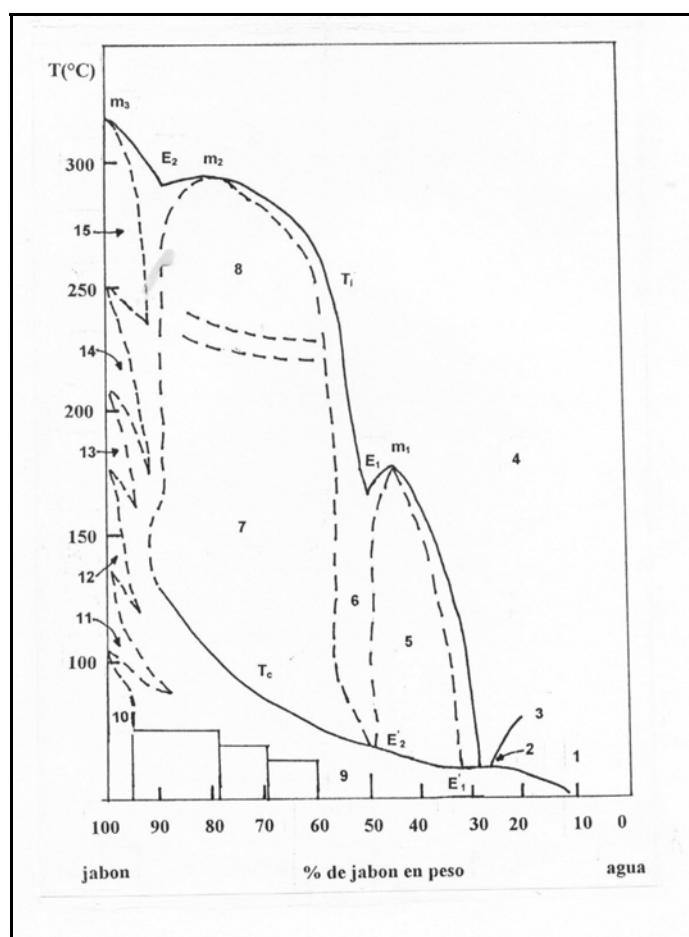


Figura 1.4 Diagrama de fases del sistema miristrato de sodio-agua. T_c : temperatura de fusión del sólido, T_i : temperatura de desaparición de la anisotropía óptica, 1: solución molecular, 2: punto de Krafft, 3: dependencia de la CMC con la temperatura, 4: solución micelar isotrópica, 5: mesofase hexagonal, 6: mesofases intermedias, 7: mesofase laminar, 8: jabón superliso, 9: coagel, 10: supercoagulo, 11: subceroso, 12: ceroso, 13: superceroso, 14: subliso, 15: liso. Las curvas límites llenas han sido certeramente determinadas, las punteadas son menos definidas. [18]

Para los jabones, es una temperatura muy cercana al punto de fusión del ácido graso correspondiente [21].

La región de las mesofases o cristales líquidos está limitada del lado del surfactante por diversas fases cristalinas sólidas (y a veces por otras fases cristalinas líquidas).

Otra temperatura frecuentemente graficada es T_o , la temperatura a la cual, observando microscópicamente, se comienza a formar el líquido isotrópico al calentar el sistema.

Otra interpretación de la curva T_C , es como la representación de la depresión del punto de fusión del anfifilo por el agua. Para composiciones a temperaturas mayores que T_C , la red cristalina sólida del jabón ha sido enteramente destruida, y se transforma en líquido o cristal líquido. Debajo de T_C el jabón retiene, al menos en parte, su orden cristalino [22]. Por otro lado, la curva T_i indica la temperatura a la cual, para cada composición, se produce la ruptura del orden a gran distancia, que existe en las mesofases, a causa de la agitación térmica, produciéndose la solución isotrópica [22].

La primera fase cristalina líquida que se encuentra en la región de baja concentración del jabón, es la denominada por McBain “*middle phase*” o fase media, por estar situada aproximadamente en la mitad del diagrama de fases. Siguen luego algunas fases cristalinas líquidas intermedias, que se transforman en la fase lisa o “*neat phase*”. Tradicionalmente se conservaban los nombres ingleses atribuidos a las distintas fases, y que evocan diversos aspectos físicos macroscópicos [19]. Esta práctica se ha abandonado actualmente y se tiende a sustituir estos nombres por los relacionados con su estructura. La *middle* es hexagonal y la *neat*, laminar. La fase *neat* o laminar tiene propiedades algo distintas en la parte superior de su dominio de existencia, por lo que se la denomina superlisa o *superneat*.

La formación de una mesofase a partir de una solución isotrópica de un jabón puede obtenerse con: la disminución de la temperatura, el aumento de la concentración, o la sustitución de un metal alcalino por un catión más lipofílico, o la adición de una sal inorgánica. La operación gradual de cualquiera de estos procesos resulta en la formación de una mezcla de solución isotrópica y anisotrópica. En algunos casos, las fases en equilibrio se separan bastante fácilmente, como en las soluciones de los 6 y 7- tetradecano sulfatos, pero en otros casos parece probable que se formen emulsiones estables. Las fases en esas emulsiones, aunque difieren ligeramente en densidad, tienen prácticamente el mismo índice de refracción, por lo que aparecen claras o solo ligeramente turbias. Las propiedades reológicas de estas emulsiones dependerán de las tensiones interfasiales (usualmente muy bajas), de la relación de cantidades de cada fase, de la distribución de tamaños de las partículas, de la forma de la

emulsión (fase isotrópica en anisótropa o viceversa) y de la viscosidad de las fases, particularmente la continua. Estas emulsiones son probablemente las “soluciones viscoelásticas de jabón” discutidas por Hartley [23].

Las soluciones viscoelásticas tienen una viscosidad baja, cercana a la del agua, cuando comienzan a fluir, pero luego de un corto tiempo de iniciado el flujo, la viscosidad crece mucho reduciendo la velocidad de flujo. Si se invierte la velocidad de flujo, simplemente se invierte el flujo lento, sin pasar por la etapa de baja viscosidad. Aumentando mucho el gradiente de presión, por encima de un valor crítico, se genera flujo rápido permanente [22-27].

El mismo anfifilo anhidro pasa por diversas fases cuando se lo calienta, hasta llegar al punto de fusión final m_3 , en el que se transforma en un líquido isotrópico. Cada una de esas fases, además, puede tener una composición variable, teniendo agua en solución “sólida”, hasta en un 10% en peso de agua. La posterior adición de agua produce fases diferentes, las que probablemente no pueden existir en ausencia de solvente.

Todos los puntos de transición son disminuidos por el agua, dando una serie de curvas de transición del tipo de la Figura 1.4. Aún la forma de más baja temperatura, gel y coagel, contienen agua. Su dominio de existencia es debajo de la curva T_C .

La curva T_i muestra los puntos de fusión máximos (m_1 , m_2 y m_3). En m_1 y m_2 , la fase mesomorfa correspondiente tiene la misma composición que el líquido isotrópico. Consecuentemente hay varios puntos eutécticos (E_1 , E_2). Aparecen también puntos de unión de tres fases condensadas, E'_1 y E'_2 , puntos invariantes del tipo eutectoide. Los máximos m_1 y m_2 no parecen tener significado estequiométrico, y no está bien establecido si son o no dependientes de la presión y temperatura. Tienen la misma naturaleza que el punto máximo de tangencia de una curva sólido-líquido común [28].

Los distintos tipos de anfifilos pueden tener todas estas fases, o solo algunas de ellas, así como fases intermedias entre la hexagonal y laminar, de diverso tipo.

Según McBain y col. [20,29] la regla de las fases es completamente aplicable en su forma usual a los sistemas aquí estudiados, cuando están termodinámicamente estables en equilibrio verdadero, ya que las fases no son homogéneas en escala atómica o molecular, y es frecuentemente hallado que la dificultad en la definición de fases se acentúa cuando hay presentes partículas coloidales. Büchner [30] dio una respuesta satisfactoria a esto apuntando que la heterogeneidad tiene solo un significado relativo y no absoluto y que un sistema heterogéneo no necesariamente es de dos fases. Así sistemas ópticamente heterogéneos

devienen homogéneos en el sentido de Gibbs si el volumen elemental seleccionado es grande comparado con las micelas en lugar de las moléculas.

Un coloide es termodinámicamente una única fase si sus propiedades externas tales como presión de vapor, punto de fusión, razón de distribución, etc., están definidas solamente por la presión, la temperatura y la composición. Aunque los efectos de capilaridad son explícitamente excluidos en la deducción de la regla de las fases [31] aún cuando la temperatura, presión y composición de un sistema coloidal estable reversible determinan el estado capilar del sistema, no hay efecto sobre la aplicación de la regla de las fases a equilibrios externos.

1.3.2.1 Breve descripción de las mesofases de sistemas con surfactantes [32]

Las mesofases o cristales líquidos representan un número de diferentes estados de la materia en los cuales el grado de orden molecular es intermedio entre el casi perfecto orden posicional y orientacional de gran alcance hallado en cristales sólidos y el desorden estadístico de largo alcance hallado ordinariamente en líquidos y gases isotrópicos. Debido a que esos estados intermedios frecuentemente poseen baja rigidez asociada con anisotropía óptica, fueron llamados “cristales líquidos” por Lehman en 1889.

Tanto la fase laminar (*neat*) como la hexagonal (*middle*) son esmécticas. Existen además en los sistemas de anfifilos, mesofases nemáticas. Estas texturas han sido extensamente estudiadas en sistemas termotrópicos. Las texturas nemáticas de los sistemas anfifílicos tienen las mismas características.

Los cristales líquidos pueden ser ópticamente uniaxiales o biaxiales, como los cristales sólidos, pero tienen propiedades ópticas únicas y muestran características diferentes en películas delgadas bajo el microscopio de luz polarizada. La razón es la existencia de una variedad de estructuras macroscópicas que corresponden a una variedad casi ilimitadamente grande de deformaciones. Esas características están relacionadas con la estructura molecular del cristal líquido.

El método de microscopía de luz polarizada hace posible identificar no sólo fases separadas sino también mezclas de éstas.

Mesofases que aparecen en los sistemas anfifilo-agua: En estos sistemas, a medida que se disminuye la concentración, aparecen las siguientes mesofases:

a) **Mesofase laminar:** la mesofase laminar más común es la que McBain llamó “neat soap”. Está formada por laminillas de espesor aproximadamente igual a dos veces la longitud de la molécula, con los grupos polares hacia afuera en contacto con capas acuosas (Figura 1.5). Aparece a contenidos de anfifilo bastante altos, 70-90% en peso.

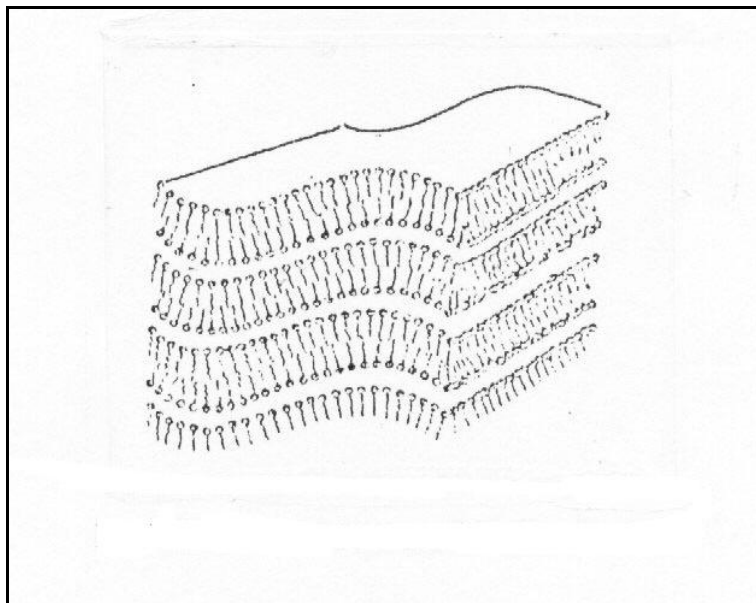


Figura 1.5: Estructura de la fase laminar

La fase laminar puede estar en equilibrio, *vía* zonas bi o trifásicas, con casi cualquier otra fase que aparece en los sistemas acuosos de anfifilos. Presenta una consistencia semilíquida y mucosa a través de su región de existencia, independientemente de su composición. Se han medido viscosidades entre 10 y 100 Pa.s (1 a 10 poise). La sustancia es ligeramente translúcida y ópticamente anisotrópica. El examen microscópico entre polaroides cruzados muestra las siguientes características particulares: áreas planares, isotrópicas, comunes, que se forman espontáneamente o con cuidadosa manipulación del cubreobjetos, cruces de extinción (unidades negativas) o en combinaciones complejas (mosaico, red de unidades positivas y negativas). Al rotar la platina, las cruces pasan por aspecto de ruedas de pinchos, aún luego de perturbación mecánica, no aparece textura menos geométrica que la de mosaico fino, las texturas mas gruesas o mejor desarrolladas no se forman ordinariamente por digestión.

b) **Fases intermedias:** aumentando la cantidad de agua, se produce una serie de fases intermedias entre la fase laminar y la hexagonal. Algunas de estas fases son isotrópicas. Entre

las principales se encuentran: fase *middle* deformada, fase rectangular, fase hexagonal compleja, fase cúbica (isotrópica).

c) **Fase hexagonal:** esta mesofase, llamada *middle* por su descubridor McBain, aparece a temperaturas y concentraciones apropiadas justo encima del límite superior de la región de la solución micelar. Es un cristal líquido anisotrópico, birrefringente, inmiscible en *neat* y de más bajo contenido de anfifilo. A altos contenidos de agua, está en equilibrio con la solución acuosa micelar en zonas bi o trifásicas. A mayores concentraciones de anfifilo, está en equilibrio con sólido cristalino, con *neat* o con alguna fase intermedia, dependiendo de la temperatura y de la naturaleza del anfifilo [33].

La fase hexagonal es un gel rígido, con viscosidades de hasta 200-450 Pa.s (20-45 poise), casi plástica, conserva su estado viscoso hasta la temperatura a la cual se transforma en solución isotrópica [34].

La estructura analizada por difracción de rayos X indica la existencia de largas varillas cilíndricas, de longitud indeterminada, dispuestas en un arreglo hexagonal centrado bidimensional (Figura 1.6).

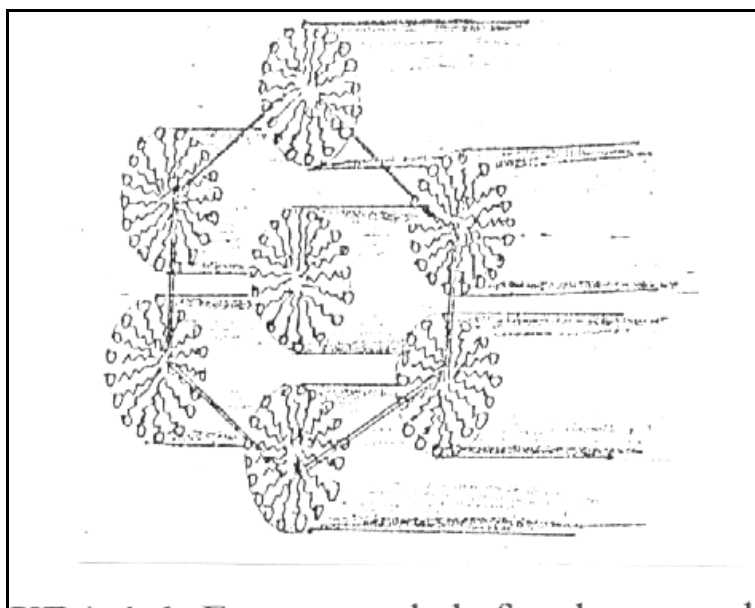


Figura 1.7 Estructura de la fase hexagonal normal

Es una fase del tipo esméctico [35], que bajo observación con microscopio de luz polarizada muestra las siguientes características propias: texturas en abanico o angular con cruces de extinción de signo óptico positivo solamente, texturas no geométricas, algo estriadas, que pueden persistir indefinidamente o desarrollarse en texturas geométricas al

entibiar o dejar en reposo, no forma áreas planares por digestión o cuidadosa manipulación, la birrefringencia es menor que en la fase laminar.

Fases que aparecen al calentar anfifilos anhidros: los cristales simples, en los cuales las fuerzas de unión son esencialmente isótropas, funden a una única temperatura, la cual provee una indicación cualitativa de la fuerza de esos enlaces. Sin embargo, los cristales de anfifilos están unidos por fuerzas que son marcadamente diferentes: ión-ión, ión-dipolo, o dipolo-dipolo en la zona polar, de van der Waals-London en la parte apolar. Estas sustancias rara vez funden directamente del cristal al líquido isotrópico, sino que lo hacen a través de una o más fases estables intermedias, de tipo cristal líquido o mesomorfo.

Quienes demostraron primero la existencia de estas fases fueron Vold y Vold [36,37], que estudiaron miristrato de sodio anhidro y encontraron las fases denominadas por ellos (de menor a mayor temperatura): subcerosa (*subwaxy*), cerosa (*waxy*), supercerosa (*superwaxy*), subnítida (*subneat*) y nítida (*neat*), con un intervalo de temperaturas entre 113°C y 312 °C.

Posteriormente se hicieron numerosos trabajos que confirman la existencia de estas mesofases y en algunos casos han agregado alguna otra. No todos los anfifilos presentan la totalidad de estas fases. Algunas están presentes y otras no, dependiendo de la naturaleza del grupo cabeza, del contraión y de la longitud de la cadena hidrocarbonada [38].

Luego de la nomenclatura dada por Vold y Vold, basada en la posición en el diagrama de fases y el aspecto macroscópico externo, se han propuesto otras, basadas en la estructura cristalina, como estructura laminar lábil (fase *neat*), estructura de discos, estructura de cintas (fases *subwaxy-waxy-subneat*), etc.. Las transiciones entre estas fases son perfectamente reversibles [39].

En algunos casos, la estructura mesomórfica ocurre a temperatura ambiente, como en el caso del Aerosol OT, que existe en la fase cristalina líquida laminar bidimensional a 20 °C, fase que es estable hasta los 160 °C [40], o el Aerosol MA y otros, en los que la falta de cristalinidad sólida obviamente se debe a la ramificación de las cadenas.

Gel y coagel: el enfriamiento de las mesofases muchas veces no produce la separación del anfifilo cristalino sino de unas fases llamadas gel y coagel, que por posterior enfriamiento o por envejecimiento, dan sólidos cristalinos. Su formación depende de diversas circunstancias: la naturaleza del anfifilo, el método de enfriamiento, la falta de gérmenes de nucleación, el tipo de contraión, etc. El gel es extremadamente viscoso y tiene diferentes texturas que en cierto sentido se parecen en sus detalles gruesos con los de las mesofases

laminares, pero de textura mucho mas fina. El coagel presenta un aspecto de polvo blanco granular. Cristalizado de la mesofase laminar y luego secado, aparece como haces de fibras, aún a los mayores aumentos, por lo que se lo llamó “coágulo fibroso”.

1.4 BIBLIOGRAFÍA

1. Winsor,P.A., Chem.Rev., 68, 1 (1968).
 2. Bigler,N., Ciba-Geigy Review, 1971-2.
 3. Greek,B.C., Chem. & Eng. News, 66(4), 21 (1988).
 4. Mukerjee,P., J.Phys.Chem., 62, 1404 (1958).
 5. Bair,E.J., Krus,C.a., J.Am.Chem.Soc., 73, 1129 (1951).
 6. Kuhny,D.W., Krus,C.A., J.Am.Chem.Soc., 72, 3676 (1950).
 7. McDowell,M.J., Krus,C.A., J.Am.Chem.Soc., 73, 2173 (1951).
 8. Cline,L.J., Habarta,J.G., Dorsey,J.G., Anal.Chem., 56, 11 (1984).
 9. Pérez Luna, V.M, Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México, 1989, p. 16.
 10. Mittal,K.L., Mukerjee,P., Micellization, Solubilization and Microemulsions, v.I, p.1, K.L.Mittal De., Plenum Press, New York (1977).
 11. Phillips,J.N., Trans. Faraday Soc., 51, 561 (1955).
 12. Rieger,M.M., Cosmetics & Toiletries, 101, 23 (1986).
 13. Fisher,L.R., Oakenfull, D.G., Chem.Soc.Rev., 6, 25 (1977).
 14. Alba Mendoza,J., Gomez Herrera,C., Pereda Marín,J., Grasas y Aceites, 24, 236 (1977).
 15. Pérez Luna, V.M, Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México, 1989, p. 20.
 16. McBain,J.W., Lee,W.W., Oil & Soap, 20, 17 (1943).
 17. Ricci,J.E., The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium, Van Nostrand, New York (1951).
 18. Vold,R., Reivere,R., McBain,J., J.Am.Chem.Soc., 63, 1293 (1941).
 19. McBain,J.W., Boldvan,O.E.A., Ross,S., J.Am.Chem.Soc., 65, 1873 (1943).
 20. McBain,J.W., Vold,R.D., Vold,M.J., J.Am.Chem.Soc., 60, 1866 (1938).
 21. Luzzatti,V., Mustacchi,H., Skoulios,A., Husson,F., Acta Cryst., 13, 660 (1960).
 22. Winsor,P.A., Chem.Rev., 68, 1 (1968).
 23. Hartley,G.S., Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts, Hermanet Cie., Paris (1936).
 24. Hartley,G.S., Nature, London, 142, 161 (1938).
 25. Dervichian,D.G., Joly,M., Titchen,R.S., Chngement de Phases, Soc.de Chim.Physiqués, Paris (1952).
 26. Dervichian,D.G., Joly,M., Titchen,R.S., Kolloid,Z., 136, 5 (1954).
-

27. Bungenberg de Jong,H.G., Van Alphen,G.W., Proc.Acad.Sci.Amsterdam, 50, 849, 101, 1227 (1947).
 28. Finlay,A., The Phase Rule, Longmans, Green & Co., New York (1931).
 29. McBain,J.W., Brock,G.C., Vold,R.D., Vold,M.J., J.Am.Chem.Soc., 60, 1870 (1938).
 30. Büchner,R., Colloid Science de Alexander, Vol.I, Cap.4 (1926).
 31. Scientific Papers of J.W.Gibbs, Vol.I, Longmans,Green & Co., p.62 (1906).
 32. Schulz,P.C., Microscopía de Luz Polarizada en Sistemas con Anfifilos, 1996 (no publicado).
 33. Ekwall,P., Advances in Liquid Crystals, Brown,G.H., Ed., Academic Press, N.Y., vol.1, 1975.
 34. Luzzatti,V., Mustacchi,H., Skoulios,A.E., Husson,F., Acta Cryst., 13, 660 (1960).
 35. Forrest,B.J., Reeves,L.W., Chem. Rev., 81(1), 1 (1981).
 36. Vold,R.D., Vold,M.J., J.Am.Chem.Soc., 61, 808 (1939).
 37. Vold,R.D., Rievere,R., McBain,J., J.Am.Chem.Soc., 63, 1293 (1941).
 38. Gallot,B., Skoulios,A.C., Kolloid Z., 213, 143 (1968).
 39. Gallot,B., Skoulios,A.C., Kolloid Z., 209, 164 (1966).
 40. Ekwall,P., Advances in Liquids Crystals, Vol.I, Glenn H. Brown Ed., Academic Press, New York (1975).
-

2

MICELAS MEZCLADAS

2.1 INTRODUCCIÓN

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

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

2.2 LA TEORÍA DE MICELAS MEZCLADAS

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

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

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

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

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

En la CMC [8]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

y

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

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

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

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

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

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

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

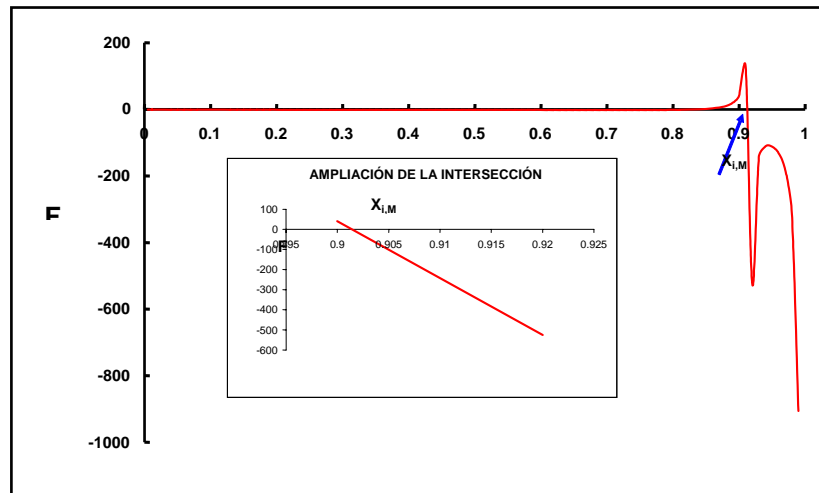


Figura 2.1 Forma de la función F y ampliación de la intersección con el eje $X_{i,M}$ (inserto)

2.3 LA TERMODINÁMICA DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

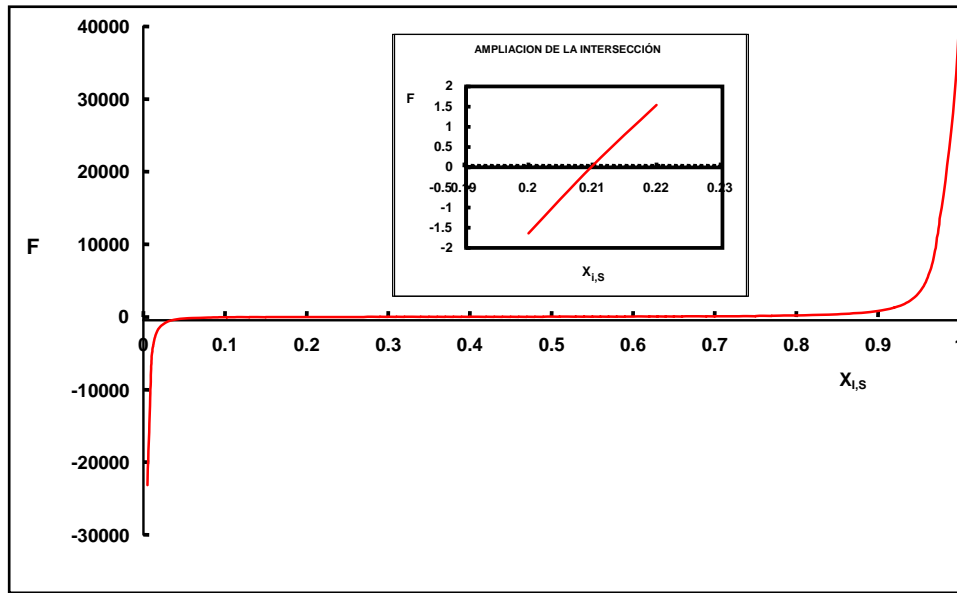


Figura 2.2 Determinación de la composición de la monocapa mezclada.

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

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

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

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

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

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

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

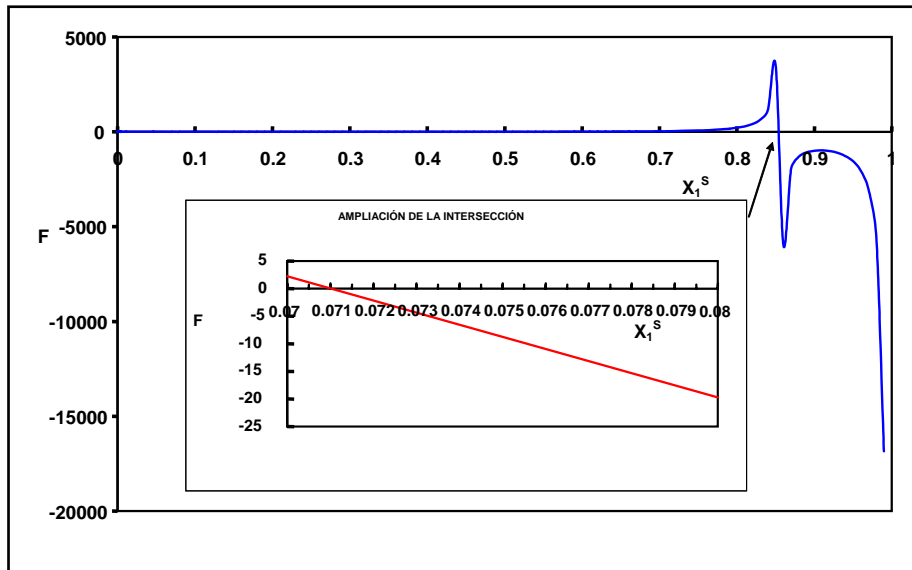


Figura 2.3 Método alternativo para determinar la composición superficial. La flecha indica la intersección con el eje de abscisas. El inserto muestra la determinación más precisa de la intersección. Datos de nuestro laboratorio.

2.5 DENSIDAD DE SISTEMAS MEZCLADOS

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

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

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

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

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

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

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

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

2.6 VISCOSIDAD DE SISTEMAS MEZCLADOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

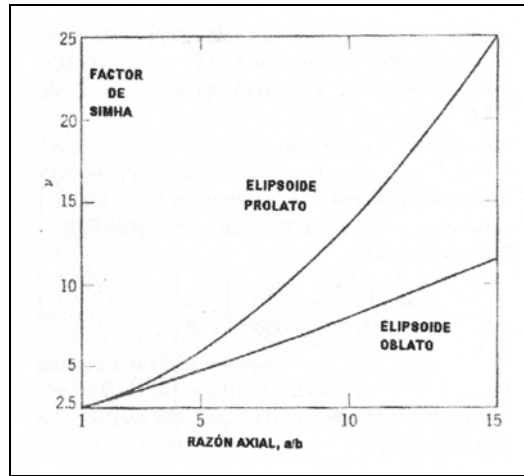


Figura 2.4 Factor de forma de Simha (v) para el incremento de viscosidad de elipsoides de revolución, para valores relativamente bajos de la razón axial a/b . [Barrow, “Química Física para las Ciencias de la Vida”, 1976, p. 134].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.7 EL ANALISIS DE HIDROLISIS DE SOLUCIONES DE TENSIOACTIVOS

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

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

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

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

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

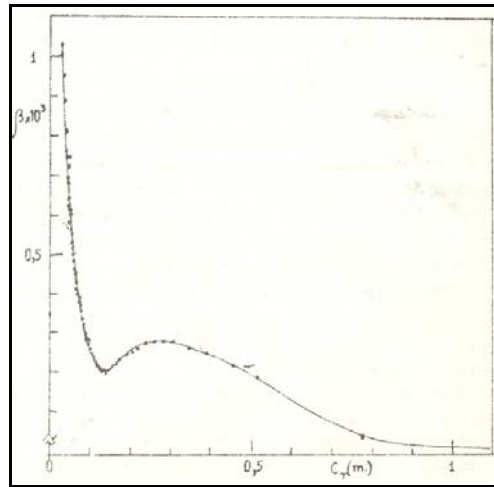


Figura 2.5 Grado de hidrólisis para n-decano fosfonato disódico [45].

2.7.1 EL TRATAMIENTO DE STAINSBY Y ALEXANDER

El grado de hidrólisis β se define como:

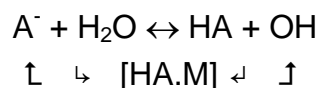
$$\beta = \frac{\text{número de moléculas tensoactivas hidrolizadas}}{\text{número de moléculas tensoactivas totales en el sistema}} \quad (2.25)$$

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



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

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



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

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

y

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

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

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

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

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

y

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

y

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

La Ecuación 2.30 puede ser escrita:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La distancia de Debye se calcula con:

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

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

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

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

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

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

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

Tabla 2.1

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

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

2.8.1 LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DLVO

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

Algunos aspectos importantes de esta curva son:

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

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

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

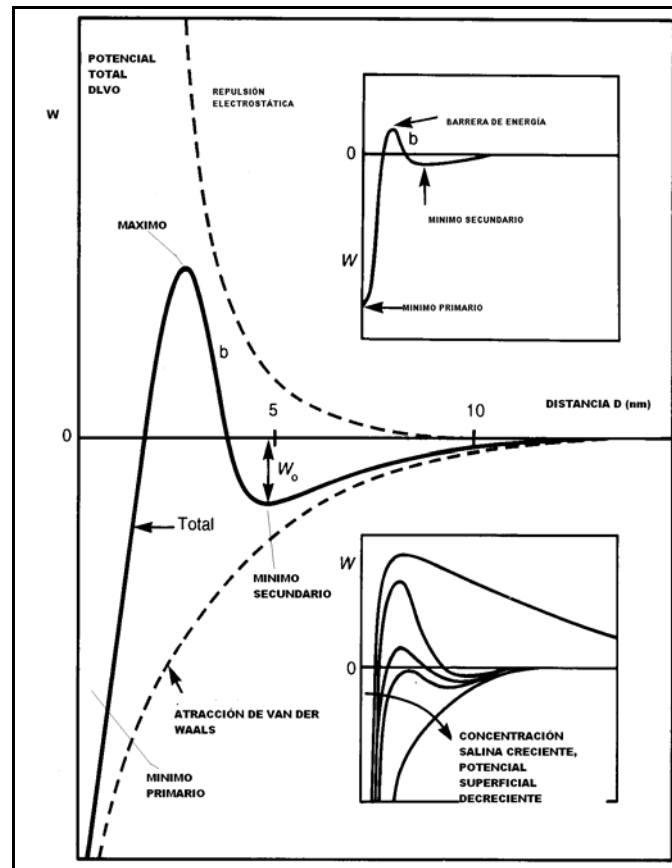


Figura 2.6 Energía de interacción DLVO [58]

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

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

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

2.9 PARÁMETRO DE EMPAQUETAMIENTO EN SISTEMAS MEZCLADOS

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

2.10 BIBLIOGRAFIA

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

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

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

3

CONSIDERACIONES SOBRE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS

3.1 CONDUCTIVIDAD

En general, la CMC se encuentra por el cambio de pendiente de la **conductividad específica**, κ , en función de la concentración, C , o por el punto de cambio brusco de **conductividad equivalente**, Λ , con \sqrt{C} .

La **conductividad equivalente diferencial** Λ_d permite detectar mejor la desviación de la linealidad de las curvas de conductividad específica en soluciones de surfactantes, y se define como:

$$\Lambda_d = 1000 \frac{d\kappa}{dc} \quad (3.1)$$

La conductividad equivalente diferencial ya ha sido descrita por Hartley [1] en 1936 para discutir la conductividad de soluciones de jabones. Sin embargo, luego cayó en desuso, quizá por requerir datos muy buenos de conductividad específica. El uso actual de métodos numéricos y computadoras facilita obtener resultados confiables. Se muestran datos experimentales en la Figura 3.1, computados con la fórmula

$$\Lambda_d = 1000 \frac{(\kappa - \kappa')}{(C - C')} \quad (3.2)$$

donde C y C' son dos concentraciones a las cuales las conductividades específicas son κ y κ' , graficándose cada valor de Λ_d en función de $C_{prom} = (C - C')/2$.

La posición del punto de inflexión a tangente vertical indica la CMC. La caída gradual de Δ_d en la zona de la CMC, se explica por el tamaño finito de las micelas establecido por el modelo de acción de masas.

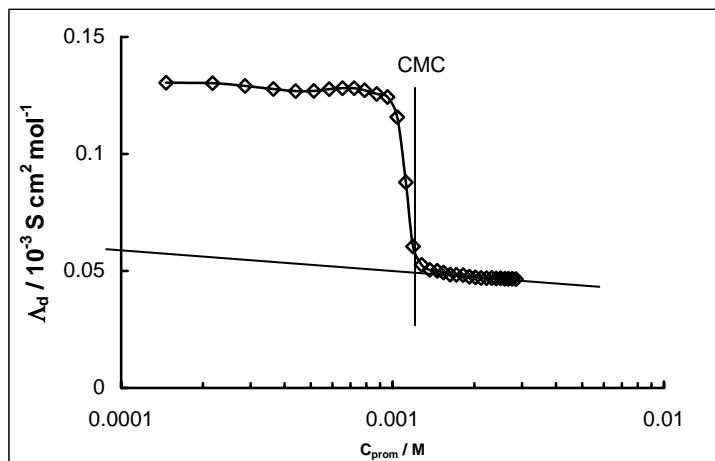


Figura 3.1 Gráfico de conductividad diferencial para una mezcla de bromuro de deciltrimetilamonio – bromuro de hexadeciltrimetilamonio, con $\alpha_{\text{C10TAB}} = 0.25$, a 25 °C (datos de esta tesis).

3.1.1 EL CAMBIO DE ESTRUCTURA MICELAR

El cambio de estructura micelar, ya sea a cilindros o discos, o a mesofases, puede en muchos casos ser detectada por mediciones de conductividad.

Mysels y Mysels [1] presentaron los resultados en forma parecida, como $\Delta\kappa = \kappa - (A + BC)$ vs C . Después de la CMC, $\Delta\kappa$ puede ser positivo o negativo. La detección del cambio de estructura de micelas esféricas a cilíndricas o discoidales (lo que se suele llamar “segunda CMC”), mediante un quiebre en las curvas de conductividad específica-concentración también fue utilizado por Miura y Kodama [3], y se hace más notable si se grafica $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{\text{extrap}}$, donde κ es la conductividad específica por encima del segundo quiebre, y κ_{extrap} la que correspondería a esa misma concentración por extrapolación de la dependencia de κ con C entre la CMC y el segundo quiebre.

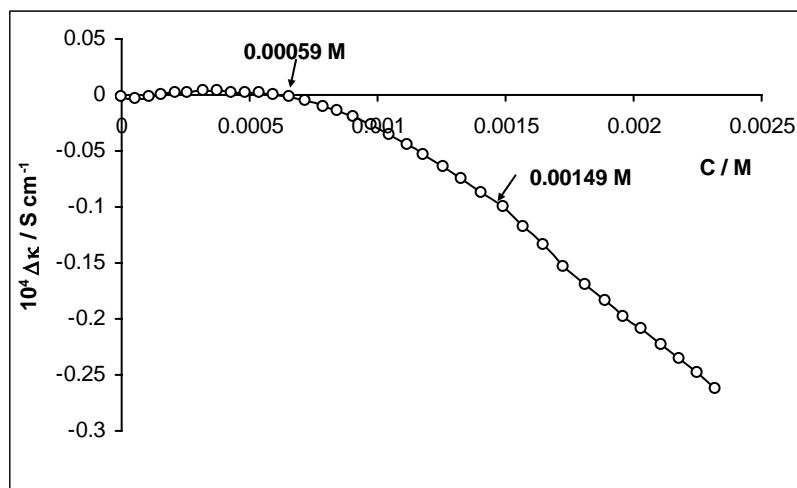


Figura 3.2 Determinación de la segunda CMC para una mezcla de oleato de sodio – linoleato de sodio, con $\alpha_{\text{NaOL}} = 0.65$, datos de esta tesis, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS MICELARES MEDIANTE MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD.

Desde hace bastante tiempo se han planteado modelos que permiten hallar varias propiedades de las micelas sobre la base de mediciones de conductividad. En general, las propiedades que se desean obtener son el número de agregación, N , la relación $m/N = B$ donde m el número de contraiones micelizados, o el grado de ionización micelar $\alpha = 1 - B$, y la constante de equilibrio de formación de micelas.

3.1.2.1 Calculo del grado de ionización micelar por conductividad

Un método fue propuesto por Evans [4] en el cual α está relacionado con el número de agregación micelar N y el de contraiones micelizados m , a través de la relación:

$$1000 \left(\frac{d\kappa}{dC} \right)_2 = \frac{(N-m)^2}{N^{4/3}} \left[1000 \left(\frac{d\kappa}{dC} \right)_1 - \Lambda_x \right] + \alpha \Lambda_x \quad (3.3)$$

Los subíndices 1 y 2 se refieren a las pendientes de la gráfica de conductividad específica en función de C antes y después de la CMC, respectivamente. Λ_x es la conductividad equivalente del contraión. En este método se usa un valor arbitrario de N para calcular α . Afortunadamente, α es muy insensible al valor elegido de N . Por ejemplo, para CTAB, los valores de $N = 40, 60$ y 80 dieron los valores de α de $0,22, 0,21$ y $0,20$, respectivamente.

3.2 ELECTRODOS SELECTIVOS PARA IONES

Se dice que un electrodo determinado es selectivo para un dado ión i , cuando su potencial está dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{z_i F} \ln a_i = E^0 \pm \frac{2.303RT}{z_i F} \log a_i \quad (3.4)$$

donde el signo (+) se usa convencionalmente si i es un catión y el (-) si es un anión. La actividad del ión es a_i y z_i es su número de cargas [5]. El intervalo sobre el cual el electrodo proporciona una respuesta nernstiana al ión i está limitado en la práctica, aún en ausencia de otros iones interfirientes, a los cuales también responde el electrodo.

Todos los electrodos selectivos involucran un proceso de intercambio iónico en el mecanismo de determinación del potencial.

Si la pendiente no es $RT/z_i F$, se dice que la respuesta no es nernstiana (a veces se dice que la respuesta es "*subnernstiana*", si la pendiente es menor que el valor mencionado). A 25 °C, con $z_i = 1$, el coeficiente $2,303RT/z_i F = 59.12$ mV.

Se denomina "*ión primario*" a aquél para el cual se ha construido el electrodo, aunque a veces no sea este ión el que provea la respuesta mayor. Por ejemplo, el electrodo de Na^+ es más sensible a iones H^+ y Ag^+ que al Na^+ .

3.2.1 ELECTRODOS SELECTIVOS PARA LOS CONTRAIONES

3.2.1.1 Electrodo de vidrio

En la actualidad, de acuerdo con Eisenman [6], los electrodos de vidrio son los preferidos para los iones H^+ , Na^+ , Ag^+ y Li^+ , debido a su alta especificidad y a sus excelentes características de estabilidad, pudiéndose emplear sin problemas en presencia de sustancias tensioactivas. La respuesta del electrodo es relativamente indiferente al tipo de anión presente, a menos que ataque al vidrio o reaccione con el catión.

Todos los electrodos de vidrio deben ser acondicionados durante un tiempo sumergiéndolos en agua o en una solución reguladora diluída, aún cuando después puedan utilizarse en medios parcialmente no acuosos.

Algunos electrodos de vidrio, especialmente los de medición de pH, vienen armados con su electrodo de referencia, de modo que no es necesario utilizar uno separado. Se denominan "*electrodos combinados*".

3.2.1.2 Electrodo de estado sólido

Los sensores no vítreos de estado sólido cuentan con una membrana de conducción iónica en lugar de la membrana de vidrio. Pueden ser de dos tipos: homogéneo y heterogéneo. Los electrodos homogéneos se pueden construir con un monocristal o con pellas comprimidas de precipitados. Los electrodos de Br^- y Cl^- son de este tipo.

En la Figura 3.3 puede verse un ejemplo de las curvas de E vs. C_T para bromuro de dodeciltrimetilamonio. El cambio de electrodo interno de referencia sólo corre la curva E - pC hacia arriba o hacia abajo, pero no altera los resultados, pudiendo entonces usarse un electrodo de Ag/AgCl , calomel o aún uno de platino.

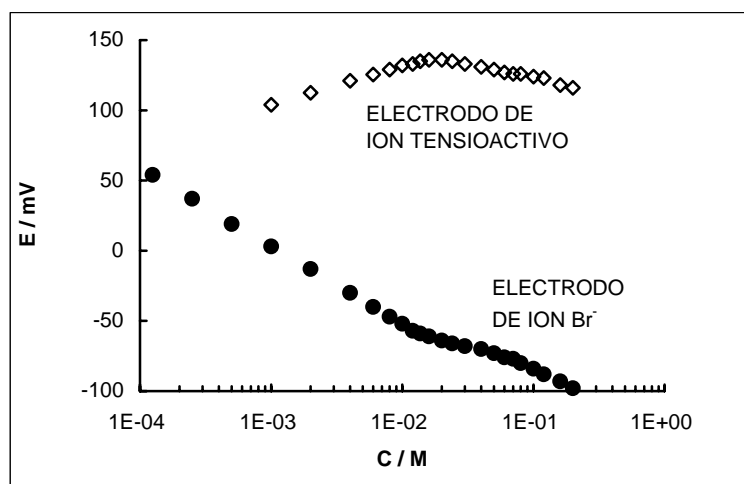


Figura 3.3 Potenciales referidos al electrodo saturado de calomel, del electrodo específico de iones dodeciltrimetilamonio y del de iones bromuro. Obsérvese que la pendiente pre-CMC para el ión tensioactivo es sublineal. Datos propios.

3.2.1.3 Electrodo de membrana de PVC

Las composiciones portadoras de intercambio iónico que dan selectividad a los electrodos, pueden ser usadas ya sea en membranas líquidas o en matrices de PVC.

El trabajo con membranas líquidas [7, 8] y de membranas sólidas [9] estableció un decrecimiento en actividad del monómero encima de la CMC, confirmando así la observación de Birch y Clarke [10, 11, 12], en contraste con la suposición habitual de que la actividad del monómero por encima de la CMC es constante [13]. Debe notarse sin embargo que la actividad

media del surfactante encima de la CMC es aproximadamente constante en muchos sistemas. La Figura 3.4 ilustra esto, usando bromuro de dodeciltrimetilamonio, con datos de actividad hallados usando electrodos selectivos para DTA^+ y Br^- .

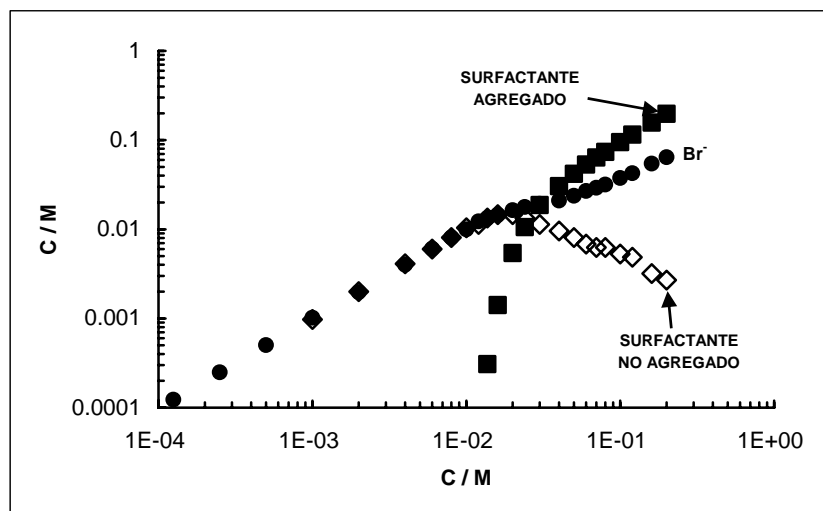


Figura 3.4 Comparación de concentraciones no miceladas de dodeciltrimetilamonio, Br^- y surfactante micelado en soluciones de DTAB en función de la concentración total de surfactante. Datos propios.

3.2.2 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS SURFACTANTE-SELECTIVOS

Todos los electrodos selectivos de surfactantes utilizados con mayor éxito han sido de la variedad de membrana líquida, o como una película líquida inmovilizada en una matriz plástica.

En el electrodo de membrana inmovilizada en PVC, el intercambiador iónico líquido es incluido íntegramente en una matriz de PVC para formar una película fácilmente plegable, que es usada como la membrana electródica. La matriz de PVC debe ser plastificada usando un solvente líquido mediador, tal como fosfatos orgánicos o ésteres de ácidos dicarboxílicos.

Frecuentemente el líquido usado para el intercambiador iónico posee propiedades plastificantes. Si no es así, entonces se le puede agregar un líquido plastificante, si la capa de PVC debe ser estable y homogénea. Una vez hecha la hoja de membrana se la deja secar y luego se corta una pieza que se pega a un tubo de PVC usando solución 80:20 de tetrahidrofurano:PVC [13, 14]. Más adelante se proporcionan detalles experimentales.

3.2.2.1 Preparación de los portadores

Las sales de intercambio usadas exitosamente para electrodos surfactante-selectivos son complejos de surfactantes catiónicos grandes con surfactantes aniónicos y pueden ser preparados con variables grados de facilidad por mezclado directo.

-**Sales cristalinas:** se disuelven en la mínima cantidad de agua caliente (60 °C) masas equivalentes de los dos surfactantes para formar un complejo 1:1. Se puede agregar etanol en pequeñas cantidades a la solución para incrementar la solubilidad de algunos surfactantes catiónicos. Las dos soluciones son entonces mezcladas y dejadas enfriar. Cuando los complejos insolubles precipitan se filtran y lavan con agua destilada. El complejo es entonces recristalizado en una mezcla de etanol-agua hasta que el test a la llama del precipitado no de Na^+ .

3.2.2.2 Fabricación de la membrana de PVC

Para preparar la membrana selectiva al ión RTA^+ se disolvió 0.3 g del soporte preparado con cantidades equimoleculares de C10TAB y SDS (precipitado que se lavó, filtró y se dejó secar), y 0.3 g de PVC en 0.06 g de dibutilftalato (plastificador) y 10 ml de tetrahidrofurano (THF). La solución se colocó en una caja de Petri de 25cm de diámetro donde permaneció hasta la evaporación completa del THF. La membrana flexible resultante se cortó y adhirió a un tubo de PVC del tamaño adecuado.

3.2.2.3 Electrodo de referencia interna

En este caso, se emplea una solución de llenado conteniendo iones a los cuales dan respuesta termodinámicamente reversible tanto la membrana como el electrodo de referencia interna. En la práctica, puesto que el electrodo de referencia interna más conveniente es el de Ag^+/AgX , la solución interna contendrá los iones determinados y haluro, usualmente en niveles 0,1 a 0,01 M, aunque a veces es 0,001 M, como en el caso de muchos electrodos selectivos para iones surfactantes. Es conveniente agregar un exceso de haluro de plata, para evitar que con el cambio de temperatura se pueda disolver el revestimiento de haluro de plata del alambre interno del electrodo.

3.2.2.4 Armado del electrodo

Es conveniente construir el cuerpo del electrodo con un material químicamente inerte y fácilmente asequible en forma de tubos de diámetro apropiado.

Se pega o asegura la membrana a un extremo del cuerpo del electrodo de vidrio o plástico. Se deja secar unas dos horas y luego se llena con una solución interna de referencia (1 mM de NaBr y 1 mM de RTAB). Finalmente se asegura al otro extremo del tubo el tapón o sellador con el electrodo interno, que debe sumergirse en la solución interna. solución interna de referencia (0.001M NaBr + 0.001M RTAB) agregándose además unos cristales de AgCl.

3.2.3 INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Debido a que los electrodos responden solamente a los iones sueltos en solución, la actividad del contraión X, tal como se mide en el electrodo, es:

$$a_x = \gamma_x \left[\frac{Z_p}{Z_x} C_p + \frac{\alpha n C_M}{Z_x} + C_X^{es} \right] = \gamma_x C_x \quad (3.4)$$

donde γ_x , Z_x y C_x son el coeficiente de actividad, la carga y la concentración del contraión, Z_p y C_p la carga y la concentración del ión tensoactivo libre, n el número de agregación micelar, C_M la concentración de micelas y α la carga efectiva por molécula micelizada. C_X^{es} es la concentración del contraión proveniente de un electrolito soporte, si ha sido agregado al sistema. Notar que:

$$nC_M = C_T - C_p \quad (3.5)$$

Con C_T la concentración total de surfactante. En la Ecuación 3.4, la primera parte entre corchetes corresponde a los contraiones originados en la sal tensoactiva no micelizada, la segunda son los iones originados en la ionización micelar y la tercera, los provenientes de un electrolito soporte agregado, si lo hay.

En general, la potenciometría proporciona un gráfico del tipo de la Figura 3.5. Para un dado valor de $pC_T = -\log C_T$, por intersección de la curva experimental con la vertical a pC_T , se encuentra el punto A, donde se traza la horizontal, que corta a la continuación de la curva pre-CMC en B, y de allí la vertical nuevamente, que da pC^*_{libre} , de donde podría deducirse la concentración libre de ión estudiado. El asterisco indica que la interpretación no es tan fácil. Lo que se detecta es la actividad del ión, no su concentración.

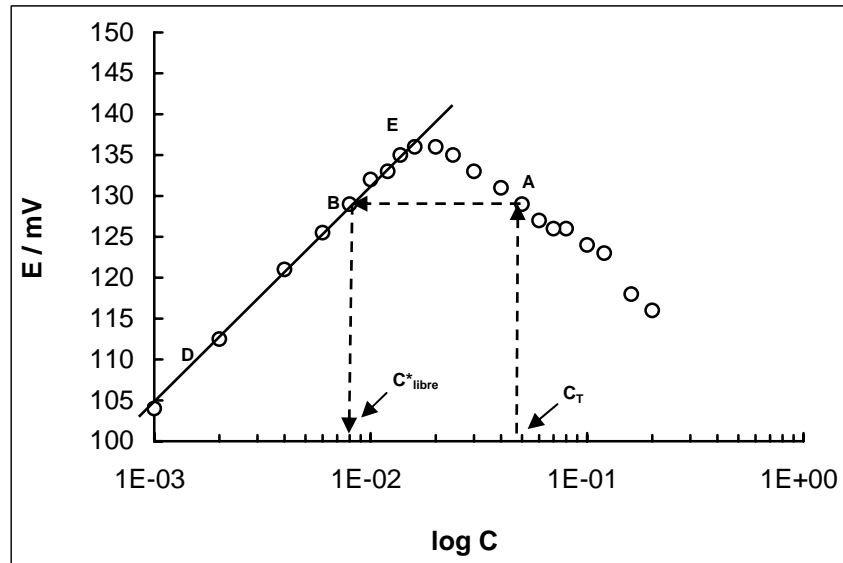


Figura 3.5 Gráfico potenciométrico en soluciones de anfifilos. Electrodo de DTA⁺, mezcla DDAB:DTAB 5:95. Datos de nuestro laboratorio.

Lo que se debe hacer es tomar la zona DE, y representar el potencial E en función de la actividad del ión i considerado. Para ello, se puede calcular γ_i con alguna fórmula apropiada, como la de Davies [15] (a 25 °C):

$$\log \gamma_i = z_i^2 \left[-\frac{0.5091\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.12I \right] \quad (3.6)$$

donde I es la fuerza iónica:

$$I = 0.5(z_X^2 C_X + z_P^2 C_P) \quad (3-7)$$

Con la ecuación de la recta y los valores de E que corresponden a cada valor de C_T (por encima de la CMC), se obtienen los correspondientes valores de actividad del ión i (a_i), en equilibrio con las micelas.

Para convertir el valor de a_i hallado en C_i , debe conocerse la fuerza iónica, a fin de aplicar la ecuación de Davies, calcular γ_i y de allí $C_i = a_i/\gamma_i$. Sin embargo, todo lo que se tiene encima de la CMC son valores de a_X y a_P . Puede aplicarse un método de aproximaciones sucesivas [16]. Primero, se toma una fuerza iónica provisoria. Para un dado C_T , se tiene un valor de a_X y otro de a_P . Con ellos se calcula: $I^* = 0.5(z_X^2 a_X + z_P^2 a_P)$

Luego se aplica la ecuación de Davies, calculando un coeficiente de actividad provisorio γ_i^*X y otro γ^*P , con los que se calculan concentraciones provisorias C^*X y C^*P . Con éstas se recalcula I y se repite el proceso, hasta que un par de valores C_X y C_P no difieran del par del paso anterior en más de un cierto porcentaje (por ejemplo 0.1 %). En ese momento se detienen las iteraciones y se toman como verdaderos esos valores.

Las suposiciones habitualmente aceptadas al trabajar con electrodos ión selectivos son que éstos son solamente sensibles a los iones no micelizados, incluyendo a los contraiones que están fuera de la capa de Stern micelar, y que las micelas no contribuyen a la fuerza iónica en forma apreciable de modo que se las puede despreciar al calcular los coeficientes de actividad de los iones en la solución intermicelar [16, 17].

3.3 REDUCCIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL

Una de las funciones más importantes de los agentes tensioactivos es la reducción de la tensión superficial e interfásial, σ . Depende directamente del reemplazo de moléculas del solvente en la interfaz por moléculas del anfifilo, y consecuentemente, depende de la concentración en exceso del anfifilo en la superficie o interfaz, de acuerdo con la ecuación de Gibbs.

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3.8)$$

donde Γ_i es el exceso superficial (moles /unidad de área) de la especie i y μ_i su potencial químico en el seno de la solución. Las moléculas en la superficie del líquido tienen energías potenciales mayores que las que tienen las moléculas en el interior del líquido.

Para un sistema que se encuentra en estado de equilibrio termodinámico, el potencial químico de cualquier componente, incluyendo la sustancia adsorbida, es igual en todas las fases en contacto y en la capa superficial. Considerando la magnitud μ como potencial químico de la sustancia disuelta en el volumen de la solución se puede escribir:

$$d\mu = RT d \ln (a) \quad (3.9)$$

donde a es la actividad del material adsorbible en el interior de la solución, que en ciertos casos puede aproximarse a su concentración (baja concentración o material no iónico). Cuando son varias las especies adsorbibles:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln(\prod_i a_i)} \quad (3.10)$$

Sea el exceso superficial:

$$\Gamma = \delta(C^{(s)} - C) \quad (3.11)$$

donde $C^{(s)}$ es la concentración en la superficie, C la misma en el seno de la solución y δ el espesor de la interfaz, la ecuación de Gibbs puede escribirse también en la siguiente forma:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = RT\delta \frac{[C^s - C]}{C} \quad (3.12)$$

Puesto que sólo las moléculas de surfactante no micelizadas son tensioactivas, una forma eficiente de determinar la concentración micelar crítica con cualquier tipo de surfactante es la medición de la tensión superficial de sus soluciones a distintas concentraciones. La representación habitual es de σ en función del logaritmo de la concentración del surfactante.

De las diversas formas de medir la tensión superficial, en esta Tesis se utilizó la del anillo.

3.3.1 MÉTODO DEL ANILLO.

En este método se determina la fuerza necesaria para separar un anillo de la superficie, suspendiendo el anillo del brazo de una balanza, o utilizando un sistema de hilo de torsión (tensiómetro Du Noüy). La fuerza para despegarlo está relacionada con la tensión superficial o interfacial.

El procedimiento es medir la tensión superficial de soluciones de concentración creciente de surfactante dejando un tiempo para equilibrar la superficie con el interior de la solución, tiempo que es mayor cuanto más diluida es la solución. Una vez que varias mediciones sucesivas dan el mismo valor dentro de 0,1 mN/m, se grafica el valor promedio de dichas mediciones en función del logaritmo de la concentración, como se muestra en la Figura 3.6. La CMC se

determina como el punto en que la tensión superficial se hace casi independiente de la concentración.

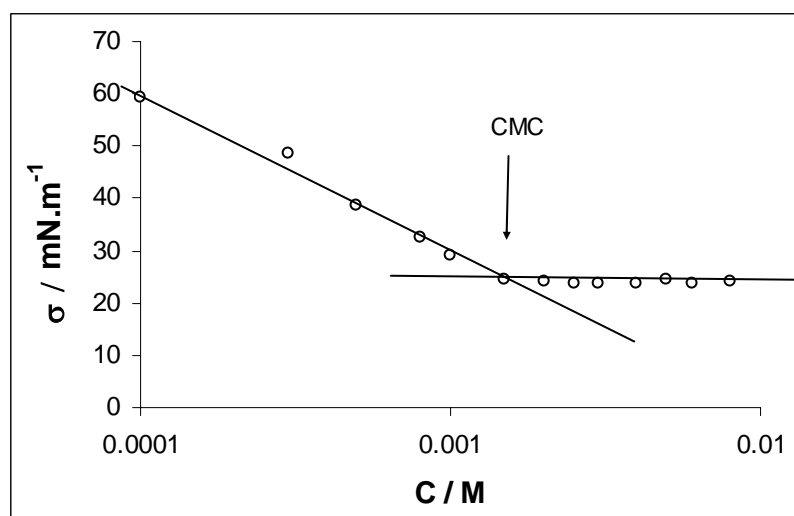


Figura 3.6 Tensión superficial de soluciones de una mezcla de SUD-DTAB para la proporción $\alpha_{\text{SUD}}=0.2$, a 25 °C, mostrando el quiebre en la CMC. Datos de esta tesis.

3.4 SOLUBILIZACIÓN MICELAR

La solubilización en sistemas micelares está íntimamente asociada con la naturaleza de las micelas y la estructura y propiedades de las especies solubilizadas.

La solubilización es un término acuñado por McBain para describir algunas propiedades peculiares como solventes de las soluciones micelares. Un fenómeno estrechamente relacionado es la distribución de especies disueltas entre la solución intermicelar y las micelas. Puesto que las micelas se forman por la autoasociación de los monómeros [18-22], la solubilización puede ser discutida en términos de asociación de las especies solubilizadas (solubilizado) con los monómeros, o comicelización.

La palabra solubilización también se usa frecuentemente para describir los efectos de aditivos distintos de los que forman micelas [23, 24] o los efectos de los agentes tensioactivos sobre moléculas insolubles o proteínas. Nos limitaremos a la solubilización de moléculas pequeñas en soluciones acuosas de anfífilos micelares. Hay disponibles muchas monografías sobre el tema [23-28].

La naturaleza de la solubilización en soluciones micelares y los efectos de las especies solubilizadas sobre el equilibrio monómero - micela dependen de la naturaleza de las interacciones de las especies solubilizadas con los monómeros y micelas [23, 24, 26, 29].

La velocidad de cambio de solubilidad con la concentración del agente tensioactivo crece desde un valor aproximadamente cero a un valor aproximadamente constante, alto, en un estrecho rango de concentraciones alrededor de la CMC.

El efecto de la presencia de un solubilizado sobre la CMC de un determinado anfifilo es de interés para la comprensión de las interacciones del solubilizado con las micelas, y para una importante aplicación de la solubilización, es decir, en un método para la determinación de la CMC [29]. Aunque muchos estudios han indicado que los solubilizados bajan la CMC [29], la composición de las micelas en tales sistemas ha sido estudiada en muy pocos casos.

3.4.1 SOLUBILIZACIÓN DE COLORANTES HIDROINSOLUBLES EN SISTEMAS MICELARES ACUOSOS

En el caso de usar colorantes liposolubles que no sean solubles en agua para determinar la CMC, tales como Sudan III o Sudan Negro B, la cantidad solubilizada es proporcional al volumen de micelas. Debido además a su alto volumen molecular, por efecto de la presión de Laplace, su solubilidad en micelas es baja.

Una buena teoría acerca de la solubilización requiere un conocimiento detallado de las fuerzas intermoleculares en sistemas interfaciales y la estructura micelas, que generalmente no está disponible. Pueden considerarse, sin embargo, algunos factores importantes, como la presión de Laplace dentro de las micelas debido a su interfaz curvada [30-32] y la distribución de las especies solubilizadas entre estados "disuelto" y "adsorbido" en el modelo de dos estados [30]. Para una micela esférica, la presión de Laplace está dada por $2\sigma/r$, donde σ es la tensión interfacial y r el radio. Cuando la micela se transforma en cilíndrica, la presión de Laplace se transforma en σ/r , siendo r el radio del cilindro, lo cual aumenta la capacidad solubilizante de las micelas. En consecuencia, el gráfico de absorbancia en función de concentración del surfactante tendrá una zona de absorbancia prácticamente nula, con un quiebre hacia arriba cuando se forman micelas, y otro quiebre con un aumento de absorbancia cuando las micelas se hacen no esféricas. Adicionalmente, un muy ligero incremento de absorbancia antes del primer quiebre indica la formación de agregados premicelares con ligera capacidad solubilizante. El Sudan III se suele usar para este ensayo, pero tiene el inconveniente de tener un grupo fenólico, lo que lo hace ligeramente hidrosoluble en medios muy alcalinos. En ese caso, se usa Sudan Negro B, que si bien es menos soluble en las micelas, es insoluble en medio básico.

El procedimiento consiste en preparar una batería de tubos con soluciones de concentración creciente de surfactante, agregar a cada tubo cristallitos de colorante

hidroinsoluble, y dejarlos varios días bien tapados, con agitación periódica. Luego se extrae el sobrenadante y se le mide la absorbancia (A) a una longitud de onda correspondiente a un máximo del espectro visible del colorante. Luego se grafica A en función de la concentración del surfactante, detectando los cambios de régimen de absorción como puede observarse en la Figura 3.7.

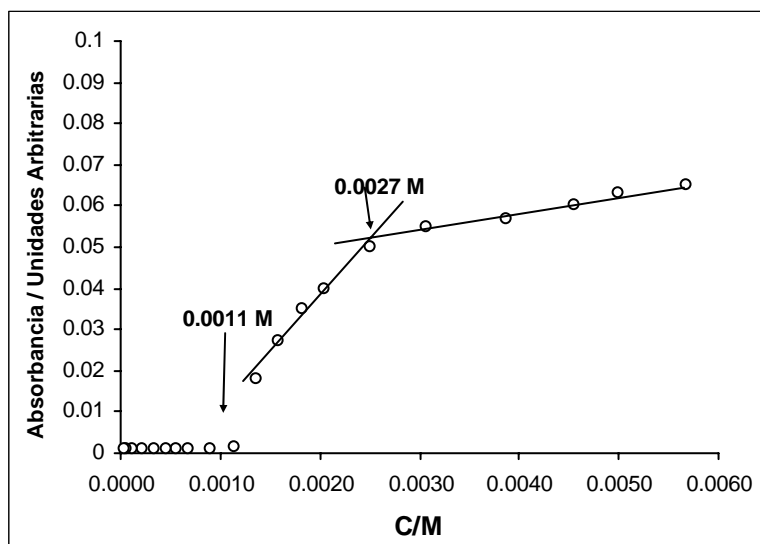


Figura 3.7 Absorción de Sudan negro B en función de la concentración total, para la mezcla de oleato de sodio – linoleato de sodio, $\alpha=0.5$. El primer quiebre muestra la CMC y el segundo un cambio de estructura. Datos de esta Tesis.

3.5 CAMBIO DE COLOR Y FLUORESCENCIA DE RODAMINA 6G

Este método fue popular en el período de 1947-1955, habiendo sido olvidado en la actualidad por su imprecisión, pero es aún útil para demostrar la presencia o ausencia de micelas y obtener una CMC aproximada, en especial, si hay varios puntos críticos determinados por otras técnicas tales como conductividad, y hay que determinar cuál corresponde a la formación de micelas, es decir, a la CMC.

El colorante catiónico, Rodamina 6G, fue estudiado por Lewschin [33]. El cambio de color se acompaña con variaciones de fluorescencia. Con surfactantes aniónicos, la solución encima de la CMC es naranja y altamente fluorescente, mientras que debajo de la CMC es roja y casi sin fluorescencia. También se observan cambios con algunos surfactantes catiónicos. El efecto del cambio de pH superficial en las micelas puede también ser razón del cambio de color. En la Figura 3.8 se puede ver un ejemplo de cambio de color por agregado de Rodamina 6 G.

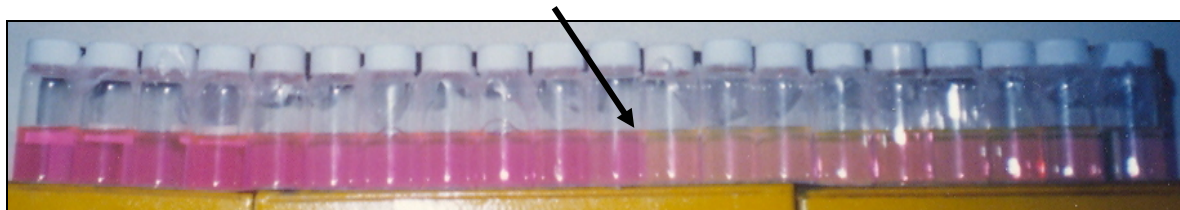


Figura 3.8 Determinación de la CMC de una mezcla 1:1 de ácido n-dodecano fosfónico/ hidróxido de dodeciltrimetilamonio en agua mediante el cambio de color y fluorescencia de rodamina 6G. La flecha indica la transición entre soluciones micelares y monoméricas. [Foto de nuestro laboratorio].

3.6 EFECTO DE LA SOLUBILIZACIÓN SOBRE EL TAMAÑO MICELAR – SOLUBILIZACION DE PIRENO

Puesto que para determinar el tamaño micelar de algunos de los sistemas estudiados en esta tesis se utilizó el método de fluorescencia de pireno solubilizado en las micelas, es conveniente hacer un análisis de cómo este material puede haber afectado a la propiedad medida, es decir, el número de agregación micelar.

Cuando se revisan datos de distribución de tamaños micelares y modelos de autoasociación [20-22], se encuentra que en ausencia de solubilizado hay una distribución estrecha de tamaños o una amplia. Si n_w y n_n representan el promedio en peso y en número del número de agregación, respectivamente, muchos sistemas que muestran distribuciones estrechas tienen un índice de polidispersidad, n_w/n_n , menor que 1,05, siendo el valor para una monodispersidad estricta la unidad. Estas micelas también pueden ser descritas como micelas "pequeñas", con un número de agregación hasta aproximadamente el doble del necesario para producir una micela esférica con el radio equivalente a la longitud de la molécula anfifílica estirada, como máximo. Las micelas mayores que esto presentan una distribución más amplia, con $n_w/n_n \geq 2$. Estas micelas "grandes" son cilíndricas [34-38].

Se ha presentado un modelo general de asociación que explica la transición de micelas esféricas a varillas [20]. En el caso de anfifilos iónicos esta transición puede ser favorecida por el agregado de electrolitos [37, 39] y también con el aumento de la concentración del anfifilo [41, 41].

El efecto del solubilizado sobre el número de agregación micelar ha sido estudiado en muchos casos [24, 42, 43]. En general, se halló que la solubilización incrementa el número de agregación promedio del anfifilo en las micelas, junto con su tamaño.

Los complejos efectos de la solubilización sobre el tamaño micelar no parecen ser manejables por una teoría cuantitativa en el presente tiempo, aunque algunas consideraciones cualitativas, que se presentarán más adelante, parecen racionalizar muchas de estas observaciones [44]. El primer punto importante es que para procesos relativamente simples de solubilización, se espera que las micelas grandes deban ser más estables que las más chicas, debido a que las primeras pueden interactuar con un mayor número de moléculas solubilizadas. Este tratamiento fue usado por Mysels [45] para examinar el simple caso de micelas "marcadas", es decir, micelas que contienen trazas de indicadores, presentes en una concentración tan baja que es despreciable la concentración de micelas que contengan más de una molécula de colorante (Que es el caso de la técnica de determinación del número de agregación micelar mediante fluorescencia de pireno). Suponiendo que la solubilidad es ideal, mostró que la distribución de micelas marcadas es llevada hacia las micelas grandes, y que el valor de n_n de las micelas marcadas es igual al de n_w de las no marcadas. Una extensión de este argumento provee una rápida explicación del incremento en n usualmente hallado en presencia de solubilizados [44], y es generalmente válido.

Un segundo punto está relacionado con la distribución de la especie solubilizada dentro de las micelas. Solubilizados tales como ciclohexano parecen estar asociados primariamente con el núcleo hidrocarbonado [30, 43]. Estos solubilizados pueden entonces producir un hinchamiento de las micelas y un incremento del radio de las micelas esféricas o elipsoidales. En el caso de solubilizados aromáticos u otros más polares, la mayor parte de las moléculas solubilizadas, hasta fracciones molares moderadas en las micelas, permanecen en la región interfásica [30, 43]. Como resultado, el espesor de las micelas crecerá menos que en el caso de hidrocarburos alifáticos o alicíclicos, y las micelas pueden hacerse más delgadas, especialmente si son varillares [43]. Los solubilizados polares entonces reducen la densidad de grupos polares de anfifílico en la superficie micelar mucho más que los no polares. Ha sido argumentado que la transición esfera-varilla en sistemas micelares primariamente sufre la oposición de las interacciones entre grupos polares para micelas no cargadas y los efectos de carga para las iónicas, debido a la comparativamente grande densidad superficial de grupos polares en micelas de forma cilíndrica [20]. Los solubilizados polares son entonces los que más favorecen la transición de esferas a varillas [44].

Puesto que las micelas en forma de varilla pueden crecer en longitud produciendo micelas muy grandes [20, 46], se producen grandes incrementos de viscosidad, los cuales han sido observados para bromuro de hexadecil trimetilamonio a alta concentración [47] y para

cloruro de hexadecil piridinio a alta concentración en presencia de NaCl [43]. El primer sistema está cercano a la transición esfera- varilla [40, 43], y probablemente también lo esté el segundo.

Cuando la concentración de solubilizado aromático en la micela es muy alta, algunos argumentos basados en la actividad superficial de especies aromáticas disueltas en micelas [3] indican que la distribución del solubilizado se hace más favorable para la región hidrocarbonada en vez de la interfásial. Es probable, entonces, que las condiciones que favorecen la estabilización de micelas varillares en lugar de las esféricas se hacen menos significativas, y el sistema cambia nuevamente de forma que predominan las micelas esféricas hinchadas. Esto es consistente con la reducción observada de viscosidades [43, 47] y el decrecimiento del número de agregación [43].

3.7 FLUORESCENCIA – DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE AGREGACIÓN

Las sondas fluorescentes se pueden usar para proporcionar información a cerca de la microviscosidad y micropolaridad de los agregados micelares [48] o, simplemente, para la determinación de la CMC y del número de agregación micelar. Estos estudios se basan en el encapsulamiento del fluoróforo dentro de la micela.

3.7.1 EL PROCESO DE DESACTIVACIÓN (QUENCHING) DE FLUORESCENCIA. TEORÍA DEL QUENCHING ESTÁTICO.

Algunos mecanismos por los cuales la intensidad de fluorescencia de una molécula decrece se denominan quenching o procesos de desactivación. Hay dos que se pueden destacar. El primero es el *quenching dinámico* o por colisión, en el cual una molécula presente en el seno de la disolución (quencher) interacciona con el fluoróforo cuando éste está en el estado excitado [49]. Las moléculas no se alteran químicamente durante el proceso; el fluoróforo vuelve al estado fundamental sin emisión de un fotón. En el caso del *quenching estático*, el fluoróforo forma un complejo con el quencher. Cuando el complejo absorbe luz, éste regresa al estado fundamental sin emitir un fotón. [49].

El quenching también tiene su aplicación en la caracterización de micelas, pudiéndose determinar el número de agregación micelar, N [50-52]. En el proceso de quenching de un

fluoróforo como el pireno dentro de una micela no sólo ocurren procesos termodinámicos de equilibrio entre la sonda y la micela, sino también cinéticos (absorción y emisión de luz por parte de la sonda, formación de excímeros¹, etc.) [53].

El espectro de emisión de fluorescencia del fluoróforo, en disolución micelar, depende por un lado del quencher, ya que una mayor cantidad de quencher hace al proceso más efectivo, y por otro, de la polaridad del medio. Además de esto, la posibilidad de que se formen excímeros cuando existe más de una sonda por agregado, hace que el espectro también dependa del número de fluoróforos que hay por micela, n ($n = [Q]_{micela} / [micela]$). Esto hace necesario conocer la función de distribución del quencher en las micelas. La función de distribución que mejor se ajusta a los datos experimentales es la de Poisson (siempre que la concentración de quencher sea la centésima parte de la concentración de micelas). La aceptación del modelo, supone que:

- Las micelas y las sondas están en equilibrio.
- La forma de las micelas no varía con el tiempo teniendo en cuenta que los procesos de excitación y emisión de fluorescencia son mucho más rápidos que los procesos y equilibrios que originan cambios en las estructuras micelares.
- Las micelas se consideran como agregados de tamaño definido.

Como la distribución del amortiguador de fluorescencia es aleatoria se puede determinar la cantidad de moléculas de éste por micela utilizando la teoría de probabilidades. Si “q” amortiguadores de fluorescencia se sitúan arbitrariamente en “m” micelas, la distribución de las moléculas de quencher en las micelas sigue una distribución de Poisson (si “q” y “m” son grandes). Tal distribución significa que la probabilidad de encontrar un número “n” moléculas de amortiguador de fluorescencia en una micela seleccionada aleatoriamente viene dado por [54]:

$$P_n = \langle q \rangle^n \exp(-\langle q \rangle) / n! \quad (3.13)$$

Dónde “ $\langle q \rangle$ ”, es la probabilidad global de que la micela contenga al menos una molécula de amortiguador de fluorescencia,

¹ Un excímero es una castellanización de *excimer*, una abreviatura de “*excited dimer*” es una molécula dímica o heterodímica de vida corta formada por dos especies, una de las cuales esté en un estado electrónico excitado. Muchos de estos dímeros no se forman si ambos componentes están en el estado fundamental. La vida de un excímero es muy corta, del orden de los nanosegundos.

$$\langle q \rangle = q/m \quad (3.14)$$

Macroscópicamente,

$$\langle q \rangle = [Q]/[M] \quad (3.15)$$

donde $[Q]$ es la concentración total de amortiguador de fluorescencia y $[M]$ es la concentración media de micela.

La probabilidad de que la micela no contenga ningún amortiguador de fluorescencia, que es cuando emite fluorescencia, se obtiene aplicando la Ecuación 3.15 para $n = 0$, cuyo resultado es:

$$P_0 = \exp(-\langle q \rangle) = \exp(-[Q]/[M]) \quad (3.16)$$

Esta probabilidad es igual a la relación de intensidades de emisión I/I_0 . Teniendo en cuenta, por tanto, que las sondas en el sistema micelar cumplen la función de distribución de Poisson, se puede llegar a la Ecuación 3.17:

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{[Q]}{[micelas]} = \ln I_0 - \frac{N[Q]}{[S]_{tot} - CMC} \quad (3.17)$$

donde I y I_0 son las intensidades de fluorescencia medidas en presencia y ausencia de quencher, respectivamente; $[Q]$ es la concentración de quencher en la micela; $[micelas]$ es la concentración de micelas presentes en la disolución; N es el número de agregación; $[S]_{tot}$ es la concentración total de tensioactivo; y CMC es su concentración micelar crítica.

Si determinamos el quenching de fluorescencia en micelas de una mezcla, la ecuación anterior no varía:

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{[Q]}{[micelas\ mezcladas]} = \ln I_0 - \frac{N[Q]}{[S]_{tot}^{mic}} \quad (3.18)$$

teniendo en cuenta que $[S]_{tot}^{mic} = ([S]_{tot} - CMC)$ es la concentración de tensioactivo total dentro de la mezcla de micelas.

La medida de la fluorescencia requiere condiciones óptimas:

- i. La concentración de sonda fluorescente debe ser del orden de $\sim 10^{-6}$ M ya que una concentración demasiado elevado podría saturar al aparato (la

intensidad de fluorescencia que llegaría al detector sobrepasaría su límite máximo). En esta Tesis las medidas se realizaron con concentraciones de pireno comprendidas entre $1 \cdot 10^{-6}$ y $2 \cdot 10^{-6}$ M.

- ii. Teniendo en cuenta que [micelas mezcladas] es la concentración de micelas mixtas presentes en la disolución, la relación [Pireno]/[micelas mezcladas] no debe ser superior al 1,0%. Con esto se garantiza una distribución de Poisson de tal manera que la probabilidad de que haya más de una sonda por micela sea despreciable. En esta Tesis se mantuvo una relación de $\sim 0,75\%$.
- iii. La relación [Q]/[micelas mezcladas] no debe ser superior al 90%, para así garantizar igualmente una distribución de Poisson. En este trabajo los valores de concentración de quencher en la cubeta fueron variando desde 0 hasta $\sim 23 \cdot 10^{-5}$ M, y en ningún momento se sobrepasó el límite establecido.

Conocido el número de agregación del sistema mezclado, N , y si se conoce la fracción molar de cada componente en las micelas X_i , puede calcularse el número de moléculas del componente i en las micelas como $N_i = NX_i$. Por otro lado, también puede estimarse el número de agregación que deberían tener idealmente las micelas mezcladas como [55]:

$$1/N_{ideal} = \sum X_i / N_i \quad (3.19)$$

3.8 MEDICIONES DE TURBIDEZ

En el estudio de la formación de agregados supramicelares cuando se separa el coacervato detectado en esta Tesis, se empleó como técnica de detección de los mismos la medición de la turbidez de las soluciones, haciendo uso de la característica de que las micelas son demasiado pequeñas para producir una turbidez apreciable en un espectrofotómetro común, mientras que los agregados supramicelares si lo hacen. En consecuencia se prepararon soluciones con la misma concentración total de surfactante pero con diversas proporciones de los componentes, y se les midió la absorbancia a una longitud de onda fija del visible, con lo que se detectó la aparición de agregados mayores que las micelas. Cuando el estudio se hace a una proporción fija de tensioactivo mezclado pero variando la concentración, puede detectarse la CAC (Concentración de agregación crítica) a la cual se forman los agregados supramicelares .

3.9 POTENCIAL ZETA

La electroforesis es la forma en que se mide v_0 y en consecuencia el potencial ζ , y es el movimiento de las partículas de la fase dispersa por acción de un campo eléctrico exterior, que transcurre en la mayoría de los casos en un líquido inmóvil.

La relación de velocidad de desplazamiento, v_0 , para una superficie plana se describe por la Ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski:

$$v_0 = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta E}{\eta} \quad (3.20)$$

donde ε y ε_0 son la constante dieléctrica y la permitividad del vacío, η la viscosidad del medio, E la intensidad del campo eléctrico y ζ el **potencial electrocinético o potencial ζ (potencial zeta)**.

El potencial electrocinético (potencial zeta) puede considerarse como el potencial de cierto plano llamado **límite de deslizamiento**, que se encuentra dentro de los márgenes de la parte difusa de la doble capa en una partícula cargada que se mueve en un medio de dispersión por efecto de un campo eléctrico. El límite de deslizamiento separa la parte inmóvil de la fase líquida de la parte en que se efectúa el desplazamiento.

El aumento de la concentración del electrolito produce una reducción del espesor de la atmósfera difusa de los contraiones, lo que produce una disminución del potencial ζ .

3.10 DIFUSIÓN DE LUZ ELECTROFORÉTICA

Esta es una técnica desarrollada para el estudio de la movilidad electroforética de macromoléculas, micelas y partículas coloidales. La difusión de luz láser puede ser usada para medir el coeficiente de autodifusión de partículas coloidales pequeñas midiendo el ensanchamiento Doppler de la frecuencia de la luz dispersada debido a la velocidad de los centros de difusión. Si se coloca un campo eléctrico a ángulo recto de la luz incidente y en el plano definido por el haz incidente y el de observación, el ensanchamiento de la línea no es afectado pero la frecuencia central de la luz dispersada es corrida en una cantidad determinada por la movilidad electroforética.

Las ventajas del método sobre otros métodos electroforéticos son su velocidad muy alta (miles de veces más rápido) y una alta resolución.

El método fue sugerido por Flygare y la teoría y algunos resultados preliminares fueron presentados por Ware y Flygare [56], que luego presentaron algunas mediciones mejoradas [57]. La teoría fue revisada por Ware [58], y Uzguiris [59] da una detallada descripción del aparato.

3.11 MICROSCOPIA ELECTRONICA - TINCIÓN DE AGREGADOS

La técnica de tinción de agregados mediante acetato de uranilo (*negative uranyl staining*) consiste en tratar la solución de surfactante con acetato de uranilo aprovechando la afinidad que este catión tiene por la superficie de las micelas.

El ión uranilo (UO_2^{2+}) tiene una ligera preferencia para acomplejarse con ligandos con nitrógeno [60, 61], por lo cual se lo ha utilizado para fijar las estructuras en solución de agregados de surfactantes conteniendo nitrógeno. Muchas veces se aduce que la morfología de los agregados acuosos no se puede conservar en la platina de observación del microscopio electrónico bajo alto vacío. Sin embargo, se ha probado para numerosas muestras biológicas que los agentes de tinción negativa pueden fijar la morfología de los agregados. La morfología observada con esta técnica es consistente con los observados con la técnica de las réplicas de congelamiento y fractura (*freeze-fracture*) de los mismos agregados como puede observarse en la Figura 3.9. La muestra de congelamiento-fractura se prepara por congelamiento instantáneo de la muestra acuosa y la morfología original debería ser conservada. Kunitake et al. [62] mostraron que todos los tipos de agregados que aparecen en sistemas que contienen surfactantes catiónicos (micelas, micelas cilíndricas, vesículas, cristales líquidos laminares y hexagonales) pueden ser visualizados con la técnica de tinción de agregados, en la Figura 3.10 se muestran algunos ejemplos. Como la técnica de tinción negativa con acetato de uranilo es mucho más sencilla que la de congelamiento- fractura, y exige equipamiento menos sofisticado, la usamos en esta Tesis, aprovechando el amable apoyo del Laboratorio de Radioisótopos del Departamento de Química para la manipulación del acetato de uranilo (por razones legales).

La técnica conste en mezclar un mililitro de solución de surfactante con un mililitro de solución acuosa 2 % de acetato de uranilo, sonicando a continuación la muestra luego por 20 s. Luego se incuba en una mezcla de agua y hielo por 30 minutos y se aplica sobre una retícula para

microscopía electrónica cubierta de carbono. La muestra es entonces secada al vacío y observada en el microscopio electrónico de transmisión [63, 64]

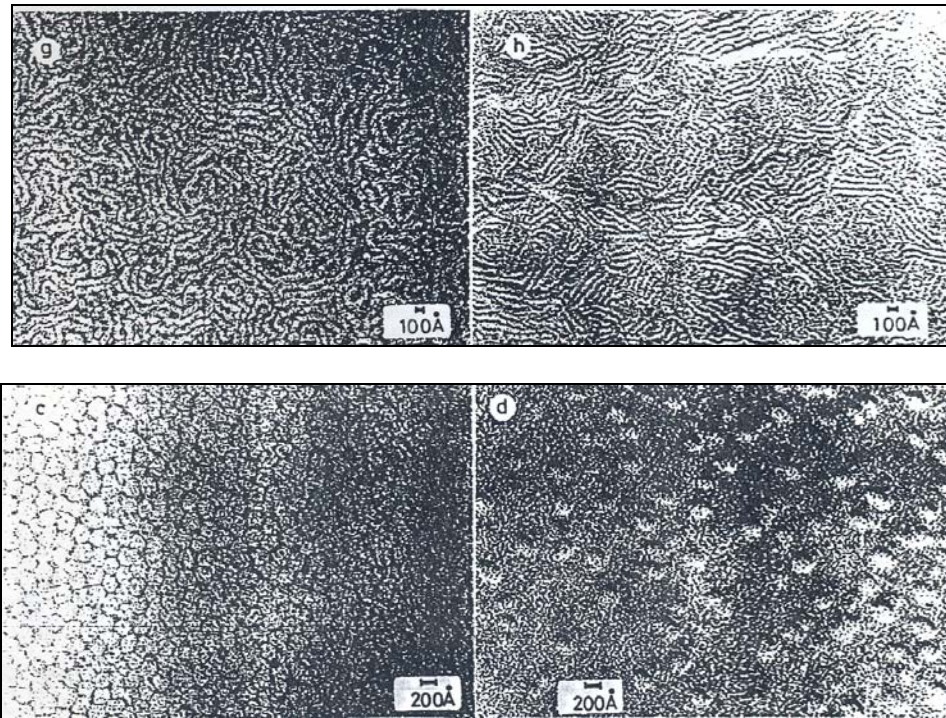


Figura 3.9 Comparación entre imágenes electrónicas de muestras tratadas con tinción de acetato de uranilo (**izquierda**) y por congelamiento-fractura (**derecha**), **arriba**: micelas cilíndricas desordenadas, **abajo**: micelas globulares. [62].

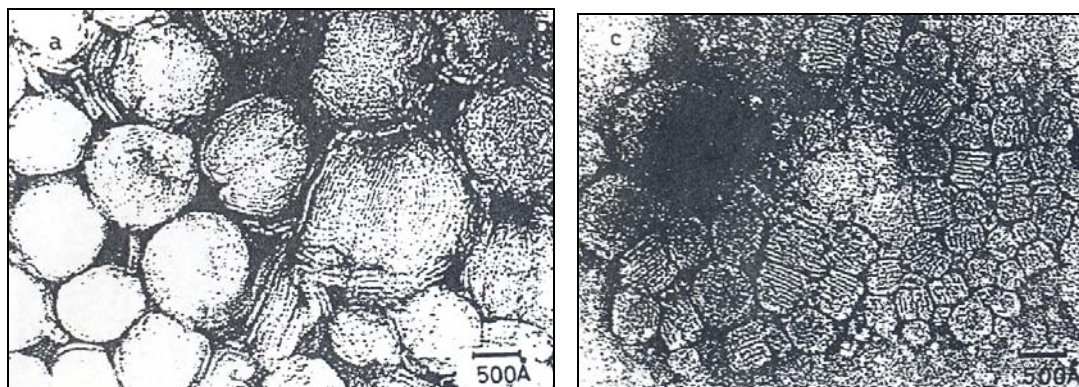


Figura 3.10 Otros tipos de estructuras observadas por el método de tinción con acetato de uranilo. Izquierda: vesículas multilamelares y cristal líquido laminar, derecha: dominios de cristal líquido laminar. [62]

3.12 MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA DE SISTEMAS CON ANFIFILOS

Un material **ópticamente isotrópico** es aquél en el cual el índice de refracción (o la velocidad de fase de la onda electromagnética) es la misma en todas las direcciones. Esto se

consigue en cristales cúbicos como el de NaCl o en sustancias amorfas (no cristalinas) tales como agua o vidrio no tensionado.

Generalmente, los cristales son anisotrópicos, lo que significa que la velocidad de la radiación electromagnética en su interior depende de la orientación del haz con respecto a la estructura del cristal (birrefringencia).

Las propiedades ópticas de las mesofases han sido estudiadas principalmente por las técnicas combinadas de platina de temperatura controlada y microscopía de luz polarizada. Éstas permiten someter a las sustancias bajo observación microscópica a las temperaturas a las cuales son estables las distintas mesofases, y determinar los puntos de transición. Mediante el uso del equipo de polarización pueden determinarse la dirección de las radiaciones "rápida" y "lenta" y el signo de la birrefringencia de la muestra en cualquier textura que se presente. El equipo también permite detectar y medir rotaciones ópticas.

Los cristales birrefringentes *uniaxiales* contienen un único eje de simetría (como los de los sistemas trigonal, hexagonal y tetragonal), que es una dirección conocida como *eje óptico*, y presentan *dos índices de refracción principales* en cualquier dirección que no sea el eje óptico.

Los cristales de los sistemas monoclinico, ortorrómbico y triclinico poseen dos direcciones, que para los propósitos prácticos pueden ser vistos como correspondientes al eje óptico de los cristales uniaxiales, y por consiguiente se los llama *cristales biaxiales*.

Cuando la luz polarizada en el plano por el polarizador incide en una muestra anisótropa, se descompone en dos haces polarizados perpendicularmente entre si, y viajando a diferente velocidad. Si tal sustancia es rotada girando la platina, se hace oscura o se *extingue*, en cuatro posiciones a intervalos de 90°, y entre esas posiciones de oscuridad el cristal (líquido o no) es iluminado, siendo más brillante a 45° de la posición de extinción. La sección se extingue cuando las direcciones de vibración en él son paralelas a los planos de vibración de los polaroides, puesto que en tales posiciones, la luz proveniente del polarizador pasa al analizador como si no hubiera muestra en la platina.

Los colores mostrados entre las posiciones de extinción son conocidas como *colores de interferencia o de polarización*. Los colores de interferencia son producidos cuando se usa luz blanca, cuando los componentes del haz lento y rápido, provenientes de un material birrefringente, se interfieren en el analizador debido a una diferencia de fase. Cuando se usa luz monocromática de longitud de onda λ , un desfase de $n\lambda$ (con n entero) causa oscuridad.

3.12.1 TEXTURAS OBSERVADAS

En la Tabla 3.1, se enlistan las texturas microscópicas observadas en las fases laminar, hexagonal y nemática. Permite determinar mediante una mirada superficial el tipo de texturas presentadas por cada tipo de mesofase, lo que es importante para propósitos de identificación.

Tabla 3.1

<u>Clasificación de texturas microscópicas observadas en las fases hexagonales y laminares de anfifilos</u>	
<u>Fase Laminar (G, L)</u>	<u>Fase Hexagonal (M, H)</u>
<p>Uniaxiales (específicamente planar)</p> <ul style="list-style-type: none"> Campo enteramente "isotrópico" En laminar homogénea. En laminar mas una fase isotrópica. Matriz planar para "vetas aceitosas", etc.* Porciones planares de gotículas. Centros de gotículas aplanadas* Mesetas en gotas en terracería. <p>Cónicas focales</p> <ul style="list-style-type: none"> Texturas unitarias. Unidades positivas* Unidades negativas* Unidades en abanico* <u>Texturas compuestas.</u> Mosaico [red de unidades positivas y negativas]* "Vetas oleosas"* Limites birrefringentes* Terracerías. Textura en abanico. Bastoncillos. <p>No geométricas (No hay)</p> <p>Figuras de mielina. Vesículas.</p>	<p>Axiales (raros)</p> <p>Cónicas Focales</p> <ul style="list-style-type: none"> Texturas Unitarias Unidades en abanico* <u>Texturas compuestas</u> "Vetas oleosas" Textura en abanico* Textura angular* Campos de extinción casi uniforme* Bastoncillos. <p>No geométricas</p> <ul style="list-style-type: none"> Simples, no estriadas* Estriadas Líneas de deslizamiento. Textura geométrica incipiente* <p style="text-align: center;"><u>Mesofases Nemáticas</u></p> <p>Figuras de Schlieren.</p> <p><u>Mesofase cúbica o viscoisotrópica.</u></p> <p>Isotrópico salvo bajo tensión o flujo.</p> <p>* Texturas comunes.</p>

A continuación se muestran algunas texturas típicas de mesofase hexagonal dado que fueron las encontradas en el desarrollo de la presente investigación.

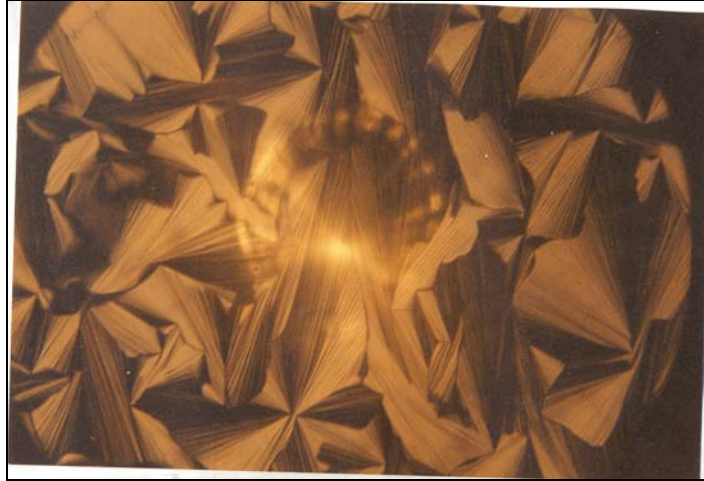


Figura 3.11 Mesofase hexagonal. Espectacular textura en abanico mostrando dominios con líneas verticales de disclinación. Bromuro de dodecil alil dimetilamonio. Polaroides cruzados [65].

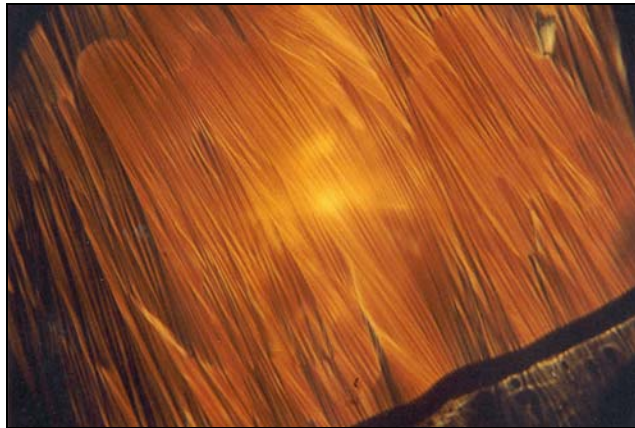


Figura 3.12 Mesofase hexagonal. Estructura estriada típica. Bromuro de dodecil alil dimetilamonio amonio-agua. Polaroides cruzados [65].



Figura 3.13 Mesofase hexagonal. Textura no geométrica con estriaciones, en muestra gruesa. Emulgente PV-15 40% en agua, 20 °C, polaroides cruzados [66].

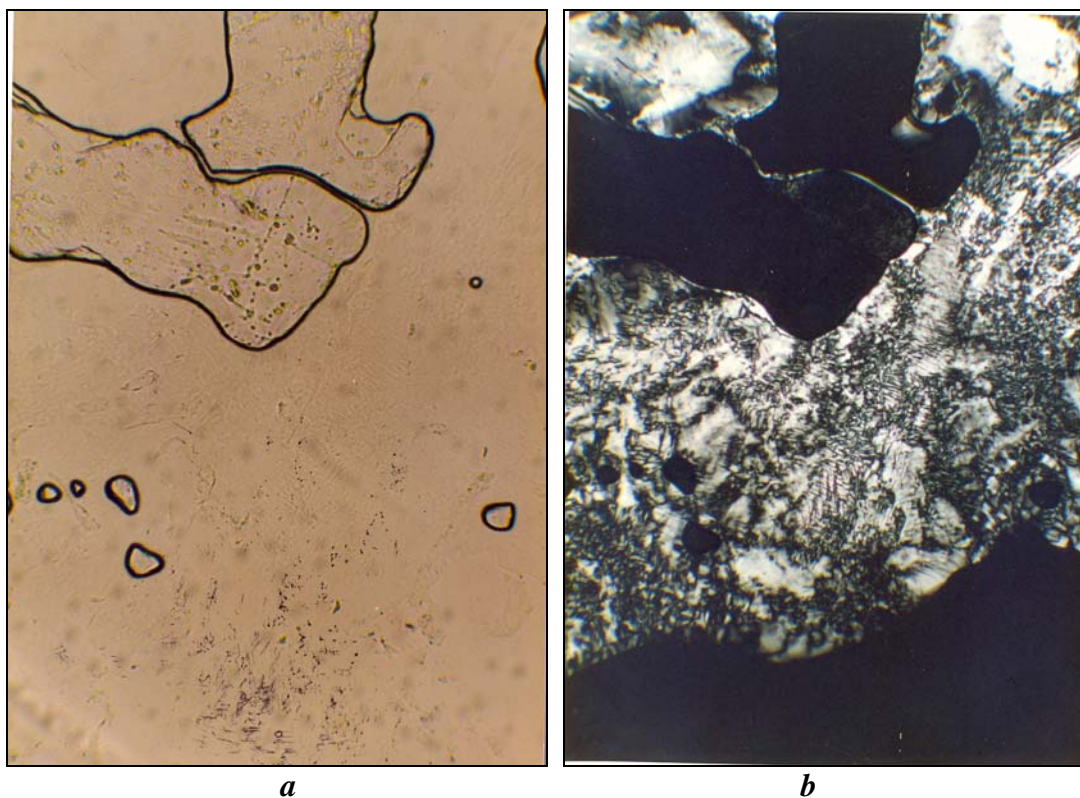


Figura 3.14 Mezcla de hidróxido de dodeciltrimetilamonio-ácido n-dodecano fosfónico 1:1 por dilución periférica con agua, **a)** sin luz polarizada, **b)** con polaroides cruzados. De arriba abajo; cristales, burbujas, mosaico con estriaciones de mesofase hexagonal, y solución isotrópica. Notar en a) la falta de contraste entre la solución isotrópica y la mesofase, indicando que es mesofase hexagonal [Fotos de nuestro laboratorio].

3.13 TÉCNICAS ESTADÍSTICAS EMPLEADAS

Si bien las técnicas estadísticas empleadas (cálculo de error, empleo de la distribución t de Student, ensayo de hipótesis, expansión del error) son las usuales y se pueden encontrar en cualquier texto de esta disciplina, en esta Tesis empleamos algunos procedimientos que no son muy comunes, esto es, el cálculo de promedios con datos muestrales heteroscedásticos², es decir, con distinto error, y el cálculo de regresión lineal con puntos de diferente error (tanto en x como en y). Para ello usamos el método de estimación lineal insesgada de varianza mínima, que proporciona la mejor estimación a partir de dichos datos, ya sea de la media, ya de la pendiente y la ordenada en el origen de las regresiones lineales, con un error inferior al del dato original con menor error. Esto se consigue dando a cada elemento muestral x_i un peso

² Un sistema es homoscedástico si los errores de todos los datos muestrales son iguales, lo que corresponde a las fórmulas usualmente usadas en estadística elemental, mientras que es heteroscedástico si los errores varían de un dato muestral a otro, lo que hace necesario tenerlos en cuenta para otorgar peso estadístico a la contribución de cada dato muestral al cálculo de los parámetros poblacionales y otra información de conjunto, como el cálculo de correlación.

estadístico $w_{xi} = 1/\sigma_{xi}^2$, donde σ_{xi}^2 es la varianza de dicho dato. Como estimación de la varianza poblacional se usó la varianza muestral: $\sigma_{xi}^2 \approx s_{xi}^2$, si estaba disponible (es decir, si x_i es el promedio de varios datos). En caso de que el error se hubiera estimado de la precisión y del equipo de medición (ya sea por una medida directa o por expansión del error cuando x_i es resultado de un cálculo a partir de diversas mediciones), se usó $\sigma_{xi}^2 \approx \Delta x_i^2$, donde Δx_i^2 es el error estimado para Δx_i . En el caso de regresión lineal, se tienen en cuenta los pesos estadísticos de ambas coordenadas, es decir, se usó también $w_{yi} = 1/\sigma_{yi}^2$. Las ecuaciones empleadas son [67]:

Promedio:

$$\langle x \rangle = \sum x_i w_i / \sum w_i \quad (3.21)$$

Varianza del promedio:

$$\sigma_{xi}^2 = \frac{1}{\sum w_i} \quad (3.22)$$

Para cuadrados mínimos lineales heteroscedásticos, se resuelve la ecuación de la suma de desvíos:

$$S = \sum w_i (y_i - a^* - x_i b^*) \quad (3.23)$$

donde a^* y b^* son las mejores estimaciones de las constantes a y b de la ecuación lineal $y = a + bx$, siendo (x_i, y_i) un par de datos experimentales. Se igualan a cero las derivadas de S con respecto a las dos variables:

$$\partial S / \partial a^* = 0 \quad \text{y} \quad \partial S / \partial b^* = 0 \quad (3.24)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se obtienen a^* y b^* y con las ecuaciones normales de error (teniendo en cuenta los pesos estadísticos) se puede obtener $\sigma_{a^*}^2$ y $\sigma_{b^*}^2$ siguiendo los procedimientos usuales en regresión lineal. Notar que el procedimiento solo es modificado con respecto al homoscedástico por la inclusión de los pesos estadísticos.

3.14 BIBLIOGRAFÍA

1. Hartley G.S., "Aqueous Solutions of Paraffin.Chain Salts", Herman et Cie., Paris (1936)
 2. (a)Moroi, Y, and Matsuoka, K., *Bull. Chem. Soc. Japn.*, 67, 2057 (1994)- (b)E.K. Mysels y K.J. Mysels, *J. Colloid Sci.*, 20, 315 (1965)
 3. Miura M., Kodama M, *Bull Chem. Soc. Japn*, 45, 428 (1972)
 4. H.C. Evans, *J. Chem. Soc.*, Pt 1, 579 (1956).
 5. Bayley, P.L., "*Analysis with Ion-Selective Electrodes*", Heyden, 2nd Ed., London (1980).
 6. Eisenman,G. en "*Ion-Selective Electrodes*", Durst, R. A., Ed., cap. 1, NBS Spec. Pub.
 7. Anghel, D., Ciocan, N., *Colloid Polym. Sci.*, 254, 114 (1976).
 8. Cutler, S.G., Meares, P. y Hall, D.G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 74, 1758 (1978).
 9. Vikingstad, E., *J. Colloid Sci.*, 72, 68 (1979).
 10. Birch, B.J. y Clarke, D.E., *Anal. Chim. Acta*, 61, 159 (1972).
 11. Birch, B.J. y Clarke, D.E., *Anal. Chim. Acta*, 69, 473 (1974).
 12. Birch, B.J., Clarke, D.E., *Anal. Chim. Acta*, 67, 387 (1973).
 13. Moody, G.J., Thomas, J.D.R., *Ion Selective Electrode Rev.* 1, 3 (1979).
 14. Craggs, A., Moody, G.J., Thomas, J.D.R., *Analyst*, 95, 911 (1970).
 15. Davies, C.V., "*Ion Association*", Butterworths, London (1962).
 16. Schulz, P.C., *Coloids & Surfaces*, 34, 69 (1988/89).
 17. Sasaki, T., Hattori, M., Sasaki, J., Nukina, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 1397 (1975)
 18. Hartley,G.S.,"*Aqueous Solutions of Paraffin - Chain Salts*", Herrman , Paris (1936).
 19. Mukerjee,P.,*Adv. Colloid Interface Sci.*,1,241 (1967).
 20. Mukerjee,P.,en "*Micellization, Solubilization and Microemulsions*", K.L.Mittal, Ed.,v.1,p.171 , Plenum Press, N.Y. (1977).
 21. Mukerjee,P.,*J.Pharm. Sci.*,63,972 (1974).
 22. Mukerjee,P.,en "*Physical Chemistry: Enriching Topics from Colloid and Surface Science*", IUPAC, H. Van Olphen y K. J. Mysels,Eds.,p.135, Theorex, La Jolla, Calif. (1975).
 23. McBain,M.E.L. y Hutchinson,E., "*Solubilization and Related Phenomena* ", Academic Press, N.Y. (1955).
 24. Elworthy,P., Florence, A. y McFarlane,C.B.,"*Solubilization by Surface Active Agents and its Application in Chemistry and the Biological Sciences*", Chepman & Hall,Londres (1968).
-

25. Mukerjee,P., en "*Solution Chemistry of Surfactants*", K.L. Mittal, ed., Plenum,N.Y., v.1,p 153 (1979).
 26. Nakagawa,T, en "*Nonionic Surfactants*", M.J.Schick, ed.,M. Dekker, N.Y.,p.558 (1967).
 27. Shinoda,K, Ed. "*Solvent Properties of Surfactant Solutions*" ,M. Dekker,N.Y. (1967).
 28. Fendler,J.H. y Fendler,E., "*Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*", Academic Press,N.Y. (1975).
 29. Mukerjee,P., y Mysels, K.J.,"*Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*", NSRDS - NBS - 36, Superintendent of Documents,U.S. Printing Office,Washington, D.C. 20402 (1971).
 30. Mukerjee,P.,*Kolloid Z. u. Z. Polymere*, 236, 76 (1970).
 31. Mukerjee,P.,*Kolloid Z. u. Z. Polymere*, 236, 76 (1970).
 32. Mukerjee,P.,*Ber.Bunsenges. Phys. Chem.*,82, 931 (1978).
 33. W. L. Lewschin, *Acta Physicochim. U.R. S.S.*, 1, 685 (1934).
 34. Debye,P., y Anacker, E.W., *J. Phys. Colloid Chem.*,55,644 (1951).
 35. Tausk,R.J.M., Oudshoorn, C. y Overbeek,J.Th.G., *Biophys. Chem.*,2,53 (1974).
 36. Stigter,D., *J.Phys. Chem.* ,70,1323 (1966).
 37. Mazer,N.A., Benedek, G.B. y Carey, M.,*J.Phys. Chem.*, 80, 1075, (1976).
 38. Götz, K.G. y Heckmann, K., *J. Colloid Sci.*,13,266 (1958).
 39. Anacker,E.W. y Ghose,H.M., *J. Am. Chem. Soc.*,90,3161 (1968).
 40. Reiss-Husson,F. y Luzzatti,V.,*J. Phys. Chem.*,68,3504 (1964).
 41. Lindblom,G., Lindman, B. y Mandell,L., *J. Colloid Interface Sci.*, 35,519 (1971).
 42. Nakagawa,T., Kuriyama,K. e Inoue, H., *J. Colloid Sci.*, 15, 268 (1960).
 43. Smith,M.B. y Alexander, A.E.,*Proc. 2nd. Int. Congr. Surface Activity*, vol. 1,p.311 Butterworths, Londres (1957).
 44. Mukerjee,P.,*J. Phys. Chem.*,81,233 (1977).
 45. Mysels,K.J., *J.Colloid Interface Sci.*, 23,474 (1967).
 46. Mukerjee,P., *J.Phys. Chem.*, 76, 565 (1972).
 47. Eriksson,J.C. y Gillberg, G.,*Acta Chem Scand.*,20,2019 (1966)
 48. Junquera, E.; Aicart, E. *Langmuir*, 18, 9250, (2002)
 49. Skoog, Douglas; Holler, James; Nieman, Timothy; *Principios de Análisis Instrumental*,Mc Graw Hill, (2001).
 50. Junquera, E.; Romero, J. C.; Aicart, E. *Langmuir*, 17, 1826, (2001)
 51. Tachiya, M. *Journal of Chemical Physics*, 76, 340, (1982)
 52. Infelta, Pierre P.; Grätzel M. *Journal of Chemical Physics*, 70, 179, (1979)
-

53. Junquera, E.; Aicart, E. *Review Science Instruments*, 65, 2672, (1994)
 54. <http://www3.usal.es/~quimfis/> (28/05/2006)
 55. Bucci, C. Fagotti, V. de Giorgio, R. Piazza, *Langmuir* 7, 824, (1991)
 56. Ware BR, Flygare WH, *Chem. Phys. Lett.* 12, 81 (1971)
 57. Dalgleish DG, *J. Dairy Res.* 51, 425 (1984)
 58. Ware BR, *Adv. Colloid Interface Sci.* 4, 1, (1974)
 59. Uzigiris EE *Rev. Sci. Instrum.* 45, 117 (1974)
 60. Heyes S.J., *Lanthanides and Actinides-Lectures*, Hilary Term, Oxford, (1998)
 61. Carvin D., Islam S.A., Sternberg M.J.E., Blundell T.L., *Proceedings of the CCP4 Study Weekend*, Daresbury Lab., (1991)
 62. Kunitake T, Okahata Y, Shimomura M, Yasunami S-I, Takarabe K, *J. Am. Chem. Soc.*, 103,5401-5413, (1951)
 63. Kunitake T, Okahata Y, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 549-553 (1980)
 64. Ottaviani M.F., Matteini P. Brustolon M., Turro N.J., Jockusch S., Tomalia D. A., *J. Phys. Chem. B*, 102, 6029, (1998)
 65. Soltero-Martínez, F.A., comunicación privada
 66. Heusch, R., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 65, 186 (1978).
 67. Mandel J., *The statistical analysis of experimental data*, Interscience (Wiley), New York 1964, p. 134 y siguientes.
-

4

OBJETIVOS

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.

Uno de los objetivos de esta tesis es explorar el uso de jabones insaturados como componentes de una mezcla catiónica y dos mezclas aniónicas, a fin de obtener sistemas micelares estables en agua, los cuales podrían tener interesantes aplicaciones prácticas, ya que las mezclas de surfactantes diferentes pueden tener propiedades diferentes a las de la suma de las de los componentes puros.

La atención se dirige a clarificar la información sobre el efecto de la presencia del doble enlace del surfactante aniónico sobre el comportamiento de sistemas mezclados, con la finalidad de incluir estos efectos en las teorías actuales sobre microestructuras mezcladas, ya que estos sistemas cobran mucho interés en lo que se refiere a la teoría de interacciones hidrofílicas, hidrofóbicas e iónicas en coloides de agregación.

Se analiza además el efecto de la diferencia de longitud de la cadena hidrocarbonada entre los componentes homólogos de una mezcla, para ello se estudian sistemas mezclados con una diferencia de longitud entre cadenas hidrocarbonadas de entre 1 y 6 átomos de carbono.

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].

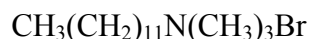
Las teorías actuales toman en cuenta la influencia de la estructura de la capa polar micelar y de los efectos electrostáticos sobre la micelización [7] y la micelización mezclada [8-10]. Sin embargo, a fin de mejorar esas teorías es necesario obtener el conocimiento a cerca de los otros factores que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

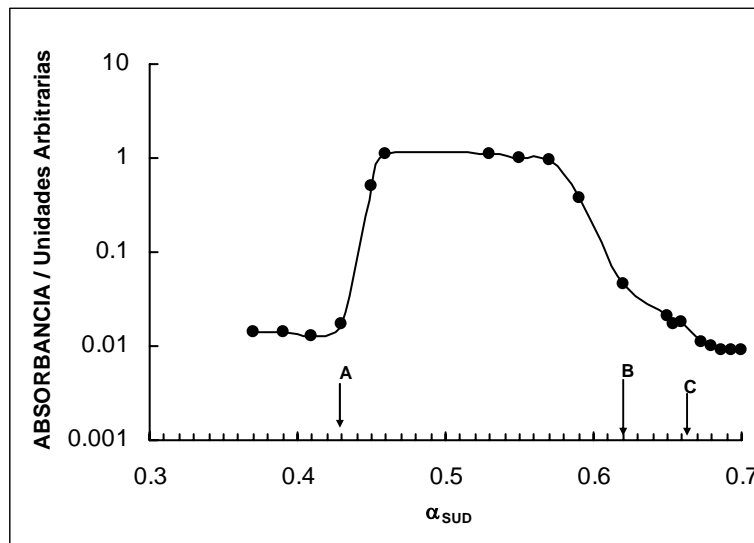


Figura 5.1 Determinación de los límites de aparición del coacervato, mediante la titulación de una mezcla 0.1 M y $\alpha_{\text{SUD}} = 0.7$ y $\alpha_{\text{DTAB}} = 0.3$, con sucesivos agregados de una solución de DTAB puro 0.1 M. Las letras indican zonas de transición entre las soluciones monofásicas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

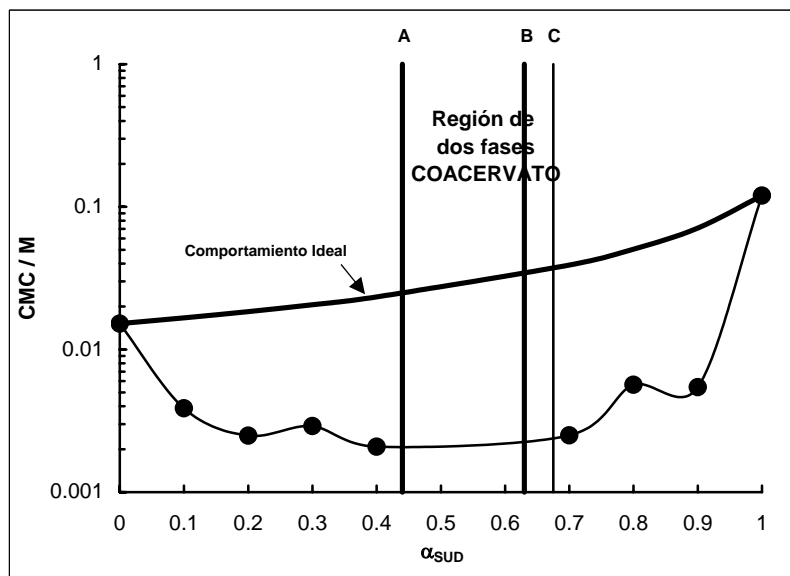


Figura 5.2 Concentración micelar crítica, CMC, en función de la fracción molar de SUD, para el sistema mezclado SUD - DTAB.

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⁻³, 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⁻³, 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⁻³, 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.

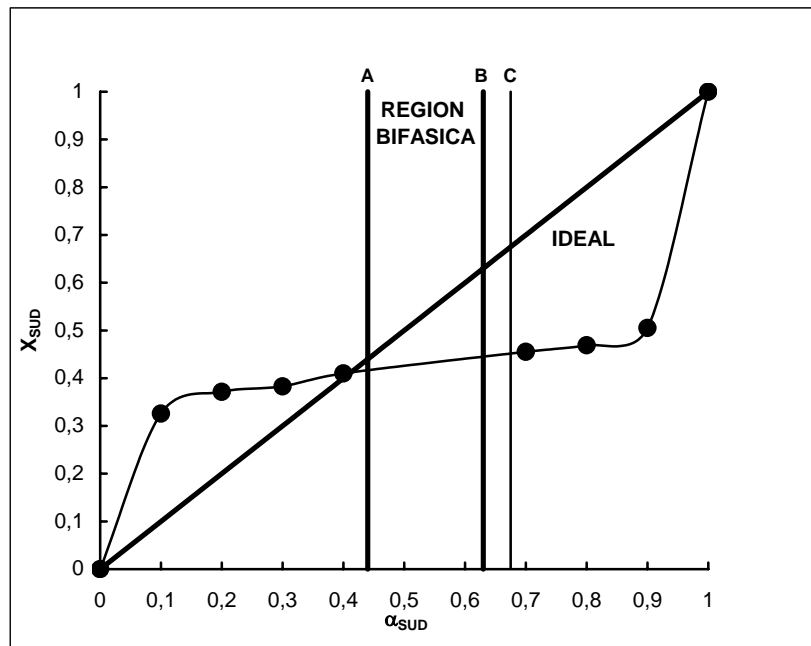


Figura 5.3 Composición de las micelas en función de la fracción molar de SUD. Las líneas verticales muestran los límites del coacervato. La línea sin puntos muestra la composición ideal de las micelas.

La Figura 5.4 muestra el parámetro de interacción β_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 β_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 β_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].

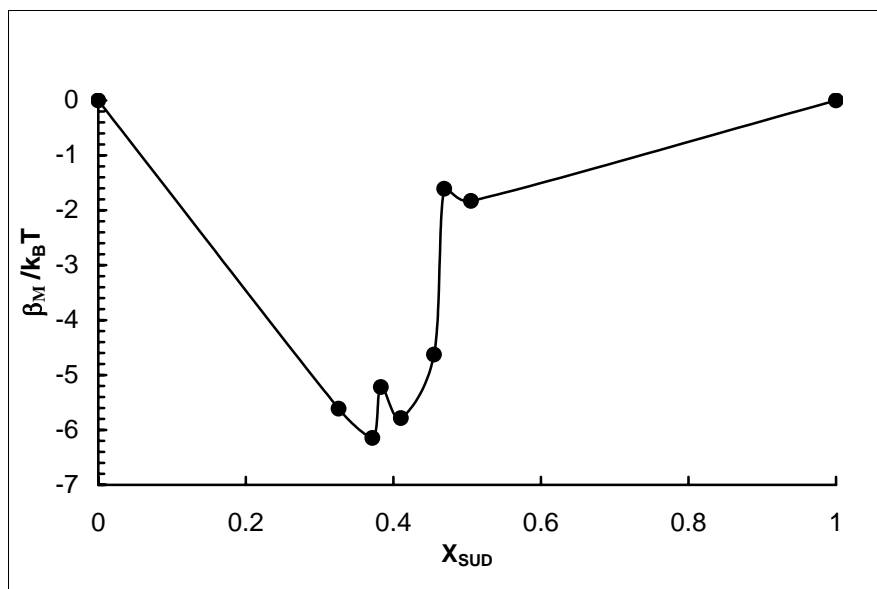


Figura 5.4 El parámetro de interacción β_M en función de la composición de las micelas para el sistema mezclado SUD – DTAB.

El parámetro β_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 β_M (negativo), mayor sinergismo hay entre los componentes de la mezcla.

El valor de β_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)₂₃dodecileter [24], -3.9 para el sistema SDS - poli (oxietileno)₄dodecileter [25]. Sin embargo se han encontrado pequeños valores para β_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 β_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.

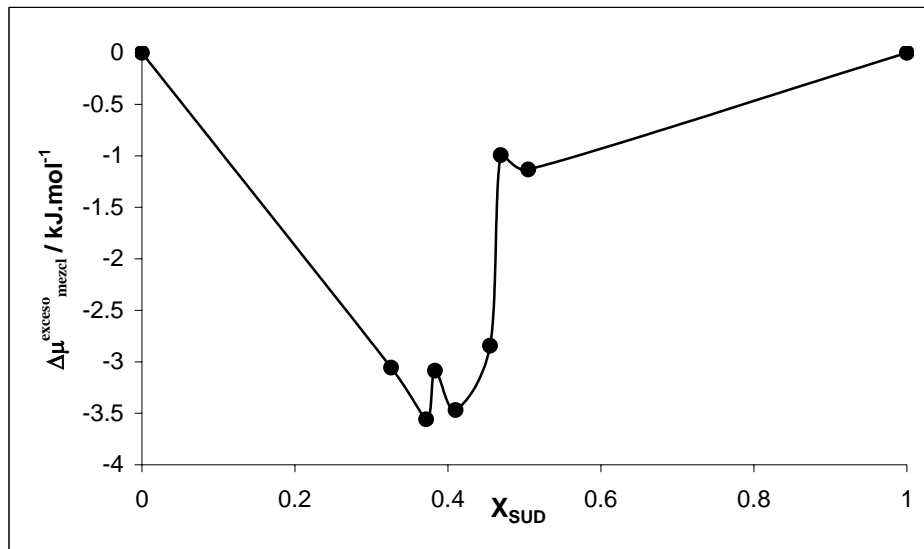


Figura 5.5 Energía libre de micelización en exceso, $\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$, en función de la composición de las micelas, para el sistema SUD – DTAB.

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.

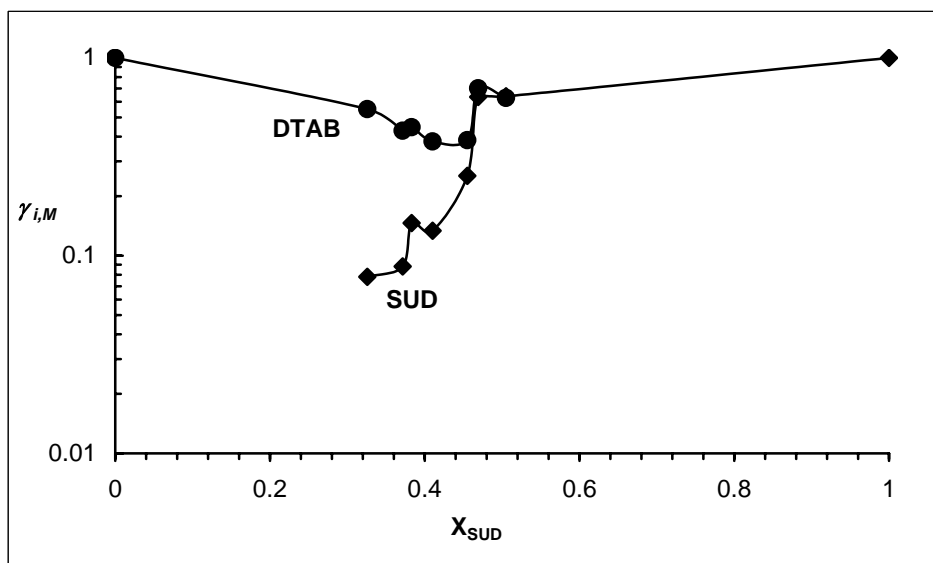


Figura 5.6 Coeficiente de actividad en función de composición de las micelas. ● DTAB, ◆ SUD.

El valor del grado de ionización micelar, α , 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 α 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 α obtenido en este trabajo, refleja la hidrofiliidad de los iones 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 (α) 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.

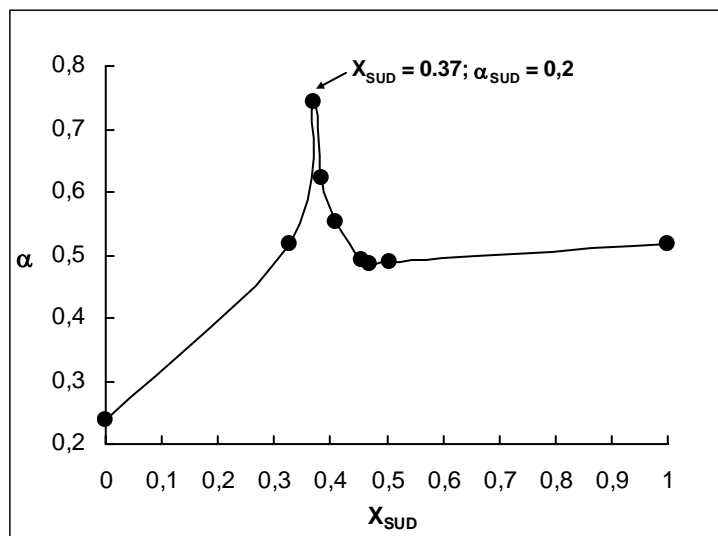


Figura 5.7 Grado de ionización micelar en función de la composición micelar.

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_{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 α_{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 π 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 DTA^+ por UD^- debe disminuir la energía libre interfacial de Gibbs de las micelas. Esta disminución es del orden de 13-16 mJ/m^2 con respecto a la interfaz hidrocarburo saturado – agua, [49, 50]. Todas las cadenas de DTA^+ pueden permanecer en el núcleo hidrofóbico de la micela, mientras que los dobles enlaces de las cadenas de UD^- podrían permanecer en contacto con el agua. La situación energética de iones de DTA^+ en las micelas mezcladas teniendo un 37 % de UD^- , será mas favorable que

otras proporciones, lo cual puede explicar el mínimo en β_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 nm^3 y 0.2857 nm^3 , respectivamente. El volumen del núcleo hidrocarbonado de la micela puede ser estimado en 17.95 nm^3 y su radio de 1.62 nm , el área del mismo es de 32.98 nm^2 y área por molécula micelizada de 0.55 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 nm y para el $(-COO^-)$ es 0.172 nm [51]. Ambos grupos cabeza están hidratados en las micelas, [48, 52, 53]. El área por molécula de agua es de 0.097 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 nm^2 para $(-N(CH_3)_3^+)$ y 0.28 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 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 nm^2 .

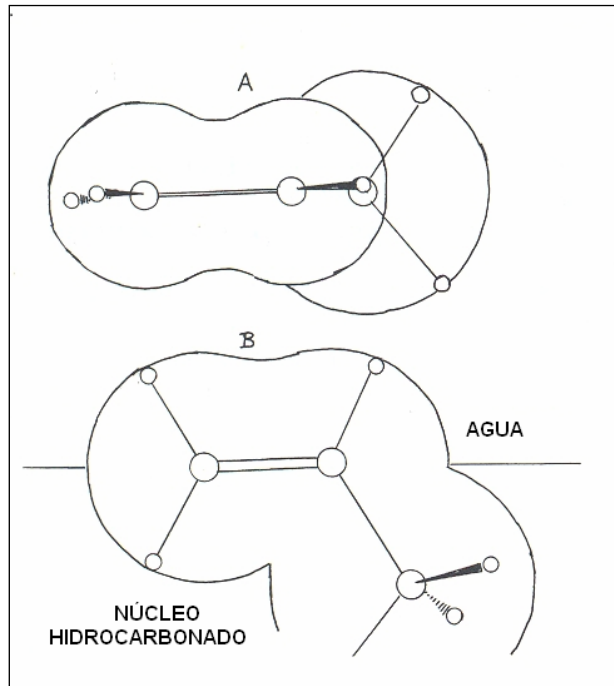


Figura 5.8 Estructura del grupo terminal $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ en la superficie de la micela. **A:** vista superior. **B:** vista lateral. Puede verse que al situarse el doble enlace en la superficie, por razones geométricas debe incluir una parte de un grupo adyacente metileno.

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.

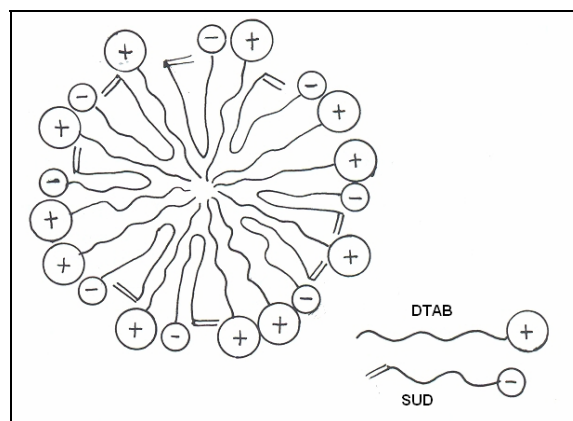


Figura 5.9 Estructura propuesta para la micela de la mezcla SUD-DTAB.

En mezclas de surfactantes, se encuentra un ion Na^+ y un ion 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 UD^- y 39 iones DTA^+ , 21 de estos son neutralizados por iones 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 ζ 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 ζ 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 α 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 π 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 π -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

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
$\gamma_{i,M}$	coeficiente de actividad del componente i en la micela
δ_{fs}	densidad de la fase superior del coacervato
δ_{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
ζ	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

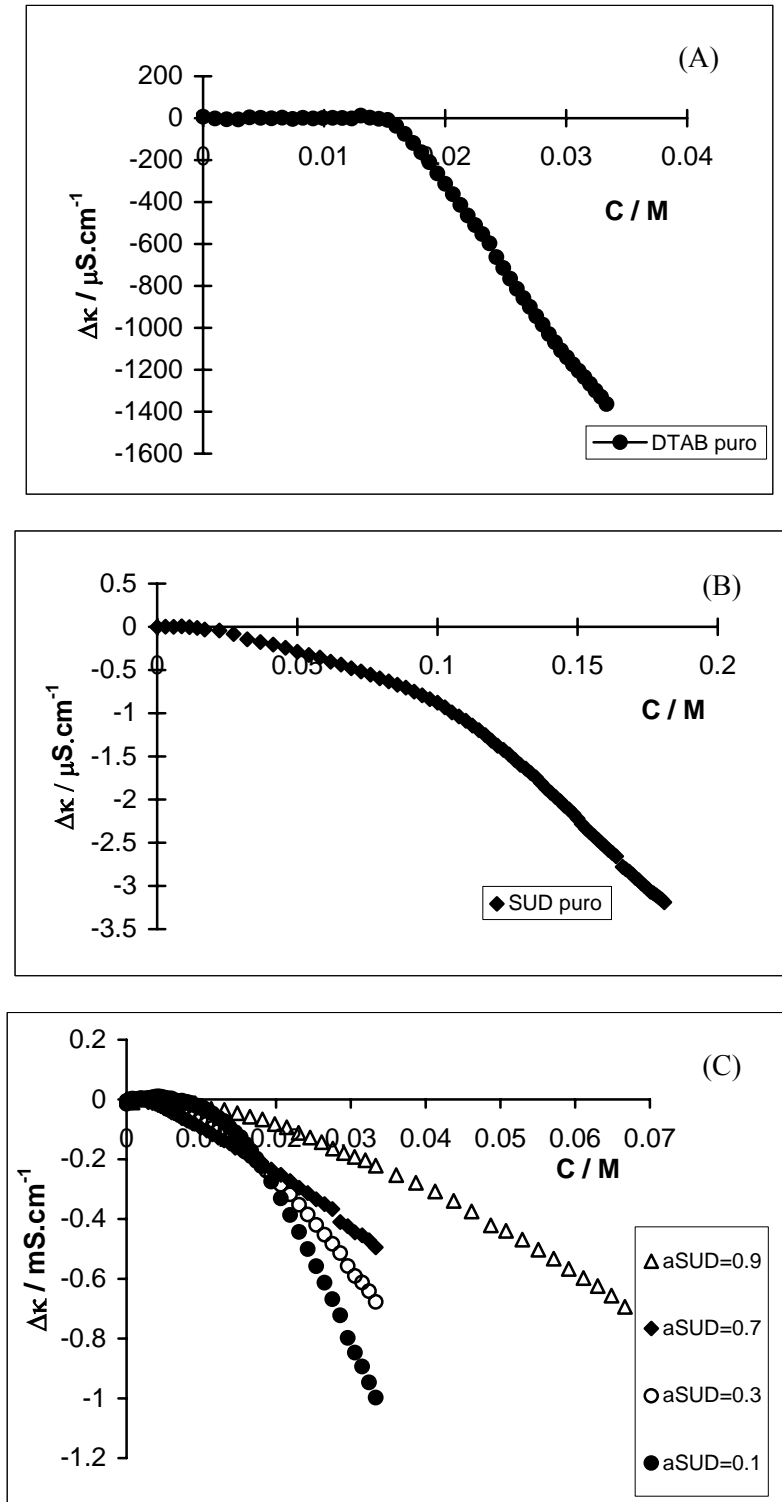


Figura 5.10 $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{\text{extrap}}$ en función de la Concentración. κ es la conductividad específica por encima del quiebre y κ_{extrap} la que correspondería a esa misma concentración por extrapolación de la dependencia de κ con C entre la CMC y el quiebre. (A) DTAB puro, (B)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

5.8.2 ABSORBANCIA

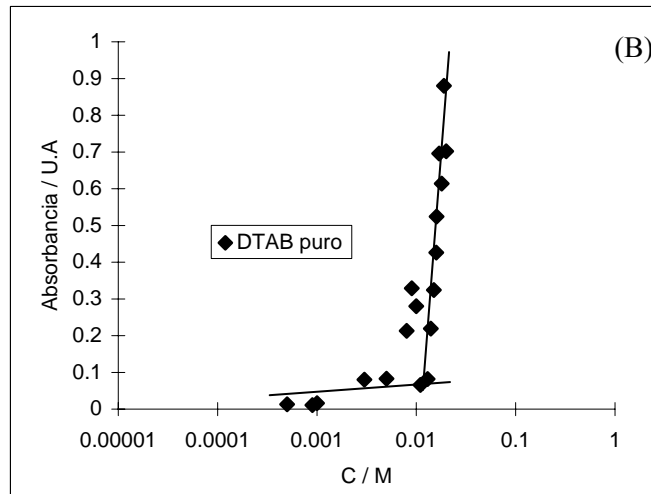
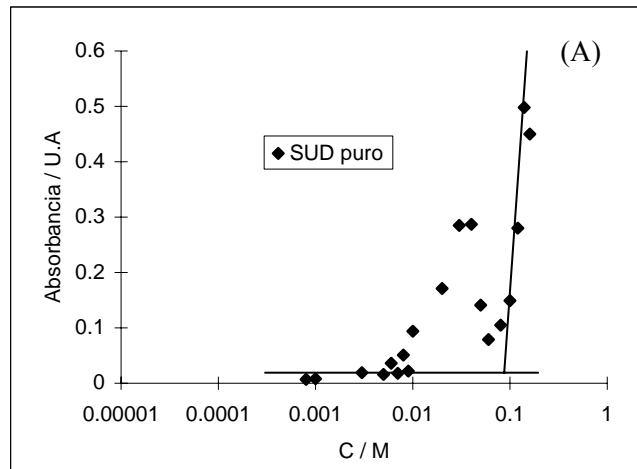


Figura 5.11 Medidas de Absorbancia en función de la concentración.
(A) Sud puro. (B) DTAB puro.
Colorante: Sudan III, $\lambda=490$ nm

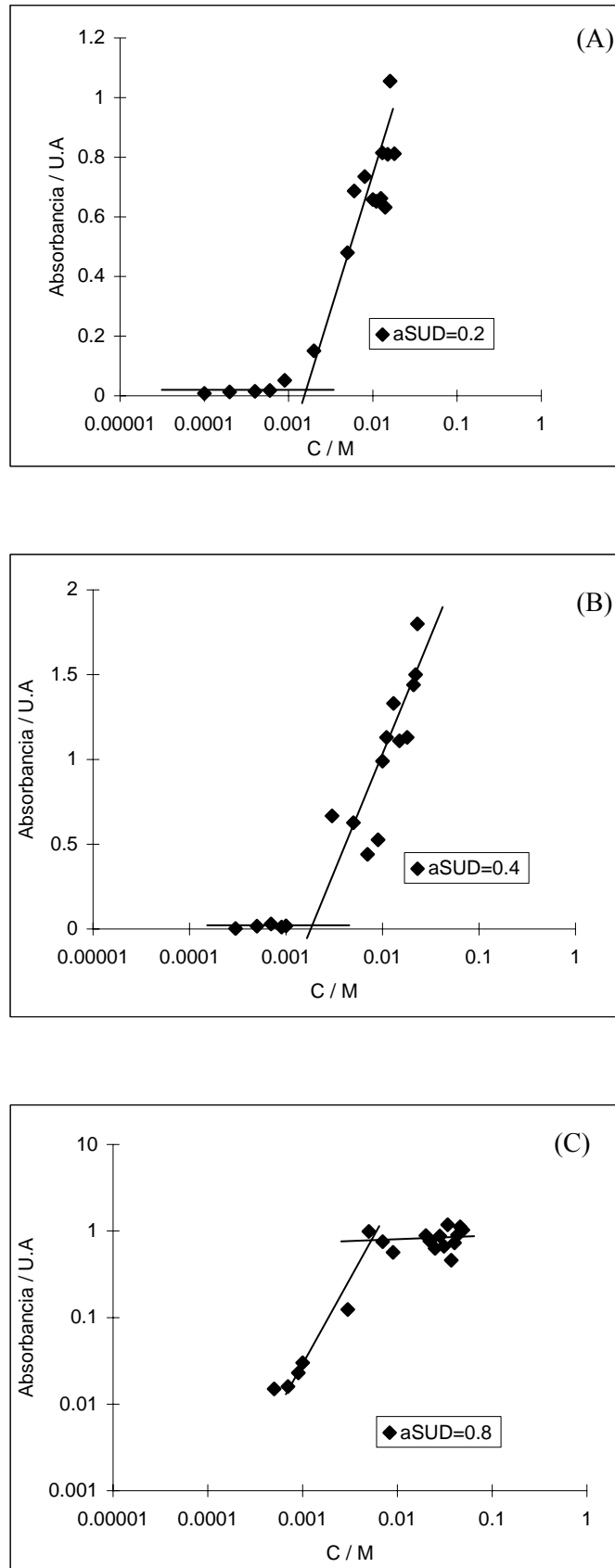


Figura 5.12 Medidas de Absorbancia en función de la concentración para distintas fracciones molares de SUD: (A) $\alpha_{\text{SUD}}=0.2$ (B) $\alpha_{\text{SUD}}=0.4$ (C) $\alpha_{\text{SUD}}=0.8$. Colorante: Sudan III, $\lambda=490$ nm

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

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

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

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

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

El área ocupada por el grupo en la superficie es:

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

▲ Área por grupo polar en la micela:

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

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

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

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

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 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, Gschaidner 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)
-

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 $V_{mp,m,SUD}^0 = 165.8 \pm 3.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. También se realizó otro cálculo utilizando para decanoato de sodio: $V_{mp,m,NaC10}^0 = 149.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, y para dodecanoato de sodio $V_{mp,m,NaC12}^0 = 181.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, [9]. El V_{mp} de undecanoato de sodio computado con el promedio de estos valores experimentales, resultó $V_{mp,m,NaC11}^0 = 165.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, 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 $V_{mp,m,SUD}^0 = 160.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. El valor encontrado en este trabajo para el V_{mp} del SUD no micelizado es de $V_{mp,m,SUD}^0 = 153 \pm 7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, en buen acuerdo con el estimado teóricamente.

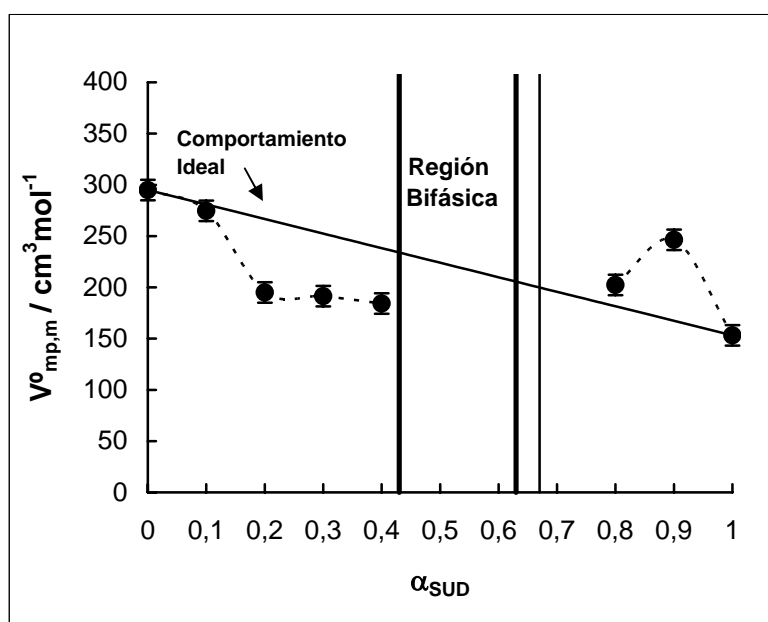


Figura 6.1 Volumen molar parcial a dilución infinita de mezclas no micelizadas, $V_{mp,m}^0$, en función de la composición de la mezcla α_{SUD} . La línea vertical en $\alpha_{SUD}=0.44$ indica la rápida aparición del coacervato. Las líneas verticales de la derecha indican una transición gradual hacia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

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

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, $\alpha_{SUD} > 0.67$, $V_{mp,M}^0 < V_{mp,M,ideal}^0$.

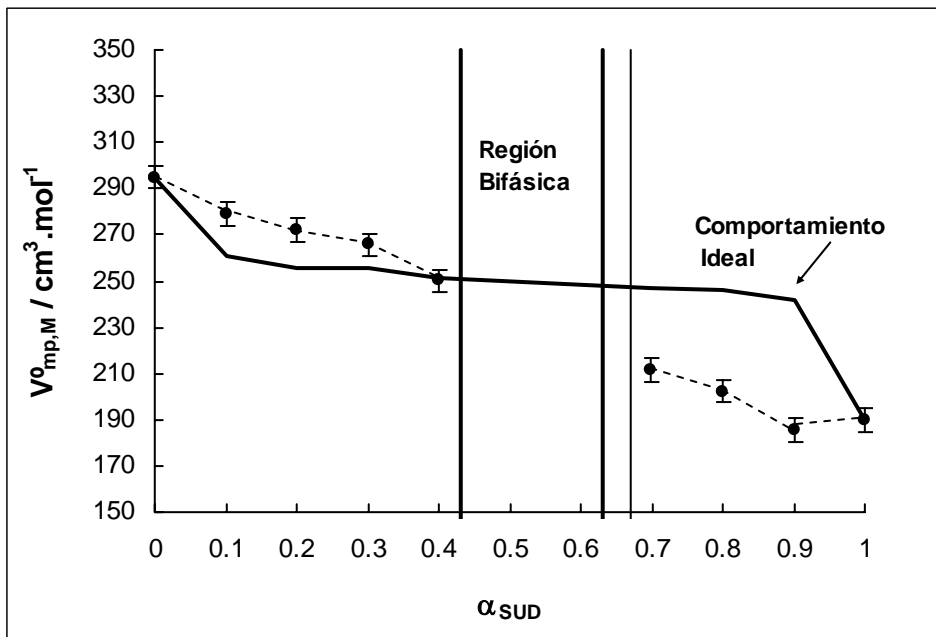


Figura 6.2 Volumen molar parcial del surfactante micelizado en la CMC, $V_{mp,M}^0$ y el volumen molar parcial ideal, $V_{mp,M,ideal}^0$, en función de la composición de la mezcla, α_{SUD} . Las líneas verticales tienen el mismo significado que en Figura 6.1.

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 $X_{SUD}=0.41$.

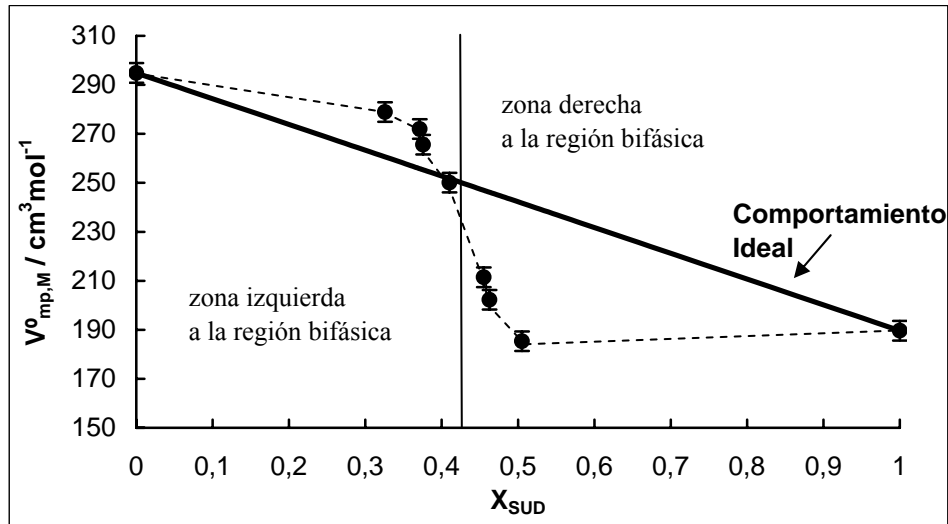


Figura 6.3 Volumen molar parcial del surfactante micelizado en la CMC, $V_{mp,M}^0$ y el volumen molar parcial, $V_{mp,M,ideal}^0$, en función de la composición de la micela X_{SUD} .

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.

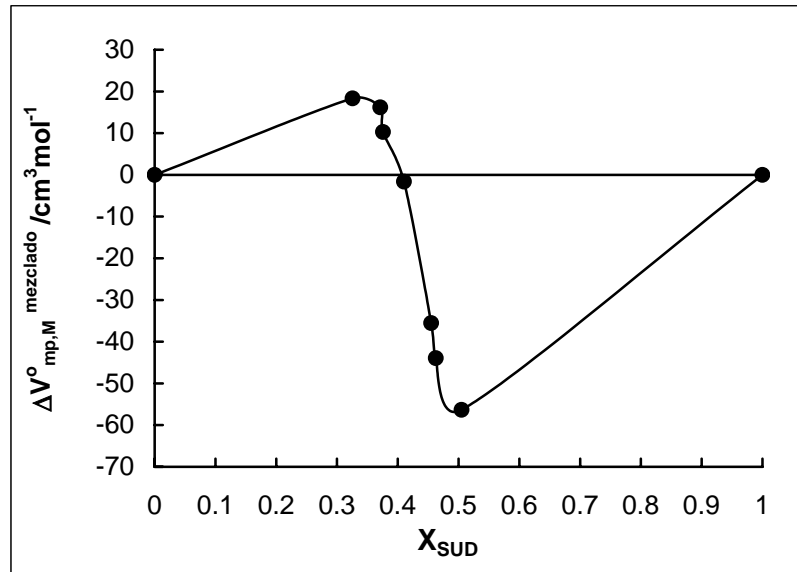


Figura 6.4 Cambio del volumen molar parcial, $\Delta V_{mp,M}^{\circ \text{mezclado}}$, en función de la composición de las micelas.

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].

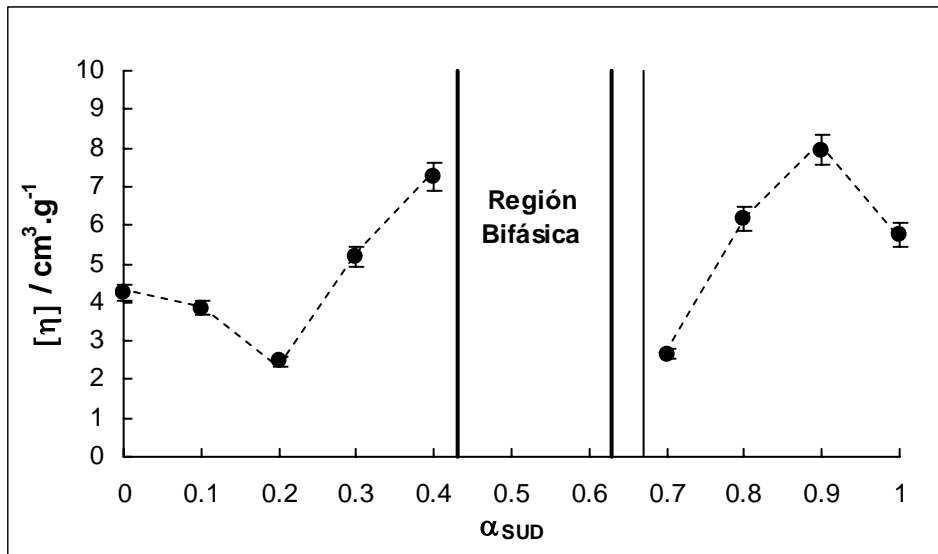


Figura 6.5 Viscosidad intrínseca $[\eta]$ en la CMC en función de α_{SUD} .

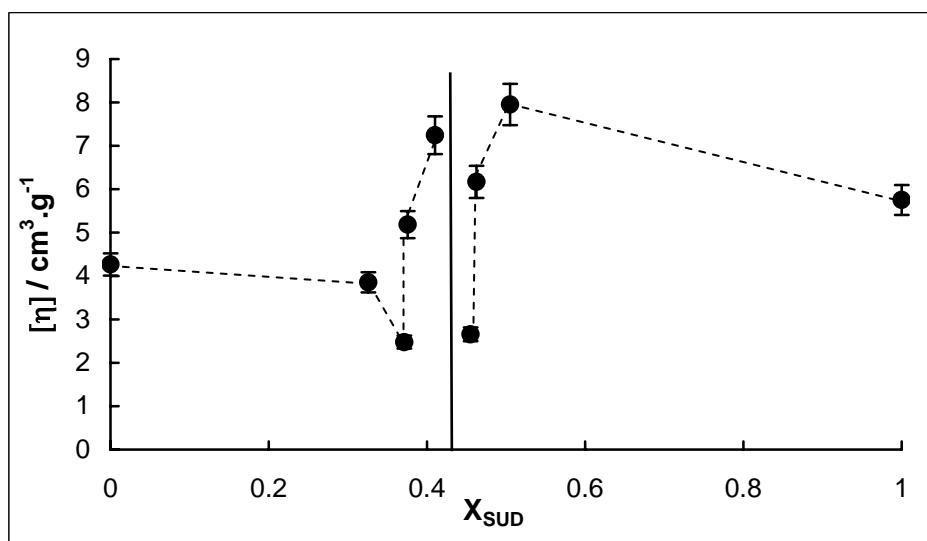


Figura 6.6 Viscosidad intrínseca $[\eta]$ en función de la composición de la micela X_{SUD} .

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.

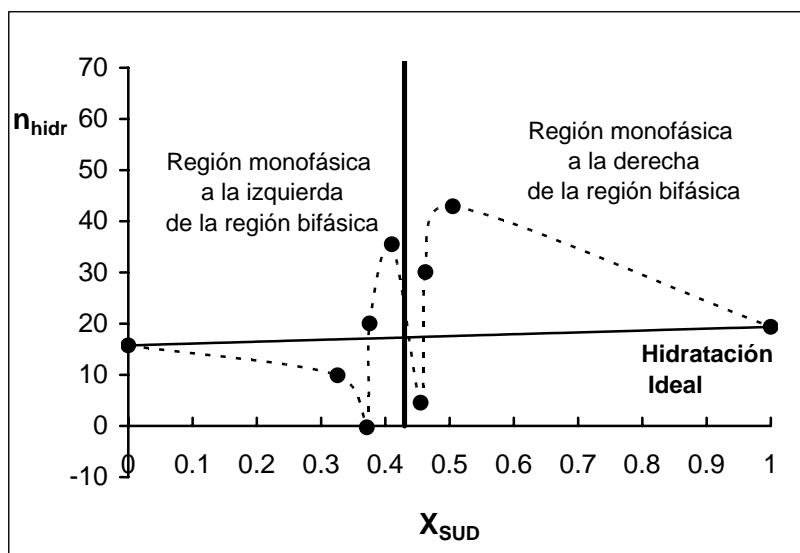


Figura 6.7 Número de hidratación de las micelas en función de X_{SUD} . (n_{hidr} : moléculas de agua por molécula de surfactante).

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.

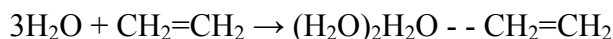
Se puede hacer una observación acerca del valor absoluto de la hidratación. Como la hidratación, en un sentido general, involucra la totalidad de interacciones soluto-solvente, distintos métodos experimentales pueden ser sensibles a diferentes fracciones de la interacción total. Cuando se define la hidratación 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.

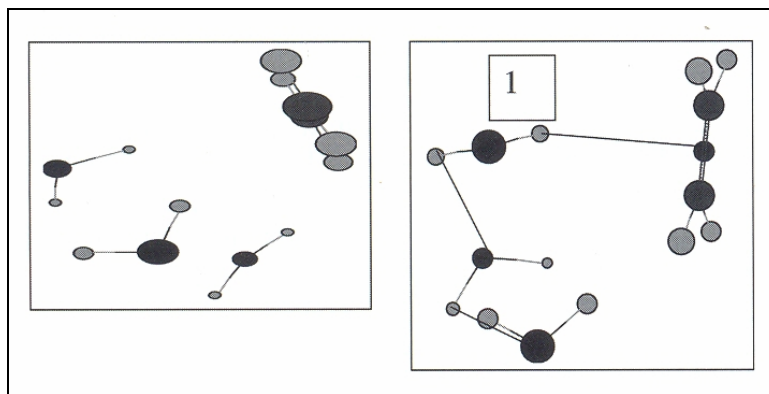


Figura 6.8 Interacción entre tres moléculas de agua y una molécula de etileno en fase gaseosa. *Izquierda*: las cuatro moléculas por separado, *Derecha*: el complejo, *1*: enlace hidrógeno formado entre la molécula de agua y los electrones π del etileno.

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

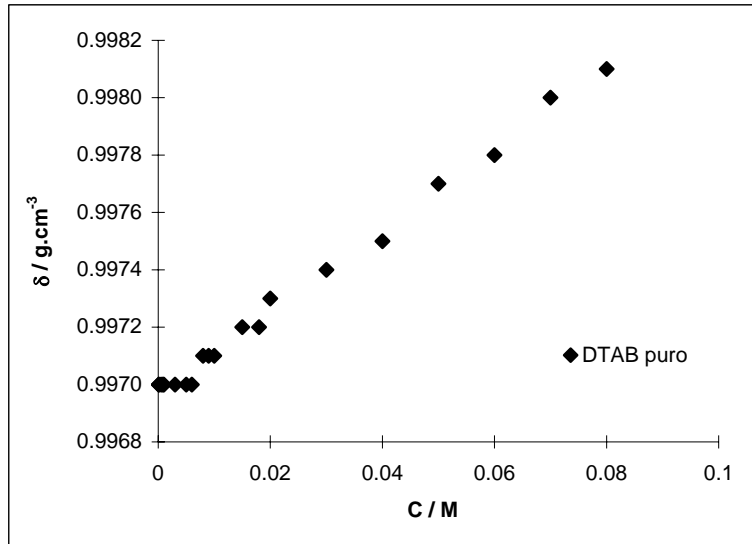


Figura 6.9 Densidad para distintas concentraciones de DTAB puro.

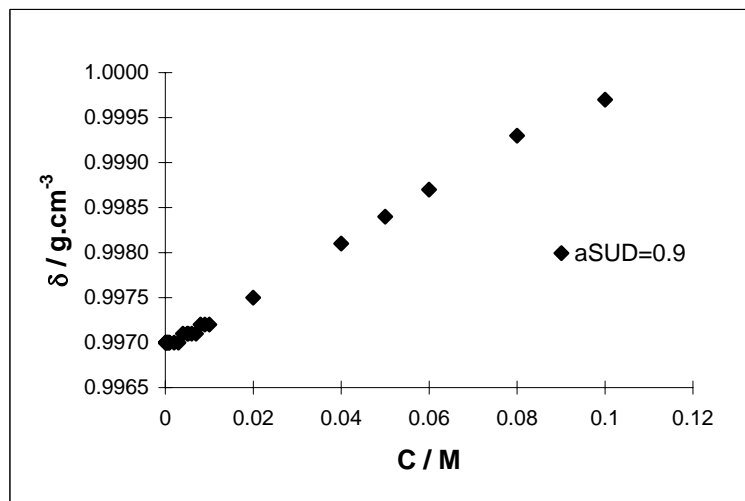


Figura 6.10 Densidad para distintas concentraciones de la mezcla con $\alpha_{\text{SUD}}=0.9$.

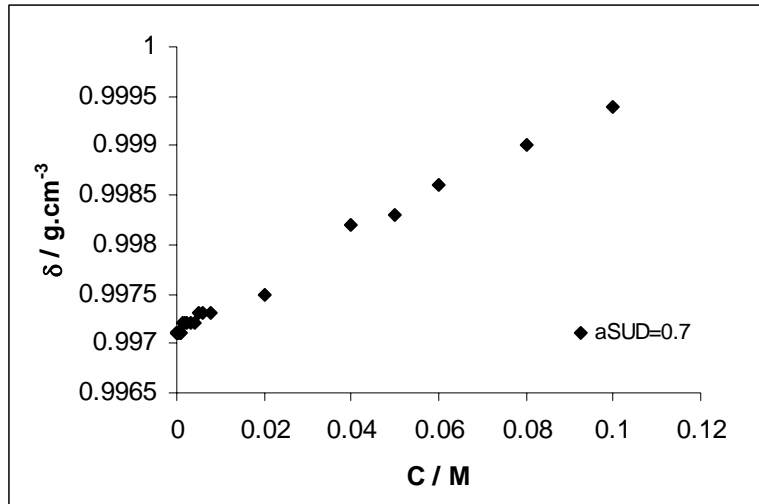


Figura 6.11 Densidad para distintas concentraciones de la mezcla con $\alpha_{SUD}=0.7$.

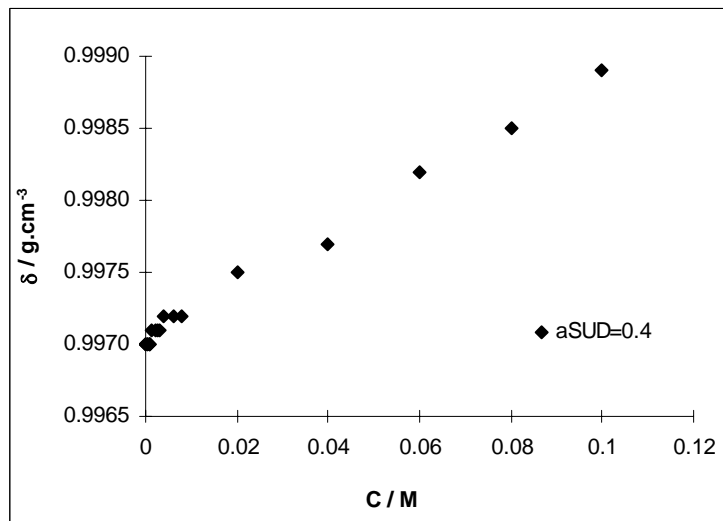


Figura 6.12 Densidad para distintas concentraciones de la mezcla con $\alpha_{SUD}=0.4$.

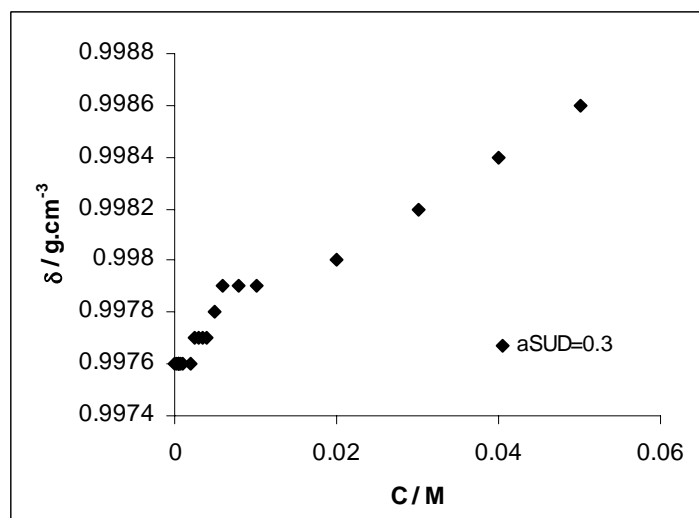


Figura 6.13 Densidad para distintas concentraciones de la mezcla con $\alpha_{SUD}=0.3$.

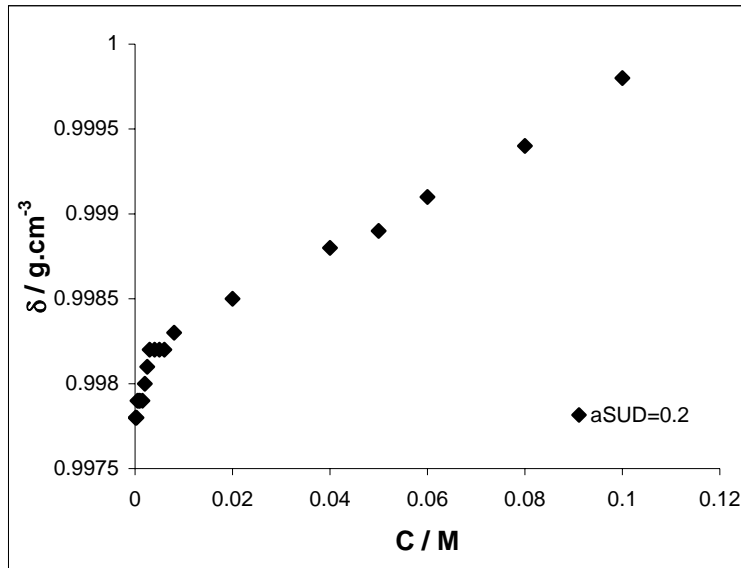


Figura 6.14 Densidad para distintas concentraciones de la mezcla con $\alpha_{SUD}=0.2$.

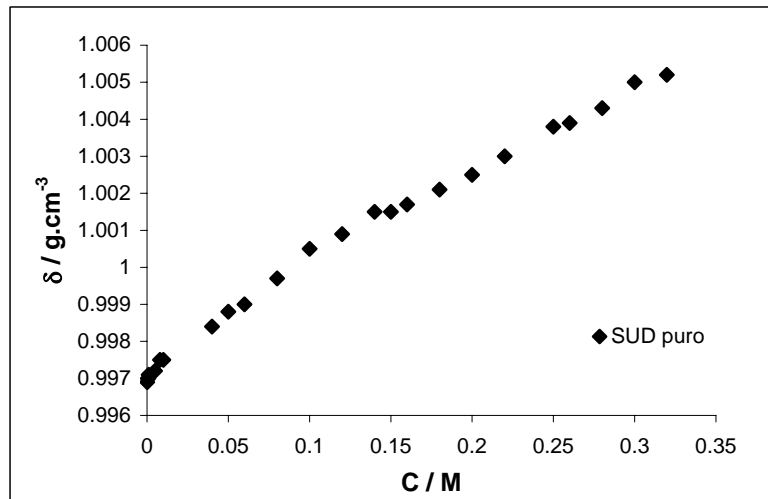


Figura 6.15 Densidad para distintas concentraciones de SUD puro.

♦ 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:

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

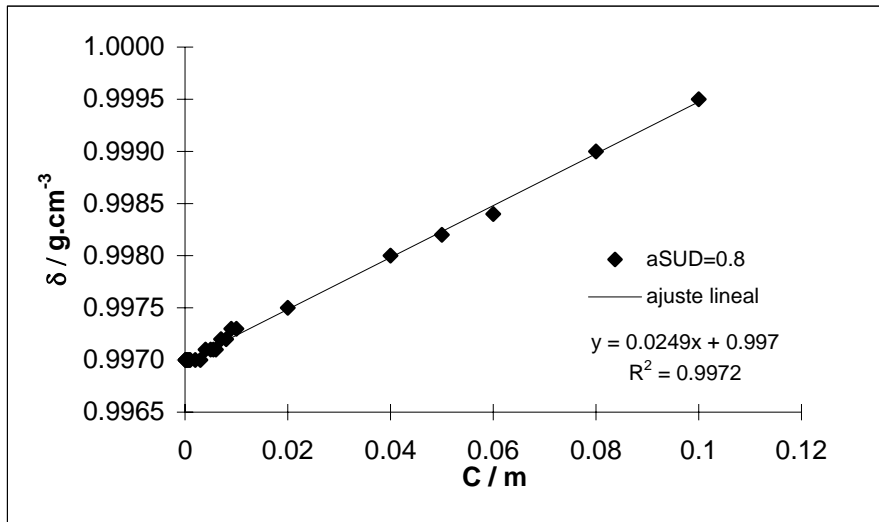


Figura 6.16 Densidad en función de la concentración para la mezcla con $\alpha_{SUD}=0.8$.

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

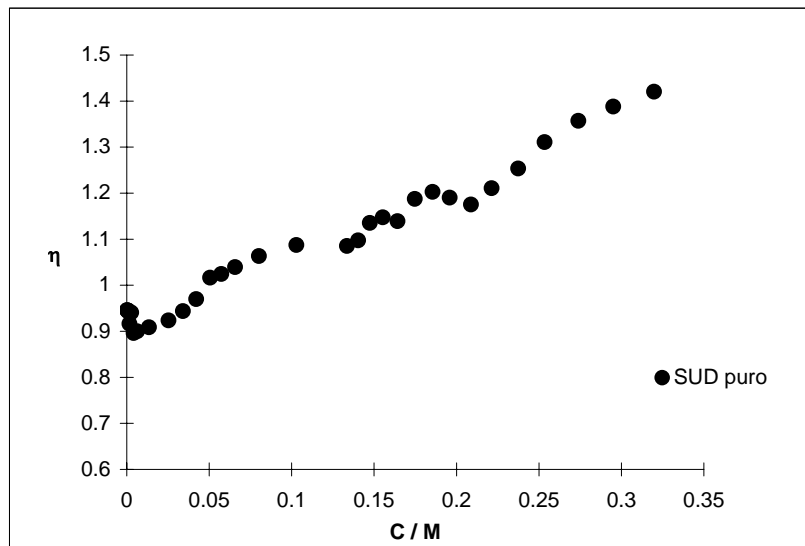


Figura 6.17 Dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para SUD puro.

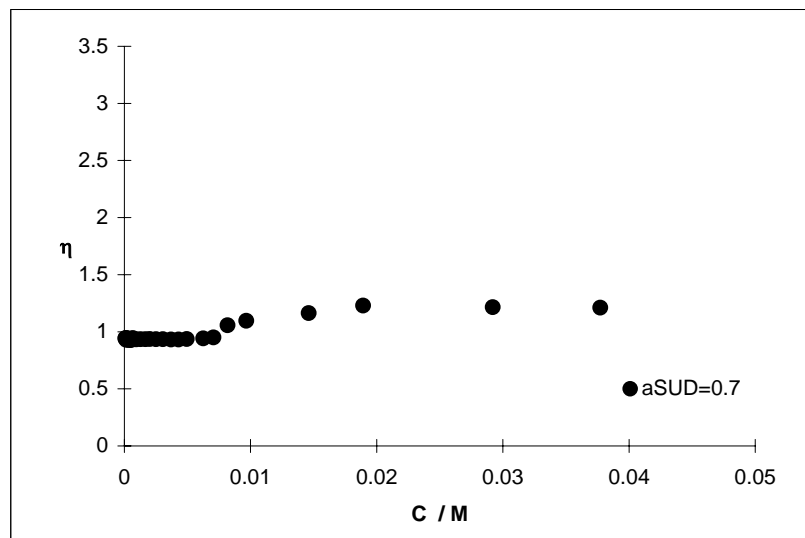


Figura 6.18 Dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para $\alpha_{SUD}=0.7$.

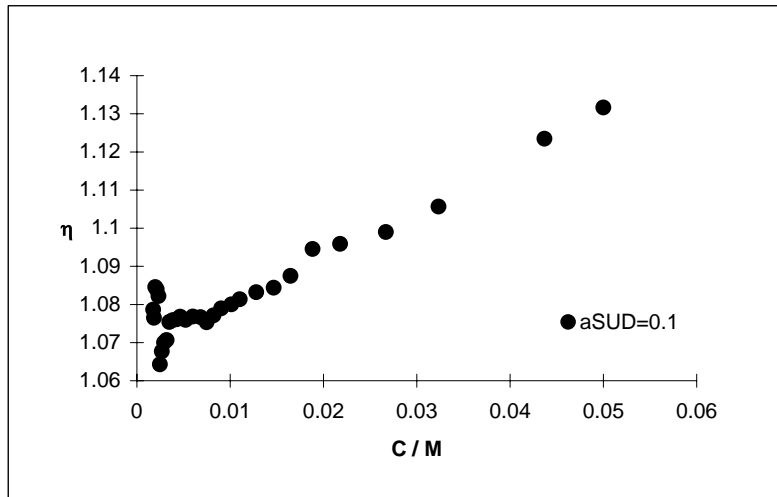


Figura 6.19 Dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para $\alpha_{SUD}=0.1$.

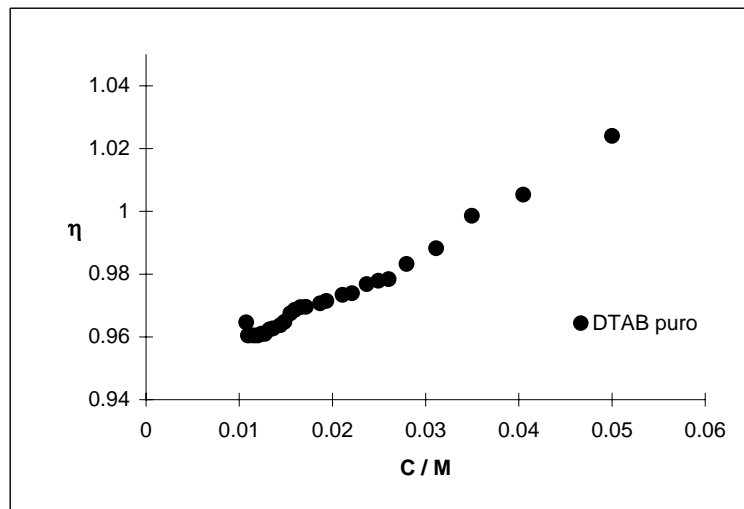


Figura 6.20 Dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para DTAB puro.

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

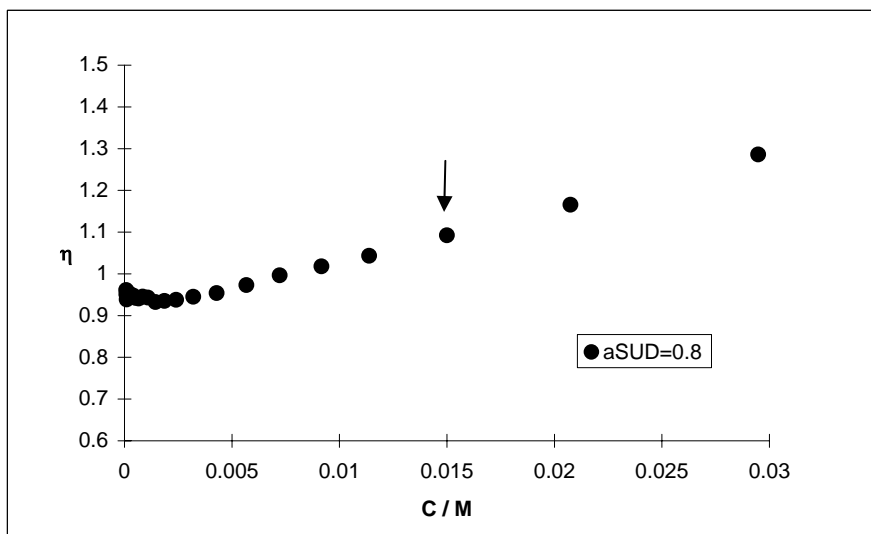


Figura 6.21 Dependencia de la viscosidad relativa con la concentración para $\alpha_{SUD}=0.8$. La flecha señala la medida para la que se muestra el ejemplo de cálculo.

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.

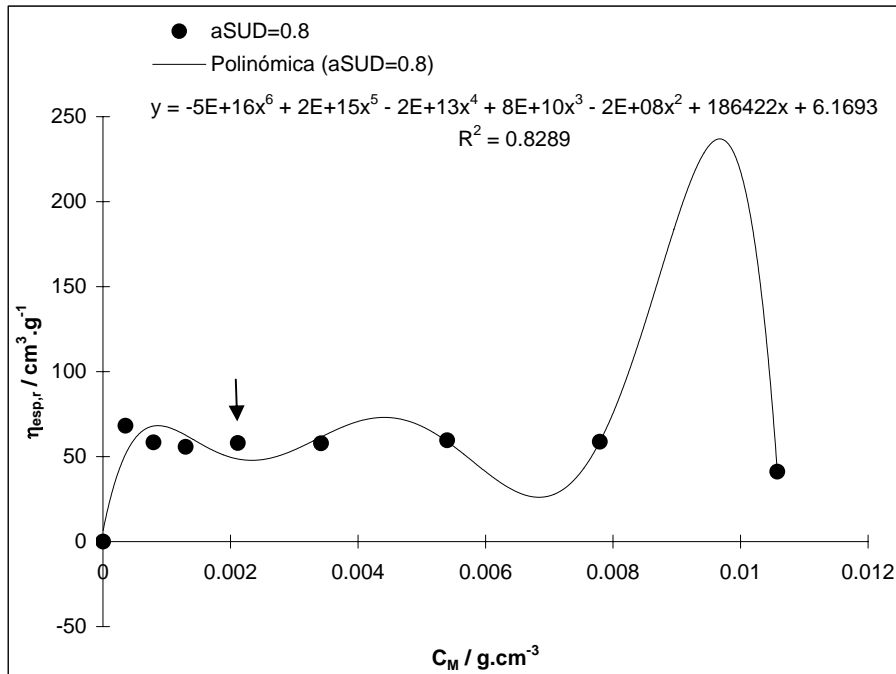


Figura 6.22 Viscosidad específica reducida, $\eta_{esp,r}$, en función de la concentración de surfactante micelizado, C_M . Se realizó un ajuste polinómico para encontrar la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, cuando C_M tiende a cero. La flecha señala la medida para la que se muestra el ejemplo de cálculo.

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:

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

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

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.
-

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].

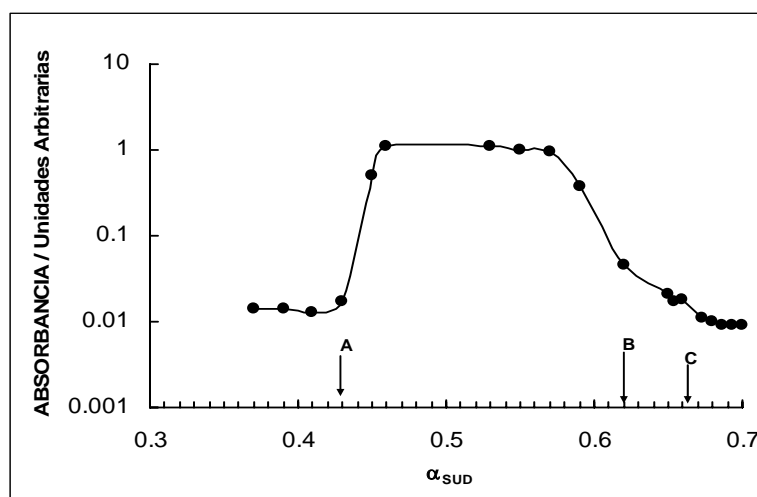


Figura 7.1 Determinación de los límites de aparición del coacervato, mediante la titulación de una mezcla 0.1 M y $\alpha_{\text{SUD}} = 0.7$ y $\alpha_{\text{DTAB}} = 0.3$, con sucesivos agregados de una solución de DTAB puro 0.1 M. Las letras indican zonas de transición entre las soluciones monofásicas y la zona de coacervato. Ver 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 $\alpha_{\text{SD}}=0.44-0.58$. 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 $C-CMC=0$.

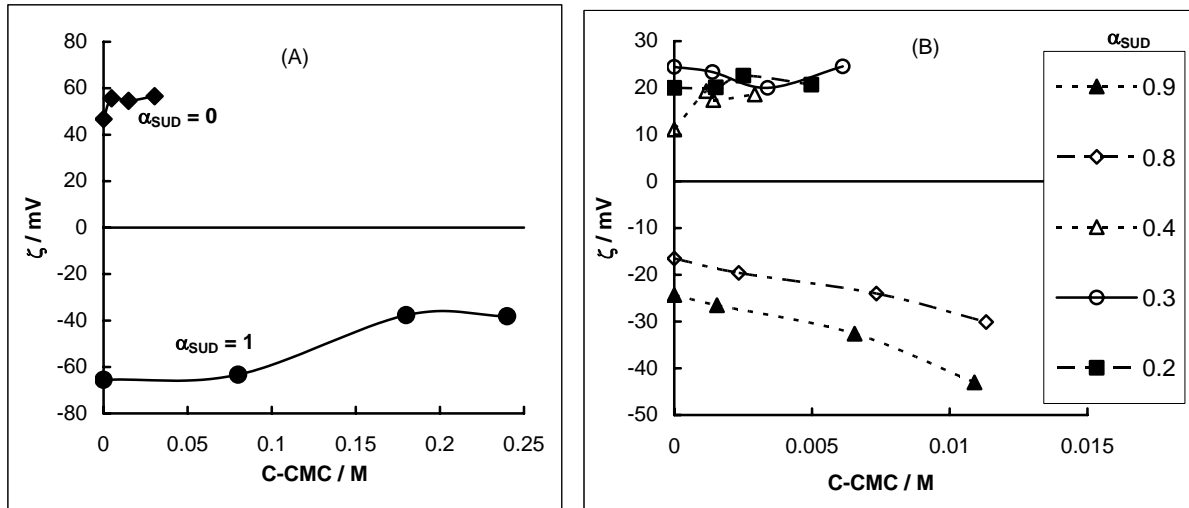


Figura 7.2 El potencial zeta ζ en función de la diferencia $C-CMC$.
(A): surfactantes puros, (B): diferentes mezclas.

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.

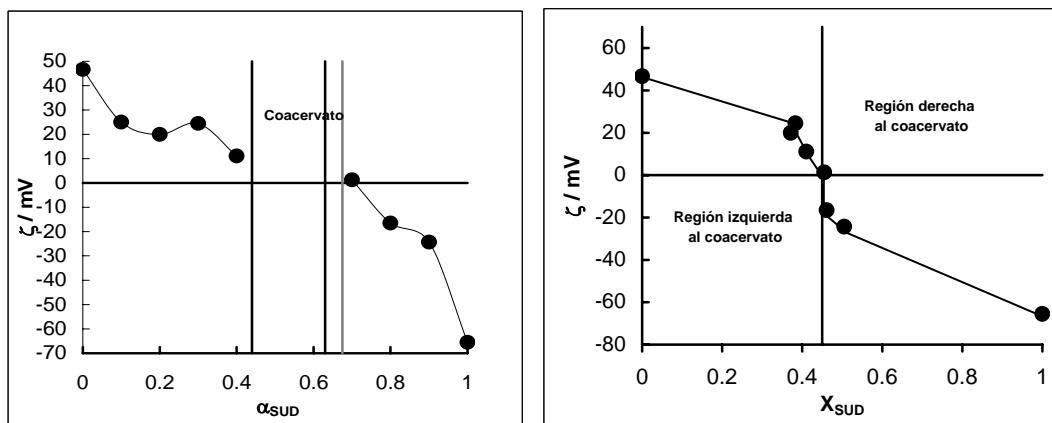


Figura 7.3 El potencial ζ en la CMC en función de α_{SUD} y de X_{SUD} .
Las líneas de unión de puntos son ayudas visuales.

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.

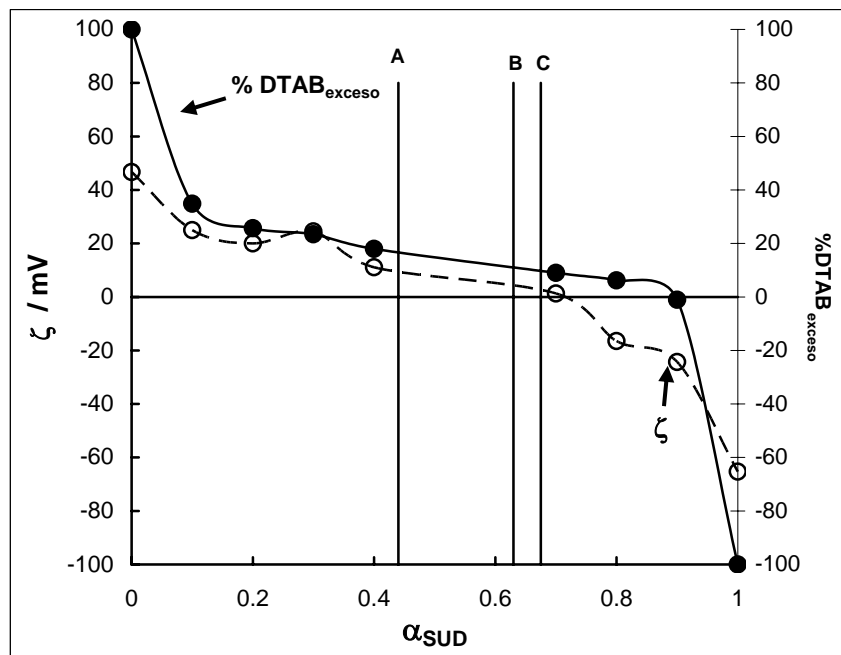


Figura 7.4 El potencial zeta, ζ , en la CMC (○) y el porcentaje de DTAB en exceso en la mezcla micelar (●), en función de α_{SUD} . Las líneas de unión de puntos son ayudas visuales.

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 ($\alpha_{\text{SUD}} = 0.8-0.7$) 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.

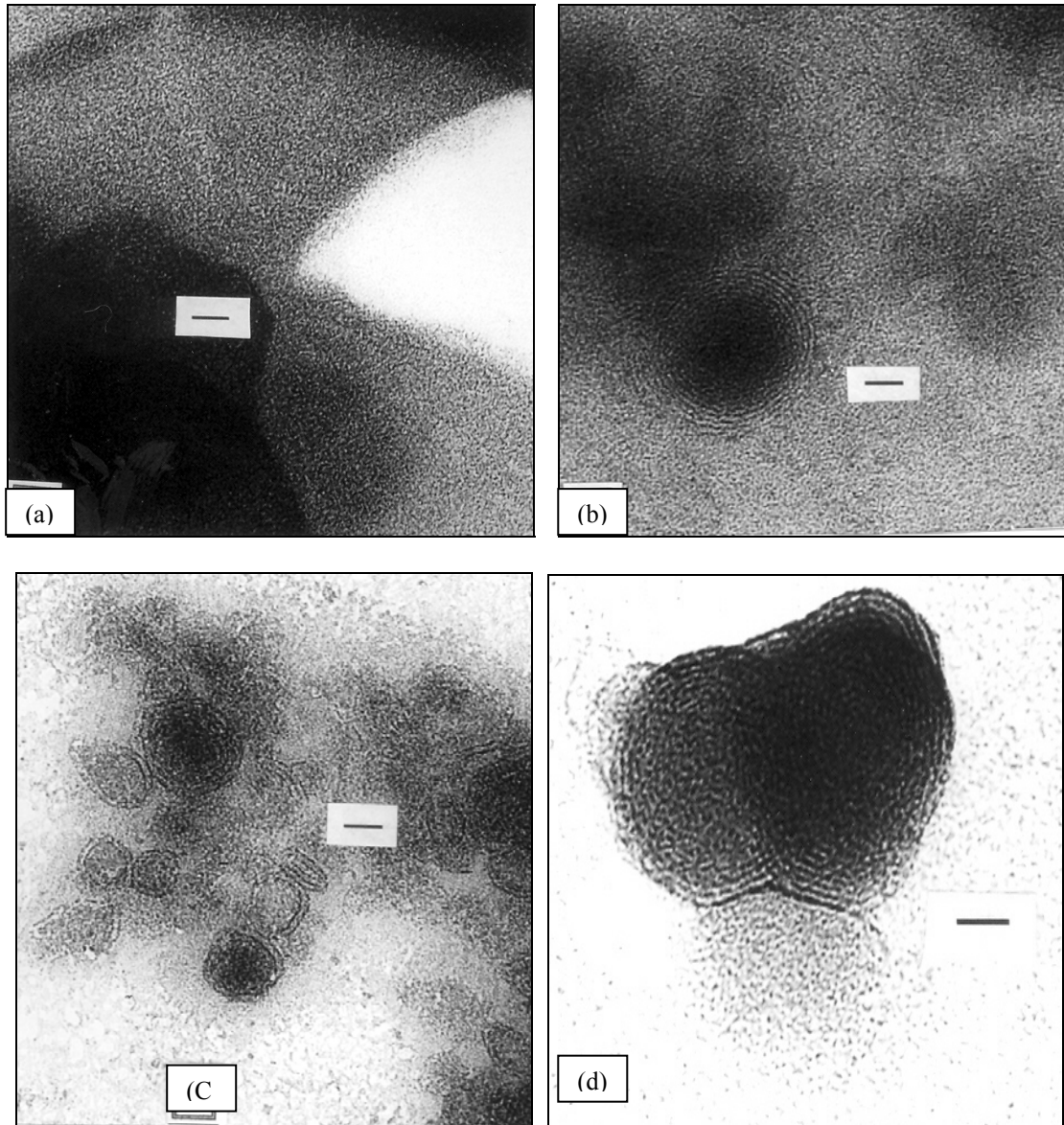


Figura 7.5 Fotografías obtenidas por TEM de los agregados ricos en SUD en función de α_{SUD} : **(a)**: $\alpha_{\text{SUD}} = 1$, $C = \text{CMC}$; **(b)**: $\alpha_{\text{SUD}} = 0.8$, $C = \text{CMC}$; **(c)**: $\alpha_{\text{SUD}} = 0.8$, $C = 2\text{CMC}$; **(d)**: $\alpha_{\text{SUD}} = 0.7$, $C = \text{CMC}$. 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 $\alpha_{\text{SUD}} = 0.7$ 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 ristas 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.

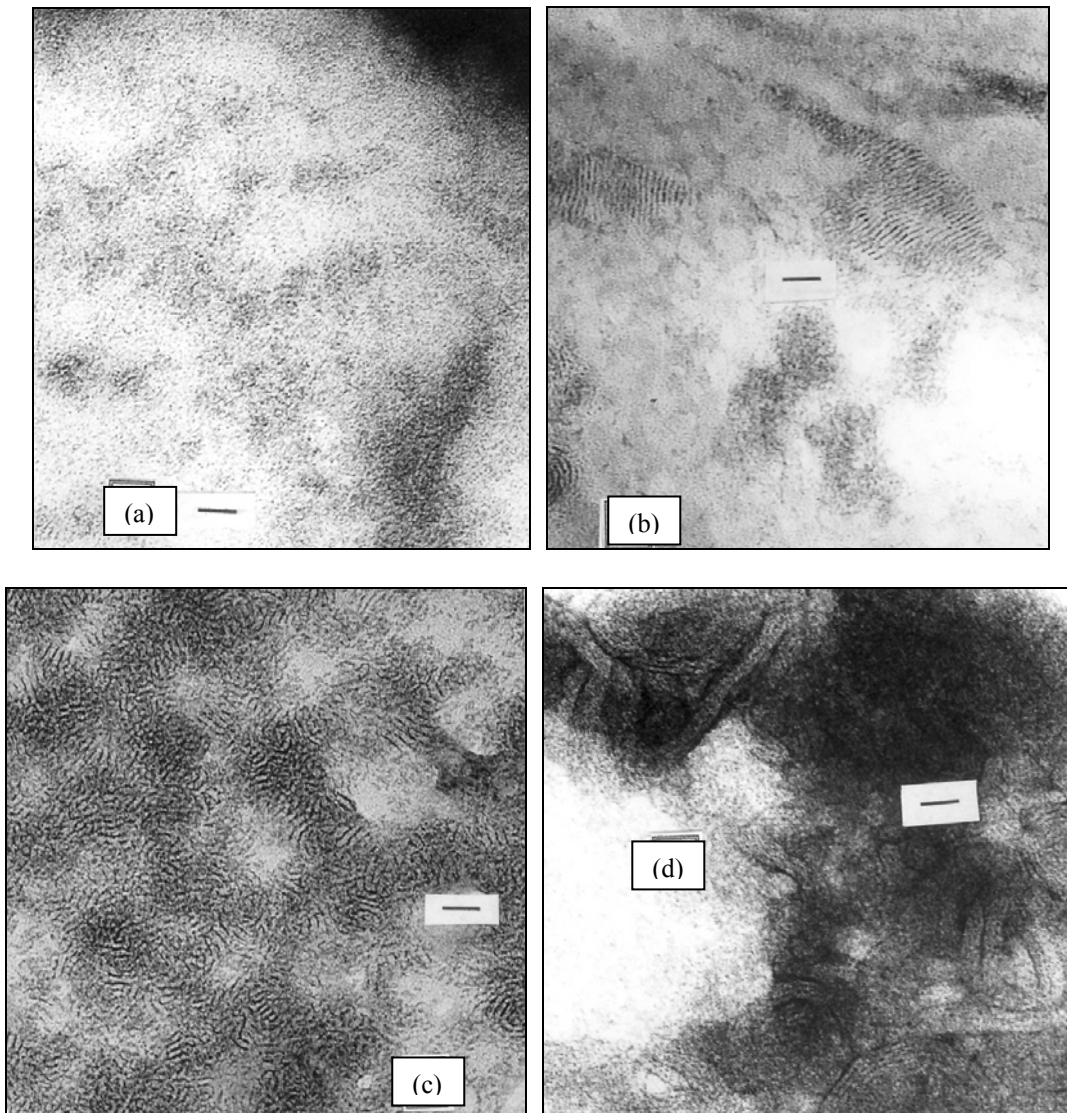


Figura 7.6 Fotografías obtenidas por TEM de los agregados ricos en DTAB en función de α_{SUD} : (a): $\alpha_{\text{SUD}} = 0$, $C = \text{CMC}$, (b): $\alpha_{\text{SUD}} = 0$, $C = 5 \text{ CMC}$; (c): $\alpha_{\text{SUD}} = 0.3$, $C = \text{CMC}$; (d): $\alpha_{\text{SUD}} = 0.4$, $C = \text{CMC}$. 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.

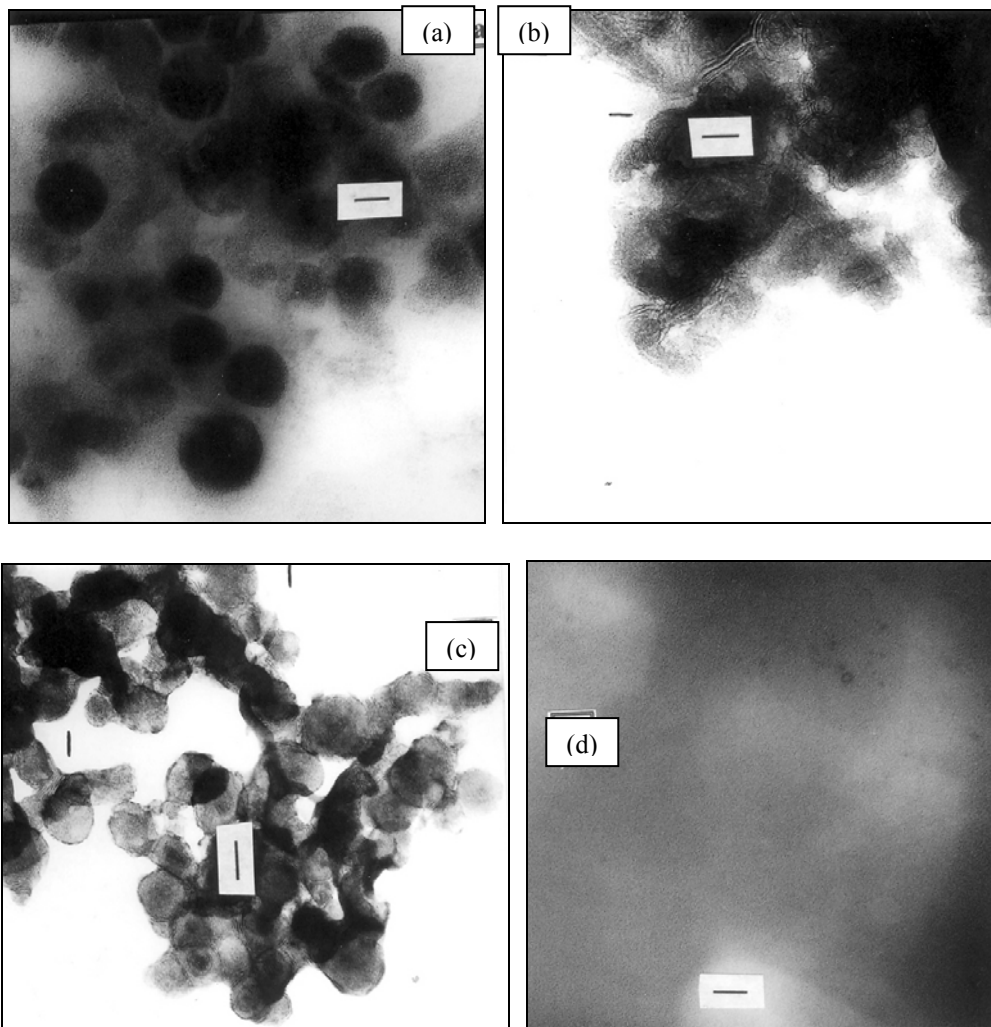


Figura 7.7 Fotografías obtenidas por TEM de los agregados en el Coacervato en función de α_{SUD} :
(a): $\alpha_{SUD}=0.5$, capa superior; (b) $\alpha_{SUD}=0.5$, capa inferior; (c) $\alpha_{SUD}=0.6$, capa superior; (d) $\alpha_{SUD}=0.6$, capa inferior. Las barras representan 50 nm.

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.

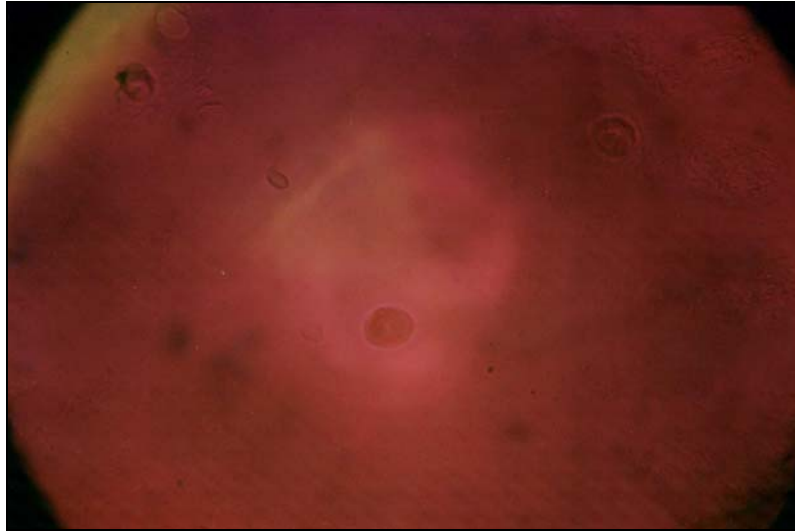


Figura 7.8 Microfotografía de la emulsión del coacervato con polaroides cruzados y placa retardadora. Observar gotas isotrópicas de coacervato dispersas en la fase diluida. Muestra con $\alpha_{SUD}=0.6$. X 250

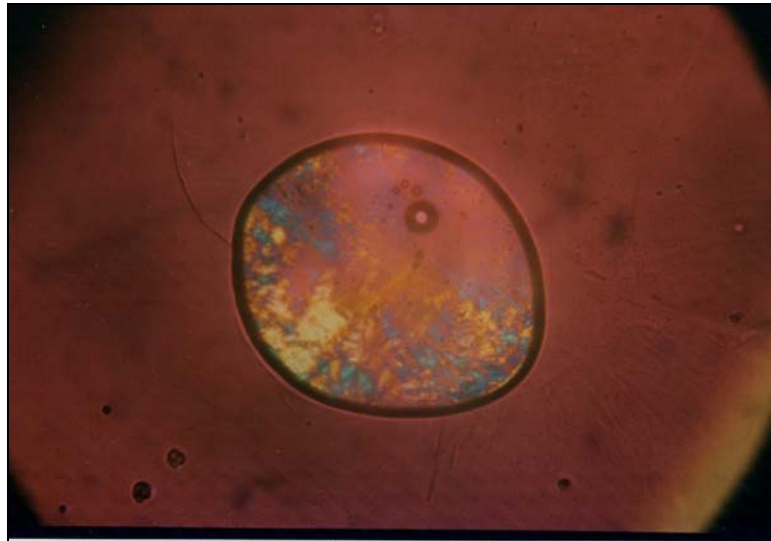


Figura 7.9 Microfotografía del sobrenadante del coacervato para $\alpha_{SUD}=0.6$ diluido con agua, mostrando una gota de emulsión gruesa con texturas no geométricas típicas de cristal líquido hexagonal. Con polaroides cruzados y placa retardadora. X 250

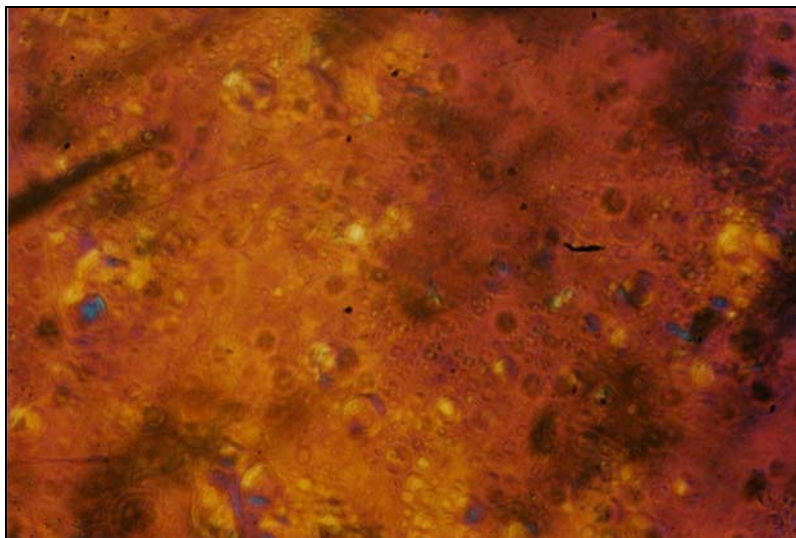


Figura 7.10 Microfotografía del material obtenido al desecar el coacervato para $\alpha_{SUD}=0.6$. Observar zonas coloreadas de amarillo y azul (colores de interferencia), indicando la existencia de birrefringencia.

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.

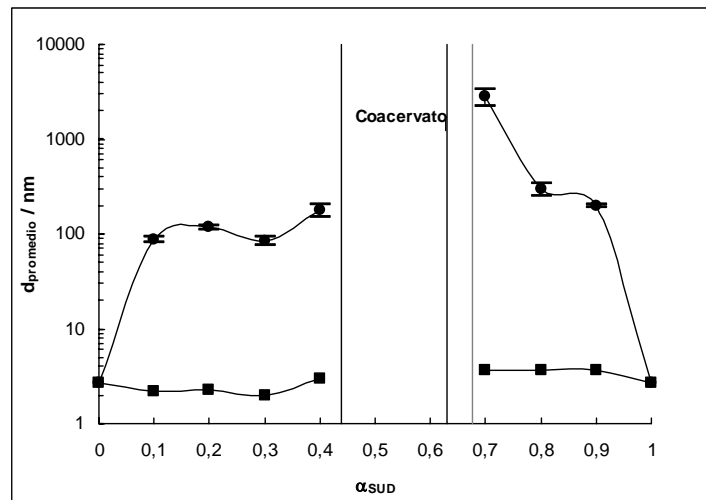


Figura 7.12 Diámetro promedio de los agregados en la CMC como función de α_{SUD} . (●) radio promedio de los agregados grandes, determinado por dispersión de luz; (■) radio de las micelas determinado por análisis de fotos de TEM. Las líneas son ayudas visuales.

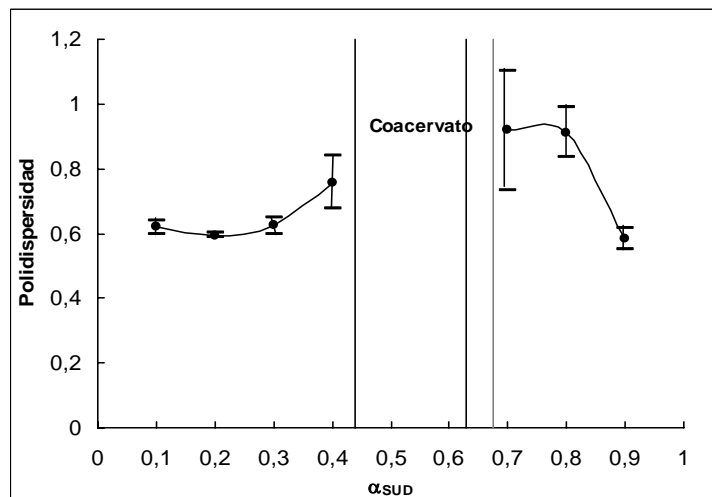


Figura 7.13 La polidispersidad de los agregados en la CMC en función de α_{SUD} , determinada por dispersión de luz. Las líneas son ayudas visuales.

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 $l_c (\text{Å}) = 1.702 + 1.3n_C$, donde n_C es el número de átomos de carbono en la cadena [8] y el volumen de la cadena hidrocarbonada como $v_c (\text{Å}^3) = (51.08 + 0.01311t) + (n_C - 1)(26.69 + 0.00143t)$ 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.

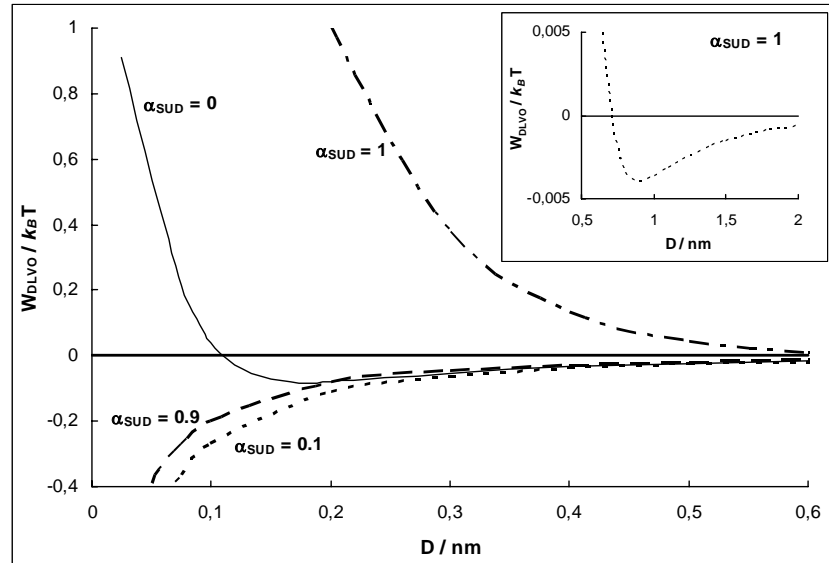


Figura 7.14 El potencial DLVO entre dos micelas en función de la distancia D entre superficies de micelas para distintos α_{SUD} . El gráfico inserto corresponde a la ampliación del mínimo mostrado por la curva de SUD puro alrededor de $D=1$ nm. Por claridad no se muestran las curvas para distintas proporciones.

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:

$$P_{IMN, \text{micelas mezcladas}} = X_{SUD}(P_{IMN, SUD, \text{pliegue, mezcla}} + P_{IMN, DTAB \text{mezcla}}) + (1-2 X_{SUD}) P_{IMN, DTAB \text{puro}}$$

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

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

Número de agregación:

$$\begin{aligned} n &= X_{SUD} n_{SUD} + (1-X_{SUD}) n_{DTAB} \\ n &= 0.4625 \times 17 + (1-0.4625) \times 86 = 54 \end{aligned}$$

Volumen de la micela:

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

Entonces el radio de la micela se puede calcular como :

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

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.

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

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 $k_B T$:

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

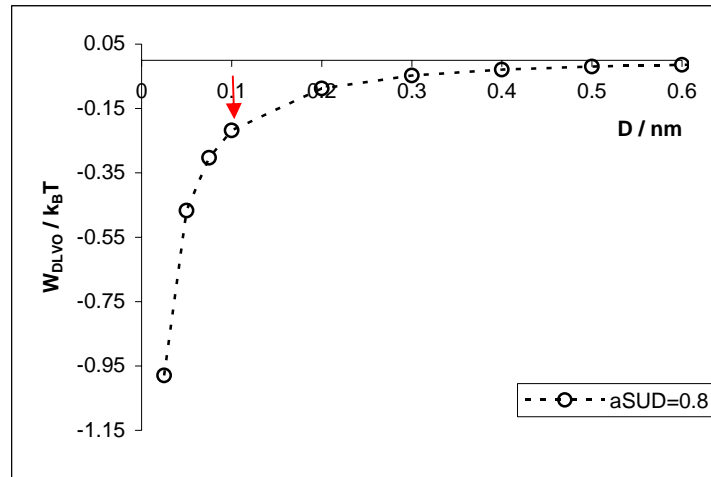


Figura 7.15 El potencial DLVO entre dos micelas en función de la distancia D entre superficies de micelas para $\alpha_{SUD}=0.8$. La flecha señala el punto seleccionado para realizar el ejemplo de cálculo.

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).
-

8

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ESTRUCTURA
Y COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS ACUOSAS
DE 10-UNDECENOATO DE SODIO-
BROMURO DE DODECILTRIMETILAMONIO****8.1 INTRODUCCIÓN**

Con la finalidad de comprender mejor el comportamiento de las mezclas catiónicas estudiadas en esta Tesis, se realizó, en colaboración con la Dra. María Luján Ferreira, un modelamiento molecular de las mezclas de 10-undecenoato de sodio (SUD) con bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) y de undecanoato de sodio (SUDECA) con DTAB con fines comparativos, para diferenciar los efectos de las interacciones electrostáticas de las causadas por la presencia o ausencia del doble enlace en uno de los componentes de la mezcla.

La modelamiento computacional fue realizada por la Dra. Ferreira, mientras que el análisis fisicoquímico, la aceptación o rechazo de los resultados de acuerdo con su coherencia con la estructura de agregados de surfactantes (por ejemplo, no son aceptables agregados con huecos internos, ni con grupos polares sumergidos en la región hidrocarbonada), la interpretación de los resultados computacionales y su correlación con los experimentales, fue realizada por la autora de la tesis.

Conocer las fuerzas de interacción que gobiernan el comportamiento de la fase es de crucial importancia para mejorar la comprensión de las interacciones en las mezclas de surfactantes y el desarrollo de usos más eficientes de estas mezclas. Los principales trabajos

de la literatura han sido dedicados a las interacciones electrostáticas, pero no se ha estudiado mucho sobre interacciones hidrofóbicas / hidrofílicas y estéricas.

En los capítulos anteriores se demostró que la presencia del doble enlace en la cadena alquílica de un componente de la mezcla, otorga propiedades que no estaban contempladas en las teorías de mezclas de surfactantes [1, 2, 3, 4]. También, la presencia del doble enlace y su interacción con el agua explica el comportamiento de la polimerización en diferentes microestructuras (micelas, mesofase laminar o hexagonal) de surfactantes polimerizables [5,6].

El mecanismo molecular que produce hidrofobicidad es uno de los más importantes que determina la estabilidad termodinámica de proteínas globulares, micelas y membranas biológicas. La hidrofobicidad es usualmente medida por los cambios de energía libre de Gibbs transfiriendo una molécula de soluto no polar desde un solvente no acuoso al agua [7]. Los cambios en la energía de hidratación de Gibbs son mayores y positivos para hidrocarburos alifáticos, pero son negativos para hidrocarburos aromáticos. En el caso de la hidratación de hidrocarburos alifáticos, la entalpía y entropía de reorganización del solvente se compensan entre ellas tanto que el cambio de energía libre debido a la reorganización del solvente es pequeño [7, 8]. Cuando la molécula de soluto es polar y puede formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua en la capa de hidratación, esas moléculas de agua de hidratación forman también un enlace de hidrógeno débil con las que están en el seno del agua. Por lo tanto, la energía de interacción solvente – solvente aumenta considerablemente incluso cuando la energía vinculada a cada molécula del solvente permanece sin cambios. La entropía de reorganización del solvente es comparable en magnitud con el cambio de la energía total vinculada a las moléculas del solvente y no solamente con el cambio en la energía de interacción solvente – solvente.

Hay pocos estudios teóricos sobre la interacción del agua con compuestos aromáticos, insaturados y ácidos grasos o sus sales en microestructuras de surfactantes. Incluso para el benceno existe una controversia acerca de la naturaleza de las interacciones con el agua. El grupo de Leed ha desarrollado varios estudios sobre este tema [7, 8]. Estos autores estudiaron la naturaleza de la interacción π -H en complejos eteno- H_2O , benceno- H_2O y benceno- $(H_2O)_2$. El análisis demostró que el cambio de energías de repulsión juega un rol crucial en el gobierno de las energías y preferencias geométricas de estos complejos. Las energías de dispersión son importantes para describir el enlace π -H. En estudios teóricos del benceno dimérico se encontró una mezcla de los enlaces σ -H y π -H. Por lo tanto, la tarea de modelar

esas interacciones no es fácil debido a la falta de un adecuado potencial superficial [8]. Se realizaron estudios utilizando la dinámica molecular de la hidratación de benceno y esto mostró que las moléculas de agua se unen fuertemente con un enlace hidrógeno orientado a la cara plana del anillo del benceno. Un mapa de alta resolución de la estructura del agua alrededor del benceno y ciclohexano reveló detalles de posición preferencial del agua no resuelto por otros métodos. Las caras del benceno son diferentes debido a la carga negativa localizada, cada cara actúa como enlace de hidrógeno aceptor de una molécula de agua, aumentando la solubilidad del benceno en agua [9]. Otro trabajo sobre la interacción de un dímero de agua con sistemas- π estableció dos propiedades diferentes: las frecuencias de estiramiento y curvamiento de los sistemas- π son los indicadores más exactos de la naturaleza de interacción que prevalecen entre dímeros de agua ((H₂O)₂) y los sistemas- π . La consideración de las fuerzas intermoleculares de van der Waals en la interacción resultó una aproximación útil al estudio del problema para reproducir las energías vinculadas al dímero con el sistema- π [10].

Se han llevado a cabo simulaciones dinámicas en sistemas con micelas de surfactantes iónicos pero no se han realizado estudios a grandes escalas de tiempo. Se estudió el comportamiento del surfactante dodecilsulfato de sodio (SDS) [11, 12]. Se encontró por simulación dinámica que la micela compuesta por 60 monómeros de SDS y 7579 moléculas de agua es estable. La micela no es completamente esférica pues tiene componentes elipsoidales, los monómeros no están perfectamente ordenados alrededor del centro de la micela. El estado líquido del interior de la micela permite el movimiento torsional por el cual las cadenas hidrocarbonadas se orientan hacia distintas direcciones hacia el centro del núcleo hidrocarbonado o hacia fuera del mismo mientras se asocian con otras cadenas. El radio promedio de la micela fue de 2.2 nm [13]. Actualmente la hidratación hidrofóbica es objeto de numerosas investigaciones [14], también lo son las sales de ácido carboxílico como parte de sistemas de surfactantes [15]. Los autores de esos trabajos evaluaron dos metodologías que se acercan al estudio de líquidos complejos por simulaciones computacionales. Concluyeron que hay otras características que deben ser evaluadas para validar los protocolos de simulación. Se puede obtener información estructural y dinámica confiable por simulación, ya que esto complementa los datos experimentales porque provee información a intervalos de tiempo y distancia que no se pueden alcanzar experimentalmente. También incluyeron resultados *ab initio* de la interacción entre los dímeros sodio – agua y sodio – propanoato. Sin embargo ellos calcularon solo los parámetros de mínimo de energía y el perfil de la energía

potencial de las interacciones a nivel del dímero. Este capítulo se enfoca en las interacciones de van der Waals y no enlazantes (es decir, donde no se forman enlaces covalentes), y en este sentido, los resultados *ab initio* no son considerados porque no se esperan resultados cuantitativos.

Para obtener un mejor conocimiento de lo hallado experimentalmente e informado en capítulos anteriores, se realizó una simulación computacional modelando la estructura de las micelas mezcladas teniendo un componente con un doble enlace en su cadena alquílica, el 10 undecenoato de sodio (SUD) y el otro con una cadena saturada, el bromuro de dodeciltrimetilamonio. Se modeló el sistema usando el método semiempírico MM2 y el método semiempírico PM3. Para determinar el efecto de la presencia de agua en la estructura de los agregados, se modelaron mezclas con y sin agua. El efecto del doble enlace en los sistemas SUD – DTAB se comparó con las interacciones en el sistema DTAB – undecanoato de sodio (SUDECA).

8.2 TEORIA

Se utilizó el programa Chem 3D (de Cambridge Soft, versión 5.0) que emplea la modificación de campo de fuerzas Allinger MM2. El método MM2 proporciona un valor de energía estérica que es una aproximación muy inexacta de la energía total. En todos los casos se consideran los átomos como esferas rígidas y se calculan las interacciones usando ciertas funciones. La principal adición al campo de fuerzas Allinger MM2 es un término que considera la interacción carga dipolo, un término cuártico de estiramiento elevado, límites para los términos electrostáticos y de van der Waals con una función polinomial de quinto orden, que realiza cálculos de sistemas π cuando son necesarios y restricciones torsionales y no enlazantes. Otro método utilizado en este capítulo es PM3, este método provee la entalpía estándar de formación ΔH_f° basada en una aproximación semiempírica para la solución del Hamiltoniano.

Aunque el sistema micelar es complejo, el estudio de la interacción micela – agua se puede separar en varias partes. Las interacciones locales son importantes para entender la naturaleza del enlace y esto se estudia por el método semiempírico MM2 y por niveles de teoría *ab initio* con diferentes grados de complejidad y aplicación, dependiendo de considerar o no el solvente. Las interacciones globales deben ser consideradas en el análisis del efecto de

miles de moléculas de agua. Sin embargo, todas las interacciones están condicionadas por la adición de interacciones de par de corto y largo alcance. La estructura inicial del modelo afecta los resultados. Es necesario conocer las interacciones locales para proponer una estructura inicial coherente y así poder modelar luego estructuras mayores. Estas situaciones aplicadas a diferentes niveles de complejidad se informan en las referencias [16, 17, 18].

Para el estudio de modelos pequeños se obtienen diferentes tendencias de interacciones locales. Si se incrementa el tamaño del modelo, considerando un mayor número de moléculas, se debe tratar el efecto del tamaño. Pero las interacciones locales son muy útiles para proponer las primeras suposiciones para la simulación y para entender una tendencia general que se encuentre bajo ciertas condiciones.

Así se estudiaron diferentes sistemas, primero se consideró una olefina terminal: etileno, propileno y 1-buteno interactuando con uno a tres dímeros de agua. Luego se analizó 2-buteno (cis y trans), también se realizaron estudios con alquenos más largos y ácidos carboxílicos insaturados y sus interacciones con el agua.

Las comparaciones presentadas en este capítulo incluyen las estructuras de undecenoato de sodio (SUD) - bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) estudiadas por separado o en diferentes conformaciones de interacciones, simulando las posibles estructuras que se pueden encontrar en las micelas y otras microestructuras en soluciones acuosas diluidas. Las configuraciones se analizaron con o sin contacto con el agua. También se hicieron estudios a cerca del rol de la energía del enlace de hidrógeno en la interacción de hidrocarburos insaturados con agua y en ácidos grasos/surfactantes, incluyendo los contraiones, con agua. El método PM3 considera principalmente los efectos electrónicos en lugar de los efectos estéricos, mientras que estos últimos son contemplados por el método MM2.

Utilizando el mismo número de átomos y bajo ciertas restricciones, el método da resultados que pueden ser comparados cualitativamente con los obtenidos experimentalmente. Se evaluaron posibles conformaciones que responden al trabajo experimental y en éstas se basaron los modelos estudiados en este capítulo. Los modelos propuestos no son los únicos posibles, los seleccionados son los que concuerdan con la evidencia experimental y con el conocimiento general de la estructura de agregados de surfactantes. Se analizaron diferentes geometrías de micelas considerando las proporciones de ambos componentes para así obtener distintas estructuras e interacciones. La evidencia experimental disponible es suficiente para diseñar un modelo.

8.3 EXPERIMENTAL

El sistema SUD – DTAB ha sido ampliamente estudiado en los capítulos anteriores, y los resultados son resumidos aquí para mejor comprensión del estudio. El sistema es altamente no ideal, con la presencia de micelas y la aparición de un coacervato en determinadas proporciones cuando el potencial ζ tiende a cero [19]. Las micelas tienen una composición preferencial de SUD de 0.37 (en fracción molar). Esto también corresponde al mínimo en el valor del parámetro de interacción β_M , al mínimo de la energía libre de micelización en exceso $\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$ y a la estabilización del coeficiente de actividad del SUD [3]. Este comportamiento fue atribuido a la presencia del 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 π del doble enlace terminal. Esto hace que dicho extremo se sitúe preferentemente en la interfaz micela-agua, alterando la curvatura de dicha interfaz, lo que favorece la formación de micelas en lugar de un cristal líquido laminar o de un precipitado cristalino [3]. En los capítulos anteriores se comprobó que las cadenas completamente saturadas del DTAB se sitúan totalmente en el interior de las micelas, dejando la interfaz núcleo hidrocarbonado micelar / agua a los grupos $-\text{CH}=\text{CH}_2$ del SUD, esto produce un comportamiento no ideal del volumen molar parcial que ha sido explicado por la interacción entre los electrones π del doble enlace y el agua [4].

8.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.4.1 INTERACCIÓN ENTRE HIDROCARBURO INSATURADO – AGUA

La Tabla 8.1 presenta los resultados obtenidos para la interacción entre agua e hidrocarburos insaturados de diferentes longitudes y también ácidos grasos. Los resultados se ven influenciados por la longitud del hidrocarburo y la ubicación del doble enlace (interno o terminal). Si se compara etileno con propileno y 1- buteno resulta de gran importancia la longitud de la cadena y el número de hidrocarburos que interacciona con el agua. Se puede ver que las interacciones son más importantes en términos electrónicos ya que resultan más fuertes cuando la minimización se realiza por el procedimiento 2: minimización MM2 y PM3 en secuencia. Se pensó que el efecto neto podría ser una repulsión estérica, pero aumentando

la cantidad de agua ocurre una disminución de esta repulsión y se hace más eficiente el enlace hidrógeno con el doble enlace. El valor más bajo obtenido para la interacción está cerca de -46 kJ/mol, que es cercano a los valores obtenidos comúnmente para enlace hidrógeno.

Tabla 8.1

Entalpía de formación en kJ/mol para interacciones entre agua – hidrocarburos.

(1) Minimización MM2 y PM3 en el mínimo obtenido. (2) Minimización MM2 y PM3 en secuencia.

<i>Configuración</i>	<i>(1) MM2 + (PM3)</i>	<i>(2) PM3</i>
Dímero Agua	- 443.1	- 473.2
Etileno	70.7	69.5
Dímero Agua – 1-Etileno	- 367.7 (+ 4.6)	- 401.2 (+ 2.9)
Dímero Agua – 2-Etileno	- 1230.5 (+ 12.1)	- 346.9 (- 15.1)
Dímero Agua – 3-Etileno	- 223.8 (- 0.4)	- 280.7 (- 3.3)
Propileno	28.1	26.8
Dímero Agua – 1-Propileno	- 409.6 (+ 5.4)	- 444.8 (+ 1.7)
Dímero Agua – 2-Propileno	- 382.2 (+ 4.01)	- 429.3 (- 9.6)
Dímero Agua – 3-Propileno	- 352.3 (+ 6.44)	- 420.2 (- 27.3)
1-Buteno	8.78	5.9
Dímero Agua – 1-Buteno	- 429.3 (+ 5.0)	- 465.3 (+ 2.1)
Dímero Agua – 2,1-Buteno	- 425.5 (- 0.42)	- 482.0 (- 20.5)
Dímero Agua – 3,1-Buteno	- 418.4 (- 2.1)	- 450.0 (- 44.4)
Cis-2-Buteno	- 8.8	- 15.1
Dímero Agua – 1-cis-2-Buteno	- 444.3 (+ 7.5)	- 480.7 (+ 7.5)
Dímero Agua – 2-cis-2-Buteno	- 462.3 (- 1.7)	- 515.9 (- 12.5)
Dímero Agua – 3-cis-2-Buteno	- 444.9 (24.6)	- 544.3 (- 25.9)
Trans-2-Buteno	- 13.6	- 16.0
Dímero Agua – 1-trans-2-Buteno	- 452.3 (+ 2.3)	- 486.6 (+ 0.92)
Dímero Agua – 2-trans-2-Buteno	- 461.5 (+ 8.8)	- 528.4 (- 25.5)
Dímero Agua – 3-trans-2-Buteno	- 475.3 (+ 8.58)	- 566.7 (- 45.6)

Notación: Dímero Agua – n molécula orgánica significa que un dímero de agua interactúa con n moléculas orgánicas. La diferencia entre las entalpías de formación y la suma de éstas de los componentes por separado se muestra entre paréntesis.

8.4.2 INTERACCIONES DE SUD-DTAB CON O SIN AGUA

Se analizaron diferentes configuraciones. Se estudió también el sistema undecanoato de sodio (SUDECA) – DTAB con fines comparativos.

8.4.2.1 Configuración 1

En esta configuración la molécula de jabón se curva para incluir su doble enlace en la capa polar, esto se muestra en la Figura 8.1. Se analizó con o sin contacto con agua.

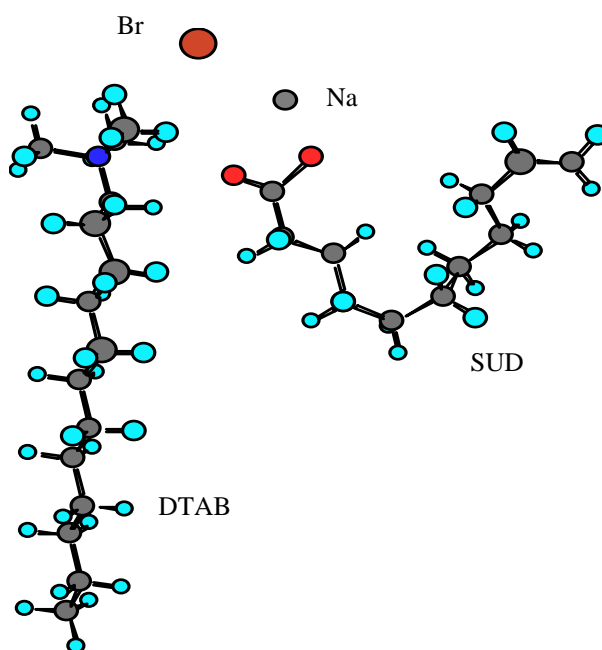


Figura 8.1 Configuración 1, complejo SUD – DTAB sin agua

8.4.2.1.1 Configuración 1 sin agua

La Figura 8.1 muestra la configuración para el sistema mezclado SUD – DTAB sin contacto con agua en proporción 1:1, considerando al doble enlace terminal del SUD incluido en la capa polar, por lo tanto el SUD ocupa mas superficie micelar comparado con exponer solamente los grupos carboxilato. La contribución del DTAB a estabilizar el doble enlace terminal se determina considerando dos moléculas de DTAB por una de SUD. La Figura 8.2 presenta la posición de la segunda molécula de DTAB cerca del doble enlace del SUD y en la Figura 8.3 se puede observar el complejo SUD – DTAB en proporción 4:2. Si se analizan las dos últimas figuras puede verse claramente que ha cambiado la posición del contraión al interactuar con las cadenas del surfactante, observar la flecha en la Figura 8.3 y comparar la posición del bromuro en Figuras 8.2 y 8.3. La presencia de la segunda molécula de surfactante

hace que la posición del ión bromuro que proviene de la primera molécula de DTAB sea la más favorable entre cadenas, balanceando las cargas positivas, mientras que el segundo ión bromuro y un ión sodio del SUD interactúan con la co-coordinación de la carga negativa del carboxilato, ver círculo en la Figura 8.3. Esta disposición otorga una estabilización adicional y probablemente genera una distribución de carga diferente.

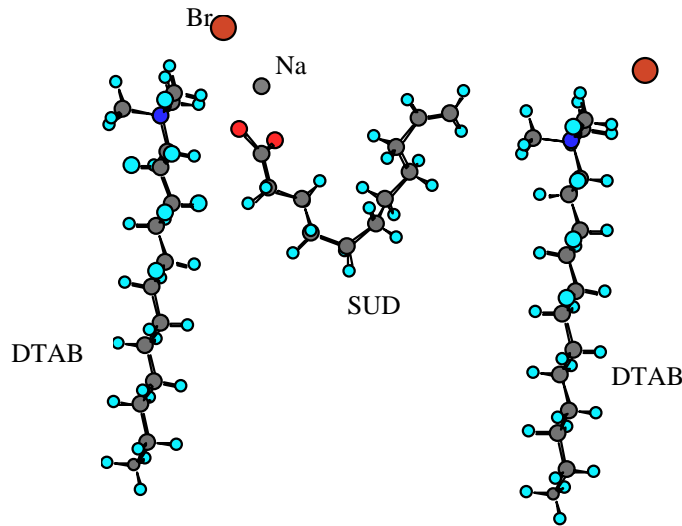


Figura 8.2 Configuración 1, complejo SUD – DTAB sin agua, proporción 1:2

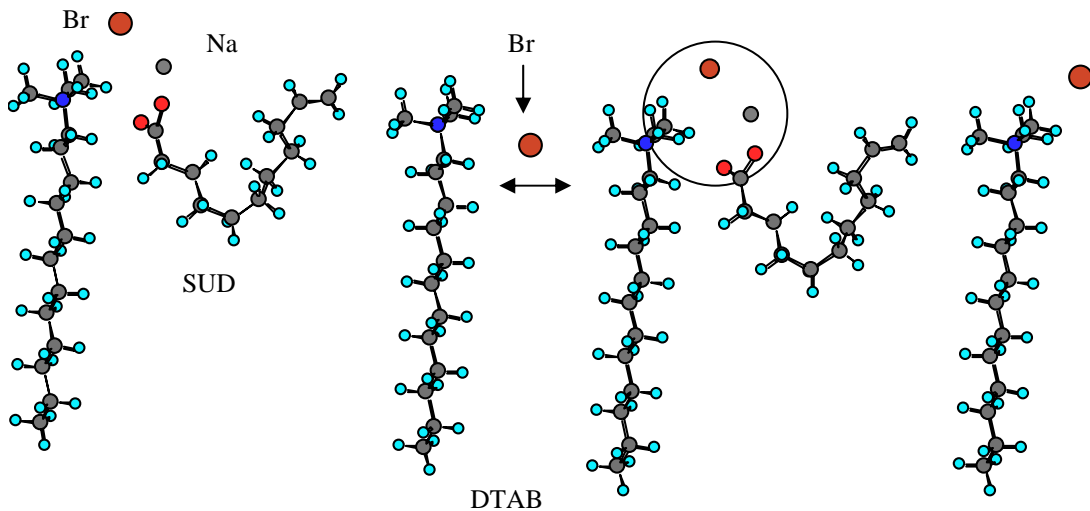


Figura 8.3 Configuración 1, complejo SUD – DTAB sin agua, proporción 2:4, mostrando el cambio de posición del ión bromuro.

En el capítulo anterior se vio que las medidas de potencial ζ de las mezclas SUD – DTAB son más negativas que las esperadas de acuerdo a la composición de las micelas, lo cual fue explicado con la suposición de que los iones bromuro son capturados por las micelas,

aún si hay exceso de SUD. Esto se corresponde con los resultados computacionales de este capítulo.

La Tabla 8.2 resume los resultados obtenidos para la entalpía de formación de diferentes proporciones de la mezcla SUD - DTAB sin contacto con agua. Como se puede observar para los valores de ΔH_f , la combinación más estable resulta la de proporción 2:4.

Tabla 8.2

Resultados de cálculos de MM2 de la Energía Estérica (SE) y los cálculos de PM3 de la Entalpía de Formación (ΔH_f), en kJ/mol, para el sistema SUD-DTAB sin agua.

<i>Complejo</i>	<i>SE (MM2)</i>	<i>ΔH_f (PM3)</i>
Undecenoato de Sodio (SUD)	- 405.0	- 774.9
Bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB)	- 147.9	- 186.2
1:1 SUD-DTAB	- 639.36 (-86.46)	- 1087.2 (- 126.4)
1:2 SUD-DTAB	- 814.2 (-113.4)	- 1238.6 (- 91.2)
2:3 SUD-DTAB	- 1490.6 (-236.9)	- 2424.6 (- 316.3)
2:4 SUD:DTAB	- 1648.7 (-247.1)	- 2590.7 (- 296.2)

Se reporta para todos los casos: Estado Final (moléculas juntas) menos Estado Inicial (moléculas separadas).
Los resultados entre paréntesis corresponden a la configuración 1.

Muchos de los trabajos hallados en la literatura han centrado la atención en simulaciones en ausencia de agua y con tiempos menores que 200 ps [20, 21], en estos casos los estudios computacionales son estudios de dinámica molecular que consideran el efecto de la temperatura. Además, estos estudios consideran pocos monómeros y moléculas, [22, 23, 24, 25]. En cambio, en este capítulo, el estudio involucra sistemas en equilibrio con varias moléculas y no se toma en cuenta el efecto de la temperatura.

8.4.2.1.2 Configuración 1 con agua

Para determinar el efecto del agua en la estabilidad de las mezclas SUD – DTAB, se le agregó a la configuración original 1:1 y 1:2, una monocapa de moléculas de agua. La Figura 8.4 (a), (b) muestra la distribución de las moléculas de agua. La Tabla 8.3 presenta los resultados de los cálculos de MM2 y PM3 aplicados a estas combinaciones. Se puede ver que

la conformación 1:2 es la más estable, aunque la diferencia con la proporción 1:1 no es muy notoria.

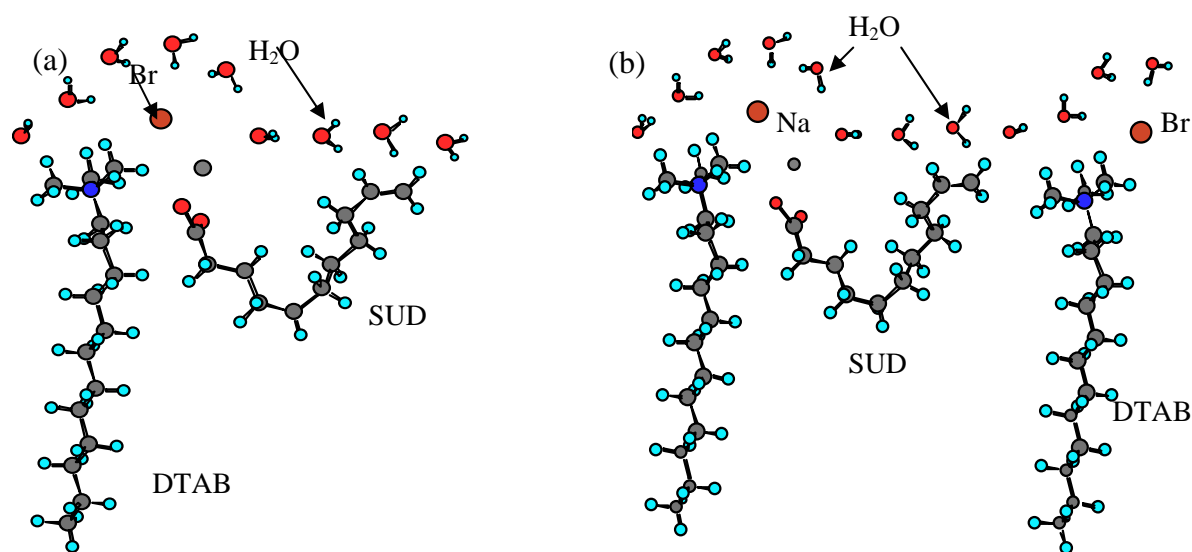


Figura 8.4 (a) Configuración 1, complejo SUD – DTAB proporción 1:1 con monocapa de agua en contacto con capa polar, (b) Configuración 1, complejo SUD – DTAB proporción 1:2 con monocapa de agua.

Tabla 8.3

Resultados de cálculos de MM2 de la Energía Estérica (SE) y los cálculos de PM3 de la Entalpía de Formación (ΔH_f), en kJ/mol, para el sistema SUD-DTAB con agua

<i>Complejo</i>	<i>SE</i>	<i>ΔH_f (PM3)</i>
Undecenoato de Sodio (SUD)	-405.0	-774.9
Bromuro de Dodeciltrimetilamonio (DTAB)	-147.9	-186.2
Conformación 1:1	-975.54	-3138.0
SUD-DTAB con 8 moléculas de agua	(-422.64)	(-399.6)
Conformación 1:2	-1272.8	-4054.7
SUD-DTAB con 11 moléculas de agua	(-572.0)	(-463.6)
Conformación 2:4	-2649.8	-2694.1
SUD-DTAB con 11 moléculas de agua	(-1248.2)	(-399.5)

La diferencia de entalpía entre las moléculas de SUD y DTAB por separado y juntas, para configuración 1 con presencia de agua, se muestra entre paréntesis.

Cuando se analizó la conformación del sistema SUDECA – DTAB en proporción 1:2 en presencia de 11 moléculas de agua, la diferencia en la entalpía de formación es cercana a 126 kJ/mol a favor del sistema con SUD ($\Delta H_f = -293$ kJ/mol para SUDECA versus -463.6 kJ/mol para SUD). La única diferencia entre los sistemas es la ausencia del doble enlace en el SUDECA.

La Figura 8.5 muestra una posible organización de las moléculas de SUD y DTAB en un modelo de micela esférica, donde por rotación alrededor de un eje se genera la micela total (esta estructura es también compatible con una micela cilíndrica). El diámetro de esta micela resultó entre 4.4 y 5 nm, cercano al obtenido en el Capítulo 5, donde también se encontró que las micelas mezcladas SUD – DTAB tienen una fracción molar de SUD en las micelas variando en un intervalo de $X_{\text{SUD}}=0.33-0.4$ [3]. Se observó que el parámetro de interacción β_M presenta un mínimo para la composición $X_{\text{SUD}}=0.37$ con $\beta_M = -6.15 k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta; para $X_{\text{SUD}}=0.33$ se obtuvo $\beta_M = -5.61 k_B T$, valores bastante cercanos. Se comprobó que el sistema presenta una composición preferencial de 0.37 en base a consideraciones geométricas utilizando un modelo similar al mostrado en la Figura 8.5. Teniendo en cuenta las aproximaciones realizadas en aquel capítulo y en éste, se puede concluir que distintos métodos dan resultados similares.

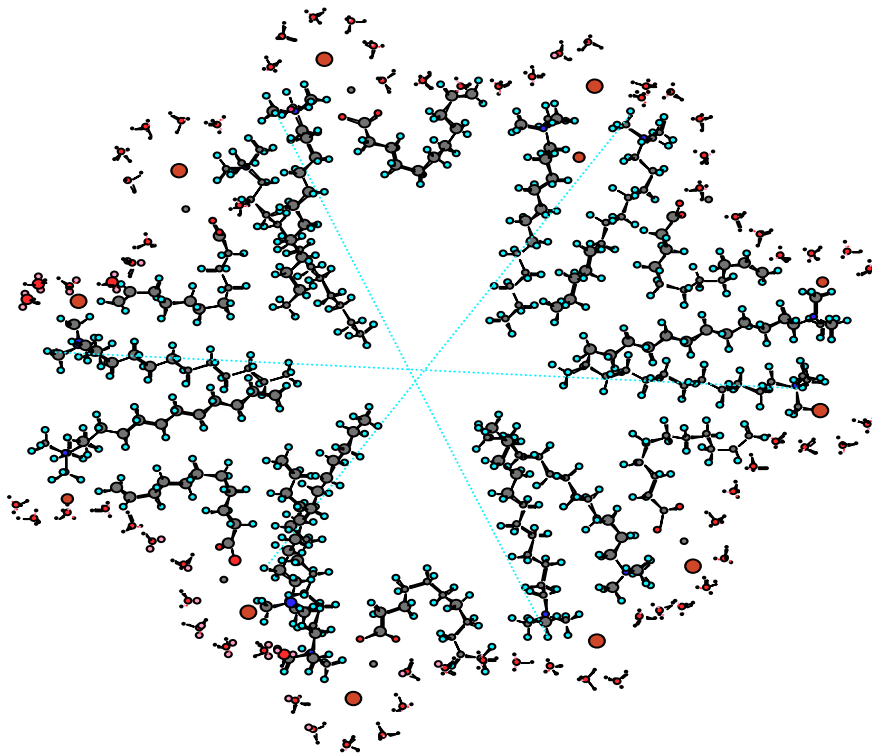


Figura 8.5 Modelo de micela esférica para SUD-DTAB en proporción 1:2 para configuración 1 en contacto con agua. La relación mostrada es 12:24.

En la Figura 8.6 se puede observar una estructura laminar para la configuración 1 y una proporción 1:2. Los modelos para estructuras esféricas y laminares presentan diferentes energías. El modelo esférico sin agua tiene $\Delta H_f = -4748$ kJ/mol, mientras que la estructura laminar sin agua presenta $\Delta H_f = -5167$ kJ/mol, se observa que ésta última es más estable en

ausencia de agua. Cuando se agrega agua a los modelos, las entalpías resultan de -8036.6 y -6962 kJ/mol respectivamente. Se destaca que en presencia de agua la estructura más estable es la esférica. Ésta presenta un diámetro entre 4.4 y 5 nm mientras que para la estructura laminar el espesor es cercano a 7 nm. Se puede observar la inclusión del ión bromuro en la capa de Stern.

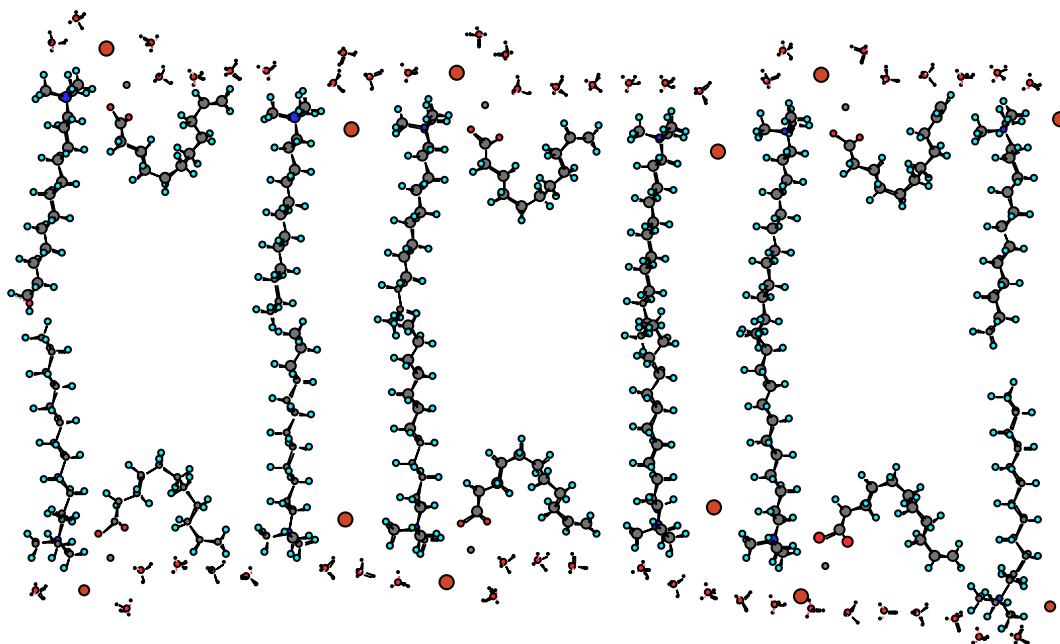


Figura 8.6 Modelo de micela laminar para SUD-DTAB para la configuración 1 en la proporción 1:2 en contacto con agua. Se puede ver la inclusión del ión bromuro en la capa de Stern.

En el capítulo anterior se vio, por microscopía electrónica de transmisión por tinción negativa con acetato de uranilo, que el sistema acuoso SUD – DTAB presenta micelas esféricas, globulares y cilíndricas [19], pero no estructura laminares, lo cual está de acuerdo con lo encontrado por el modelamiento molecular realizado en este capítulo.

8.4.2.2 Configuración 2

La configuración 2 muestra los grupos cabeza polares en la superficie polar, pero el doble enlace del SUD se encuentra en el núcleo hidrocarbonado de la microestructura, como en los sistemas que no tienen grupos hidrofílicos secundarios. Esta configuración se presenta en la Figura 8.7.

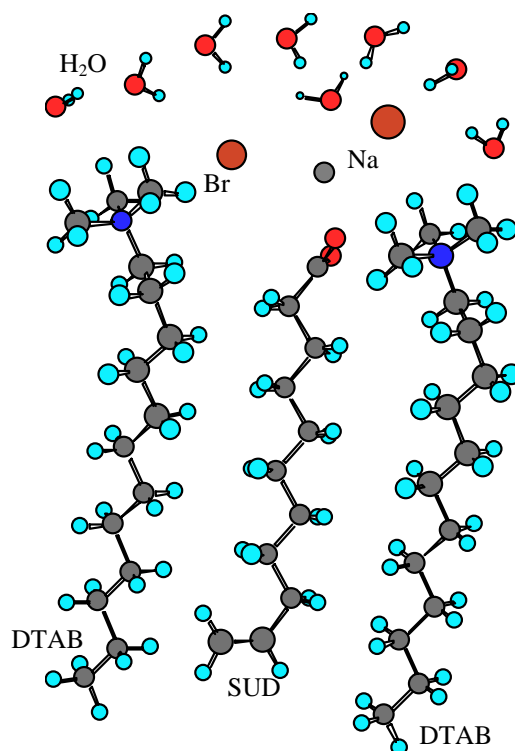


Figura 8.7 Configuración 2 para el sistema SUD-DTAB en proporción 1:2 en contacto con agua.

8.4.2.2.1 Configuración 2 sin agua

De los cálculos de MM2 puede verse claramente que para la proporción 1:1 de SUD-DTAB el grupo polar COO^- interactúa con $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Para analizar las diferencias también se estudió la interacción entre SUDECA y DTAB, los resultados se muestran en la Tabla 8.4. Se puede notar que no aparece una composición preferencial de los agregados que establezca la microestructura. La entalpía de formación se incrementa a medida que se incrementa el tamaño de las micelas para la proporción 1:1. Esto refleja la formación de un cristal para los sistemas SUD-DTAB y SUDECA-DTAB.

Tabla 8.4

Resultados de cálculos de MM2 de la Energía Estérica (SE) y los cálculos de PM3 de la Entalpía de Formación (ΔH_f), en kJ/mol, para la Configuración 2 sin agua.

<i>Complejo</i>	<i>SE</i>	<i>ΔH_f (PM3)</i>
Undecenoato de Sodio (SUD)	- 405.0	- 774.9
Undecanoato de Sodio (SUDECA)		- 897.0
Bromuro de Dodeciltrimetilamonio (DTAB)	- 147.9	- 186.2
SUD-DTAB 1:1	- 622.7 (-365.6)	- 997.7 (- 36.7)
SUDECA-DTAB 1:1		- 1224.2 (- 141.8)
SUD-DTAB 1:2	- 904.5 (-206.7)	- 1363.1 (- 215.9)
SUD-DTAB 2:2	- 1366.5 (-260.7)	- 2135.5 (- 213)
SUDECA-DTAB 2:2		- 2476.1 (- 309)
SUD-DTAB 3:3	- 2097.0 (-438.3)	- 3263.9 (- 381)
SUD-DTAB 4:4	- 2825.5 (-613.9)	

La diferencia entre las entre entalpías obtenidas para las moléculas por separado y juntas, para configuración 2, se muestra entre paréntesis.

8.4.2.2.2 Configuración 2 con agua

En la Tabla 8.5 se pueden observar los resultados para la configuración 2 con sus grupos polares en contacto con agua. Los resultados muestran que el comportamiento para los sistemas SUD – DTAB y SUDECA – DTAB, en contacto con agua, no muestran diferencias importantes. En ausencia de la interacción electrón π - agua, ambos sistemas en la proporción 1:1 presentan entalpías de formación que aumentan con el incremento del tamaño de los agregados, esto favorece la formación de un cristal líquido laminar o un precipitado cristalino para esta proporción.

Tabla 8.5

Resultados de cálculos de MM2 de la Energía Estérica (SE) y los cálculos de PM3 de la Entalpía de Formación (ΔH_f), en kJ/mol, para la Configuración 2 con agua.

<i>Complejo</i>	<i>SE</i>	<i>ΔH_f (PM3)</i>
Undecenoato de Sodio (SUD)	- 405.0	- 774.9
Undecanoato de Sodio (SUDECA)		- 897.0
Bromuro de Dodeciltrimetilamonio (DTAB)	- 147.9	- 186.2
SUD-DTAB 1:1 con seis moléculas de agua	- 885.8 (-625.9)	- 2384.5 (- 90.4)
SUDECA-DTAB 1:1 con seis moléculas de agua		- 2612.5 (- 203.8)
SUD-DTAB 1:2 con ocho moléculas de agua	- 1209.6 (-508.8)	- 3227.5 (- 302.9)
SUD-DTAB 2:2 con doce moléculas de agua	- 1897.3 (-791.5)	- 4877.7 (- 389.5)
SUDECA-DTAB 2:2 con doce moléculas de agua		- 5245.9 (- 428.4)

La diferencia de entalpía entre las moléculas por separado y juntas, para configuración 2, se muestra entre paréntesis.

La Figura 8.8 muestra los modelos para las estructuras laminar y esférica sin contacto con agua para la configuración 2 en la proporción 1:1. El ancho de la estructura laminar es cercano a 3.5 nm, mientras que el diámetro del modelo esférico está entre 4.4 y 5 nm. La forma laminar es más estable que la esférica ($\Delta H_f = -7545$ kJ/mol para estructura laminar y $\Delta H_f = -7102$ kJ/mol para esférica). Es importante aclarar que el centro vacío para la representación esférica es un artificio propio del gráfico. Si se usa dodecilsulfato de sodio (en lugar del SUD o SUDECA), el tamaño de las micelas es similar al obtenido aquí [26, 27]. El área de superficie de las micelas es el doble de la que tendría la superficie esférica lisa, eso se debe a que las micelas no son totalmente esféricas sino elipsoidales. La naturaleza no esférica de las micelas contribuye a un aumento del área de superficie.

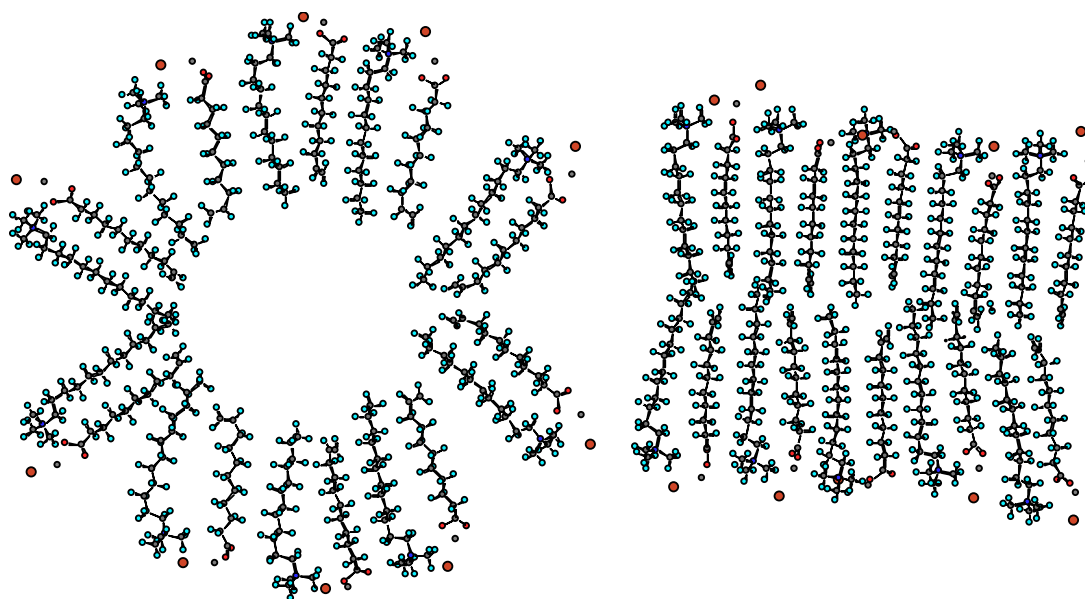


Figura 8.8 Configuración 2 para la estructura esférica y laminar, para el sistema SUD-DTAB en proporción 1:1 sin agua.

8.4.3 AREAS DE MOLECULAS Y VOLUMENES EXCLUIDOS EN EL AGUA

La Tabla 8.6 presenta los cálculos de los parámetros de Connolly [28, 29]: el área superficial accesible al solvente, el área de superficie molecular y los volúmenes excluidos de solvente, para la configuración 1 en proporción 1:1 con o sin agua y para la configuración 2 en proporción 1:1 sin agua. El área superficial Connolly accesible al solvente es la trayectoria que describe el centro de la esfera representando al solvente cuando “gira” sobre la superficie molecular. El área de superficie molecular Connolly es el contacto que realiza el centro de una esfera representando al solvente al “girar” por la superficie molecular. El volumen excluido Connolly se entiende como el volumen en el cual no puede haber moléculas de solvente por la presencia del soluto, que es el conjunto representado en las respectivas configuraciones. En la Figura 8.9 se pueden observar los parámetros de Connolly. En la Tabla 8.6 se muestran también los volúmenes molares parciales obtenidos del Capítulo 6 entre paréntesis, y que corresponden a una molécula promedio y no a un conjunto de ellas. Hay cierta correlación entre el volumen molar parcial experimental y los volúmenes de agua excluidos. Como el volumen molar parcial no es el verdadero volumen de las moléculas, no se puede esperar que ambas propiedades sean iguales, excepto para mezclas ideales (situación que no se cumple en estos sistemas), pero las tendencias generales deben ser las mismas.

Tabla 8.6
Configuración 1 y 2 con o sin agua.

<i>Estructura</i>	<i>Área accesible Connolly / Å²</i>	<i>Área molecular Connolly / Å²</i>	<i>Volumen de solvente excluido Connolly / Å³</i>
1:2 ($X_{\text{SUD}}=0.33$) Con agua	7655.9	5750.3	6795 ($278.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 463.3 \text{ Å}^3$)
1:2 ($X_{\text{SUD}}=0.33$) Sin agua	6706.4	4883.4	5759.6
1:1 ($X_{\text{SUD}}=0.5$) Sin agua	6801.7	5016.2	5899.97 ($185.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 307.9 \text{ Å}^3$)

El volumen molar parcial se muestra entre paréntesis [4].

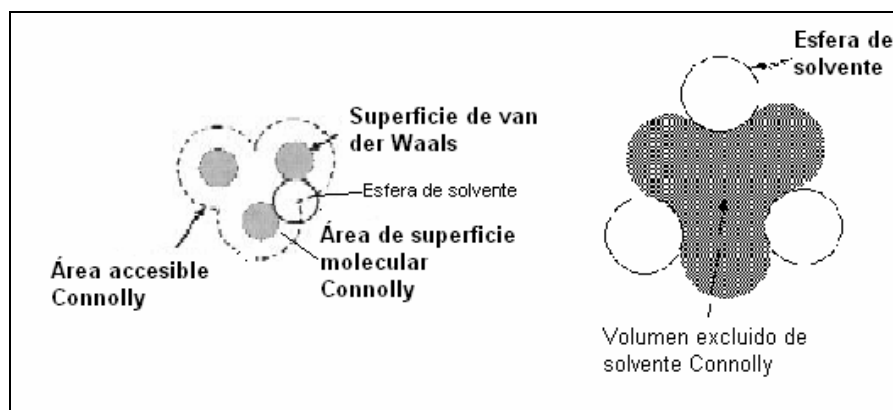


Figura 8.9 Representación del área superficial accesible al solvente, el área de superficie molecular y el volumen excluidos de solvente. [29]

8.5 CONCLUSIONES

Los resultados de los cálculos de MM2 y PM3 demostraron que el rol del agua es crucial para comprender la composición y estructura de las micelas mezcladas que tienen un componente con electrones π . En el caso de la configuración 1, cuando no hay agua incluida, el complejo SUD – DTAB en proporción 1:1 ($X_{\text{SUD}}=0.5$) es más estable, pero cuando se incluye agua la proporción más estable es la 1:2 ($X_{\text{SUD}}=0.33-0.4$), lo que coincide con lo hallado experimentalmente. Para la configuración 2, la proporción más estable es la 1:1 para los sistemas con o sin agua. Esto favorece la formación de mesofases laminares o de cristales.

La presencia de agua en la configuración 1 estabiliza el complejo SUD – DTAB 1:2, en 126 – 146 kJ/mol. En el Capítulo 5 se vio que la composición preferencial es de $X_{\text{SUD}}=0.37$

obtenido de la energía de interacción intermicelar o $X_{\text{SUD}}=0.36$ que proviene de consideraciones geométricas. Teniendo en cuenta las diferentes aproximaciones realizadas, se puede concluir que los distintos métodos dieron resultados similares [19].

El modelo molecular discutido en este capítulo puede explicar la relación molar, éste también mostró una profunda inclusión de los iones bromuro en la capa de Stern, lo que es coherente con los resultados arrojados por las medidas de potencial ζ . Por último, los volúmenes excluidos de solvente por las distintas configuraciones muestran la misma tendencia con la composición de las micelas que los volúmenes molares parciales obtenidos anteriormente.

8.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO

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

- M.L. Ferreira, **M.B. Sierra**, M.A. Morini, P.C. Schulz, “Computational Study of the Structure and Behavior of Aqueous Mixed System Sodium Unsaturated Carboxylate-Dodecyltrimethylammonium Bromide”, *J. Phys. Chem. B*, 110: 17600-17606 (2006).
-

8.7 NOTACIÓN

k_B	constante de Boltzmann
nm	nanometro
ps	picosegundo
T	temperatura absoluta
X_i	fracción molar del componente i en una micela mezclada, sin considerar al solvente

Letras Griegas

β_M	parámetro de interacción intramicelar en micelas mezcladas
ΔH_f	entalpía estándar de formación
$\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$	energía libre de micelización en exceso
ζ	potencial zeta

Acrónimos

DTAB	bromuro de dodeciltrimetilamonio
MM2	mecánica molecular versión 2
PM3	método parametrizado semiempírico versión 3
SDS	dodecilsulfato de sodio
SE	Energía Estérica
SUD	10-undecenoato de sodio
SUDECA	undecanoato de sodio

8.8 BIBLIOGRAFÍA

1. El-Kadi, N.; Martins, F.; Clause, D.; Schulz, P. C. *Colloid Polym. Sci.* 2003, 281, 353-362.
 2. Messina, P.; Morini, M. A.; Schulz, P. C. *Colloid Polym. Sci.* 2003, 281 (11), 1082-1091.
 3. Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C. *Colloid Polym. Sci.* 2003, 282 (6), 633-641.
 4. Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C.; Ferreira, M. L. *Colloid Polym. Sci.* 2005, 283, 1016-1024.
 5. Rodríguez, J. L.; Schulz, P. C.; Pieroni, O.; Vuano, B. *Colloid Polym. Sci.* 2004, 282 (7), 734-739.
 6. Rodríguez, J. L.; Soltero, J. F. A.; Puig, J. E.; Schulz, P. C.; Espinoza-Martínez, M. L.; Pieroni, O. *Colloid Polym. Sci.* 1999, 277, 1215-1219.
 7. Graziani, G.; Lee, B. J. *Phys. Chem.* 2001, 105, 10367-10372.
 8. Tarakeshwar, P.; Choi, H. S.; Lee, S. J.; Lee, J. Y.; Kim, K. S.; Ha, T. K.; Jang, J. H.; Lee, J. G.; Lee, H. J. *Chem. Phys.* 1999, 111 (13), 5838-5850.
 9. Raschke, T.; Levit, M. J. *Phys. Chem. B* 2004, 108, 13492-13500.
 10. Tarakeshwar, P.; Kim, K. S.; Brutschy, B. J. *Chem. Phys.* 2000, 112 (4), 1769-1781.
 11. Shelley, J.; Watanabe, K.; Klein, M. *Int. J. Quantum Chem.* 1990, 17, 103-117.
 12. MacKerrel, A. J. *Phys. Chem.* 1995, 99, 1846.
 13. Bruce, D. C.; Berkowitz, M. L.; Perera, L.; Forbes, M. D. E. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 3788-3793.
 14. Ansbaugh, H. S.; Truskett, T. M.; Debenedetti, P. G. *J. Chem. Phys.* 2002, 116 (7), 2907-2921.
 15. Moura, A. F.; Freitas, L. C. *Braz. J. Phys.* 2004, 34, 64-75.
 16. Pradip, B. R.; Rao, T. K.; Vetrivel, R.; Krishnamurthy, S.; Cases, J. M.; Mielczarski, J. *J. Mol. Graphics Modelling* 1998, 16 (4-6), 206-212.
 17. Urbina-Villalba, G.; Reif, I.; Lupe Mairquez, M.; Rogel, E. *Colloids Surf., A* 1995, 99 (2-3), 207-220.
 18. Sterpone, F.; Marchetti, G.; Pierleone, C.; Marchi, M. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 11504-11510.
 19. Sierra, M. B.; Messina, P. V.; Morini, M. A.; Ruso, J. B.; Prieto, G.; Schulz, P. C.; Sarmiento, F. *Colloids Surf., A* 2006, 277, 75-82.
-

20. Bogusz, S.; Venable, R. M.; Pastor, R. W. J. *Phys. Chem. B* 2000, 104, 5462-5466.
 21. Bogusz, S.; Venable, R. M.; Pastor, R. W. J. *Phys. Chem. B* 2001, 105, 8312-8317.
 22. Tieleman, D. P.; Van der Spoel, D.; Berensen, H. J. C. J. *Phys. Chem. B* 2000, 104, 6380-6385.
 23. Auffinger, P.; Beveridge, D. L. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 234, 413-416.
 24. Johnson, B.; Edholm, O.; Teleman, O. J. *Chem Phys.* 1986, 85, 2259-2264.
 25. Kuhn, H.; Rehage, H. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1833, 111, 158-162.
 26. Bendedouch, D.; Chen, S. J. *Phys. Chem.* 1983, 87, 153-157.
 27. Itri, R.; Amaral, L. Z. J. *Phys. Chem.* 1991, 95, 423-428.
 28. Connolly, M.L., *J. Appl. Cryst.* 1983, 16, 548-558.
 29. Tonetto, G. M.; Ferreira, M. L.; Atias, J. A.; de Lasa; H. I., *AIChE Journal*, 2006, 52, 754-768.
-

9

EFECTO DEL DOBLE ENLACE EN LA FORMACIÓN DE MICELAS MEZCLADAS PARA EL SISTEMA 10-UNDECENOATO DE SODIO – DODECANOATO DE SODIO

9.1 INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores se estableció que la presencia de dobles enlaces en la cadena hidrocarbonada de uno de los componentes causa efectos no previstos en la idealidad de la mezcla de sustancias tensioactivas, originados en la interacción mediante enlaces de hidrógeno entre el agua y los electrones π de los dobles enlaces. Simulaciones computacionales apoyan la explicación de que estas interacciones causan una reducción de la energía libre de la formación de micelas, que es la causa del comportamiento no ideal [1,2].

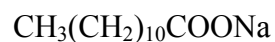
Se encontró en este laboratorio que una mezcla aniónica-aniónica (oleato de sodio-dehidrocolato de sodio) también muestra un comportamiento que puede ser atribuido a esta interacción [3]. Sin embargo, en este caso, la estructura inusual del componente derivado de sales biliares puede también jugar un rol en la interacción no ideal.

Para elucidar en forma inequívoca el efecto del doble enlace, es necesario eliminar todas las demás posibles causas de no idealidad. A fin de determinar cuánto de la no idealidad observada en el sistema SUD – DTAB correspondía a interacciones entre grupos polares de carga opuesta y cuánto a las interacciones del doble enlace del SUD con el agua, se estudió una mezcla de jabones aniónicos que tienen casi la misma longitud de cadena hidrocarbonada y el mismo grupo polar: **dodecanoato de sodio** (SDD) y **10-undecenoato de sodio** (SUD).

Este último surfactante ha sido elegido debido a que fue extensamente estudiado en nuestro laboratorio [1,4-7]. A continuación se presentan sus fórmulas químicas:



Undecenoato de Sodio



Dodecanoato de Sodio

En una mezcla de dos surfactantes hidrocarbonados teniendo el mismo grupo polar (en este caso, carboxilato) y casi la misma longitud de cadena, pero uno de ellos con un grupo vinilo, es necesario obtener valores del parámetro de interacción micelar β_M para varias mezclas y verificar si esos valores difieren estadísticamente de cero, como lo establece la teoría de soluciones regulares combinada con el modelo de micelización considerado como separación de fases, para micelas mezcladas de homólogos.

Sin embargo, hemos estudiado el efecto de la diferencia de longitudes de las cadenas hidrocarbonadas (Δn_C) sobre el valor de β_M en micelas de homólogos mezclados [8], lo que se informa en el Capítulo 11 y encontramos que independientemente de la naturaleza del grupo polar, el parámetro de interacción es negativo (es decir, corresponde a una interacción atractiva) y crece con el incremento de Δn_C . En particular, para $\Delta n_C = 1$ (que es el caso en este capítulo), $\beta_M = \beta_{M \text{ núcleo hidrocarbonado}} = (-0.129 \pm 0.088)k_B T$ [8]. Consecuentemente, si los valores de β_M obtenidos en el sistema mezclado SUD-SDD difieren significativamente (desde el punto de vista estadístico) de este valor, el efecto debe ser asignado a la interacción del grupo vinilo del SUD con el solvente.

9.2 TEORIA

La teoría de micelas mezcladas basada en la teoría de soluciones regulares (o teoría de Rubingh) ha sido detallada en el Capítulo 2.

El método de Evans para determinar el grado de ionización micelar y el método para determinar números de agregación por medidas de fluorescencia, fueron detallados respectivamente en los puntos 3.1.2.1 y 3.7 del Capítulo 3.

9.3 EXPERIMENTAL

El dodecanoato de sodio (SDD) fue obtenido por neutralización de ácido dodecanoico con NaOH. Los demás reactivos como undecenoato de sodio (SUD), ácido dodecanoico, pireno y cloruro de hexadecilpiridinio ($C_{16}PyCl$), fueron obtenidos de Aldrich con pureza mayor al 99% y usados tal como se recibieron.

Para preparar las diferentes muestras, se pesó la cantidad apropiada de cada surfactante y se disolvió en agua bidestilada para producir soluciones concentradas. Entonces se vertió el volumen necesario de cada solución en frascos volumétricos obteniéndose las mezclas correspondientes cuya fracción molar en SUD (sin considerar el agua) varió entre $\alpha_{SUD} = 0$ (solución de SDD 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 se prepararon a una concentración mayor que la predicha por la teoría de soluciones regulares de micelas mezcladas para cada proporción, suponiendo comportamiento ideal.

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. También se utilizaron las técnicas de solubilización de Sudan Negro B ya que este no se disuelve en medio alcalino, determinando la absorbancia a $\lambda = 600$ nm con un espectrofotómetro Spectronic 20, y de cambio de fluorescencia y coloración con Rodamina 6G. A continuación se presentan algunas medidas realizadas:

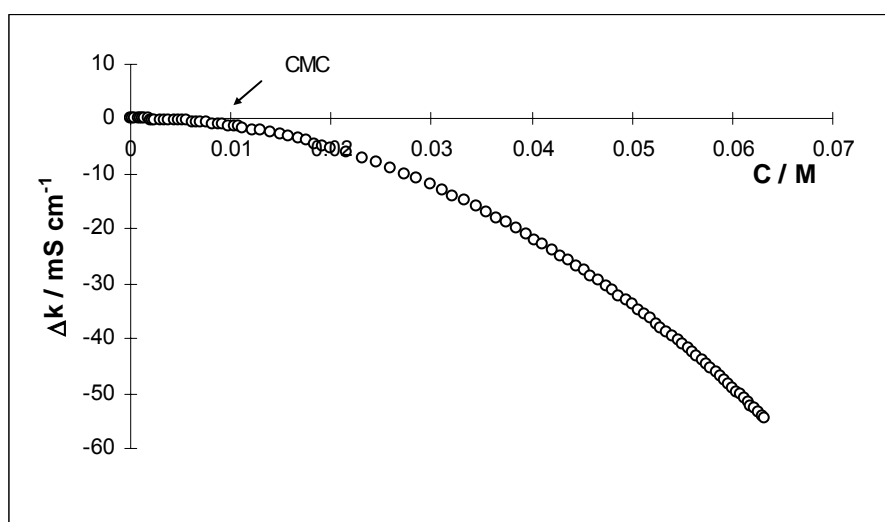


Figura 9.1 $\Delta\kappa$ en función de la concentración molar para $\alpha_{SUD}=0.7$.

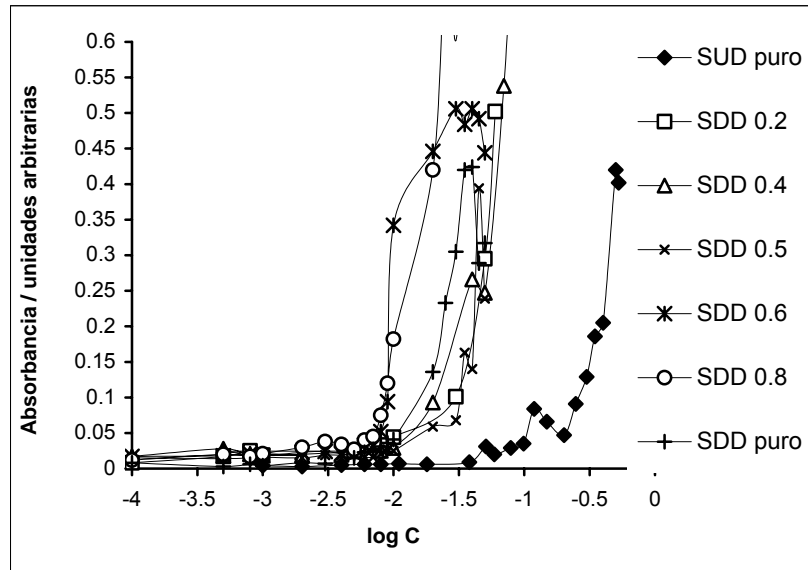


Figura 9.2 Medidas de Absorbancia en función del logaritmo decimal de la concentración molar para diferentes proporciones del sistema SUD-SDD. A cada concentración se le agregan unos cristales de Sudan Negro B, se deja estabilizar y luego se determina la absorbancia.

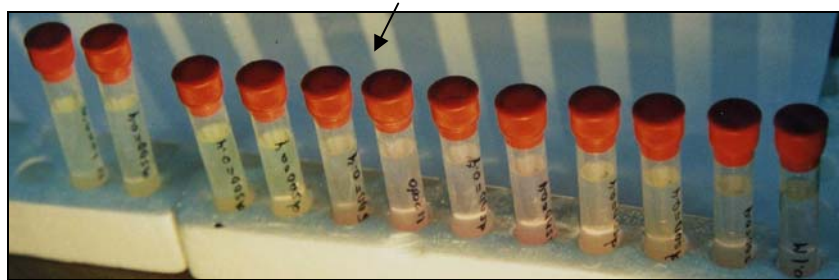


Figura 9.3 Determinación de la CMC de una mezcla $\alpha_{SUD}=0.4$ para el sistema SUD – SDD en agua, mediante el cambio de color y fluorescencia de rodamina 6G. La flecha indica la transición entre soluciones micelares y monoméricas

Los experimentos de fluorescencia estática se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de luminiscencia Perkin-Elmer LS-50B [9]. Se utilizó una cubeta de cuarzo de 10 nm de ancho y una capacidad máxima de 3 mL, que posee un tapón de teflón para evitar procesos de evaporación. El fluorímetro permite trabajar a temperatura controlada ya que puede conectarse a un circuito de agua recirculada en torno a la cubeta de medida. Las rendijas de excitación y de emisión se fijaron a 2,5 nm y la velocidad de barrido se seleccionó en 240 nm/min. En este experimento de fluorescencia estática se ha usado al pireno como sonda fluorescente, mientras que como quencher estático se ha utilizado al cloruro de hexadecilpiridinio ($C_{16}PyCl$). La longitud de onda de excitación (λ_{exc}) fue seleccionada en 342 nm mientras que el espectro de emisión se recogió desde los 360 hasta los 500 nm. El primer y tercer pico de intensidad del pireno aparecen a 373 y 385 nm respectivamente. El par

pireno/ C_{16} PyCl asegura que el tiempo de residencia del quencher en la micela sea mas largo que el tiempo de vida de la sonda de fluorescencia [10]. Las disoluciones se prepararon siguiendo el procedimiento de Infelta y Grätzel [11] de la siguiente manera: primeramente se añadió un volumen ($\sim 100 \mu\text{L}$) de una disolución de pireno en etanol $2,636 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a un vial y se evaporó el disolvente con una leve corriente de aire. Una vez que el pireno cristalizó, se agregó la disolución de SUD + SDD a una fracción molar α_{SUD} conocida y a una concentración 2CMC para asegurar la presencia de micelas mezcladas y la solubilización de las sondas en las micelas. A continuación se añadieron 1,5 mL de la disolución Pireno + SUD + SDD a la cubeta de cuarzo. Esta disolución constituyó la primera medida de intensidad de fluorescencia I_0 , caracterizada por la ausencia del quencher. El resto de la disolución Pireno + SUD + SDD, fue agregado a un vial conteniendo una cantidad conocida de C_{16} PyCl, formando así la disolución de quencher (Q + Pireno + SUD + SDD); con la que se tituló a la solución contenida en la cubeta de cuarzo y se determinó la fluorescencia luego de cada agregado. Se observó que la intensidad del pireno fue disminuyendo y se registró la intensidad del primer y tercer pico.

La concentración de pireno en la solución es constante alrededor de $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ y la concentración de quencher se varió dependiendo de la fracción molar del sistema, de 0 a $22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Estos valores dan una relación de concentraciones de $[\text{pireno}]/[\text{micelas mezcladas}] = 0.01$ y de $[\text{quencher}]/[\text{micelas mezcladas}] = 0.9$, asegurando así la distribución de Poisson [11-14]. Aunque el quencher es un surfactante y se espera que se mezcle con las micelas de SUD-SDD, su concentración es baja comparada con la de los dos jabones, por lo tanto se asume que no produce ningún efecto de interacción con la micela [15].

Todas las medidas se hicieron a $25.00 \pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$.

9.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.4.1 ANÁLISIS DE LAS MICELAS MEZCLADAS SEGÚN LA TEORÍA DE SOLUCIONES REGULARES

La Figura 9.4 representa los valores obtenidos de CMC en función de la fracción molar de SUD, α_{SUD} , se puede observar que los valores son inferiores a los que tendría una mezcla ideal.

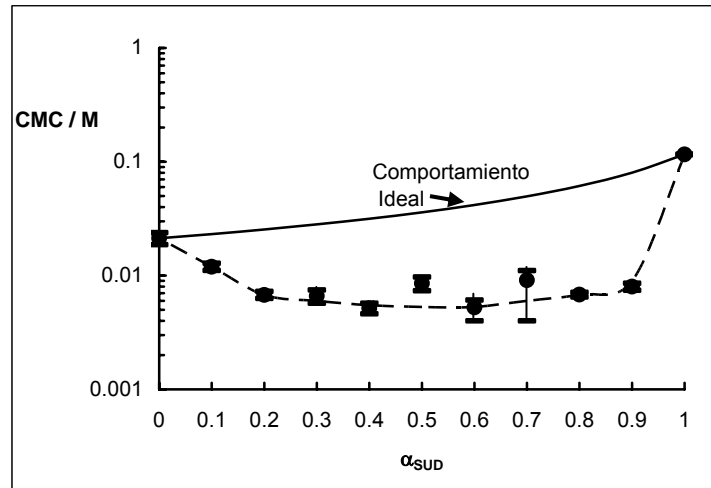


Figura 9.4 Concentración micelar crítica para el sistema SUD-SDD en función de la composición total de la mezcla de surfactantes, determinadas por medidas de conductividad, solubilización con colorantes y Rodamina 6G.

La Figura 9.5 muestra la composición de las micelas, X_{SUD} , en función de la composición total α_{SUD} , calculada por el procedimiento detallado en el punto 2.2 del Capítulo 2. Se puede ver claramente que hay una composición preferencial, $X_{SUD} \approx 0.35-0.48$, similar a lo obtenido en el Capítulo 5 para SUD-DTAB con $X_{SUD} \approx 0.33-0.47$. Se observa que la proporción más favorable en las micelas resulta la de $\alpha_{SUD} = 0.4$ con $X_{SUD} = 0.4$. Las micelas con $\alpha_{SUD} < 0.4$ son más ricas en SUD que la solución intermicelar, lo cual no era lo esperado ya que el SUD es más soluble en agua que el SDD. Las micelas con $\alpha_{SUD} > 0.4$ son más ricas en SDD. Esto indica que hay algún tipo de interacción no prevista en la teoría empleada.

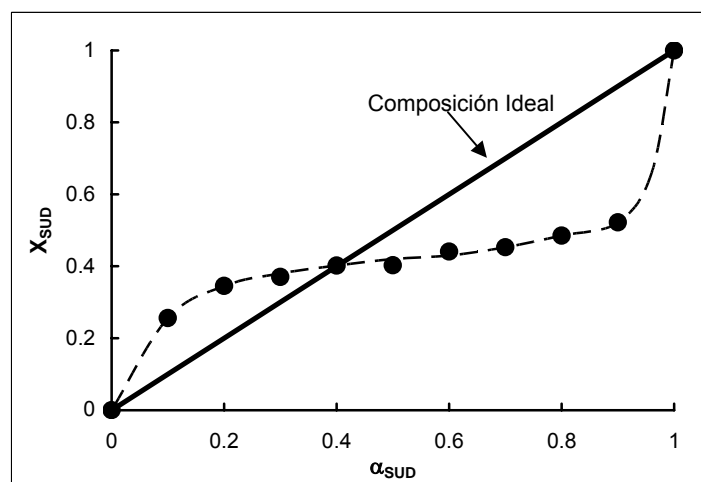


Figura 9.5 Composición de las micelas mezcladas en función de la composición total de surfactante.

La Figura 9.6 representa el parámetro de interacción β_M en función de la composición de las micelas X_{SUD} , calculado según el punto 2.2 del Capítulo 2. Todas las mezclas muestran

valores más negativos de β_M que los obtenidos por diferencia de longitud de cadena ($(-0.129 \pm 0.088)k_B T$) [8]. Los valores se encuentran entre los encontrados para sistemas iónicos – no iónicos como la mezcla SDS – poli(oxietileno) (4) dodecileter ($-3.9 k_B T$) [16] y el sistema catiónico decilsulfato de sodio – bromuro de deciltrimetilamonio ($-13.2 k_B T$) [17]. Esto indica comportamiento no ideal. La Figura 9.6 muestra un máximo en $\beta_M = (-4.22 k_B T)$ en $X_{SUD} = 0.397$, parece extraño por estar cerca de la composición preferencial. Sin embargo, de la Figura 9.5 se desprende que la composición de la micela coincide con la composición total del surfactante, es decir, cuando $X_{SUD} = 0.4$ el sistema se comporta como ideal y β_M debe disminuir. El parámetro de interacción no puede ser cero porque la conformación de los surfactantes en la micela no es la misma que en los surfactantes puros. En las micelas de SDD puro algunas porciones de las cadenas saturadas permanecerán en contacto con el agua y en las micelas de SUD puro, algunos grupos insaturados permanecerán en el medio hidrocarbonado. Estas situaciones están representadas en la próxima Ecuación 9.1 por W_{11} y W_{22} ya que el parámetro β_M está relacionado con las interacciones moleculares en la micela mezclada por [18]:

$$\beta_M = N_A(W_{11} + W_{22} - 2W_{12}) \quad (9.1)$$

donde W_{11} y W_{22} son la energía de interacción entre moléculas en una micela de un surfactante puro y W_{12} aquella entre las dos especies en la micela mezclada, siendo N_A el número de Avogadro. En la composición preferencial la micela tendrá cadenas de SDD en todo el medio hidrocarbonado y los grupos vinilos todos en contacto con el agua. Esto significa que W_{12} es diferente de W_{11} y W_{22} y por lo tanto da un valor de β_M máximo, lo cual es similar a lo esperado en mezclas de surfactantes iónicos – no iónicos.

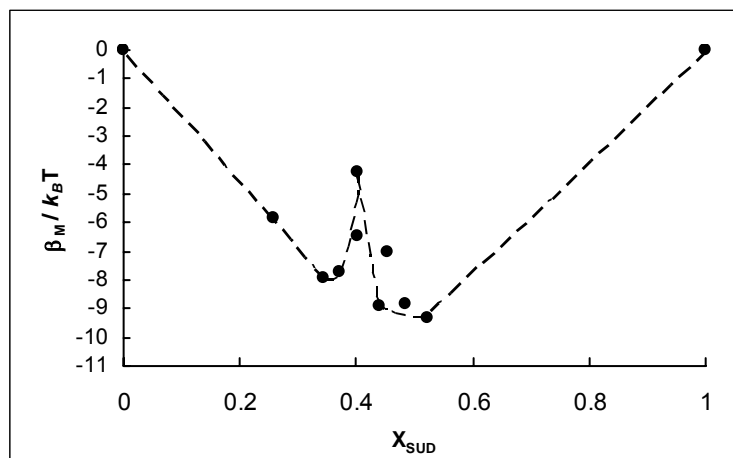


Figura 9.6 Parámetro de interacción β_M en función de la composición de la micela en la CMC, X_{SUD} , obtenido por el procedimiento de Rubingh.

El grado de ionización de las micelas, α , obtenido de la ecuación de Evans, como se observa en la Figura 9.7, es estadísticamente independiente de la composición de la mezcla de surfactantes $\alpha = 0.206 \pm 0.015$ (con la excepción de la mezcla con $\alpha_{SUD} \approx 0.1$). Entonces, si se considera que el parámetro β_M refleja las dos principales contribuciones a la energía libre de micelización mezclada, la contribución electrostática en la ecuación $\beta_M = \beta_{M,núcleo} + \beta_{M,elec}$ debe ser cercana a cero. Debe recordarse que β_M es la energía de interacción en exceso entre componentes, entonces un valor de α independiente de α_{SUD} indica que la estructura de la capa de Stern no cambia significativamente, por lo tanto, toda no idealidad debe provenir de $\beta_{M,núcleo}$.

Una posible explicación de la forma de la Figura 9.7 es que la inclusión de unas pocas moléculas de SUD en las micelas de SDD ($\alpha_{SUD} \approx 0.1$) produce una separación de los grupos carbonilo de la capa de Stern por intercalación de los grupos vinilo, disminuyendo el potencial superficial y aumentando α , pero a $\alpha_{SUD} \geq 0.2$, la capa de Stern de las micelas mezcladas tiene esencialmente la estructura de las de SUD puro, y en consecuencia el valor del grado de ionización se hace prácticamente independiente de la composición.

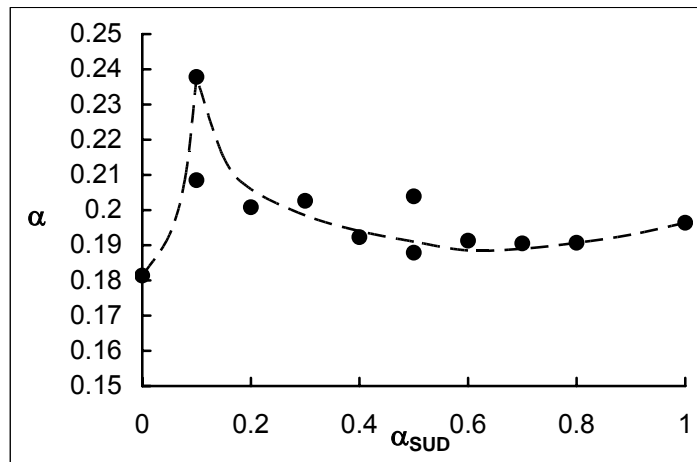


Figura 9.7 Grado de ionización en función de la composición de la mezcla.

La Figura 9.8 representa los coeficientes de actividad γ_M de los surfactantes en las micelas mezcladas calculados con:

$$\gamma_{SUD,M} = \exp(\beta_M X_{SDD}^2) \tag{9.2}$$

$$\gamma_{SDD,M} = \exp(\beta_M X_{SUD}^2) \tag{9.3}$$

Se puede ver que γ_{SUD} es casi constante y mucho menor que γ_{SDD} en las micelas mezcladas, lo que indica que la situación energética de las moléculas de SUD en las micelas no cambia significativamente con la composición. Se puede pensar que en todas las composiciones exploradas los grupos vinilo están en contacto con agua y entonces no cambia significativamente la energía del SUD en las micelas. La disminución de γ_{SDD} con el aumento de X_{SUD} se puede interpretar por la suposición de que el aumento de SUD en las micelas reducirá el contacto entre las cadenas saturadas del SDD y el agua. Como este contacto es energéticamente desfavorable, la reducción del contacto debe aumentar la solubilidad de las moléculas de SDD en las micelas y por eso se reduce su coeficiente de actividad.

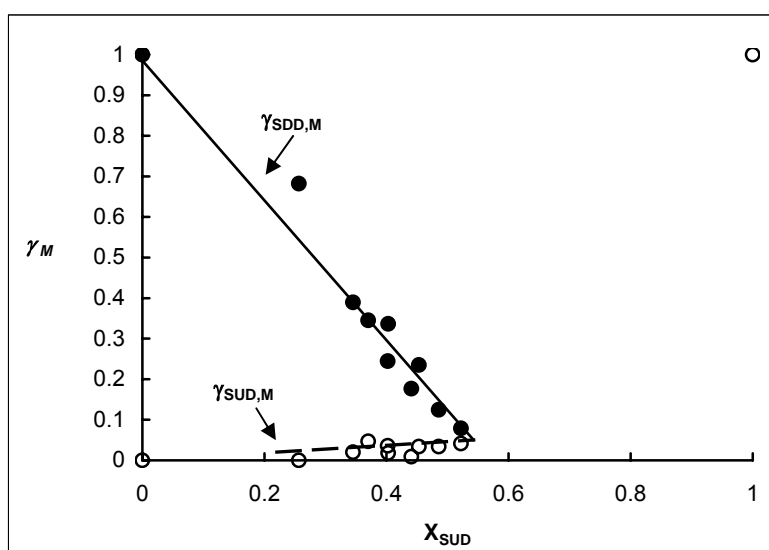


Figura 9.8 Coeficientes de actividad de los componentes en las micelas mezcladas en función de la composición de las micelas en la CMC, obtenidos por el procedimiento de Rubingh.

Entonces, los valores de β_M obtenidos pueden ser atribuidos al efecto de los enlaces hidrogeno entre el agua y los electrones π . Cabe aclarar que este efecto no es considerado por las teorías de micelas más empleadas en la literatura y que es una verificación directa de la interacción de electrones π con el agua. En general la interacción entre el agua y los electrones π aromáticos está mejor establecida, pero las interacciones con dobles enlaces alifáticos son objeto de controversia.

9.4.2 NÚMERO DE AGREGACIÓN DE LAS MICELAS MEZCLADAS

El estudio de la fluorescencia en estado estacionario se llevó a cabo con el fin de conocer el número de agregación de las micelas mezcladas, N . Para ello se realizaron espectros de emisión de fluorescencia del pireno para distintas disoluciones de: [Pireno + SUD + SDD] a determinadas fracciones molares α_{SUD} , tanto en ausencia como en presencia de distintas concentraciones de $C_{16}PyCl$. Como ejemplo se presenta en la Figura 9.9 el espectro de emisión de fluorescencia del pireno a $\alpha_{SUD} = 0,6043$ para distintas concentraciones de quencher.

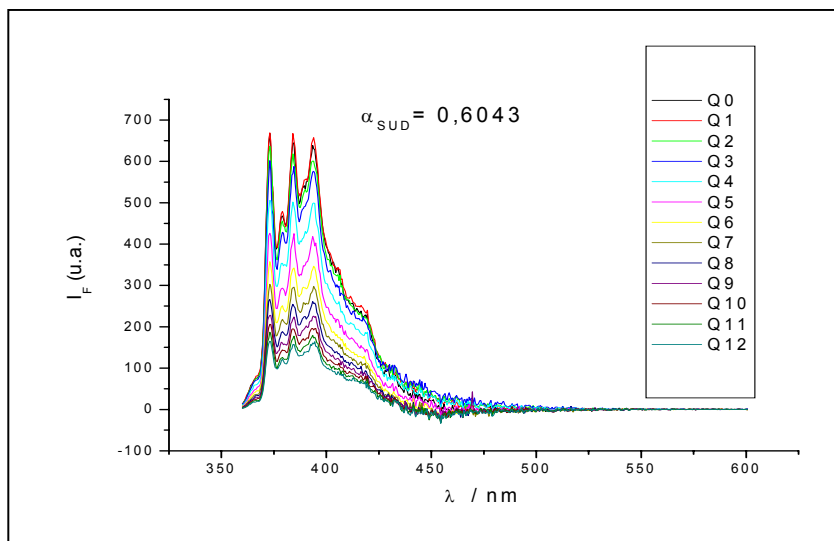


Figura 9.9 Espectro de emisión de fluorescencia de pireno $2 \cdot 10^{-6}$ M en disolución acuosa de SUD + SDD postmicelar a $\alpha_1 = 0,6043$, $[S]_{tot} = 0.0241$ M y a una temperatura constante de 298,15 K. La curva Q0 está medida en ausencia de quencher $C_{16}PyCl$, mientras que las curvas Q1 a Q12 se dan en presencia de $C_{16}PyCl$ con un rango de concentraciones de $0,30 \cdot 10^{-5}$ a $21,5 \cdot 10^{-5}$ M.

Representando el logaritmo decimal de la intensidad del primer pico de emisión del pireno, $\ln I^1$, en función de la concentración de quencher, $[Q]$, se logra calcular N para cada α_{SUD} a partir de las pendientes de las rectas de ajuste, según la ecuación [12, 14]:

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{[Q]}{[micelas\ mezcladas]} = \ln I_0 - \frac{N[Q]}{[S]_{tot}^{mic}} \tag{9.4}$$

teniendo en cuenta que $[S]_{tot}^{mic} = ([S]_{tot} - CMC)$ es la concentración de tensioactivo total dentro de la micela mixta, con $[S]_{tot}$ la concentración total de tensioactivo y CMC es la concentración micelar crítica. I y I_0 son las intensidades de fluorescencia medidas en presencia y ausencia de

quencher, respectivamente; [Q] es la concentración de quencher en la micela; [micelas mezcladas] es la concentración de micelas presentes en la disolución y N es el número de agregación. La Figura 9.10 presenta los valores experimentales de $\ln I^I$ en función de [Q] para un $\alpha_{SUD} = 0,6043$, así como el ajuste lineal de los datos. Se presenta a continuación un ejemplo de cálculo del número de agregación para la mencionada proporción.

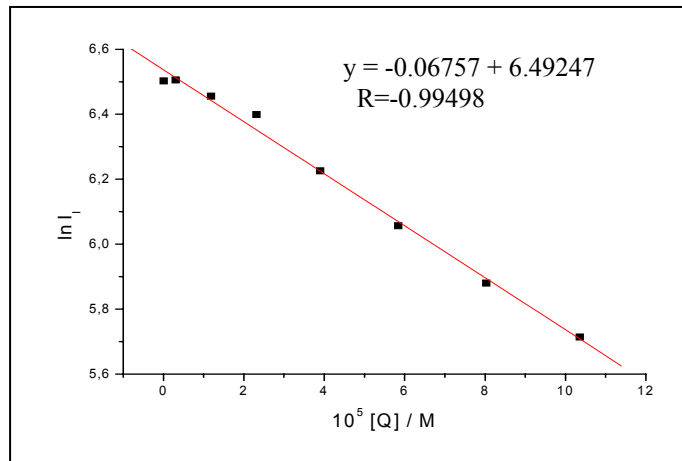


Figura 9.10 Representación del logaritmo neperiano de la intensidad de fluorescencia del primer pico del espectro del pireno, $\ln I^I$, en función de [Q] para una disolución Pireno + SUD+ SDD posmicelar, donde la [Pireno] = $2 \cdot 10^{-6}$ M y $\alpha_{SUD} = 0,6043$.

$$[S]_{tot}^{mic} = [S]_{tot} - CMC = 0.0241 \text{ M} - 0.0053 \text{ M} = 0.0188 \text{ M y:}$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = -\frac{N}{[S]_{tot}^{mic}} \tag{9.5}$$

$$-0.06757 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} = -\frac{N}{0.0188 \text{ M}} \rightarrow N = 127 \tag{9.6}$$

El resto de las medidas dieron gráficos similares.

La Figura 9.11 muestra el número de agregación N calculado por las medidas de fluorescencia. Se puede observar que el comportamiento es fuertemente no ideal y más elevado que el esperado; esto es acorde con los valores altamente negativos del parámetro de interacción. El valor obtenido del número de agregación para SDD fue de 84.8; en literatura no se encontraron datos para comparar, pero para dodecanoato de potasio a 25 °C $N = 39$ [19], o desde 52 (C=5% en peso) a 69 (C=30% en peso) [20]. Tampoco se encontraron datos para el SUD. El valor obtenido para el número de agregación del SUD puro fue de 60.1. El valor

máximo encontrado para estas mezclas fue para $\alpha_{\text{SUD}} = 0.8$ con $N=142.5$ que corresponde a $X_{\text{SUD}} = 0.47$, es decir la composición de micela alrededor de la cual se encuentra el mínimo valor de β_M que puede verse en la Figura 9.6, lo cual está de acuerdo con la idea de que cuanto más intensa es la interacción atractiva, mayor es el tamaño de la micela.

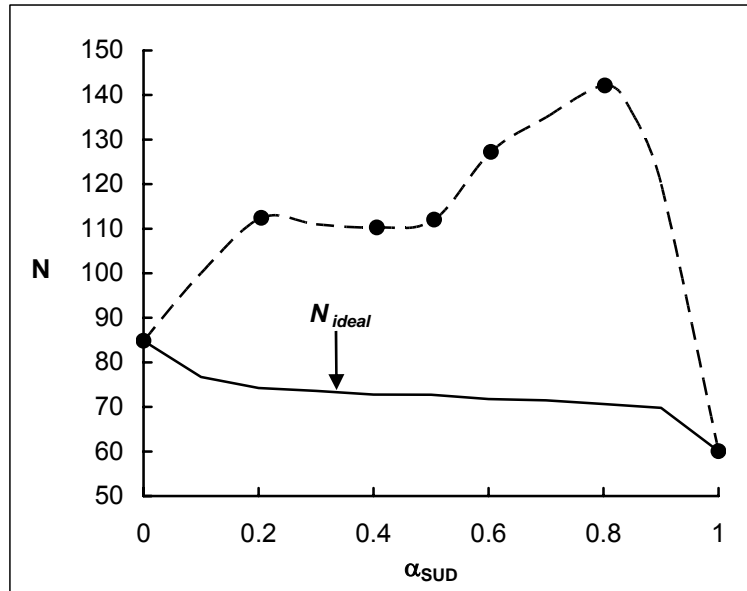


Figura 9.11 Número de agregación para las micelas mezcladas a 2 veces la CMC, obtenidos por el método de fluorescencia estático.

El número de agregación ideal, N_{ideal} , se calcula como:

$$1/N_{\text{ideal}} = \sum X_i/N_i \quad (9.7)$$

con N_i el número de agregación de la micela i pura [21].

9.5 CONCLUSIONES

Como conclusión general del trabajo se ha verificado que la causa de la no idealidad de la mezcla es la interacción entre los dobles enlaces de uno de los componentes de la mezcla y el agua, ya que la estructura e ionización de la capa iónica de Stern micelar no ha sido modificada; y la no idealidad del sistema es mucho mayor que la esperable de la diferencia de longitudes de cadenas hidrocarbonadas, se presenta un análisis más detallado sobre esta conclusión en el Capítulo 11.

Hay una composición preferencial de las micelas que aparece en $X_{\text{SUD}} \approx 0.33-0.47$.

En las micelas mezcladas el contacto entre las cadenas hidrocarbonadas del SDD y el agua se reduce cuando aumenta la proporción de SUD en las micelas, dando una mayor estabilidad a éstas.

El grado de ionización de las micelas es casi independiente de la composición, lo cual implica que la contribución electrostática a la energía de interacción intramicelar en exceso es insignificante.

Los números de agregación de las micelas mezcladas reflejan el comportamiento no ideal y se obtienen valores más altos que los esperados teóricamente. El valor máximo obtenido corresponde al mínimo del parámetro de interacción.

El efecto del doble enlace debe ser tenido en cuenta en el análisis del comportamiento de micelas mezcladas. Para analizar teóricamente esta conclusión se realizaron simulaciones computacionales que se han detallado en el Capítulo 8.

9.6 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, E. Junquera, E. Aicart, “Effect of double bonds in the formation of sodium dodecanoate and sodium 10-undecenoate mixed micelles in water”, *J. Phys. Chem. B*, 111: 11692-11699 (2007).

AGRADECIMIENTO:

A la Universidad Complutense de Madrid donde se realizó parte del trabajo gracias al Proyecto de Cooperación Interuniversitaria A/ 3263/05 concedido por la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI) que me permitió una estadía de dos meses y medio en Madrid.

9.7 NOTACIÓN

C	concentración total de la mezcla
I	intensidad de fluorescencia medida en presencia de quencher
I_0	intensidad de fluorescencia medida en ausencia de quencher
k_B	constante de Boltzmann
M	concentración molar: mol/litro
N	número de agregación
N_A	número de Avogadro
N_i	número de agregación del componente i
N_{ideal}	número de agregación para comportamiento ideal
$[Q]$	concentración de quencher en la micela
$[S]_{tot}$	concentración total de tensioactivo
$[S]_{tot}^{mic}$	concentración de tensioactivo total dentro de la micela mixta
T	temperatura absoluta
W_{ii}	energía de interacción entre moléculas en una micela de un surfactante puro
W_{12}	energía de interacción entre las dos especies en la micela mezclada
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
$\beta_{M,elec}$	contribución electrostática de la capa de Stern al parámetro de interacción intramicelar en micelas mezcladas
$\beta_{M,núcleo}$	contribución del núcleo hidrocarbonado al parámetro de interacción intramicelar en micelas mezcladas
$\gamma_{i,M}$	coeficiente de actividad del componente i en la micela mezclada
$\Delta\kappa$	diferencia entre la conductividad específica extrapolada desde concentraciones premicelares y la conductividad total
Δn_C	diferencia de longitudes de las cadenas hidrocarbonadas
λ_{exc}	longitud de onda de excitación

Acrónimos

$C_{16}PyCl$	cloruro de hexadecilpiridinio
CMC	concentración micelar crítica
DTAB	bromuro de dodeciltrimetilamonio
SDD	dodecanoato de sodio
SUD	undecenoato de sodio

9.8 BIBLIOGRAFÍA

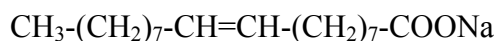
1. Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C.; Ferreira, M. L. *Colloid Polym. Sci.* (2005), 283, 1016.
 2. Ferreira, M. L.; Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C. *J. Phys. Chem.* (2006), 110, 17600.
 3. Messina, P.; Morini, M. A.; Schulz, P. C. *Colloid Polym. Sci.* (2003), 281, 1082.
 4. Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C. *Colloid Polym. Sci.* (2003), 282, 633.
 5. Sierra, M. B.; Messina, P. V.; Morini, M. A.; Ruso, J. M.; Prieto, G.; Schulz, P. C.; Sarmiento, F. *Colloids Surf., A* (2006), 277, 75.
 6. Rodríguez, J. L.; Schulz, P. C.; Puig, J. E. *Colloid Polym. Sci.* (1999), 277, 1072.
 7. Rodríguez, J. L.; Schulz, P. C.; Pieroni, O.; Vuano, B. *Colloid Polym. Sci.* (2004), 282, 734.
 8. Schulz P. C.; Rodríguez, J. L.; Minardi, R. M.; Sierra, M. B.; Morini, M. A. *J. Colloid Interface Sci.* (2006), 303, 264.
 9. Junquera, E.; Peña, L.; Aicart, E. *Langmuir* (1997), 13, 219.
 10. Malliaris, A.; Lang, J.; Zana, R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1986), 82, 109.
 11. Infelta, P.; Gratzel, M. *J. Chem. Phys.* (1979), 70, 179.
 12. Zana, R. *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*; Marcel Dekker Inc.: New York, (1987).
 13. Infelta, P. P. *Chem. Phys. Lett.* (1979), 61, 88.
 14. Turro, N. J.; Yekta, A. *J. Am. Chem. Soc.* (1978), 100, 5951.
 15. Hansson, P.; Jonsson, B.; Strom, C.; Soderman, O. *J. Phys. Chem. B* (2000), 104, 3496.
 16. Rubingh, D. N. In *Solution Chemistry of Surfactants*, Vol. 1; Mittal, K. L., Ed.; Plenum Press: New York, (1979); p 337.
 17. Holland, P. M.; Rubingh, D. N. *J. Phys. Chem.* (1983), 87, 1984.
 18. Rubingh D.N. en Mittal K.L. (ed.) *Solution Chemistry of Surfactants*, vol. I, Plenum, New York, p. 337 (1979)
 19. Mattoon, R. W.; Stears, R. S.; Harkins, W. D. *J. Chem. Phys.* (1948), 16, 644.
 20. Wikander, G.; Johansson, L. B. Å. *Langmuir* (1989), 5, 728.
 21. Bucci, S.; Fagotti, C.; de Giorgio, V.; Piazza, R. *Langmuir* (1991), 7, 824
-

10

ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN A BAJA CONCENTRACIÓN DE SOLUCIONES DE OLEATO DE SODIO – LINOLEATO DE SODIO

10.1 INTRODUCCIÓN

Para determinar si la presencia de dobles enlaces en ambos componentes de la mezcla produce algún efecto, se ha estudiado la concentración micelar crítica (CMC) y la adsorción en la interfaz aire / solución de mezclas acuosas de **Oleato de sodio** (**NaOL**, componente 1), un tensioactivo con un doble enlace en el medio de la cadena hidrocarbonada, y **Linoleato de sodio** (**NaLin**, componente 2), un jabón con dos dobles enlaces en la cadena hidrocarbonada. La estructura de los dos componentes es:



Oleato de Sodio



Linoleato de Sodio

10.2 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 y en el punto 2.4 se explica la teoría de adsorción en la interfaz aire / solución. El criterio de Motomura se introduce en el desarrollo del presente capítulo.

El cálculo del grado de ionización micelar por mediciones de conductividad ha sido descrito en el punto 3.1.2.1 del Capítulo 3.

10.3 EXPERIMENTAL

Para el estudio se prepararon mezclas con las siguientes proporciones molares aproximadas sin tener en cuenta el agua: $\alpha_1 = \alpha_{\text{NaOL}} = 0$ (solución de NaLin puro), 0.2, 0.4, 0.5, 0.65, 0.8 y 1 (solución de NaOL puro); estas soluciones fueron preparadas a concentraciones 5 veces la CMC calculada suponiendo comportamiento ideal de la mezcla, para estudiar la transformación estructural del sistema. La preparación de las mezclas es la misma que la detallada en el inciso 5.3 del Capítulo 5.

Para determinar la CMC, el sistema fue estudiado mediante medidas de conductividad, tensión superficial, pH y solubilización de un colorante hidrofóbico, Sudan III.

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.

Para verificar los valores determinados de CMC se utilizó la técnica de solubilización de Sudan III descrita en el punto 3.4.1 del Capítulo 3, determinando la absorbancia a $\lambda = 490$ nm con un espectrofotómetro Spectronic 20.

Las mediciones de pH se realizaron con un milivoltímetro y pHímetro CRIBABB con electrodo de vidrio Broade & James. Se presentan algunas consideraciones en el punto 2.7 del Capítulo 2.

Las medidas de tensión superficial fueron realizadas con un tensiómetro Du Noüy (Krüss) termostático a 25 °C. La técnica se detalla en el punto 3.3 del Capítulo 3.

Todas las medidas se hicieron a 25 °C.

10.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

10.4.1 ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN EN EL INTERIOR DE LA SOLUCIÓN

La Figura 10.1 muestra la determinación de la CMC de una mezcla a 298,15 K, mediante el uso de $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{\text{extrapolada}}$ en función de la concentración total de tensioactivo, donde κ es la conductividad específica de la solución y $\kappa_{\text{extrapolada}}$ la extrapolada a partir del ajuste lineal de valores de κ a muy baja concentración. Este procedimiento intensifica los cambios de pendiente y facilita la detección de la CMC.

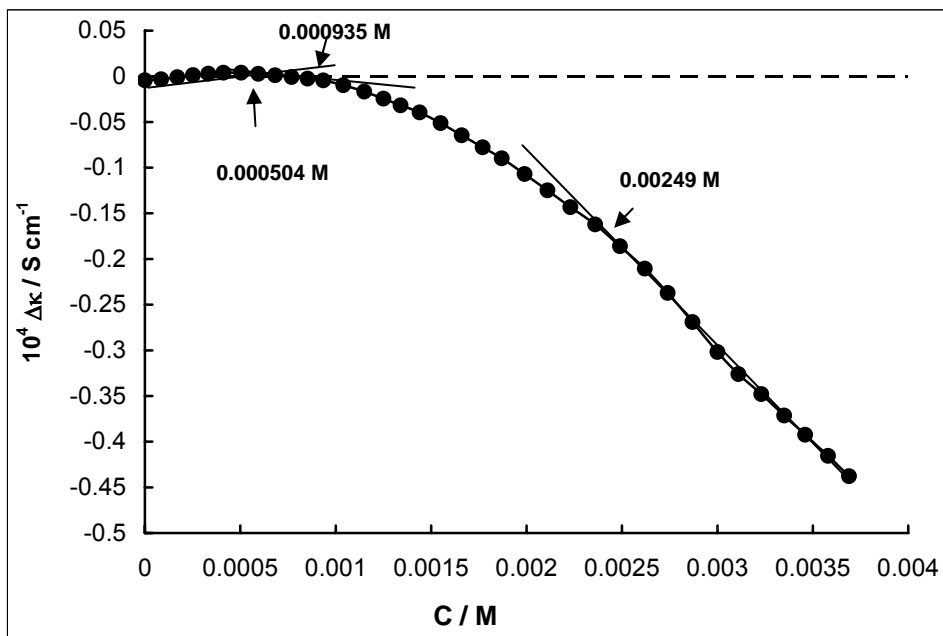


Figura 10.1: $\Delta\kappa$ en función de la concentración total para la mezcla de NaOL – NaLin con $\alpha_1 = 0.22$. Notar que se detectan tres quiebres, a 0.000504 M, 0.000935 M y 0.00249 M.

En la Figura 10.1 se detectan tres quiebres, a 0.000504 M, 0.000935 M y 0.00249 M, respectivamente. Lo mismo se observa en general en las otras muestras analizadas, de modo que es necesario realizar otras determinaciones además de la conductividad, que permitan asignar los quiebres a diferentes cambios en la agregación de las moléculas de surfactante. Por esa razón, se realizaron mediciones de tensión superficial, pH y solubilización de Sudan III.

En la Figura 10.2 se muestran los gráficos de $\Delta\kappa$ de todas las mezclas.

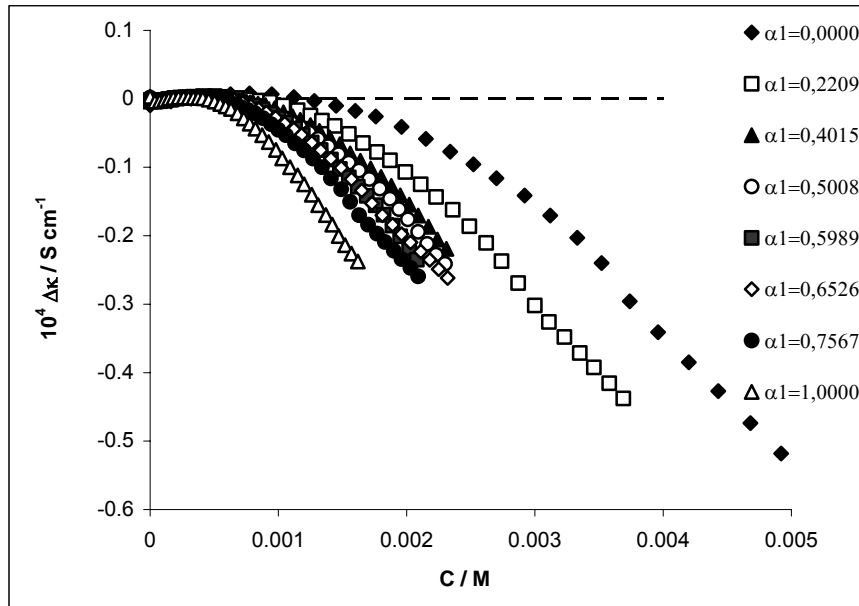


Figura 10.2: $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{\text{extrapolado}}$ en función de la concentración total de tensioactivo, a varios valores de fracción molar α_1 a $T=25^\circ\text{C}$ para la mezcla de NaOL (1) + NaLin (2).

La Figura 10.3 muestra la tensión superficial de la mezcla con $\alpha_1 = 0.65$, donde se observan dos quiebres, el segundo de los cuales corresponde probablemente a la CMC. Situaciones similares se detectaron en las otras muestras.

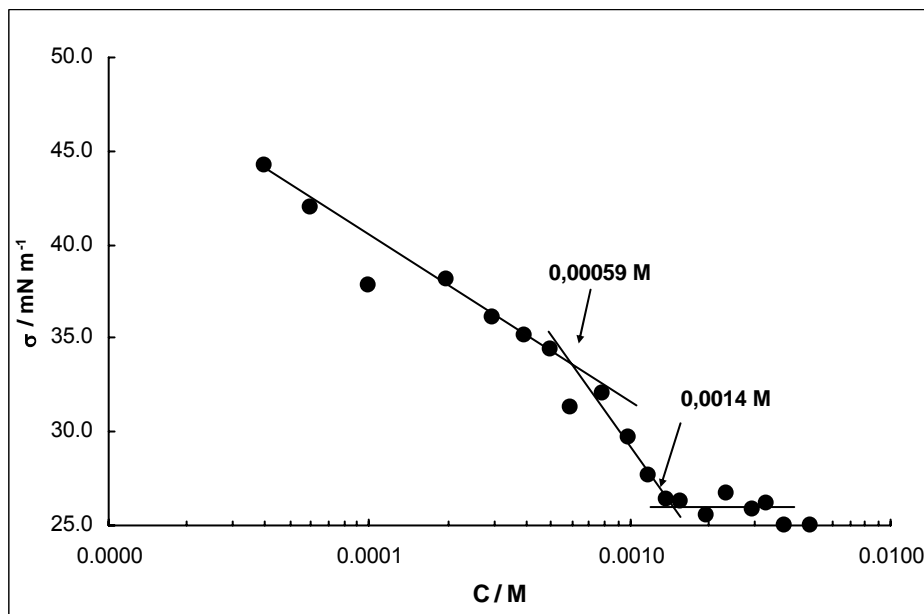


Figura 10.3: Tensión superficial en función de la concentración total, para la mezcla con $\alpha_1 = 0.65$. Notar los dos quiebres a 0.0059 M y 0.0014 M.

La Figura 10.4 muestra la dependencia de la tensión superficial de las soluciones con la concentración para distintos valores de α_{NaOL} . Puede verse que en general la tensión

superficial sigue disminuyendo por encima de la CMC. Esto indica que la estructura micelar debe cambiar con la concentración. Este fenómeno se produce en algunos sistemas mezclados, por ejemplo en soluciones de n-decil metil sulfóxido (DeMS) – heptaoxieltilen n-dodecil éter, pero no en otros, tales como DeMS- CTAB [1]. En otros sistemas la tensión superficial luego de la CMC aumenta [2].

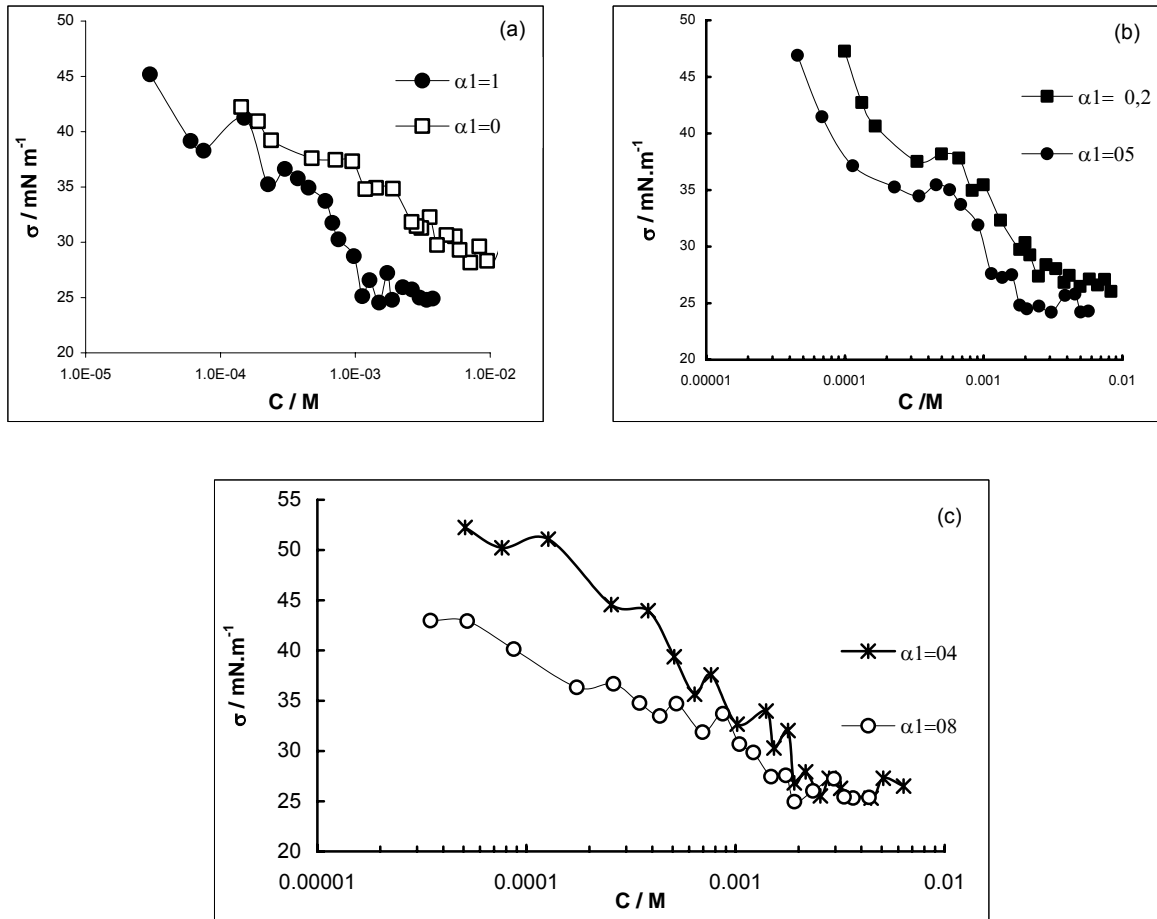


Figura 10.4: Tensión superficial en función de la concentración para mezclas de diferente composición. (a) □ Linoleato de sodio, ● Oleato de sodio. (b) ■ $\alpha_1=0.2$, ● $\alpha_1=0.5$. (c) * $\alpha_1=0.4$, ○ $\alpha_1=0.8$

Se midió la absorbancia del sobrenadante de las muestras tratadas con Sudan III, las gráficas de absorbancia en función de la concentración de la mezcla de tensioactivos se observan en las Figuras 10.5 a 10.7. Puede verse que tanto en NaLin como en el sistema mezclado con $\alpha_{NaOL} = 0.2$ hay tres quiebres, mientras que en el de NaOL puro solo hay dos. En los sistemas con tres quiebres, el primero corresponde a la formación de premicelas, la segunda es la CMC propiamente dicha, y la tercera corresponde a un cambio estructural de las micelas, posiblemente un cambio de esferas a cilindros o discos, ya que éstas formas, al tener uno o los dos radios de curvatura infinitos, tienen una presión de Laplace menor que una

esfera, y consecuentemente su capacidad de solubilizar moléculas hidrofóbicas grandes como las de Sudan III aumenta, causando el fuerte incremento de pendiente de la dependencia de la absorbancia con la concentración total [3, 4].

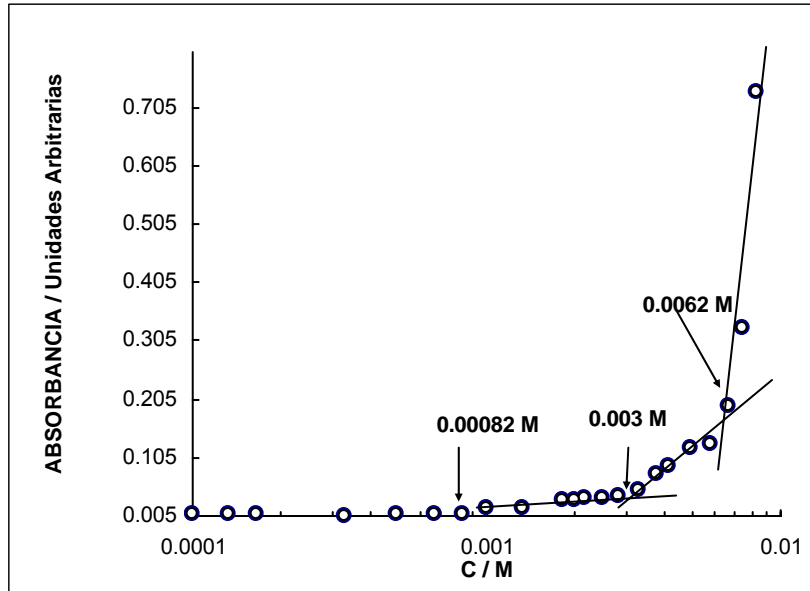


Figura 10.5: Absorbancia del sobrenadante en función de la concentración total para muestras de $\alpha_{\text{NaOL}} = 0.2$

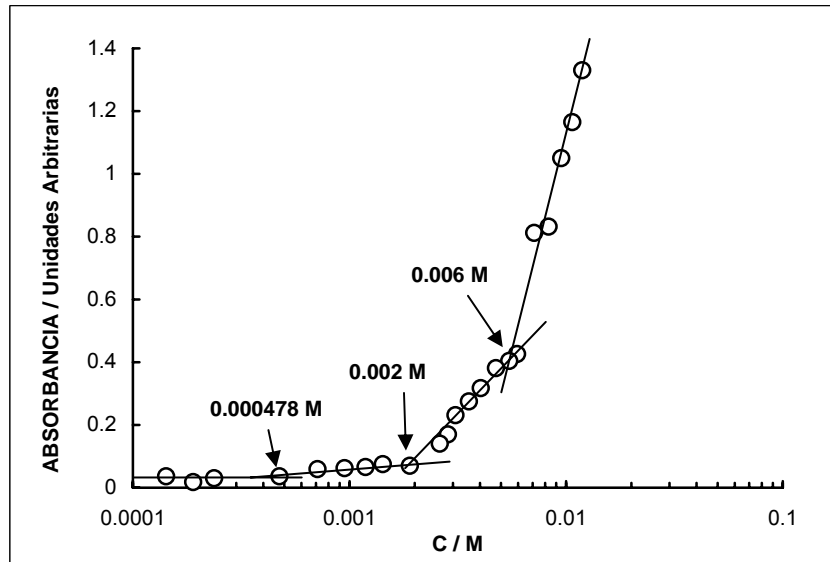


Figura 10.6: Absorbancia en función de la concentración de Linoleato de sodio puro, se observan tres quiebres.

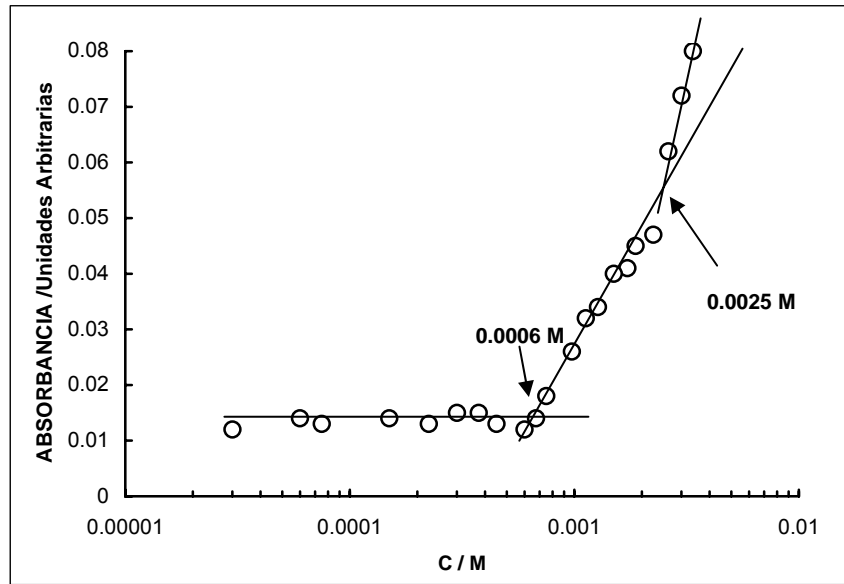


Figura 10.7: Absorbancia en función de la concentración de Oleato de sodio puro, se observan dos quiebres

La Figura 10.8 muestra, como ejemplo, el grado de hidrólisis (determinado mediante mediciones de pH como $\beta = [\text{OH}^-]/C$) para el sistema con $\alpha_{\text{NaOL}} = 0.2$, donde pueden verse dos quiebres, el primero correspondiente a la CMC y el segundo al cambio estructural. El resto de las proporciones estudiadas presenta gráficas similares.

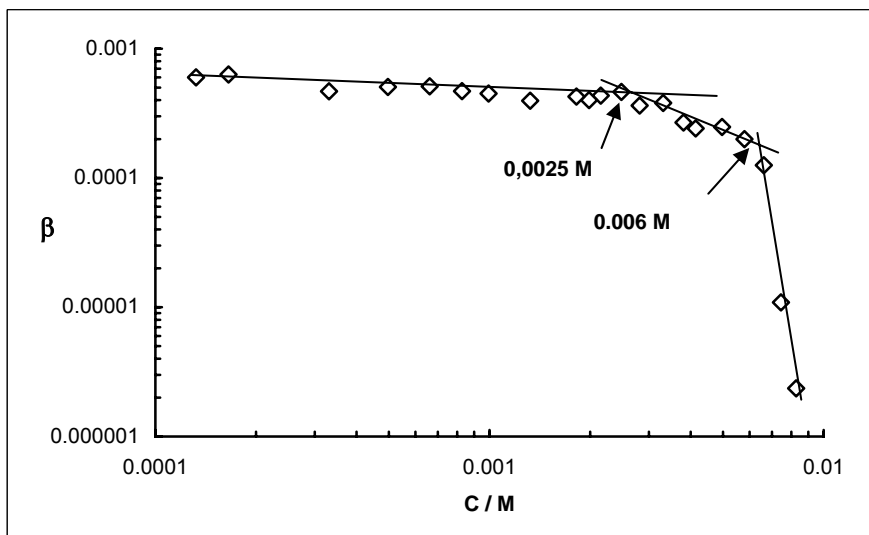


Figura 10.8: Grado de hidrólisis en función de la concentración total, para el sistema con $\alpha_{\text{NaOL}} = 0.2$.

La Figura 10.9 muestra la constante de hidrólisis $K_h = [\text{OH}^-]^2/(C-[\text{OH}^-])$ en función de la concentración total para $\alpha_{\text{NaOL}} = 0.5$, mostrando tres quiebres. Las demás proporciones analizadas exhiben un comportamiento similar.

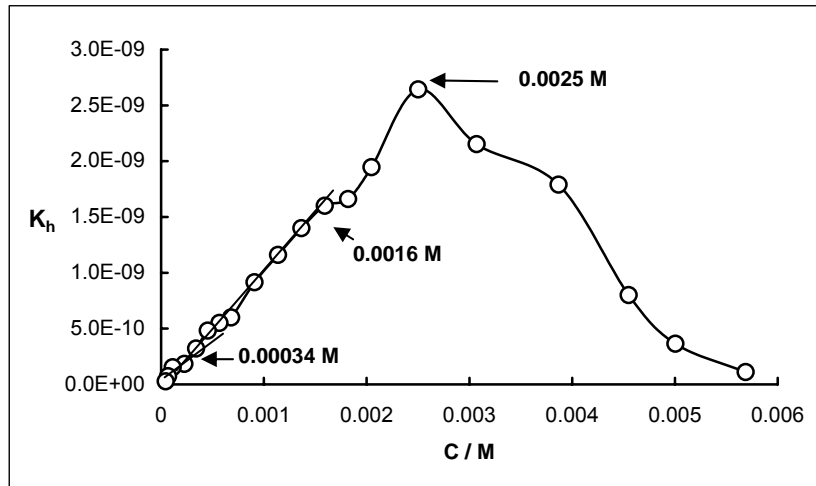


Figura 10.9: Constante de hidrólisis en función de la concentración total para el sistema con $\alpha_{NaOL} = 0.5$.

La identificación de los distintos quiebres con diferentes transiciones llevó a la construcción de la Figura 10.10, en que se representan estas transiciones en función de la composición total de la mezcla de surfactantes. Puede verse que el comportamiento de la CMC es no ideal y que hay una agregación premicelar a menor concentración y una modificación de la estructura micelar a concentración mayor.

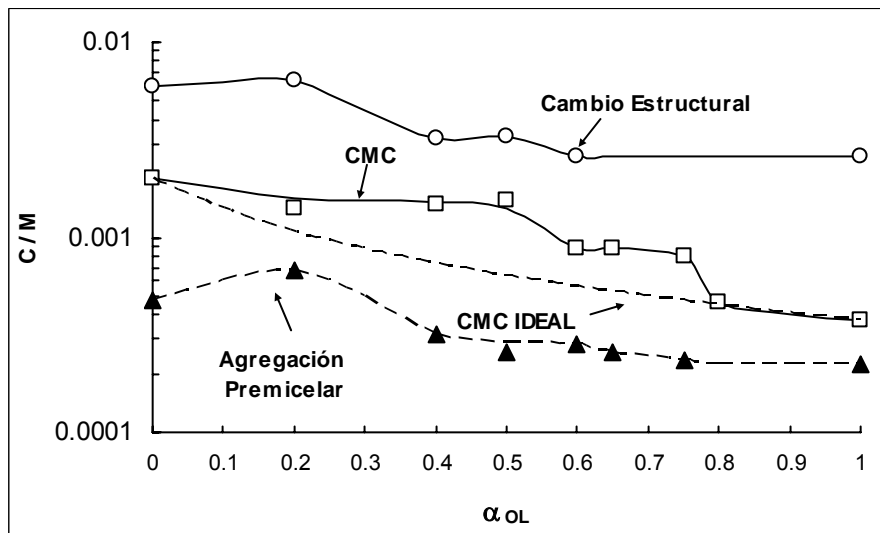


Figura 10.10: Dependencia de las distintas transiciones con la composición de la mezcla de surfactantes. Las curvas son guías visuales.

La CMC del NaOL resultó ser de 0.00038 M (es el promedio de las CMC obtenidas por medidas de conductividad, solubilización de Sudan III, pH y tensión superficial), es del mismo orden que los obtenidos en la literatura: 0.0006 M [5, 6] y 0.00066 M [7]. Sin embargo, en vista de los resultados obtenidos aquí, los valores de literatura corresponden al

un valor intermedio entre la CMC y el cambio de estructura micelar (que en este trabajo es de 0.0026 M)

La CMC del NaLin hallada en este trabajo es de 0.002 M. En literatura se encontró $CMC_{NaLin} = 0.0018 \text{ M}$ [8], en buen acuerdo con nuestra determinación.

La Figura 10.11 muestra la composición de las micelas en la CMC en función de la composición total de la mezcla de surfactantes, obtenida por el método de Rubingh, y puede verse que las micelas son monótonamente más ricas en NaOL que la mezcla total, es decir que $X_{OL} > \alpha_{OL}$. Se representa la línea $X_{OL} = \alpha_{OL}$, que corresponde a la composición ideal. También se representa la composición ideal de micelas según Motomura, calculada mediante la ecuación [9]:

$$X_1^{id} = \frac{\alpha_1 CMC_1}{[\alpha_1 CMC_1 + (1 - \alpha_1) CMC_1]} \tag{10.1}$$

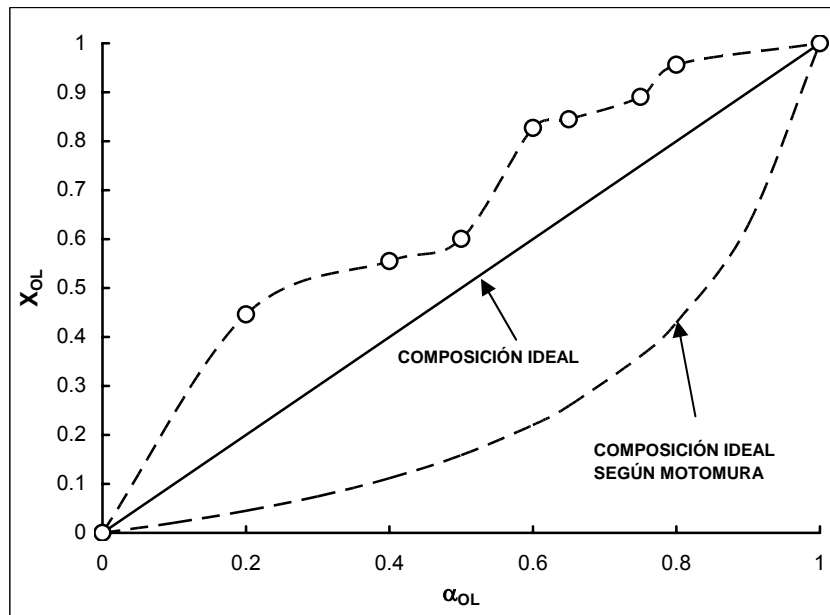


Figura 10.11: Composición de las micelas en la CMC en función de la composición total de la mezcla de tensioactivos. Se muestra la línea $X_{OL} = \alpha_{OL}$, que corresponde a una composición ideal, y la línea que representa la composición ideal según Motomura.

La Figura 10.12 muestra la composición de las micelas en la transición estructural de las micelas.

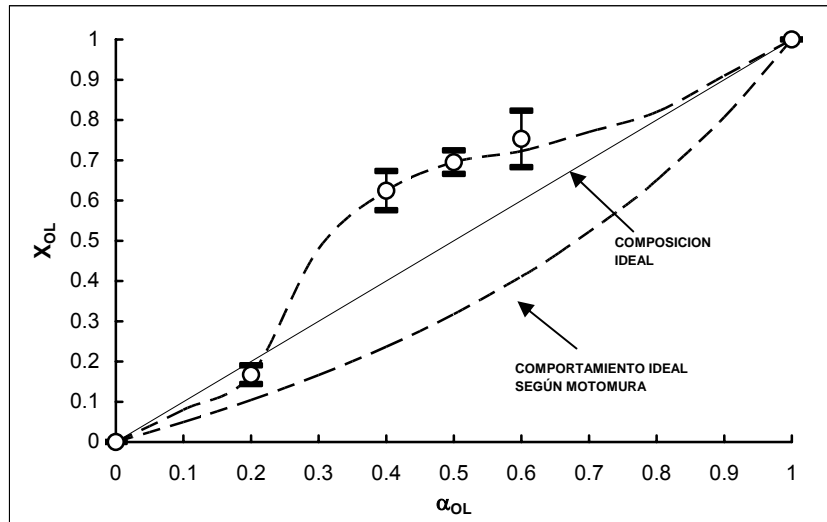


Figura 10.12: Composición micelar en la concentración de cambio estructural de las micelas en función de la composición total de surfactante mezclado. Se muestra la línea $X_{OL} = \alpha_{OL}$ que corresponde a una composición ideal y la línea que representa la composición ideal según Motomura.

Puede verse que la composición de las micelas en la segunda CMC es más cercana a la ideal, aunque, salvo para $\alpha_{OL} = 0.2$, las micelas siguen siendo más ricas en oleato de sodio (que es el menos soluble) que la mezcla total.

Tanto en la CMC como en la segunda CMC, la composición de las micelas es fuertemente no ideal, ya sea se adopte el criterio de Motomura o el de $X_{OL} = \alpha_{OL}$.

La Figura 10.13 muestra la dependencia del parámetro de interacción β_M con α_{OL} . Más reveladora es la relación entre β_M y la composición micelar, X_{OL} , que puede verse en la Figura 10.14.

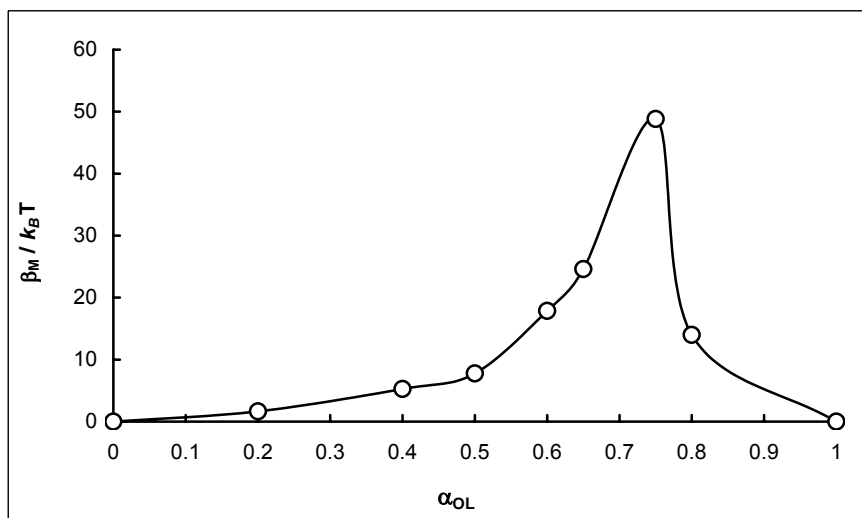


Figura 10.13: Parámetro de interacción β_M en función de la composición total de la mezcla α_{OL} .

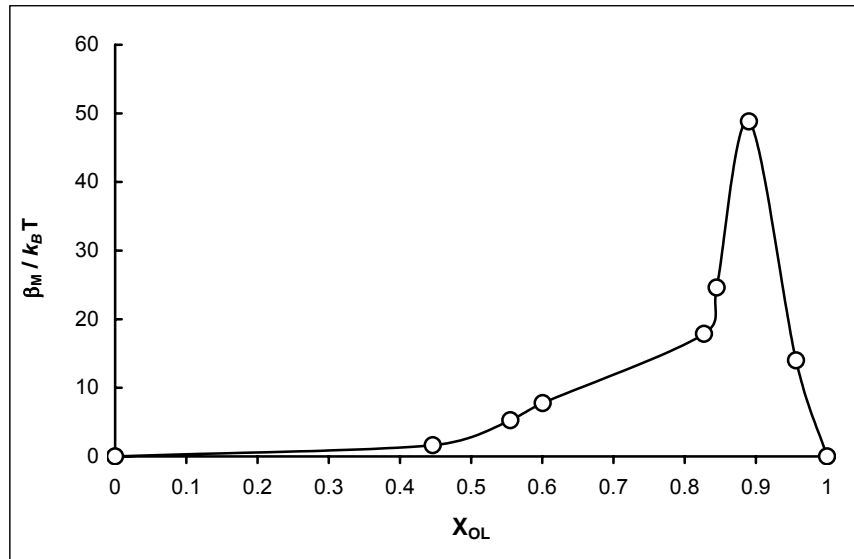


Figura 10.14: Parámetro de interacción β_M en función de la composición micelar X_{OL} .

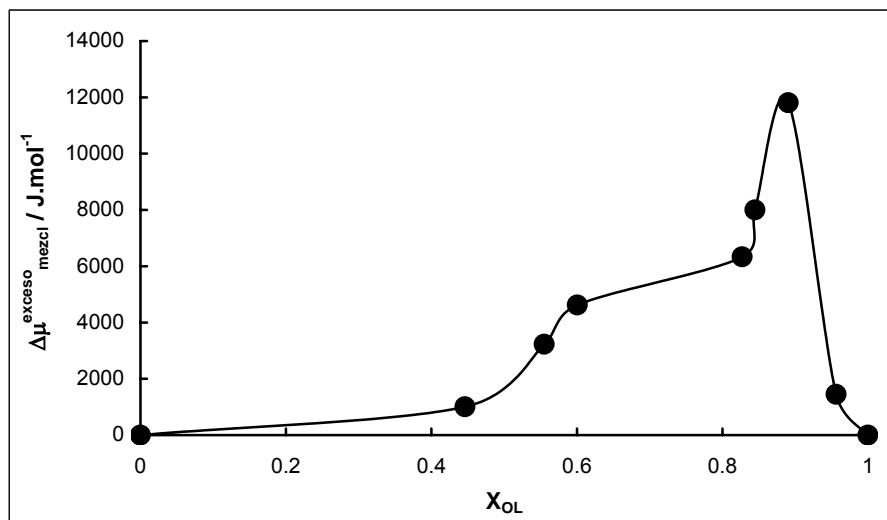


Figura 10.15: Energía libre de micelización en exceso, $\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$, en función de la composición de las micelas, X_{OL} .

Puede verse que desde $X_{OL} = 0$ hasta aproximadamente 0.45, la interacción es ligeramente repulsiva, pero que la repulsión entre ambos componentes crece al seguir aumentando la proporción de oleato de sodio en la micela mezclada, y en $X_{OL} \approx 0.8$ el aumento se hace muy fuerte llegando al máximo cuando $X_{OL} \approx 0.89$, con $\beta_M = 48.8$. Los valores de β_M positivos son propios de mezclas de surfactantes fluorados con hidrocarbonados, y no de mezclas de surfactantes hidrocarbonados, y menos aún, de mezclas de compuestos hidrocarbonados con el mismo grupo polar. Como ejemplos, $\beta_M = +2.2$ para

dodecilsulfato de litio - perfluorooctanoato de litio [10], $\beta_M = -0.685 \pm 0.072$ para mezclas de $C_{11}COOK-C_{13}COOK$ [11], $\beta_M = -1.26 \pm 0.11$ para mezclas de $C_7COOK-C_{10}COOK$ [12].

Las Figuras 10.16 y 10.17 muestran la dependencia del grado de ionización micelar, α , calculado con la ecuación de Evans [13] tanto en función de α_{OL} como de X_{OL} .

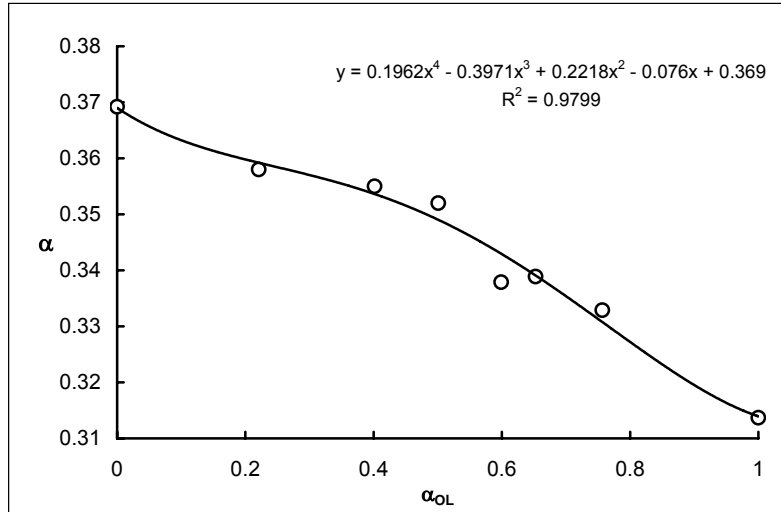


Figura 10.16: Grado de ionización micelar en la CMC en función de la composición de la mezcla. La curva es un ajuste de los datos experimentales.

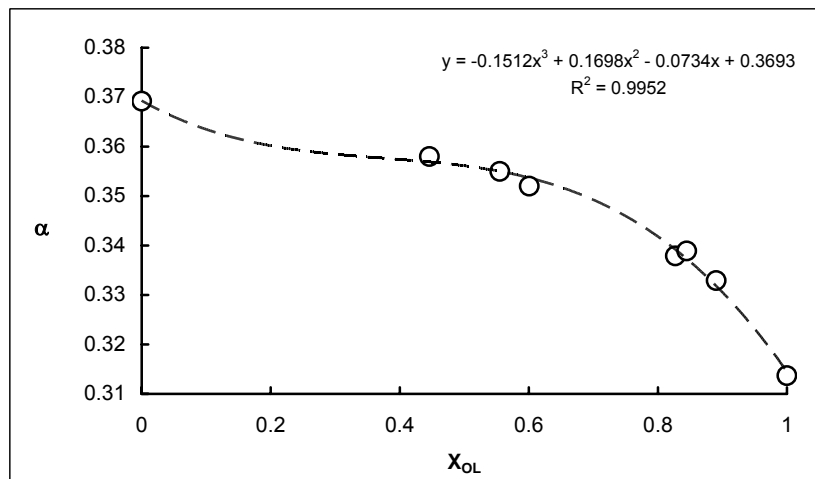


Figura 10.17: Grado de ionización micelar en la CMC en función de la composición de las micelas. La curva es un ajuste de los datos experimentales.

Puede verse que el comportamiento del sistema es no ideal, pese a que la teoría habitualmente aceptada predice un comportamiento ideal. La no idealidad es debida a la interacción mediante enlaces de hidrógeno entre el agua y los electrones π de los dobles enlaces [14].

El comportamiento del grado de ionización es consistente con el contenido de NaOL en las micelas. Como el tamaño del grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$ es menor que el del $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, su inclusión en la interfaz núcleo hidrocarbonado micelar / agua produce una menor separación entre grupos carboxilato, lo que incrementa la densidad superficial de carga y consecuentemente aumenta la captura de contraiones, disminuyendo α .

En conclusión, la mezcla de los dos jabones, que según las suposiciones básicas de la teoría de micelas mezcladas debería ser casi ideal (su longitud difiere solamente en un grupo metileno, ver Capítulo 11 sobre mezclas de homólogos), es fuertemente no ideal. Como era de esperar, las micelas son más ricas en el componente más hidrofóbico, pero la interacción es repulsiva. Esta repulsión es relativamente baja en micelas ricas en NaLin, pero crece rápidamente cuando en las micelas predomina el NaOL. Esto puede deberse a la competencia entre los grupos insaturados de ambos componentes por ocupar sitios en contacto con agua. La presencia de los grupos $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ en micelas ricas en NaOL, puede forzar a los grupos $-\text{CH}=\text{CH}-$ de este último a sumergirse en el interior hidrocarbonado de la micela, lo que significa eliminar enlaces de hidrógeno y un aumento de la energía libre de micelización en exceso.

10.4.2 ESTUDIO DE LA SUPERFICIE AIRE/SOLUCIÓN

La composición de la monocapa superficial se determinó utilizando el tratamiento de Rosen y Hua [15] (punto 2.4 del Capítulo 2), tomando $\sigma = 35 \text{ mN/m}$ como punto de referencia para las concentraciones de surfactantes puros y mezcla en el cálculo, ya que este valor forma parte de las determinaciones de cada proporción. La Figura 10.18 muestra la composición de la interfaz. La composición de la superficie, X^s , a concentración inferior a la CMC (cuando $\sigma = 35 \text{ mN/m}$) es sistemáticamente más rica en oleato de sodio que en linoleato, comparada con la composición total del sistema, reflejando la mayor hidrofobicidad del primero. Muestra una composición preferencial de $X_{\text{OL}}^s \approx 0.7$. La interacción sigue siendo no ideal, pero ahora es atractiva. Como se observa en la Figura 10.19, el parámetro de interacción dentro de la monocapa adsorbida en la interfaz aire/solución, β_s , es monótonamente negativo y tiene un mínimo en $X_{\text{OL}}^s \approx 0.72$, lo que es coherente con la composición preferencial.

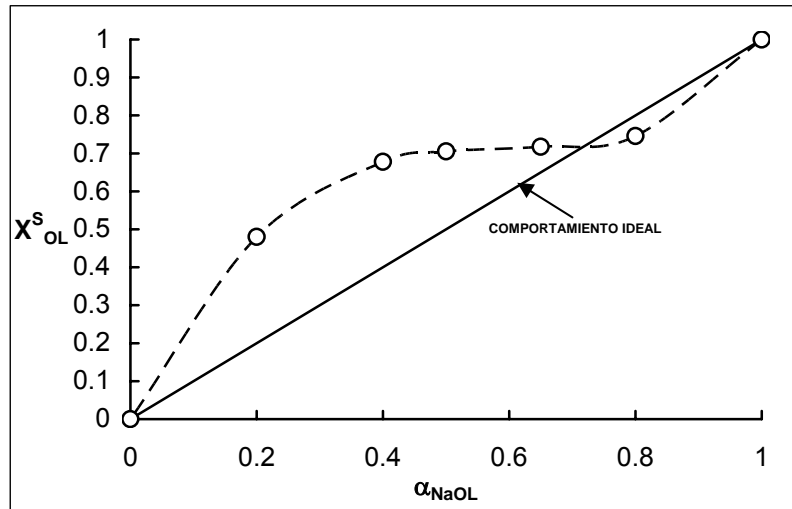


Figura 10.18: Composición de la monocapa en la interfaz aire/solución, X_{OL}^s , en función de la composición de la mezcla. La curva es una guía visual.

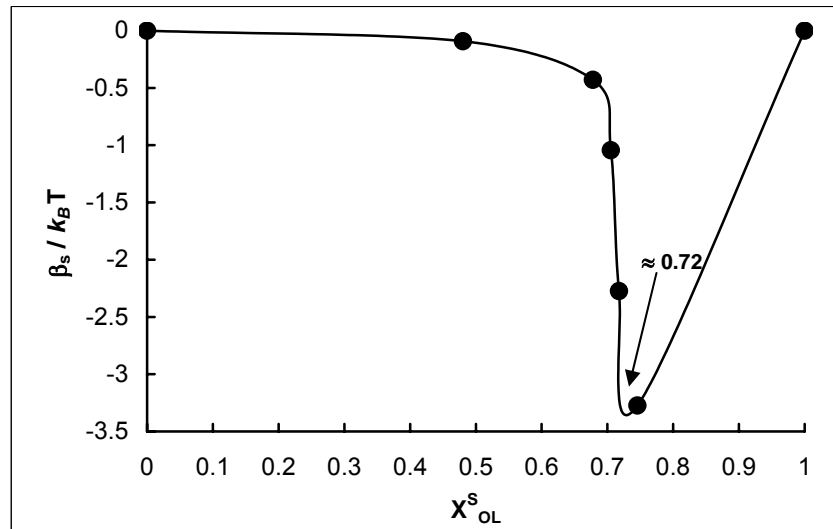


Figura 10.19: Parámetro de interacción dentro de la monocapa adsorbida en la interfaz aire/solución, β_s , en función de la composición de la monocapa, X_{OL}^s . La curva es una guía visual.

La Figura 10.20 muestra los coeficientes de actividad de ambos componentes en la monocapa mezclada, γ_i^s . Puede verse que el coeficiente de actividad del Linoleato de sodio desciende bruscamente cuando $X_{OL}^s > 0.65$. Esto indica que su solubilidad en la superficie aumenta a medida que el contenido de Oleato de sodio en la superficie aumenta. El valor de γ_{OL}^s disminuye a un mínimo en $X_{OL}^s \approx 0.71$, lo que indica que en esa composición de la monocapa, la atracción mutua es máxima.

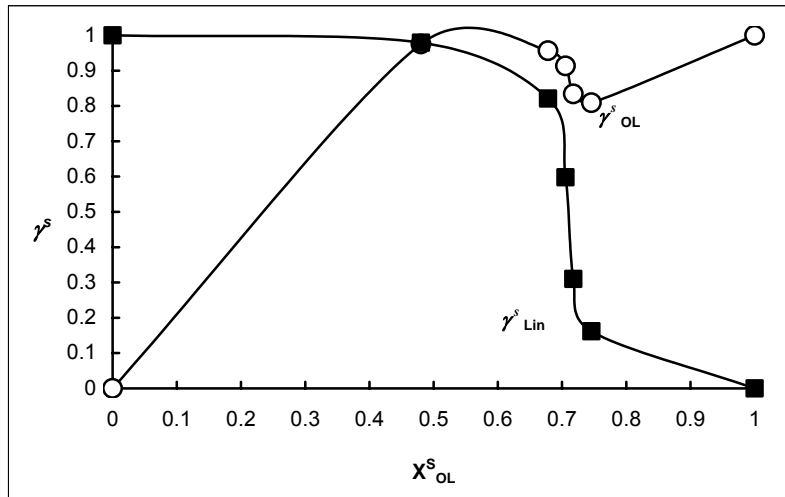


Figura 10.20: Coeficientes de actividad de los componentes de la mezcla en la interfaz aire/solución, en función de la composición de la monocapa adsorbida. (○) Oleato de sodio. (■) Linoleato de sodio. Las curvas son guías visuales.

La Figura 10.21 representa el área por molécula adsorbida, a_0 , en la interfaz aire/solución inmediatamente antes de la CMC, calculando el exceso superficial Γ en moles /unidad de área, a partir de la isoterma de adsorción de Gibbs, y $a_0 = 10^{18}/\Gamma \cdot N_A \text{ nm}^2$ por molécula, donde N_A es el número de Avogadro. El comportamiento ideal puede representarse por la ecuación: [5]:

$$a_0 = X_1 a_{0,1} + X_2 a_{0,2} \tag{10.2}$$

donde $a_{0,1}$ y $a_{0,2}$ son las áreas por molécula adsorbida en las soluciones de los componentes 1 y 2 puros, (NaOL, componente 1, NaLin, componente 2). Esta ecuación supone que tanto $a_{0,1}$ como $a_{0,2}$ no varían con la composición de la mezcla.

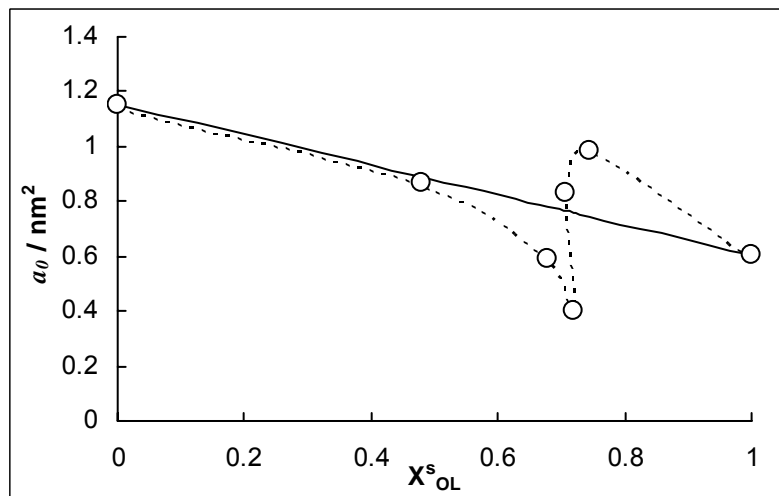


Figura 10.21: Área por molécula adsorbida en la interfaz aire/solución inmediatamente antes de la CMC, a_0 , en función de la composición de la monocapa, X^s_{OL} , comparada con el comportamiento ideal. La línea punteada es una guía visual.

El área por molécula adsorbida a 25 °C es de 1.15 nm² para linoleato de sodio, y 0.60 nm² para oleato de sodio. El valor para NaOL es similar al obtenido en un trabajo anterior de este laboratorio: $a_{0,\text{NaOL}} = 0.565 \text{ nm}^2$ [5]. El valor de $a_{0,\text{NaOL}}$ es 2.76 veces la de la sección transversal de una cadena hidrocarbonada saturada (0.205 nm²) [16], y se puede atribuir a un plegamiento de la cadena para poner en contacto con el agua el doble enlace al mismo tiempo que al grupo carboxilato.

El valor para NaLin parece grande aún para monocapas de surfactantes solubles de una sola cadena hidrocarbonada. Por ejemplo, para jabones saturados el área por molécula de surfactante adsorbida es de 0.45 nm² para dodecanoato de sodio llegando hasta 0.234 nm² para octadecanoato de potasio [17]. Para jabones saturados, Kanicky y col. [18] hallaron valores de a_0 dependientes del pH de la solución entre 0.567 nm² (pH = 7.50) y 0.769 nm² (pH = 8.50). Sin embargo otros surfactantes monocadena presentan áreas mayores, especialmente los no iónicos. Así, el área por grupo polar para éteres de alquil polioxietilén glicol depende del número de grupos oxietileno, siendo de 0.755 nm² [19] para C₉E₈, 0.81 nm² para C₁₆E₁₅ [20] y 1.20 nm² para C₁₆E₂₁ [20]. En el caso de alquilfenoles polioxietilénicos el área es bastante mayor, por ejemplo, es de 6.4 nm² para C₈C₆H₄E₈, llegando a 17.2 nm² para C₉C₆H₄E₁₀₀, [21]. Para un mismo número de monómeros de óxido de etileno, a_0 disminuye a medida que crece n_C . Así, para $n_{\text{OE}} = 6$, los valores de a_0 a 25 °C son 0.62 nm² ($n_C = 6$), 0.55 nm² ($n_C = 10$), 0.50 nm² ($n_C = 12$), y 0.38 nm² ($n_C = 16$) [21], lo que indica el efecto cohesivo de las fuerzas de van der Waals sumado a la repulsión hidrofóbica.

El valor hallado para NaLin es similar al hallado en sistemas con anfífilos gemini. Por ejemplo, en el sistema C₈H₁₇-N(CH₃)₂-C₈H₁₇-N(CH₃)₂-C₈H₁₇ – SDS, $a_0 = 1.04 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ [22]. Para surfactantes gemini del tipo anterior con cadenas de 12 átomos de carbono y espaciador de seis grupos metileno, $a_0 = 0.95 \text{ nm}^2$ y para espaciador de 10 grupos metileno, $a_0 = 1.47 \text{ nm}^2$ [23], de modo que el valor hallado para el NaLin es cercano al que correspondería a un espaciador de siete grupos metileno. Los resultados de Li y col. [24] también concuerdan con esta conclusión.

Entonces, el comportamiento del NaLin en la interfaz aire/solución es como si se tratara de un surfactante gemini con dos grupos hidrofílicos diferentes (-COONa y -CH=CH-CH=CH-) y un espaciador de siete grupos metileno, como los heterogemini informados por Alami y col [25]. Ambos grupos hidrofílicos deben estar en contacto con el agua, mientras que el espaciador puede curvarse en un lazo en el lado del gas en la interfaz [23]. En un trabajo anterior de este laboratorio [5] se determinó que la disposición de la molécula de NaOL se sitúa en la superficie con la cadena doblada de modo que tanto el grupo polar como

el $-\text{CH}=\text{CH}-$ estén en contacto con el agua, lo que en la práctica funciona como una molécula con dos grupos polares con cadena hidrocarbonada corta y un espaciador. El gran valor de $a_{0,\text{NaLin}}$ es probablemente causado por la necesidad de adosar a la superficie el grupo $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ central, lo que además resta cohesión a la capa de cadenas hidrocarbonadas al actuar como separador entre ellas, dificultando las interacciones de van der Waals.

La Figura 10.21 muestra un comportamiento no ideal de la superficie, con una contracción del valor de a_0 de la mezcla con respecto al valor ideal hasta $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$, seguido de un rápido incremento por encima del ideal. Cuando se compara con la Figura 10.18, se observa que $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$ es una composición preferencial de la superficie.

La inclusión de NaOL en la interfaz, debido a la mayor hidrofobicidad y a la menor distancia entre los residuos saturados de la cadena pueden obligar a la cadena de NaLin a apiñarse, y eventualmente a retirar al grupo $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ del contacto con el agua, como lo hace el grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$ del oleato en las mezclas de NaOL y dehidrocolato de sodio [5]. Obsérvese que en el mínimo, a_0 de la mezcla es 0.40 nm^2 , aproximadamente el área ocupada por una molécula saturada de jabón en una monocapa de surfactante soluble. Entonces, esto puede significar que las moléculas de ambos componentes estén con sus grupos polares en contacto con el agua y los dobles enlaces fuera de este contacto, igual que si fueran jabones saturados. Como puede verse en la Figura 10.19, la interacción es atractiva en todos los casos, pero es máxima en $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$. La Figura 10.20 indica que en $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$ la atracción entre ambos componentes es máxima, lo que puede explicar la contracción de a_0 de la mezcla.

Una vez superado el valor de $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$ hay un ligero exceso de NaLin, y el valor de a_0 crece por encima del valor ideal, lo que posiblemente se debe a un retorno al contacto de los dobles enlaces con el agua, y al hecho de que el NaLin puede extender el lazo hidrocarbonado entre el grupo carboxilato y el $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, reduciendo la compacidad de la monocapa, debido a la mayor afinidad del grupo $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ por el agua comparado con el $-\text{CH}=\text{CH}-$.

La Figura 10.20 muestra que el componente más afectado por la inclusión en la monocapa es el NaLin, cuyo coeficiente de actividad en la monocapa disminuye en forma monótona, mientras que el del NaOL tiene un mínimo en $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$. Esta figura indica que en el caso del NaLin la atracción aumenta monótonamente con X_{OL}^s , mientras que en el caso del NaOL, la atracción aumenta hasta $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$ y luego se reduce. Posiblemente en $X_{\text{OL}}^s \approx 0.71$ la proporción sea óptima para compensar la pérdida de la interacción π - agua mediante

la interacción entre los grupos no saturados de las cadenas de oleato y las de linoleato. Se está planificando un trabajo de simulación computacional a fin de poder comprender mejor los factores energéticos y estéricos puestos en juego en este sistema.

10.5 CONCLUSIONES

La agregación de las mezclas de NaOL y NaLin ocurre en forma gradual, apareciendo primero un tipo de agregados premicelares, seguidos por la formación de verdaderas micelas, las cuales a su vez van cambiando estructuralmente hasta formar micelas con mayor capacidad solubilizante, probablemente cilindros o discos. El grado de hidrólisis disminuye a medida que se producen estos cambios. El comportamiento del sistema mezclado es fuertemente no ideal, tanto si se acepta que en un sistema ideal la composición de las micelas es la misma que la de la mezcla total de surfactantes ($X_{OL} = \alpha_{OL}$), como si se acepta la definición de composición ideal de micelas de Motomura. Las micelas son monótonamente más ricas en NaOL que la mezcla total ($X_{OL} > \alpha_{OL}$).

Cuando se estudia la composición de las micelas en la concentración en la cual se produce un cambio estructural (2° CMC), el sistema sigue siendo no ideal y en la mayoría de las micelas sigue habiendo un exceso de NaOL, aunque la composición de las micelas en la segunda CMC es más cercana a la ideal. En $\alpha_{OL} = 0.2$, las micelas son menos ricas en NaOL que la mezcla total, aunque el intervalo de confianza incluye el valor ideal. Este comportamiento general puede reflejar la mayor hidrofobicidad del NaOL comparado con el NaLin.

Tanto cuando se analiza el parámetro β_M como si se lo hace con la energía libre en exceso de micelización, se observa que existe repulsión entre los componentes en todo el intervalo de composiciones, aunque hasta $X_{NaOL} \approx 0.45$ la mezcla es casi ideal, aumentando luego en forma gradual la repulsión hasta $X_{NaOL} \approx 0.8$. En este momento se produce un fuerte aumento de la repulsión con un máximo en $X_{NaOL} \approx 0.88$. Estos cambios indican que hay cambios estructurales en las micelas que dependen de la composición total de las mismas. Cuando aumenta la proporción del compuesto menos hidrofílico, aumenta la repulsión entre componentes. Este cambio estructural es leve entre $X_{NaOL} \approx 0$ y $X_{NaOL} \approx 0.45$, se hace más importante hasta $X_{NaOL} \approx 0.8$ y el máximo ocurre en $X_{NaOL} \approx 0.88$. Esto es en cierto modo sorprendente, porque las micelas con mayor proporción del componente más hidrofóbico

deberían ser más estables. Por otro lado, ya que ambos componentes tienen dobles enlaces, no hay una composición preferencial como es el caso cuando uno de los componentes no los tiene.

Los valores de β_M son propios de mezclas de surfactantes fluorados con hidrocarbonados, y no de mezclas de surfactantes hidrocarbonados, y menos aún, de mezclas de compuestos hidrocarbonados con el mismo grupo polar. Esto indica la existencia de un tipo de interacción repulsiva no considerada en la teoría original de micelas mezcladas, que es debida a la interacción entre los dobles enlaces y el agua.

El grado de ionización micelar disminuye lentamente desde el valor para NaLin hasta $X_{\text{NaOL}} \approx 0.45$, y después lo hace en forma más acelerada hasta llegar al valor para NaOL, pero sin mostrar ninguna singularidad en la región de $X_{\text{NaOL}} \approx 0.8 - 0.88$. Esto indica que a medida que aumenta la proporción de oleato, la capa de Stern se hace más compacta y consecuentemente el potencial de la micela “desnuda” ψ_0 , es decir, sin contraiones, se hace mayor, capturando mayor proporción de contraiones. Esto se debe a la gradual sustitución de grupos $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ del linoleato por grupos $-\text{CH}=\text{CH}-$ del oleato en la parte hidrocarbonada del núcleo micelar expuesta al agua. Ello tiene dos efectos: reducir el espaciador hidrofílico (es decir, dobles enlaces) entre grupos cabeza cargados y probablemente, aumentar la proporción de esta superficie expuesta formada por grupos saturados ($-\text{CH}_2-$). Esto último debe aumentar la energía libre en exceso, que es lo que se observa en la práctica.

Puede verse que el comportamiento de micelización del sistema es no ideal, pese a que la teoría habitualmente aceptada predice un comportamiento ideal. La no idealidad es debida a la interacción mediante enlaces de hidrógeno entre el agua y los electrones π de los dobles enlaces. La repulsión de micelas ricas en NaLin por la inclusión de moléculas de NaOL es mucho menor que la de las micelas ricas en NaOL por la inclusión de moléculas de NaLin, probablemente porque esta última forzaría a algunos grupos insaturados del NaOL a perder contacto con el agua.

A diferencia de la pseudofase micelar, la capa adsorbida por debajo de la CMC tiene una composición preferencial de $X_{\text{OL}}^s \approx 0.7$. La interacción sigue siendo no ideal, pero ahora es atractiva, con β_S monótonamente negativa y mostrando un mínimo en $X_{\text{OL}}^s \approx 0.72$, lo que es coherente con la composición preferencial. Aún es sistemáticamente más rica en oleato de sodio que en linoleato, comparada con la composición total del sistema, reflejando la mayor hidrofobicidad del primero.

El área por molécula adsorbida (a_0) en la interfaz aire/solución inmediatamente antes de la CMC indica que a medida que aumenta X_{OL}^s , hay una contracción del área comparada con el valor ideal, lo que puede deberse a una deserción de grupos insaturados de la superficie cambiando la disposición acostada de las moléculas de ambos surfactantes a una posición de moléculas casi verticales, en la composición preferencial ($X_{OL}^s \approx 0.71$). A mayores contenidos de oleato, se produce una expansión por encima del valor ideal, probablemente debida a que por una reducción de la atracción entre moléculas adsorbidas, éstas puedan volver a extender sus moléculas paralelas a la superficie para contactar los dobles enlaces con el agua. El componente más afectado por la adsorción mezclada es el linoleato, como puede verse por los coeficientes de actividad. Posiblemente en $X_{OL}^s \approx 0.71$ la proporción sea óptima para compensar la pérdida de la interacción π - agua mediante la interacción entre los grupos no saturados de las cadenas de oleato y las de linoleato. Se está planificando un trabajo de simulación computacional a fin de poder comprender mejor los factores energéticos y estéricos puestos en juego en este sistema.

Este trabajo muestra que las complejas relaciones entre los componentes de micelas y superficies mezcladas son afectadas por la presencia de dobles enlaces en las cadenas hidrocarbonadas y su interacción con el agua, y que es necesario que se prosiga la investigación a fin de llegar a una comprensión más profunda de esta influencia, teniendo en cuenta la posibilidad de emplear estos sistemas en aplicaciones prácticas. En este sentido, esta tesis debe ser considerada como un comienzo, y no como el final de la investigación de estos efectos.

10.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO

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

- **Sierra M.B.^a**, Morini M.A.^a, Rodríguez J.L.^a, Minardi R.^a, Junquera E.^b, Aicart E.^b, Schulz P.C.^a. “Estudio de la agregación a baja concentración de una mezcla de Oleato de sodio y Linoleato de sodio”. Congreso Iberoamericano de Química, XXIV Congreso Peruano de Química. Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Cusco, Perú. 13 al 17 de Octubre de 2008. Página 194 del libro de resúmenes.

^aGrupo de Ciencias de Superficies y Coloides, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Avda. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

^bDepartamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

10.7 NOTACIÓN

a_0	área por molécula adsorbida
$a_{0,1}$	área por molécula adsorbida de oleato de sodio
$a_{0,2}$	área por molécula adsorbida de linoleato de sodio
C	concentración total de la mezcla
k_B	constante de Boltzmann
k_h	constante de hidrólisis
M	concentración molar: mol/litro
T	temperatura absoluta
X_i	fracción molar del componente i en una micela mezclada, sin considerar al solvente
X_i^{id}	fracción molar del componente i en una micela mezclada ideal
X^s	composición de la superficie
X_i^s	composición del componente i en la superficie

Letras Griegas

α	grado de ionización micelar
α_i	fracción molar del componente i en una mezcla de surfactantes, sin considerar al solvente
β	grado de hidrólisis
β_M	parámetro de interacción intramicelar en micelas mezcladas
β_S	parámetro de interacción dentro de la monocapa adsorbida en la interfaz aire/solución
γ_i^s	coeficiente de actividad del componente i en la monocapa mezclada
Γ	exceso superficial en moles /unidad de área
$\Delta\kappa$	diferencia entre la conductividad específica extrapolada desde concentraciones premicelares y la conductividad total
$\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$	energía libre de micelización en exceso
σ	tensión superficial
ψ_0	potencial de la micela sin contraiones

Acrónimos

CMC	concentración micelar crítica
CMC _{i}	concentración micelar crítica del componente i
CTAB	bromuro de deciltrimetilamonio
DeMS	n-decil metil sulfóxido
N_A	número de Avogadro
NaLin	linoleato de sodio
NaOL	oleato de sodio

10.8 BIBLIOGRAFÍA

1. Funasaki N., Hada Sakae, J. Phys Chem., 88(19), 2471 (1979)
 2. JK Angarska, KD Tachev, ND Denkov, Colloids Surf A: Physicochem. Eng. Aspects, 233, 193-201 (2004)
 3. Mukerjee,P., Kolloid Z. u. Z. Polymere, 236, 76 (1970)
 4. Mukerjee,P., Ber.Bunsenges. Phys. Chem.,82, 931 (1978)
 5. P. Messina, M.A.Morini, P.C. Schulz, Colloid Polym Sci 281(11) 1082-1091 (2003)
 6. Zimmels, Y, Lin IJ Colloid Polym Sci 252:594 (1974)
 7. El-Kadi, N, Martins F, Clause D, Schulz PC, Colloid Polym Sci, 281: 353-362 (2003)
 8. European patent EP 1 368 450 B1 (2007)
 9. K. Motomura, M. Aratono, K. Ogino, M. Abe, en Mixed Surfactant Systems, K. Ogino, M. Abe, Eds., Dekker, New Cork (1998)
 10. Miyagishi JH, Ishibai Y, Asakawa T, Nishida M J Colloid Interface Sci 103:164 (1985)
 11. Klevens HB, J Phys Colloid Chem, 52, 100 (1948)
 12. K. Shinoda. J Phys Chem 58, 1136 (1954)
 13. H.C. Evans J Chem Soc Pt 1:579 (1956)
 14. M. L. Ferreira, M. B. Sierra, M. A. Morini, P. C. Schulz, J. Phys. Chem., 110, 17600 (2006)
 15. Holland P.M., Rubingh D. N., Eds., "Mixed Surfactant Systems", ACS Symp. Ser. 501, ACS, Washington, DC, pp. 32-33 (1992)
 16. McBain JW, Bolduan OEA, Ross S, J Am Chem Soc 65:1873 (1941)
 17. H. Guereens, G. Hirsch, "Polymer Handbook" J. Brandrup y H.H. Immergut, Eds., Wiley, New Cork, pp. II-483 a II-497 (1974)
 18. J.R. Kanicky, A.F. Poniatowski, N.R. Metha, D.O. Shah, Langmuir, 16, 172-177 (2000)
 19. K Meguro, M. Ueno, K. Esumi, en "Nonionic Surfactants", Schick MJ, Ed., Dekker, New Cork, (1987)
 20. P.H. Elworthy, A.T. Florence, Kolloid Z. u. Z. Polym., 195, 23 (1964)
 21. N.M. van Os, J.R. Haak, L.A.M. Rupert "Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants, Elsevier, Amsterdam, London and New York, (1993)
 22. T Yoshimura, A. Ohno, K. Esumi, J Colloid Interface sci., 272, 191-196 (2004)
-

23. M- Skiric, J. Primožic, Y. Talmon, N. Filipovic =Vincekivic, *J Colloid Interface sci.*, 281, 473-481 (2005)
 24. Z.X. Li, C.C. Dong, J.B. Wang, R.K. Thomas, J. Penfold, *Langmuir* 18, 6614-6622 (2002)
 25. Alami E, Holmberg K, Eastoe J, *J Colloid Interface Sci.* 247, 447-455 (2002)
-

11**LA INFLUENCIA DE LA DIFERENCIA DE
LONGITUD DE LAS CADENAS HIDROFÓBICAS
EN LA IDEALIDAD
DE LAS MEZCLAS DE TENSIOACTIVOS**

11.1 INTRODUCCIÓN

Durante el desarrollo de las investigaciones descritas en los capítulos anteriores surgió la cuestión de si la diferencia de longitud de cadenas hidrocarbonadas en los dos componentes de la mezcla podía ser causa de la no idealidad observada. En la teoría de micelas mezcladas la formación de mezclas de homólogos de la misma serie son consideradas ideales. Esto es comúnmente aceptado en el tratamiento teórico y en la interpretación del comportamiento de diferentes mezclas de surfactantes, tales como octil sulfato de sodio y hexadecil sulfato de sodio [1]. A lo largo de nuestra investigación sobre micelas mezcladas, hemos obtenido resultados que sugirieron que esta suposición es una sobresimplificación; esto también fue sugerido por otros autores [1, 2, 3-6]. Este es un punto importante, debido a que al estudiar interacciones en micelas mezcladas deben tenerse en cuenta todas las posibles fuentes de no idealidad. Para determinar si la comúnmente aceptada suposición de idealidad es correcta, es necesario obtener valores del parámetro de interacción intramicelar β_M para diferentes mezclas de surfactantes homólogos y determinar si estos valores difieren estadísticamente de cero, valor característico de una mezcla ideal. También deben compararse diferentes tipos de surfactantes, para asegurar que el efecto es debido a las cadenas hidrofóbicas y no a modificaciones en la capa de Stern micelar. Para ello calculamos valores

de β_M para diferentes sistemas de surfactantes homólogos obtenidos de la literatura y algunos originales. Los datos de literatura fueron principalmente para mezclas de jabones, pero también se usaron algunas mezclas de otros surfactantes aniónicos y algunos no iónicos. Como los datos para mezclas de surfactantes catiónicos eran casi inexistentes, se midieron las CMC de varias mezclas de bromuros de alquil trimetilamonio, y en particular se estudió en mayor detalle la mezcla bromuro de decil trimetilamonio – bromuro de hexadecil trimetilamonio.

11.2 TEORIA

La teoría de micelas mezcladas y la de termodinámica de mezclas de hidrocarburos tratados con la teoría de Scatchard-Hildebrand, han sido desarrolladas respectivamente en los puntos 2.2 y 2.3 el Capítulo 2. Las técnicas conductimétricas y el método de Evans para el cálculo del grado de ionización se detallan en los puntos 3.1.1 y 3.1.2.1 del Capítulo 3.

11.3 EXPERIMENTAL

Los siguientes compuestos fueron obtenidos de Fluka: bromuro de octadeciltrimetilamonio ($C_{18}TAB$), bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{16}TAB$), bromuro de tetradeciltrimetilamonio ($C_{14}TAB$) y bromuro de dodeciltrimetilamonio ($C_{12}TAB$), mientras que bromuro de deciltrimetilamonio ($C_{10}TAB$) fue obtenido de Kodak. Todos los surfactantes fueron utilizados tal como se recibieron. Para preparar las distintas soluciones de cada proporción, se mezcló la cantidad apropiada de solución concentrada de $C_{10}TAB$ con solución concentrada del otro surfactante catiónico, aquí la mezcla es de $C_{10}TAB - C_XTAB$ sin considerar el agua, es decir: $\alpha_{C_{10}TAB} - \alpha_{C_XTAB} = 1$. Se utilizó agua bidestilada en la preparación de las siguientes proporciones: $\alpha_{C_{10}TAB} = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1. Las mediciones de conductividad se realizaron con una celda de inmersión y un conductímetro automático Antares II de Instrumentalia.

Para determinar la CMC por medidas de conductividad se utilizó el procedimiento de $\Delta\kappa$ detallado en el punto 3.1.1 del Capítulo 3.

Todas las medidas se hicieron a 25 °C.

Los valores medios y las varianzas fueron calculados con el método de estimación lineal insesgada de varianza mínima [7] y se empleó la función t de Student para calcular los intervalos de errores. El nivel de confianza fue de 0.90.

11.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En literatura se pueden encontrar datos sobre mezclas de surfactantes de la misma serie de homólogos, tales como mezclas de jabones de potasio [8, 9, 10], alquil sulfatos de sodio [11, 12], alquil sulfatos de cobre [12], alquil fosfatos de sodio [13], cloruros de alquiltrimetilamonio [14] y (alquilsulfinil) etanoles [14]. Dichos estudios comprenden principalmente a surfactantes aniónicos con algunos ejemplos de mezclas catiónicas y no iónicas. En general estos datos no han sido tratados con la teoría de soluciones regulares aplicadas a micelas mezcladas. Cuando se calculó el parámetro de interacción micelar β_M y se ordenó en función de la diferencia de longitud de cadena entre los dos componentes de la mezcla, Δn_C , se pudo observar que los valores de β_M son negativos, que se incrementan con el aumento de Δn_C y que para los mismos valores de Δn_C se obtienen valores similares de β_M para mezclas de diferentes surfactantes. Esto puede verse en la Tabla 11.1.

Para verificar si las mezclas de surfactantes catiónicos siguen la misma tendencia expuesta en el párrafo anterior, se realizaron determinaciones de CMC para mezclas de bromuros de alquiltrimetilamonio.

Tabla 11.1

Valores del parámetro de interacción micelar β_M para diferentes mezclas de surfactantes homólogos

<i>Mezcla de Surfactantes</i>	Δn_C	$\beta_M/k_B T$	<i>Valor promedio</i>	<i>Referencia</i>
C ₆ COOK-C ₇ COOK	1	-0.129 ± 0.088	-0.129 ± 0.088	[15]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Br-C ₁₂ N(CH ₃) ₃ Br	2	-0.64 ± 0.21		Este trabajo
C ₁₀ SO ₄ Na-C ₁₂ SO ₄ Na	2	-0.63 ± 0.18		[16]
C ₁₂ SO ₄ Na-C ₁₄ SO ₄ Na	2	-0.40 ± 0.14		[17]
(C ₁₀ SO ₄) ₂ Cu-(C ₁₂ SO ₄) ₂ Cu	2	-0.59 ± 0.27		[17]
C ₁₂ SO ₄ Na-C ₁₄ SO ₄ Na	2	-0.84 ± 0.94		[16]
C ₁₁ COOK-C ₁₃ COOK	2	-0.685 ± 0.072		[18]
C ₇ COOK-C ₉ COOK	2	-0.64 ± 0.13		[19]
DeSE-OSE ^a	2	-0.12 ± 0.18		[7]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Cl-C ₁₂ N(CH ₃) ₃ Cl	2	-0.43 ± 0.27		[7]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Cl-C ₁₂ N(CH ₃) ₃ Cl	2	-0.11 ± 0.44	-0.519 ± 0.010	[7]
C ₆ COOK-C ₉ COOK	3	-1.13 ± 0.25		[15]
C ₇ COOK-C ₁₀ COOK	3	-1.26 ± 0.11	-1.24 ± 0.10	[19]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Br-C ₁₄ N(CH ₃) ₃ Br	4	-2.868 ± 0.041		Este trabajo
C ₇ COOK-C ₁₁ COOK	4	-2.301 ± 0.042		[19]
C ₆ COOK-C ₁₀ COOK	4	-1.89 ± 0.32		[15]
C ₉ COOK-C ₁₃ COOK	4	-1.57 ± 0.24		[18]
C ₁₂ PO ₄ Na-C ₁₆ PO ₄ Na	4	-0.961 ± 0.043	-2.061 ± 0.024	[20]
C ₆ COOK-C ₁₁ COOK	5	-1.96 ± 0.27	-1.96 ± 0.27	[15]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Br-C ₁₆ N(CH ₃) ₃ Br	6	-3.68 ± 0.58		Este trabajo
C ₇ COOK-C ₁₃ COOK	6	-3.20 ± 0.37	-3.34 ± 0.31	[19]
C ₆ COOK-C ₁₃ COOK	7	-2.6 ± 1.1	-2.6 ± 1.1	[15]
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Br-C ₁₈ N(CH ₃) ₃ Br	8	-5.4 ± 1.1		Este trabajo
C ₆ COOK-C ₁₄ COOK	8	-6.9 ± 1.0	-6.19 ± 0.74	[15]

^a(DeSE) (Decilsulfínil) etanol + (OSE) (Octilsulfínil) etanol

La Figura 11.1 muestra las medidas de $\Delta\kappa$ en función de la concentración de la mezcla para C₁₀TAB – C₁₂TAB con $\alpha_{C_{10}TAB} = 0.25$. Se obtuvieron gráficos similares para las demás proporciones.

La Figura 11.2 presenta la CMC de mezclas de surfactantes catiónicos en función de la fracción molar del surfactante en la mezcla, $\alpha_{C_{10}TAB}$. Los valores de β_M calculados para estas mezclas se presentan en la Tabla 11.1.

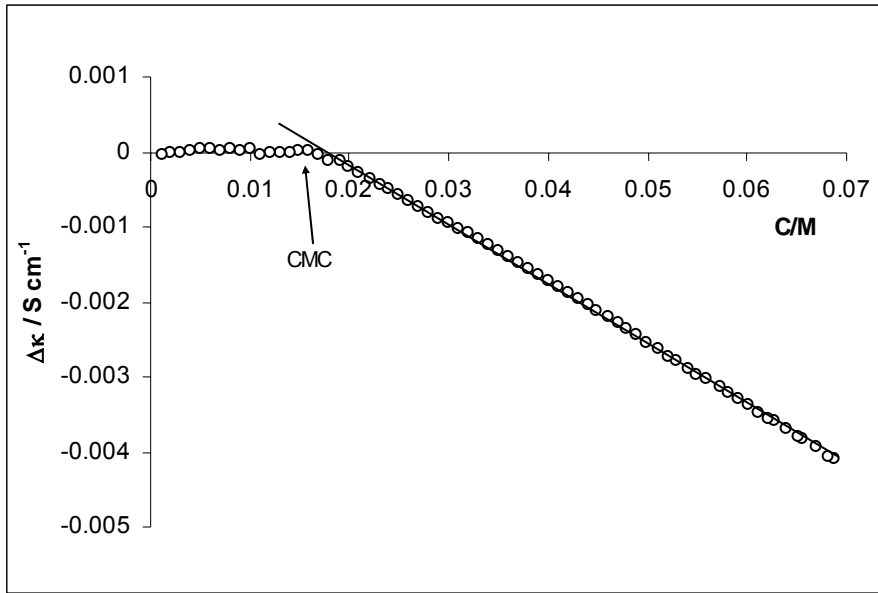


Figura 11.1 $\Delta\kappa$ en función de la concentración total de la mezcla para $C_{10}TAB - C_{12}TAB$ con $\alpha_{C_{10}TAB}=0.25$

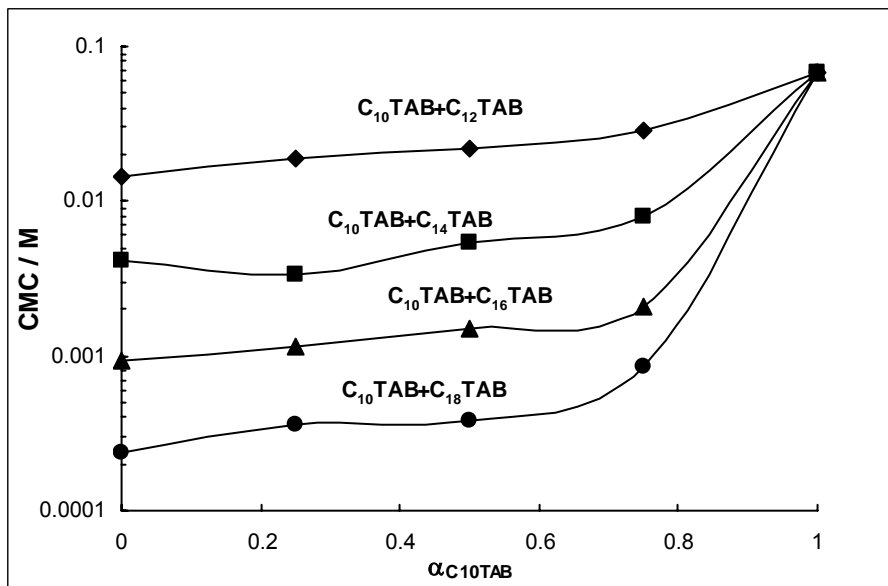


Figura 11.2 CMC de distintas mezclas catiónicas en función de la fracción molar de $C_{10}TAB$ en la mezcla.

Los valores promedio de β_M calculados teniendo en cuenta el error [7], se muestran en la Figura 11.3 en función de Δn_C . Se puede observar que independientemente de la naturaleza polar del grupo cabeza, los valores de β_M descienden alineados en dos rectas al aumentar Δn_C . Para valores bajos de Δn_C , la ecuación de la recta que ajusta a los parámetros de interacción micelar es:

$$\beta_M = -(0.526 \pm 0.049) \Delta n_C + (0.403 \pm 0.021)$$

con $r = -0.9623$, obteniéndose $\beta_M = 0$ cuando $\Delta n_C = 0.75 \pm 0.06$. Para valores altos de Δn_C , la ecuación de la recta que ajusta a los parámetros de interacción micelar es:

$$\beta_M = -(1.426 \pm 0.044) \Delta n_C + (5.18 \pm 0.28)$$

con $r = -0.9986$. La intersección de las dos rectas de ajuste ocurre en $\Delta n_C = 5.31 \pm 0.48$.

La Figura 11.3 muestra que hay un cambio en la naturaleza de la interacción no ideal entre los dos componentes de la mezcla por debajo y por encima de $\Delta n_C = 5.31 \pm 0.48$. Por debajo de este valor $\partial\beta_M / \partial\Delta n_C = -0.526k_B T$, (es decir $-(1.30 \pm 0.12) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 25°C). Por encima de la intersección $\partial\beta_M / \partial\Delta n_C = -1.43k_B T$, (es decir $-(3.55 \pm 0.11) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 25°C).

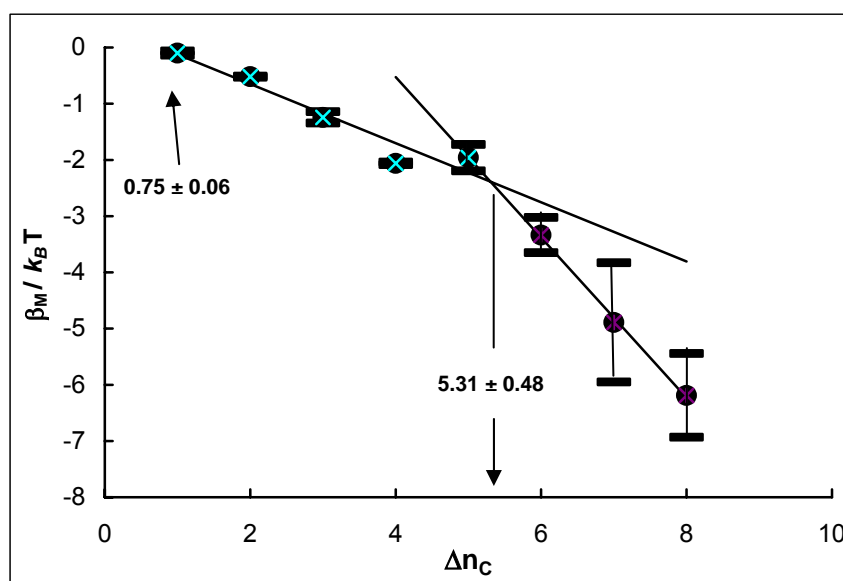


Figura 11.3 Parámetro de interacción micelar β_M en función de la diferencia de longitud de cadena entre los dos componentes de la mezcla Δn_C .

Los coeficientes de actividad γ de las mezclas de cadenas hidrocarbonadas consideradas como mezclas de hidrocarburos lineales fueron calculados aplicando la teoría de Scatchard-Hildebrand. Se utilizaron los siguientes valores para el volumen molar parcial v y el parámetro de solubilidad δ respectivamente para los componentes: pentano ($116 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; $14.5 \text{ (J}\cdot\text{cm}^3)^{1/2}$), n-hexano ($132 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; $14.9 \text{ (J}\cdot\text{cm}^3)^{1/2}$), n-octano ($164 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; $15.3 \text{ (J}\cdot\text{cm}^3)^{1/2}$) y n-hexadecano ($294 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; $16.3 \text{ (J}\cdot\text{cm}^3)^{1/2}$) [21]. La Figura 11.4 presenta los coeficientes de actividad de los componentes de mezclas binarias de hidrocarburos saturados lineales en función de la composición de la micela y de la diferencia de longitud de cadena Δn_C . Se puede ver que todos los coeficientes de actividad son ≥ 1 , lo que es una característica de la teoría de Scatchard-Hildebrand. Se observa que la dependencia del coeficiente de

actividad con la composición de la mezcla es diferente si se trata del componente más corto o del componente más largo en la mezcla.

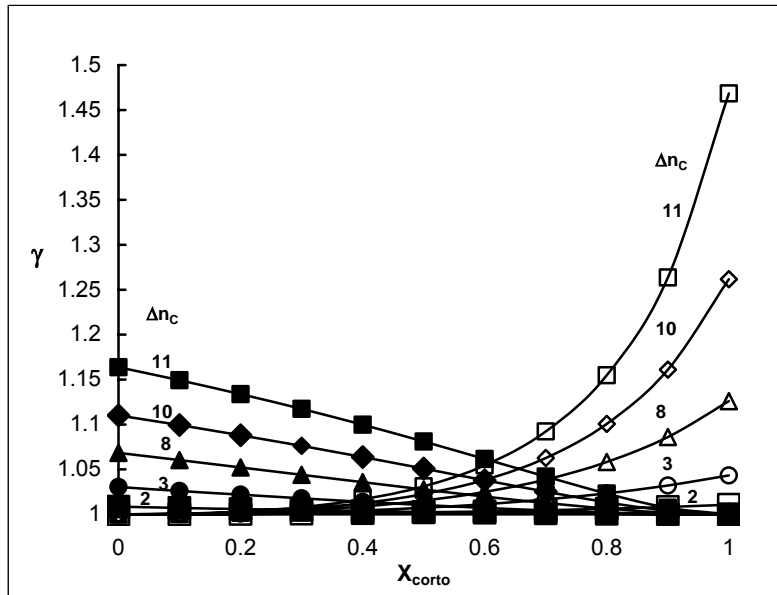


Figura 11.4 Coeficientes de actividad de mezclas de dos componentes en función de la composición micelar del componente más corto y de la diferencia de longitud de cadena Δn_c . Los símbolos rellenos corresponden al componente más corto. Los símbolos vacíos corresponden al componente más largo de la mezcla.

En la Figura 11.5 pueden verse los coeficientes de actividad para el componente más largo, en mezclas de heptanoato de potasio con otros jabones de potasio de mayor longitud de cadena, en función de la composición micelar del componente más corto y la diferencia de longitud de cadena. Dichos coeficientes se calcularon a partir de datos obtenidos de la referencia [15]. La Figura 11.6 muestra los coeficientes de actividad del componente más corto, heptanoato de potasio, en función de su fracción molar en las micelas y Δn_c (datos de CMC obtenidos de [15]). Se obtuvieron gráficas similares para otras series de surfactantes homólogos. Se observa que todas las mezclas son no ideales aun cuando $\Delta n_c = 1$, aunque en este caso la no idealidad es pequeña. En todos los casos un componente afecta al otro, es decir que ninguno de los dos componentes puede ser considerado el soluto o el solvente.

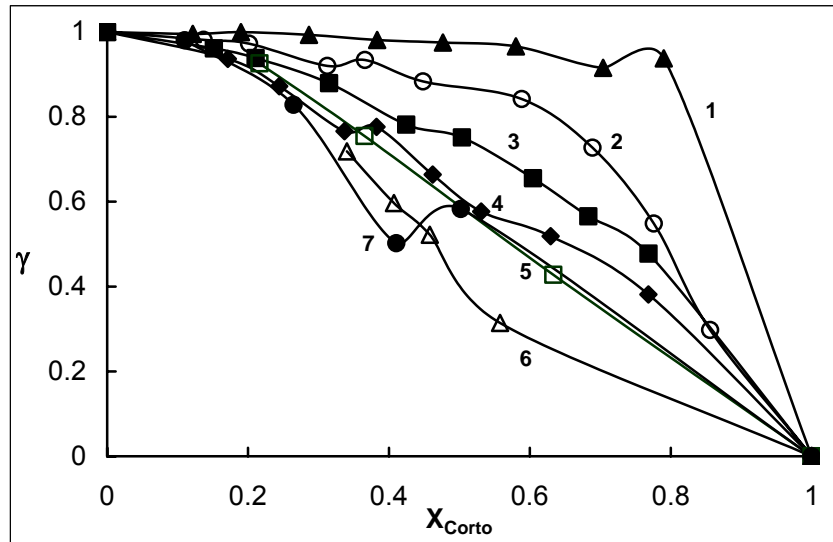


Figura 11.5 Coeficientes de actividad para el componente mas largo, en mezclas de heptanoato de potasio con otros jabones de potasio de mayor longitud de cadena, en función de la composición micelar del componente mas corto y la diferencia de longitud de cadena indicada con números en el gráfico.

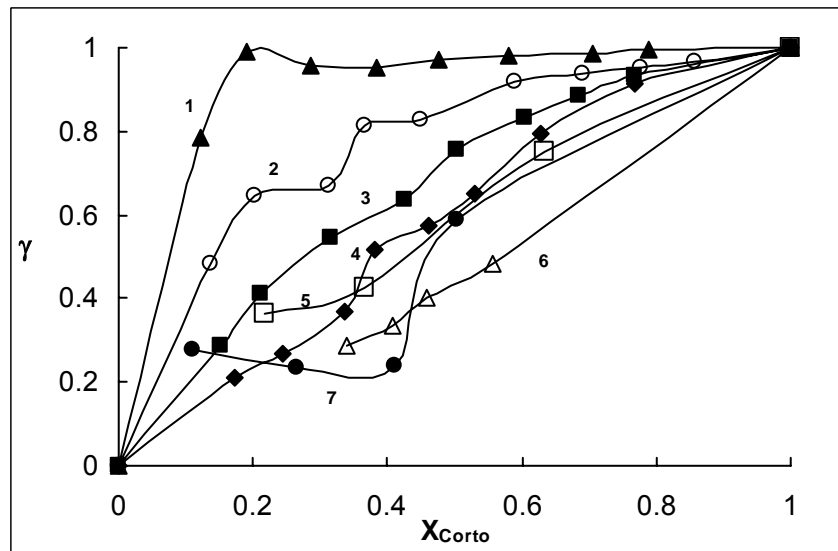


Figura 11.6 Coeficientes de actividad para el componente mas corto, en mezclas de heptanoato de potasio con otros jabones de potasio de mayor longitud de cadena, en función de la composición micelar del componente mas corto y la diferencia de longitud de cadena indicada con números en el gráfico.

Comparando la Figura 11.4 con las Figuras 11.5 y 11.6 la primera diferencia que se observa es que en mezclas de hidrocarburos alifáticos $\gamma \geq 1$, mientras que para mezclas de surfactantes $\gamma \leq 1$, es decir la interacción entre hidrocarburos alifáticos de diferente longitud de cadena es repulsiva, mientras que para mezclas de surfactantes homólogos es atractiva. La segunda diferencia que puede verse es que la dependencia de γ con la concentración, en mezclas de hidrocarburos alifáticos, es distinta para el componente más corto si se la compara

con el de mayor longitud en la mezcla; mientras que para las mezclas de surfactantes homólogos no se observan diferencias significativas entre los dos componentes.

Cuando se grafica la actividad del surfactante en la micela como $a_i = X_i \gamma_i$ en función de la composición de la micela (cuya CMC se obtuvo de [19]), como puede verse en la Figura 11.7, el comportamiento es similar al de una mezcla no ideal de dos líquidos completamente miscibles, es decir, cuando la fracción molar de uno de los componentes se aproxima a la unidad, la actividad se aproxima a la concentración. Para ambos componentes en toda la composición micelar, la actividad es menor a la fracción molar. Esto confirma la miscibilidad de los componentes y una interacción atractiva entre ellos.

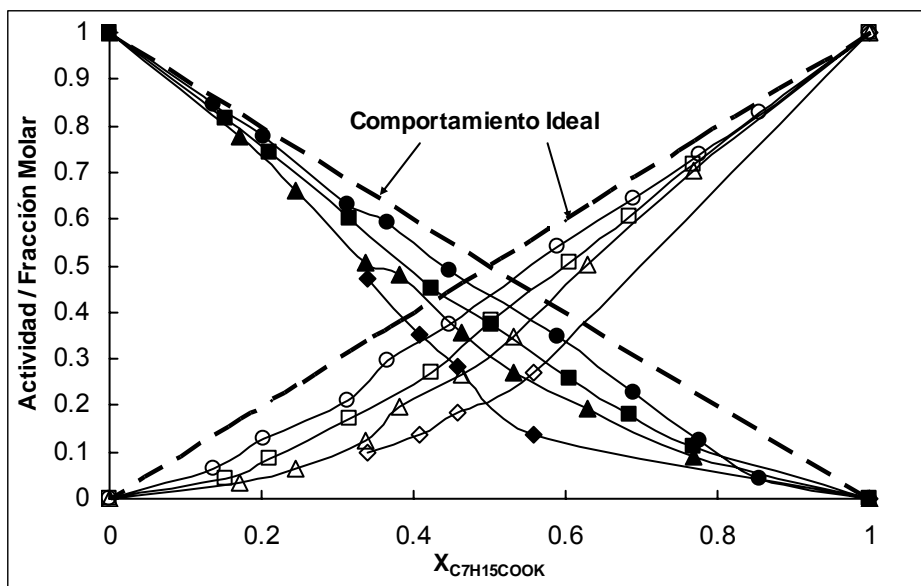


Figura 11.7 Actividad del surfactante micelizado en función de la composición micelar. Los símbolos rellenos corresponden al componente de cadena con mayor longitud. Los símbolos vacíos corresponden al componente de cadena más corta. Mezclas de octanoato de potasio con (○, ●) decanoato de potasio; (□, ■) undecanoato de potasio; (△ ▲) dodecanoato de potasio y (◇, ◆) tetradecanoato de potasio.

Se calcularon las desviaciones de la ley de Raoult para mezclas de hidrocarburos con longitud de cadena entre C_{10} y C_{18} utilizando la teoría de Scatchard-Hildebrand y se encontró que para las mezclas con $\Delta n_C = 1$ el comportamiento se aproxima a la idealidad, pero la no idealidad aumenta con el incremento de Δn_C . Además todas las desviaciones resultaron positivas. Esto puede verse en la Figura 11.8.

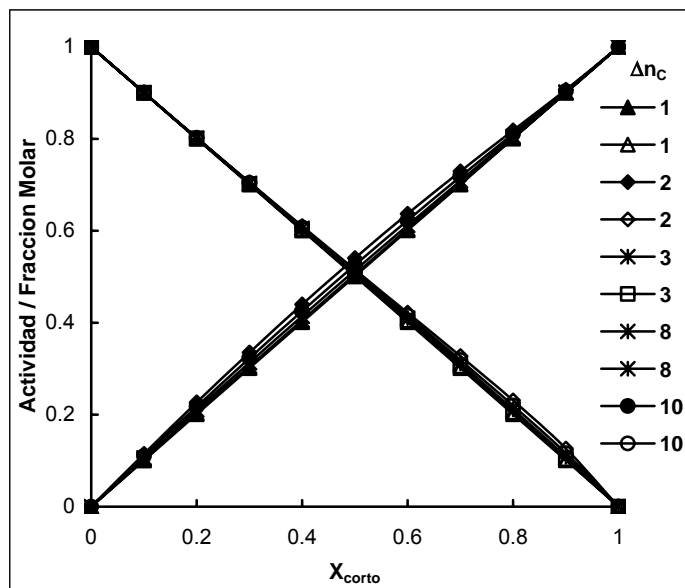


Figura 11.8 Actividad de los componentes en una mezcla binaria de hidrocarburos alifáticos lineales, en función de la composición del más corto.

Como para la mezcla de surfactantes el coeficiente de actividad de un componente de la micela tiende a la unidad cuando la fracción molar del componente se aproxima a uno, el estado estándar en micelas mezcladas se trata con la ley de Raoult. Para mezclas de hidrocarburos homólogos es común que ocurra una desviación positiva de la ley de Raoult [22]. Esto significa que la actividad de ambos componentes es más elevada que la de su respectiva concentración. Para surfactantes homólogos el comportamiento de la mezcla parece presentar una desviación negativa de la ley de Raoult. Cuando esta situación ocurre, se acepta generalmente que ocurre la formación parcial de compuestos involucrando ambos componentes dentro de la fase condensada [22].

La no idealidad en micelas mezcladas compuestas por surfactantes homólogos puede surgir de la diferencia entre la estructura de mezclas líquidas de hidrocarburos y la de las cadenas hidrocarbonadas líquidas en las micelas. La principal diferencia se encuentra en que las cadenas hidrocarbonadas en las micelas están contenidas en una estructura esférica con un extremo firmemente anclado en la capa de Stern, mientras que las moléculas de hidrocarburo se pueden mover libremente sin restricciones en la mezcla. Las micelas esféricas están formadas por una mezcla de moléculas que tienen sus cadenas extendidas y otras cuyas cadenas están plegadas y rellenan los espacios cercanos a la superficie creados por la disposición radial de las moléculas extendidas. Este compactamiento reduce el contacto hidrocarburo – agua en la superficie de la micela. Entonces la inclusión de un surfactante corto dentro de la micela de un surfactante homólogo más largo puede producir estabilización

ya que el surfactante corto puede rellenar espacios con un menor plegamiento (o sin plegarse). La ventaja será pequeña si Δn_C es bajo, pero aumentará si se incrementa Δn_C . Este comportamiento se observa en la Figura 11.3 que muestra que a mayor Δn_C , β_M es más negativo, por lo tanto aumenta la atracción entre los componentes de la mezcla.

En hidrocarburos líquidos, la estructuración de las moléculas de solvente alrededor de otra molécula del mismo, en principio, no difiere de como lo hace en la superficie y está determinada por la geometría de la molécula y por como ellas pueden compactarse cerca de un límite que las confine. Las moléculas de cadenas lineales como n-octano y n-tetradecano exhiben leyes de fuerza oscilatorias similares, con un período de 0.4 nm que corresponde al ancho molecular y que indica que los ejes moleculares se orientan en forma paralela [23]. Esto significa que el ordenamiento más favorable para las moléculas de cadena larga es, en promedio, con sus ejes paralelos. Esta situación no es posible para micelas compuestas por una sola clase de surfactante, debido a las fuerzas que se producen por la geometría esférica de la micela. Algunas moléculas de surfactante deben plegar sus cadenas para rellenar espacios entre otras moléculas, y esto produce cierto contacto hidrocarburo – agua. La inclusión de un surfactante de cadena más corta en la micela de un surfactante homólogo produce una reducción en el plegamiento del surfactante de mayor longitud de cadena, como se puede observar en la Figura 11.9 (b). Si la diferencia en la longitud de cadena no es muy grande, el surfactante de menor longitud de cadena debe plegarse para rellenar espacios que deja el surfactante más largo. El aumento de la estabilización por encima de $\Delta n_C = 5.31$, probablemente refleja que el plegamiento del surfactante más corto se reduce cuando la diferencia de longitud entre las cadenas supera ese valor. Como el núcleo de la micela es de naturaleza líquida [24], el plegamiento de la cadena debe reducir su libertad de movimiento si se lo compara con la cadena extendida.

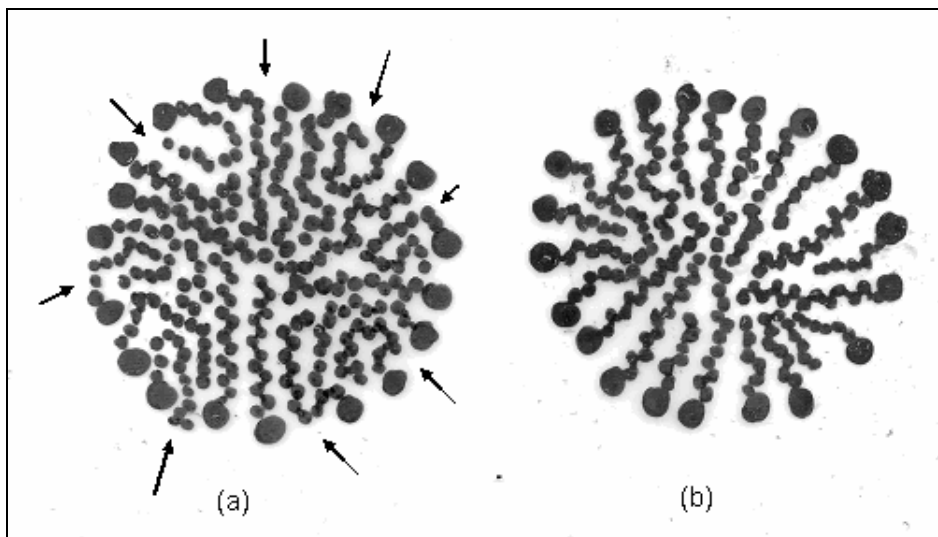


Figura 11.9 (a) Estructura propuesta para una micela de un surfactante puro que tiene 13 átomos de carbono en su cadena. Las flechas indican la superficie de hidrocarburo expuesto al agua. (b) Estructura propuesta para una micela mezclada compuesta por dos surfactantes homólogos, uno con 13 átomos de carbono en su cadena y el otro con 6 átomos, $\Delta n_C = 7$. Se observa que se redujo la cantidad de hidrocarburo expuesto al agua.

En realidad ambos componentes de la mezcla se ven afectados por la inclusión en la micela del segundo surfactante. Como ya se dijo, en una micela de surfactante puro muchas de las cadenas se hallan extendidas, mientras que otras se pliegan para rellenar los espacios entre las moléculas de surfactante extendidas para reducir la interfaz hidrocarburo – agua. Esto se puede observar en la Figura 11.9 (a). Sin embargo alrededor de 3 – 4 grupos metileno de cada molécula de surfactante micelizado permanecen en contacto con el agua [22, 24-33]. Esto se debe a que es imposible cubrir la totalidad de la superficie micelar con los grupos polares cabeza. La inclusión de una molécula de un surfactante de menor cadena puede hacer que éste se intercale entre el extremo de la cadena plegada del surfactante más largo y la superficie de la micela, reemplazando parte de la interfaz hidrocarburo – agua por un grupo polar. Esta situación reduce la energía libre superficial de la micela y la estructura propuesta para ello puede verse en la Figura 11.9 (b). La ventaja energética se incrementa con Δn_C , porque cuando éste es grande, el componente de mayor longitud puede plegar su extremo distal más fácilmente entre los espacios dentro del núcleo de la micela y el extremo del componente más corto. Esta situación puede ser más favorable cuando el espacio es de 5 grupos metilenos a más, es decir, acerca de 0.66 nm de longitud. Los dos componentes de la micela exponen menos sus cadenas hidrocarbonadas al contacto con el agua que cuando se hallan en sus respectivas micelas puras y también sus plegamientos son menores. Esto se ve reflejado en los respectivos coeficientes de actividad que se presentan en las Figuras 11.5 y 11.6.

La Figura 11.10 refleja la dependencia de la composición micelar del surfactante más corto con la fracción molar total en la mezcla del mismo componente y la diferencia de longitud de las cadenas hidrocarbonadas entre los dos surfactantes que componen la mezcla. Se puede observar que para un valor mayor de Δn_C hay una menor proporción del surfactante más corto en la micela mezclada. Se evidenció un comportamiento similar en otras mezclas de homólogos. Esto muestra que la inclusión en la micela de moléculas de un surfactante de mayor longitud de cadena resulta favorecida por la presencia de un surfactante homólogo de cadena más corta y este efecto se hace más notorio Δn_C mayores.

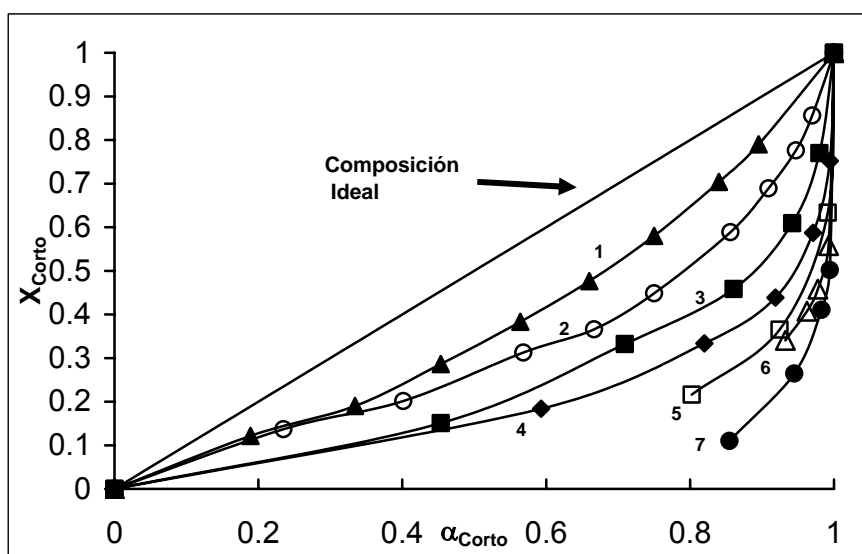


Figura 11.10 Composición de las micelas en función de la composición de la mezcla, para micelas formadas por heptanoato de potasio y surfactantes homólogos de mayor longitud de cadena. Los números en el gráfico son Δn_C . Datos obtenidos por elaboración de la CMC de referencia [15].

Se calculó el grado de ionización micelar, α , por el método de Evans, para mezclas de bromuros de alquiltrimetilamonio y los valores se graficaron en función de la composición micelar del surfactante de menor longitud, como puede verse en la Figura 11.11. Para los cálculos se utilizó la conductividad equivalente del contraión Br^- : $\lambda_{Br^-} = 77.4 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [19], se usó un número de agregación de $n = 86$, valor intermedio en los hallados en literatura ($n = 52$ para $C_{10}TAB$ [15,18], $n = 80-86$ para $C_{12}TAB$ [16], $n = 107$ para $C_{14}TAB$ [15, 18], $n = 127 \pm 3$ para $C_{16}TAB$ [17]).

Hay dos factores que gobiernan el valor de α : la fuerza iónica, I , en la solución intermicelar y el potencial electrostático de la superficie de la micela, ψ . Un incremento en I o ψ puede reducir el valor del grado de ionización. Como el valor de α fue calculado en la CMC, una reducción en la concentración es equivalente a una disminución de I y por lo tanto

a un incremento del valor de α . Sin embargo, la inclusión de una molécula de cadena más corta puede reemplazar la superficie hidrocarbonada de la micela con su grupo cabeza polar y así incrementar la densidad de carga superficial de la micela produciendo un aumento de ψ con una mayor captura de contraiones en la capa de Stern micelar. Entonces, la inclusión de un componente de menor longitud de cadena en la micela puede producir un incremento de α por la reducción de la CMC, pero un incremento en la eficiencia de acomodación de los componentes en la micela puede producir un efecto opuesto en dirección a la reducción del valor del grado de ionización micelar. Una mayor eficiencia de empaquetamiento de los componentes produce un mayor valor de ψ y una reducción de α . Entonces el valor de α en micelas mezcladas puede aumentar mucho con $1 \leq \Delta n_C \leq 5$, mientras que para $\Delta n_C \geq 5$ el aumento del valor de α puede ser menor debido a una mejor compactación, como puede observarse en la Figura 11.11.

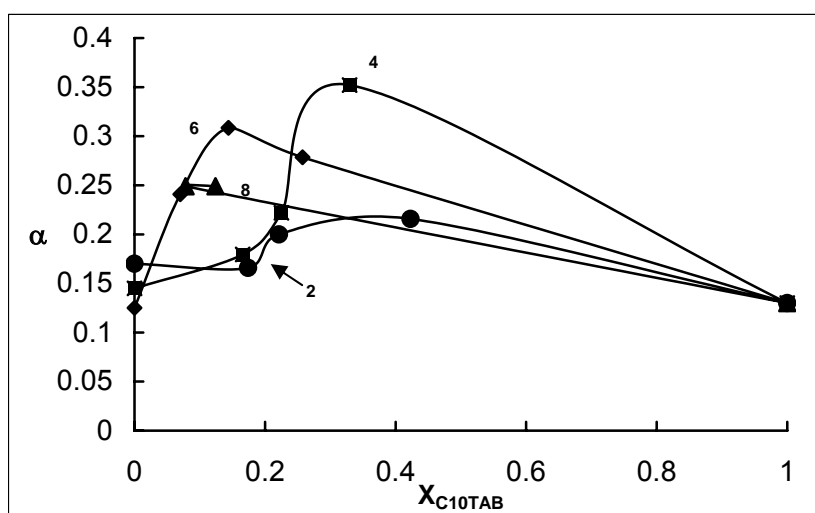


Figura 11.11 Grado de ionización micelar en función de la composición de las micelas, para mezclas de bromuro de dodeciltrimetilamonio con surfactantes homólogos de mayor longitud de cadena. Los números corresponden a Δn_C .

11.5 CONCLUSIONES

En el estudio de micelas mezcladas se deben tener en cuenta todas las posibles causas de no idealidad y esto a originado el presente capítulo.

La interacción entre surfactantes homólogos en micelas mezcladas es no ideal, a diferencia de lo que supone la teoría de soluciones regulares para micelas mezcladas.

La interacción es atractiva y el parámetro de interacción β_M depende linealmente con la diferencia de longitud de cadena entre los componentes de la mezcla Δn_C . Se obtiene un valor de β_M igual a cero, característico de comportamiento ideal, a $\Delta n_C = 0.75 \pm 0.06$. Cuando $\Delta n_C \approx 5$ la dependencia es lineal pero la pendiente aumenta 2.7 veces. La dependencia encontrada es independiente de la naturaleza del grupo polar cabeza.

Este fenómeno puede ser comprendido como un efecto de reducción de la interfaz hidrocarburo – agua por la inclusión de un surfactante homólogo de cadena más corta que produce un mejor compactamiento de las cadenas en la micela causado por la reducción del plegamiento de cadena. Esa reducción puede ser más efectiva a $\Delta n_C \geq 5$.

11.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO

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

- Pablo C. Schulz, Jose L. Rodríguez, Rossana Minardi, **María Belén Sierra**, Marcela A. Morini, “¿Are the mixtures of homologous surfactants ideal?” *Colloid and Interface Science*, 303: 264-271 (2006).
-

11.7 NOTACIÓN

C	concentración total de la mezcla
I	fuerza iónica de la solución micelar
k_B	constante de Boltzmann
M	concentración molar: mol/litro
T	temperatura absoluta
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
γ_i	coeficiente de actividad del componente i en la micela
δ_i	parámetro de solubilidad del componente i
$\Delta\kappa$	diferencia entre la conductividad específica extrapolada desde concentraciones premicelares y la conductividad total
Δn_C	diferencia de longitud de cadena entre los dos componentes de la mezcla
v_i	volumen molar parcial del componente i
ψ	potencial electrostático de la superficie de la micela

Acrónimos

CMC	concentración micelar crítica
C ₁₀ TAB	bromuro de deciltrimetilamonio
C ₁₂ TAB	bromuro de dodeciltrimetilamonio
C ₁₄ TAB	bromuro de tetradeciltrimetilamonio
C ₁₆ TAB	bromuro de hexadeciltrimetilamonio
C ₁₈ TAB	bromuro de octadeciltrimetilamonio
DeSE	(Decilsulfinil) etanol
OSE	(Octilsulfinil) etanol

11.8 BIBLIOGRAFÍA

1. T. Chakraborty, S. Ghosh, S.P. Moulik, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14813.
 2. P.M. Holland, D.N. Rubingh, *Mixed Surfactant Systems*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, (1992).
 3. E. Junquera, E. Aicart, *Langmuir* 18 (2002) 9250.
 4. J.L. Lopez-Fontan, A. Gonzalez-Perez, J. Costa, J.M. Ruso, G. Prieto, P.C. Schulz, F. Sarmiento, *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006) 10.
 5. P.C. Schulz, J.L. Rodriguez, R.M. Minardi, M.B. Sierra, M.A. Morini, *J. Colloid Interface Sci.* 303 (2006) 264.
 6. G. Basu Ray, I. Chakraborty, S. Ghosh, S.P. Moulik, R. Palepu, *Langmuir* 21 (2005) 10958.
 7. J. Mandel, *Statistical Analysis of Experimental Data*, Interscience, New York, (1964), pp. 134–137.
 8. K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 1136.
 9. K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 541.
 10. H.B. Klevens, *J. Phys. Colloid Chem.* 52 (1948) 100.
 11. H. Lange, *Kolloid Z.* 131 (1953) 90.
 12. Y. Moroi, N. Nishikido, R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.* 50 (2) (1975) 344.
 13. M. Nakagaki, T. Handa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (2) (1975) 630.
 14. K. Motomura, M. Aratono, in: K. Ogino, M. Abe (Eds.), *Mixed Surfactant Systems*, Dekker, New York, (1993), pp. 99–142, chap. 4.
 15. H.J.L. Trap, Thesis, Groningen, (1953).
 16. E.W. Anacker, A.E. Westwell, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3490.
 17. L.J. Magid, *Colloids Surf.* 19 (1986) 129.
 18. H.J.L. Trap, J.J. Hermans, *Proc. Kon. Ned. Akad. van Wetensch.* 58 (1955) 97.
 19. *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th ed., CRS Press, Cleveland, (1975–1976).
 20. M. Miura, M. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 428.
 21. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, third ed., Prentice–Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1999) pp. 313–317.
 22. S. Glasstone, *Tratado de Química Física*, Aguilar, Madrid, (1966), p. 644–645.
-

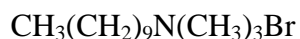
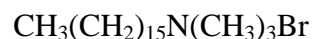
23. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, second ed., Academic Press, London, (1992), pp. 261, 271.
 24. D.J. Stigter, *Colloid Interface Sci.* 23 (1967) 379.
 25. D. Stigter, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2480.
 26. J. Clifford, B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 182.
 27. J. Clifford, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 1276.
 28. M. Muller, J.M. Pellerin, W.W. Chen, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 3012.
 29. T. Drakenberg, B. Lindman, *J. Colloid Interface Sci.* 44 (1973) 184.
 31. J. Clifford, B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 182.
 31. T. Walker, *J. Colloid Interface Sci.* 45 (1973) 372.
 32. G.H. Griffith, P.H. Dehlinger, S.P. Van, *J. Membr. Biol.* 15 (1974) 159.
 33. P. Ekwall, L. Mandell, P. Solyom, *J. Colloid Interface Sci.* 35 (1971) 519.
-

12

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

12.1 INTRODUCCIÓN

A fin de estudiar con más detalle la no idealidad de mezclas de homólogos, se presenta en este capítulo un estudio del sistema mezclado formado por dos surfactantes homólogos como: **bromuro de deciltrimetilamonio, C₁₀TAB**, y **bromuro de hexadeciltrimetilamonio, C₁₆TAB**. Esta mezcla se escogió para tener la mayor diferencia de longitud de cadenas con surfactantes fácilmente asequibles.

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

12.2 TEORIA

La teoría de micelas mezcladas basada en el modelo de separación de pseudofases y la de soluciones regulares (también conocida como teoría de Rubingh) como la teoría de adsorción en la interfaz aire - solución han sido detalladas respectivamente en los puntos 2.2 y 2.4 del Capítulo 2.

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

12.3 EXPERIMENTAL

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

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

Los experimentos de fluorescencia de estado estacionario se llevaron a cabo en un Perkin Elmer LS-50B Luminiscence Spectrometer [1]. Con estas medidas se pudo determinar el número de agregación micelar de las distintas mezclas, N . Se usó pireno como sonda fluorescente y se seleccionó $C_{16}PyCl$ como quencher¹ estático. El par pireno / $C_{16}PyCl$ asegura que el tiempo de residencia del quencher dentro de la micela es mucho mayor que el tiempo de vida de fluorescencia de la sonda [2]. Las soluciones fueron preparadas siguiendo el procedimiento de Infelta y Grätzel [3], los parámetros fijados y la preparación de las soluciones son los mismos que los detallados en el punto 9.3 del Capítulo 9. Las mediciones se realizaron a concentraciones de 1,7CMC y 2CMC para todas las muestras. Debido a los

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

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

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

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

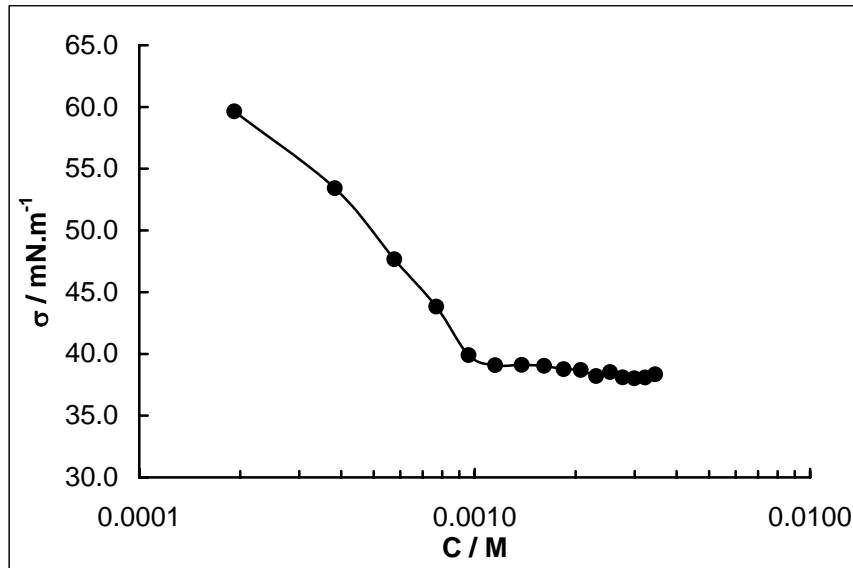


Figura 12.1 Tensión superficial para una mezcla de C₁₀TAB - C₁₆TAB en función de la concentración total, para la proporción $\alpha_{C_{10}TAB}=0.25$.

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

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

Y la concentración superficial (C^s , mol cm⁻²) se calculó con [10]:

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

donde δ es el espesor de la monocapa. Se tomó el valor de $\delta = 4.68$ nm para monocapas de sistemas conteniendo C₁₆TAB, y 3.12 nm para sistemas de C₁₀TAB puro (es decir, dos veces la longitud del ión surfactante). Debido a que este es un valor estimado, introduce cierta incerteza en los resultados. Sin embargo, Lu y col. [11] midieron δ para monocapas de bromuro de dodeciltrimetilamonio mediante experimentos de reflectividad de neutrones y hallaron 3,75 nm, dos veces la longitud del ión tensioactivo (1,82 nm), lo que llevó a tomar los valores mencionados.

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

12.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

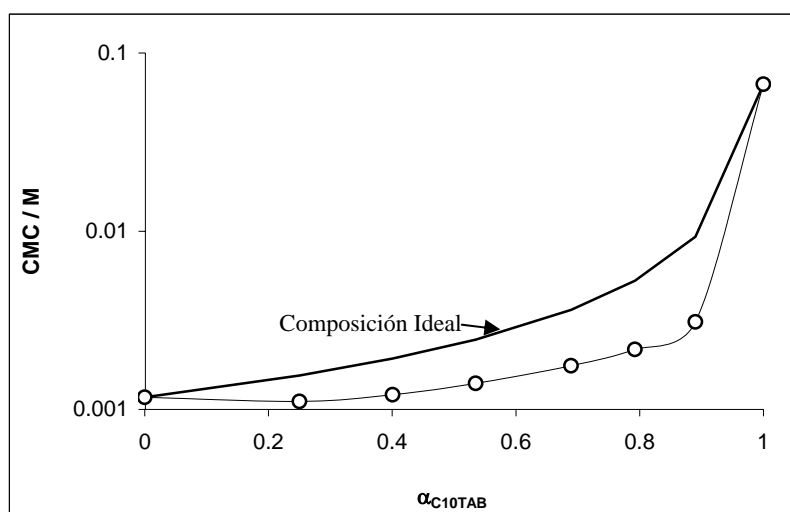


Figura 12.2: Valores de CMC encontrados por conductividad en el sistema mezclado $C_{10}TAB-C_{16}TAB$, y la CMC ideal.

12.4.1 NÚMERO DE AGREGACIÓN

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

Los números de agregación de los surfactantes puros resultaron ser 39 para $C_{10}TAB$ y 102 para $C_{16}TAB$, en buen acuerdo con los hallados en literatura [12, 13, 14, 15].

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

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

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

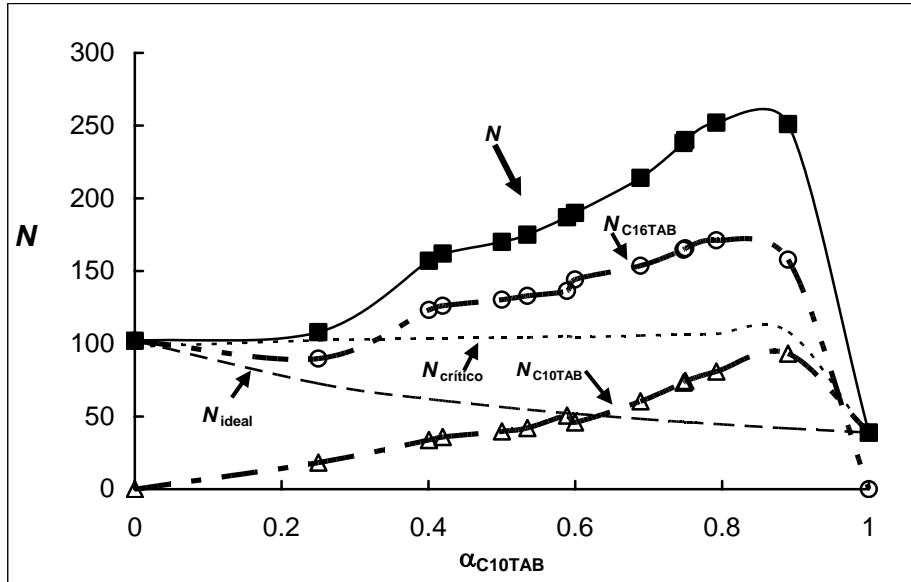


Figura 12.3 Número de agregación total (N), número de moléculas de $C_{10}TAB$ en las micelas mezcladas ($N_{C_{10}TAB}$) y de $C_{16}TAB$ ($N_{C_{16}TAB}$), número de agregación esperable en mezclas ideales (N_{ideal}) y el máximo número de agregación para una micela esférica de acuerdo con la composición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

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

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

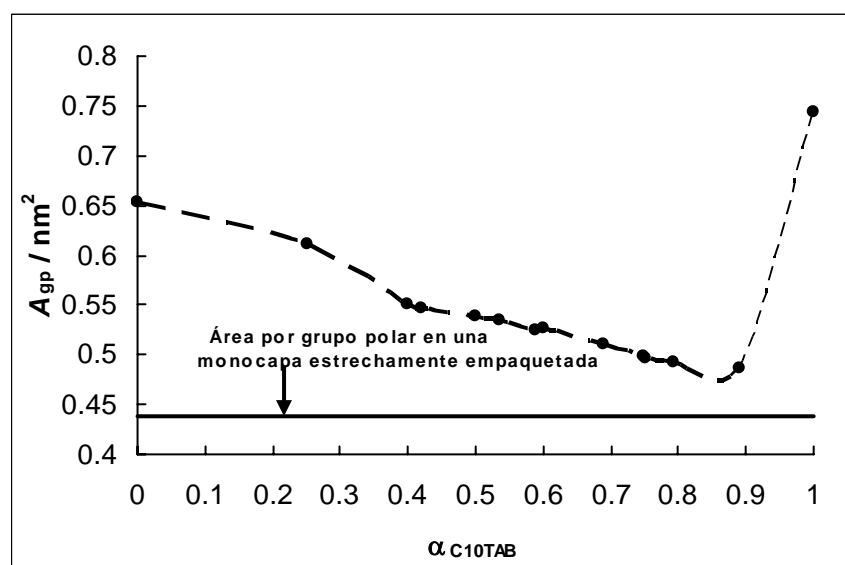


Figura 12.4 Área por grupo polar en las micelas mezcladas. La curva que une los puntos es una guía visual.

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

12.4.2 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

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

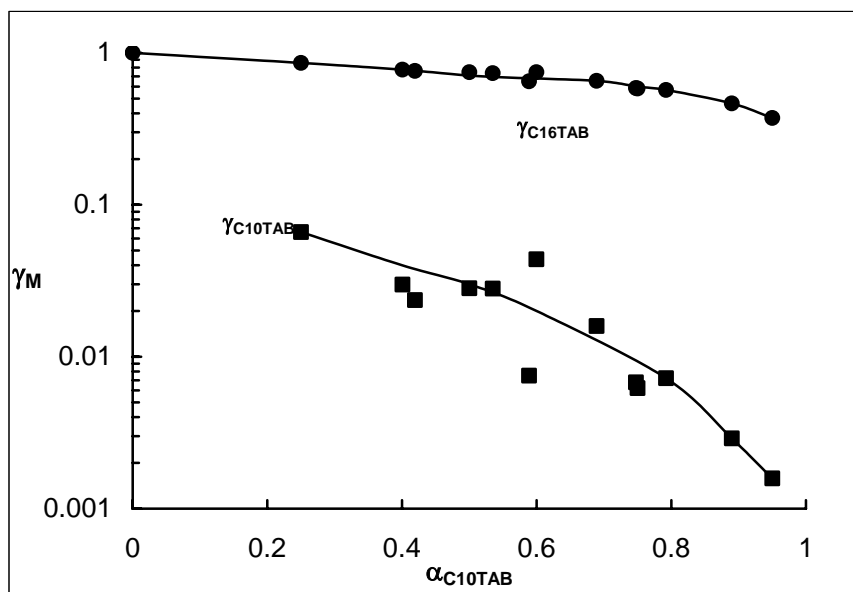


Figura 12.5 Coeficientes de actividad de los componentes en las micelas mezcladas en función de la composición del sistema.

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

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

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

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

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

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

12.4.3 ANÁLISIS DE LAS MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD Y ELECTRODOS SELECTIVOS

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

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

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

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

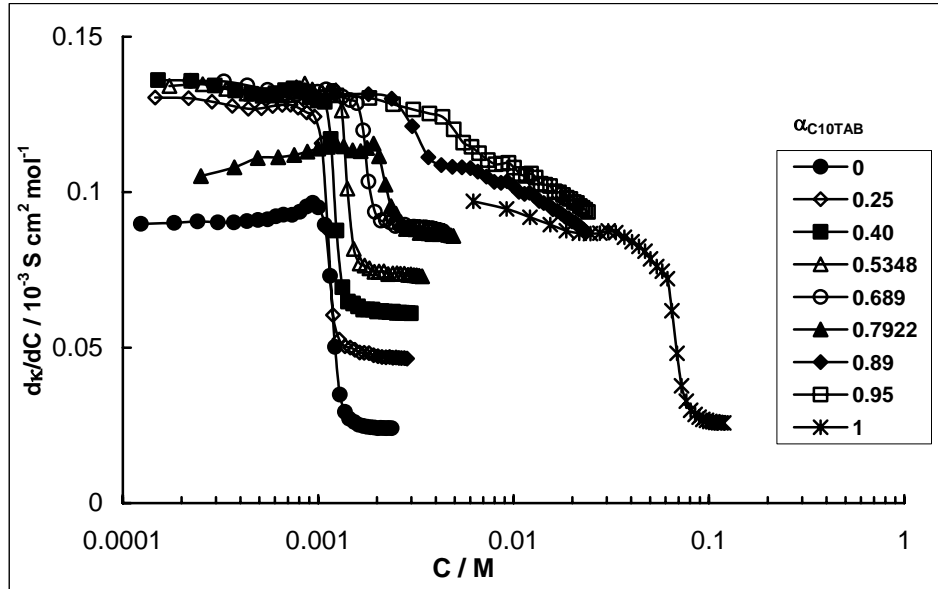


Figura 12.6 Conductividad diferencial de las mezclas en función de la concentración y la composición de la mezcla.

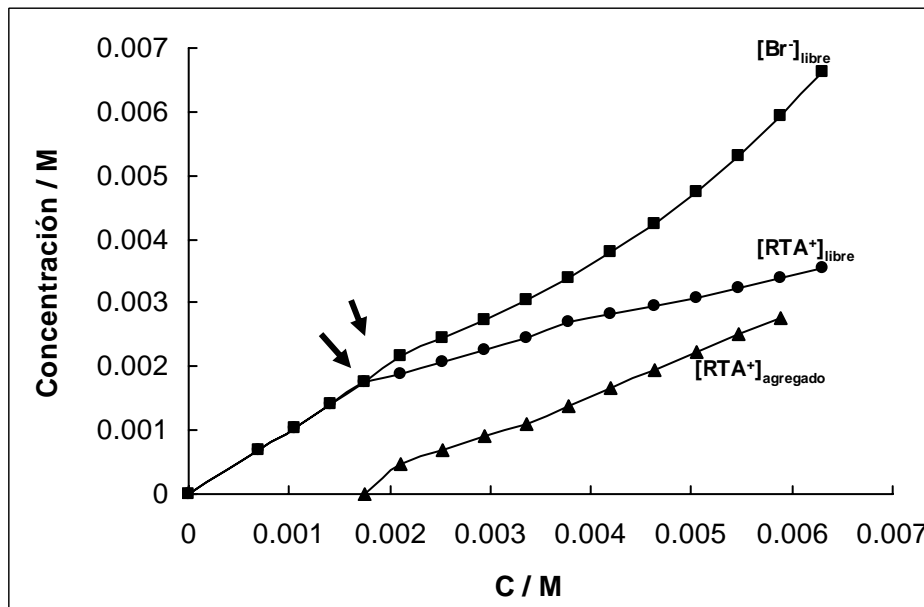


Figura 12.7 Concentración de iones RTA^+ y Br^- libres, y RTA^+ agregados en función de la concentración total, para la mezcla con $\alpha_{C_{10}TAB} = 0,6$. Las flechas indican el comienzo de la agregación de cada uno de los dos iones.

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

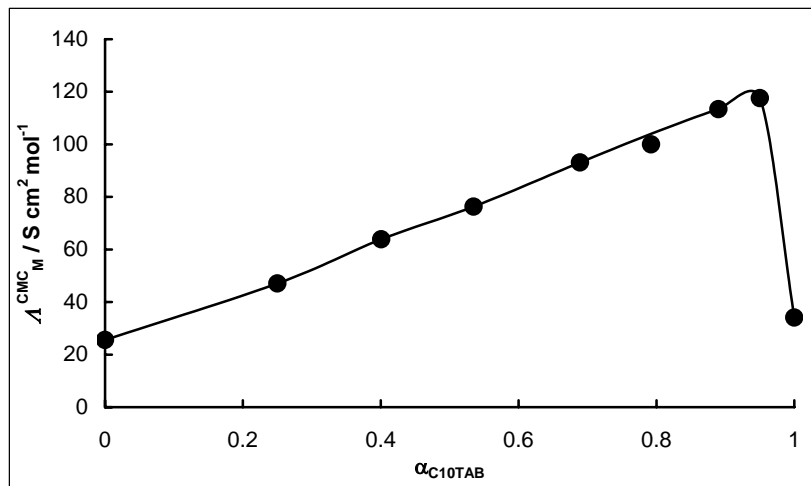


Figura 12.8 Conductividad molar de las micelas en función de la composición de la mezcla. La curva de unión de los puntos es una guía visual.

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

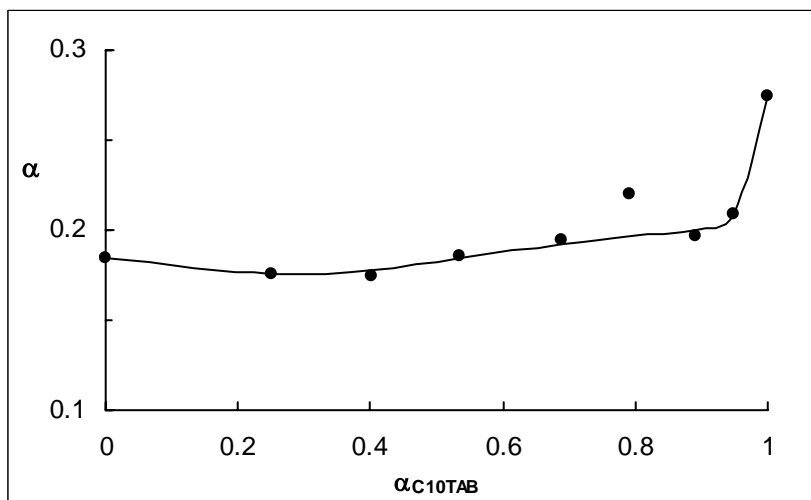


Figura 12.9 Grado de ionización de las micelas mezcladas en función de la composición del sistema. La curva de unión de los puntos es una guía visual.

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

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

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

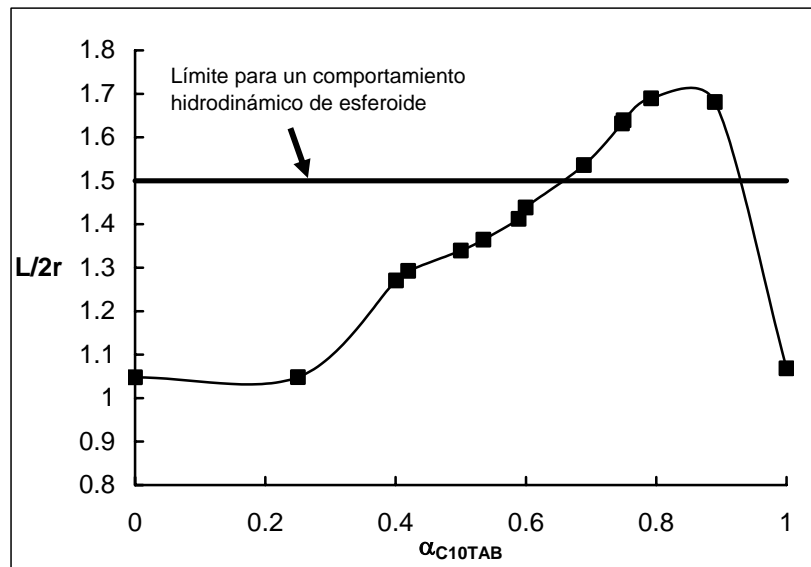


Figura 12.10 Excentricidad de las micelas mezcladas y límite para el comportamiento hidrodinámico de micelas prolatas.

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

12.4.4 MEDICIONES DE VISCOSIDAD

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

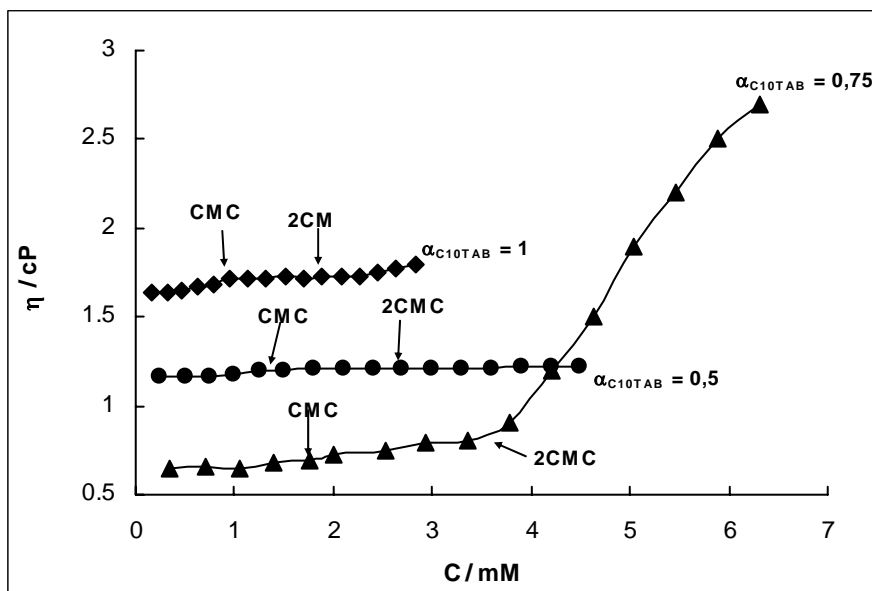


Figura 12.11 Viscosidad indicando la CMC y 2CMC, concentración a la cual se midió N . Para Las mezclas $\alpha_{C_{10}TAB}$: 1, 0.75 y 0.5. A la viscosidad del sistema con $\alpha_{C_{10}TAB} = 0,5$ se le sumó 0,5 cP y a la de $\alpha_{C_{10}TAB} = 1$ se le sumó 1 cP, a fin de separar las curvas.

12.4.5 LA INTERFAZ AIRE-SOLUCIÓN

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

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

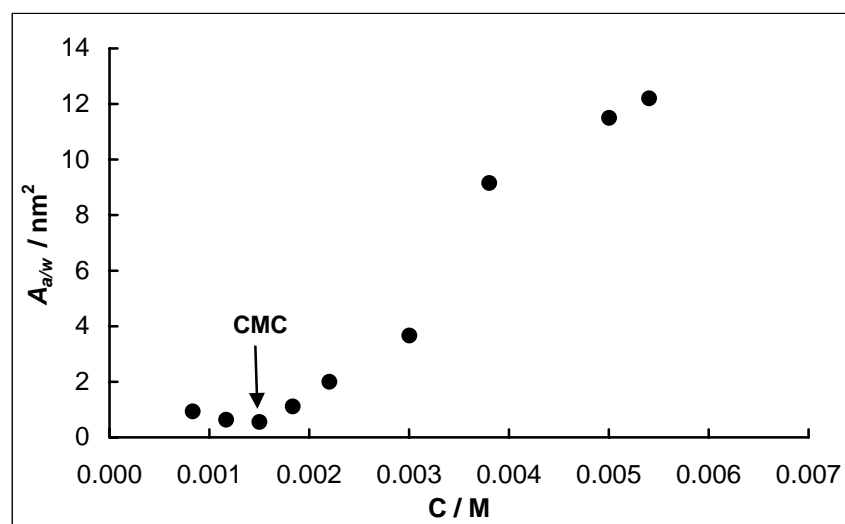


Figura 12.12 Área molecular en la interfaz aire -solución para el sistema con $\alpha_{C_{10}TAB} = 0,6$.

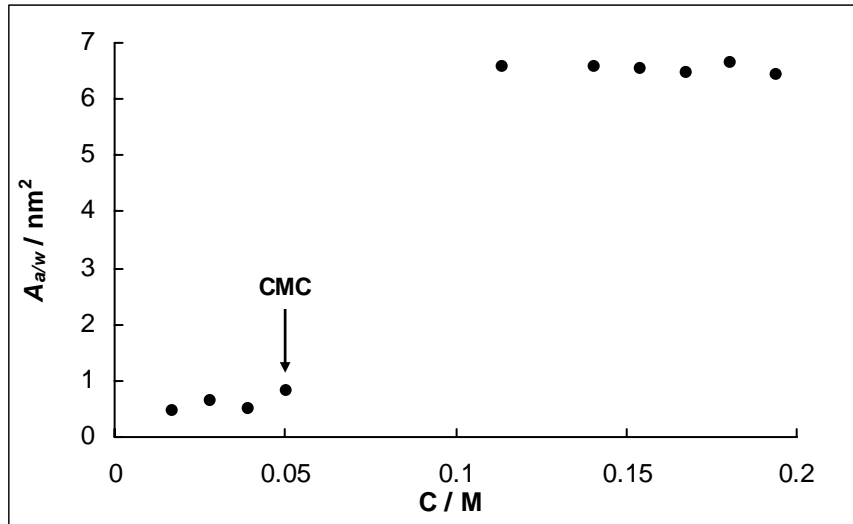
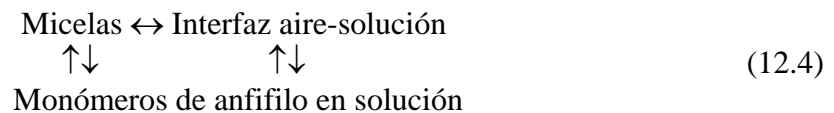


Figura 12.13 Área molecular en la interfaz aire /solución para el sistema con $\alpha_{C_{10}TAB} = 1$.

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



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

Una indicación del estado de la monocapa adsorbida puede ser obtenida por representación del producto de la presión superficial π por el área por molécula de surfactante adsorbida ($\pi A_{a/w}$) en función de π , lo que es un análogo bidimensional a la representación PV en función de P para sistemas tridimensionales y se presenta en la Figura 12.14. La presión superficial se define como $\pi = \sigma_0 - \sigma$, donde σ y σ_0 son la tensión superficial de la solución y la del solvente puro, respectivamente.

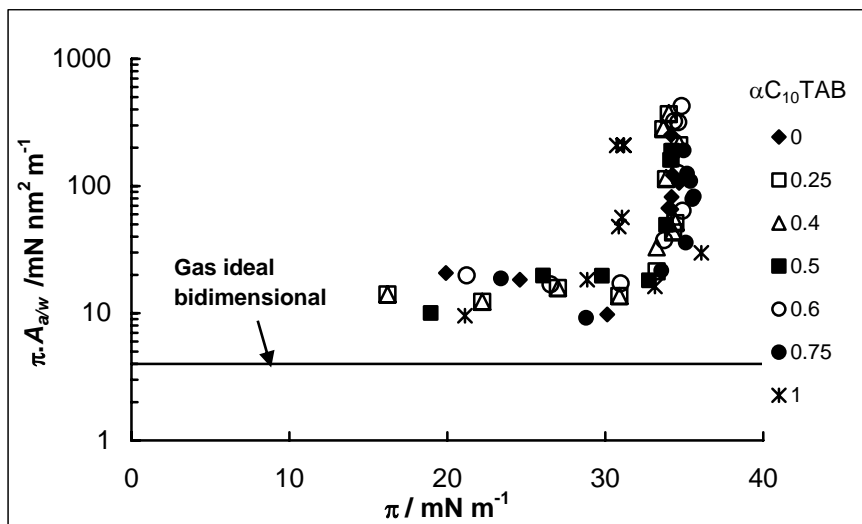


Figura 12.14 Representación del producto ($\pi A_{a/w}$) en función de π y para distintas composiciones de los sistemas mezclados. La línea horizontal representa el comportamiento de un gas bidimensional ideal ($\pi A_{a/w} = k_B T$).

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

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

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

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

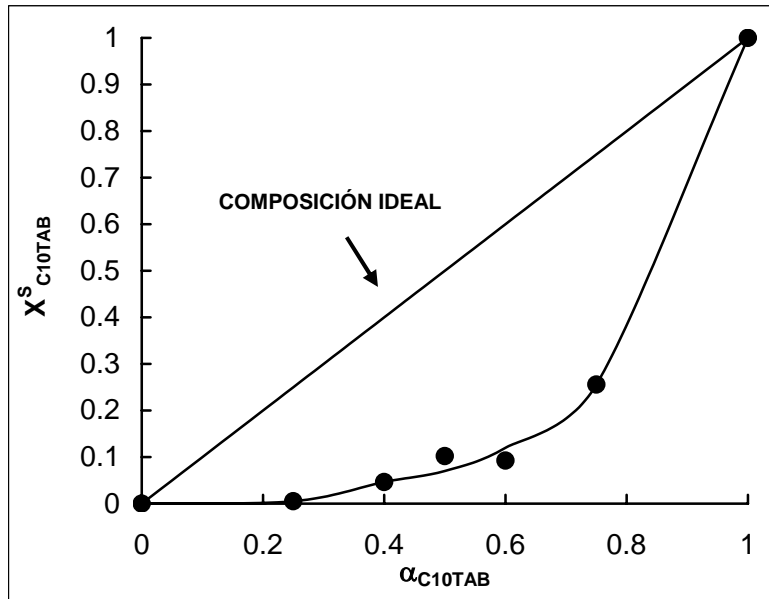


Figura 12.15 Composición de la interfaz aire/solución, comparada con la composición de una monocapa con interacción ideal.

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

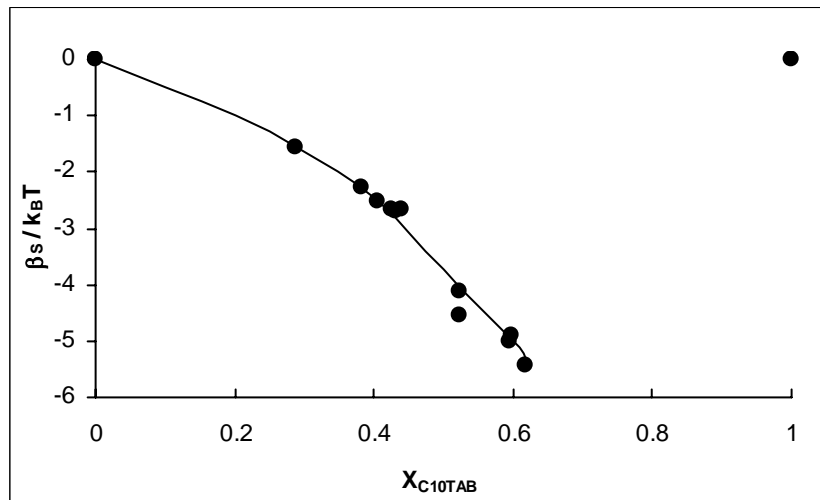


Figura 12.16 Parámetro de interacción superficial en función de la composición de la interfaz.

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

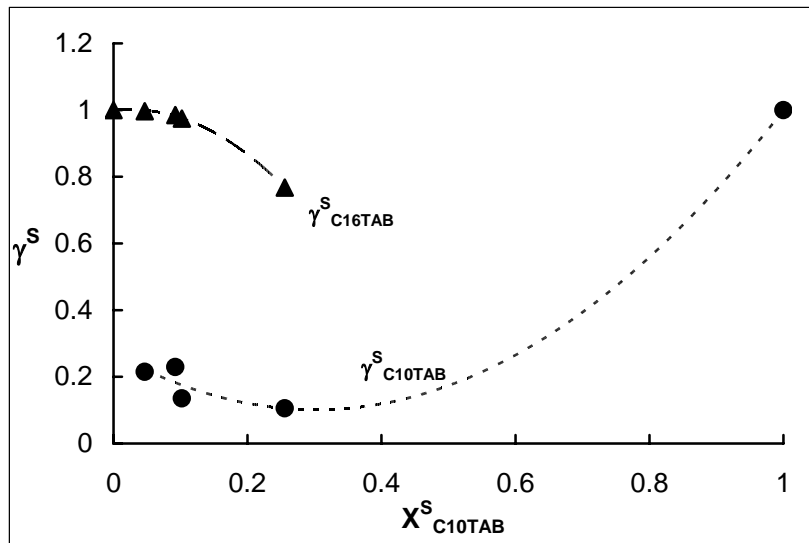


Figura 12.17 Coeficientes de actividad de las moléculas de ambos surfactantes en la interfaz aire-solución. Las líneas son ajustes cuadráticos de los puntos experimentales.

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

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

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

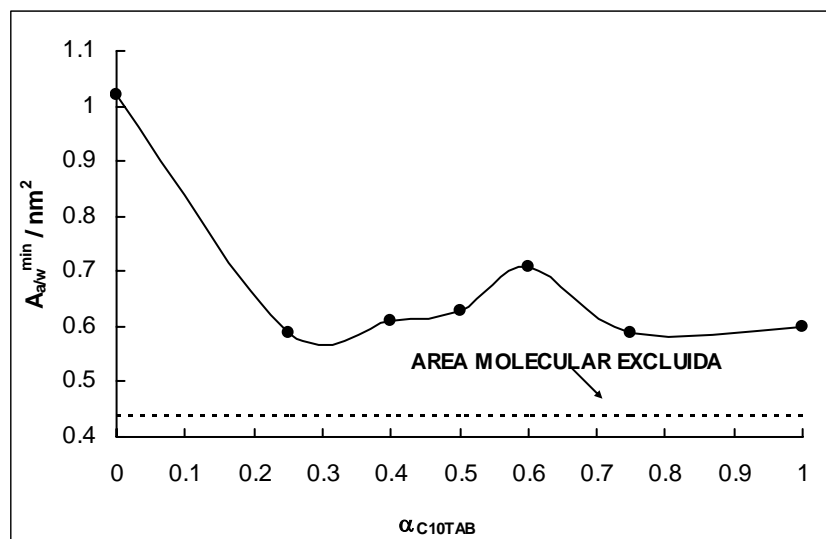


Figura 12.18 Área molecular mínima en la interfaz antes de la CMC, y área molecular excluida.

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

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

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

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

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

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

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

12.5 CONCLUSIONES

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

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

Tampoco es ideal la formación de una monocapa mezclada en la interfaz aire /solución, volviendo a actuar nuevamente el C₁₆TAB como solvente y el C₁₀TAB como soluto con fuerte interacción atractiva con el componente más largo.

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

12.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO

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

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

^aDepartamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

^bDepartamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España.

12.7 NOTACIÓN

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

Letras Griegas

α	grado de ionización micelar
α_i	fracción molar del componente i en una mezcla de surfactantes, sin considerar al solvente
β_s	parámetro de interacción dentro de la monocapa adsorbida en la interfaz aire/solución
γ_{iM}	coeficiente de actividad del componente i en la micela
γ_i^s	coeficiente de actividad del componente i en la monocapa mezclada
Γ	exceso superficial en moles /unidad de área
δ	espesor de la monocapa
Δn_C	diferencia de longitud de cadena entre los dos componentes de la mezcla
Λ^d	conductividad diferencial
Λ_M^{CMC}	conductividad molar de las micelas
π	presión superficial
σ	tensión superficial de la solución
σ_0	tensión superficial del solvente puro

Acrónimos

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

12.8 BIBLIOGRAFÍA

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

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

CONCLUSIONES GENERALES

Se estudió una mezcla catiónica, en la cual uno de los componentes tiene un doble enlace en su cadena hidrocarbonada, y se encontró que no precipitó aún en la proporción 1:1, como ocurre generalmente en este tipo de sistema, aunque se observó la aparición de un coacervato. Esto podría permitir el uso de estas mezclas aprovechando las propiedades de los componentes individuales ya que el DTAB es bactericida y el SUD es fungicida.

Se determinó que la suposición comúnmente aceptada en la teoría de mezclas de tensioactivos, en el sentido de que el mezclado de las cadenas hidrofóbicas es ideal, es decir $\beta_{\text{núcleo}} = 0$, cuando ambas son hidrocarbonadas, es incorrecta; y que el hecho de que uno o ambos componentes de la mezcla tengan dobles enlaces en la cadena produce una no idealidad, es decir que en este caso $\beta_{\text{núcleo}} \neq 0$. Si bien no se estudiaron sistemas en que ambos componentes tengan cadenas fluorcarbonadas, es razonable suponer que probablemente se produzcan los mismos efectos, lo que podría ser motivo de una investigación posterior.

También se verificó que otra suposición aceptada en la teoría de micelas mezcladas, que afirma que las mezclas de surfactantes homólogos tienen comportamiento ideal, es incorrecta, y que se produce una interacción atractiva cuya magnitud depende de la diferencia de longitud de las cadenas hidrocarbonadas de los componentes y que es independiente de la naturaleza de los grupos polares.

El origen de estos comportamientos ha sido explicado sobre la base de interacciones intermoleculares entre componentes de las micelas, entre éstos y el solvente, y restricciones estéricas.
