UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTORAL EN QUÍMICA

Estudio de Sistemas de Micelas Mezcladas.

Comparación y Validación de Modelos de Micelización.

Farm. Romina Belén Pereyra

BAHIA BLANCA ARGENTINA

2022

A mi mamá Dora y a mi papá Anselmo

Prefacio

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de *Doctora en Química* en la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química y del Instituto de Química del Sur (INQUISUR - CONICET), bajo la dirección de la *Dra. Erica Patricia Schulz*, del Departamento de Química y del INQUISUR - CONICET y la co-dirección del *Dr. Hernán Alejandro Ritacco*, del Departamento de Física y del Instituto de Física del Sur (IFISUR - CONICET).

Romina Belén Pereyra

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ……/…./....., mereciendo la calificación de …….

Agradecimientos

Ante todo, agradezco al estado de la Nación Argentina por permitirme acceder a una formación doctoral mediante el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET) y la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC). También agradezco al Instituto de Química del Sur y a la Universidad Nacional del Sur, donde llevé a cabo las tareas de investigación y los cursos de posgrado, por brindarme los medios necesarios para realizar mi tesis.

A mi directora, la Dra. Erica Schulz por abrirme las puertas del apasionante mundo de la investigación, por toda su ayuda, por su cariño, por ser una guía y brindarme sus conocimientos a lo largo de estos años.

A mi codirector, el Dr. Hernán Ritacco por su apoyo y sabiduría, por ayudarme a crecer tanto en lo personal, como académicamente.

Al Dr. Guillermo Durand por sus incontables colaboraciones durante todos estos años.

En relación a los cursos de posgrado, agradezco a todos los docentes por brindarme sus conocimientos con dedicación, especialmente al Dr. Pablo Schulz por transmitirme su pasión por la química coloidal.

A mi compañero de laboratorio el Dr. Marcos Fernández Leyes por su disposición total para ayudarme cada vez que lo necesitaba.

Al Dr. Gustavo Silbestri por su gran amabilidad y predisposición durante sus colaboraciones.

A mi mamá Dora por estar siempre a mi lado, por cuidarme, por su enorme paciencia, amor, comprensión y confianza en mí, y por haber sido el pilar fundamental de quien soy hoy.

A mi papá Anselmo por enseñarme lo hermoso que es aprender y descubrir el mundo, por enseñarme tantas cosas, por sus historias, por quererme y por seguir cuidándome desde el cielo.

A mi compañero de vida Tomás por haberme acompañado durante todos estos años, por no perder jamás su confianza en mí y por el gran amor que me entrega día a día.

A mi abuela Elisa por haber sido mi amiga, mi compañera de aventuras y la mejor abuela del mundo.

A mis tíos y primos por toda una vida compartida.

A todos ustedes, gracias por haber formado parte de este camino.

Resumen

En esta tesis se presenta la complementariedad metodológica como estrategia de integración de enfoques teóricos y experimentales en la investigación de procesos de micelización en sistemas multicomponentes no ideales. Los resultados de estudios con múltiples técnicas experimentales se contrastan y complementan con los resultados teóricos obtenidos con diferentes metodologías. Esta estrategia permite obtener conclusiones desde una perspectiva holística para minimizar la mala interpretación de resultados parciales o el enmascaramiento de factores individuales que intervienen en los procesos de micelización.

Dentro de los métodos teóricos utilizados, destacamos el Modelo de Micelización Basado en la Optimización Orientada a Ecuaciones, o EOMMM por sus siglas en inglés (Equation Oriented Mixed Micellization Modelling). Este método ha sido concebido en el grupo de investigación donde se desarrolló la presente tesis y pretende subsanar las limitaciones de modelos precedentes. Por este motivo, uno de los objetivos principales del presente trabajo de investigación, es la validación del EOMMM mediante el abordaje de sistemas con no-idealidades de distinto origen y la contrastación con otros métodos teóricos.

En la mayoría de las múltiples aplicaciones se utilizan mezclas de surfactantes porque tienen propiedades mejoradas en comparación con la suma de las propiedades de los componentes puros, o incluso propiedades que no se pueden deducir directamente de los componentes puros. Es por ello que el objetivo más ambicioso de este trabajo es que el EOMMM sea una herramienta termodinámica que permita el diseño racional de mezclas de surfactantes con propiedades deseadas.

Abstract

This thesis presents a complementary methodology as a strategy for the integration of theoretical and experimental scopes in the investigation of processes of micellization in multicomponent non ideal systems. The results of studies with multiple experimental techniques are contrasted and complemented with theoretical results obtained with different methodologies. This strategy allows the achievement of conclusions from a holistic perspective to minimize the misinterpretation of partial results or the masking of individual factors that intervene in the micellization processes.

Among the theoretical methods addressed, we highlight the Equation Oriented Mixed Micellization Modelling (EOMMM) which has been conceived in the research group where the present thesis has been developed and pretends to remedy the limitations of preceding models. Therefore, one of the main objectives of the present research work is the validation of the EOMMM through the approach of systems with non-idealities with diverse origin and the contrast with other theoretical methods.

In most of the multiple applications, mixtures of surfactants are employed because they have enhanced properties in comparison with the added properties of the pure components, or even properties that cannot be deduced in a direct way from the pure components. That is why, the most ambitious objective of this work is that EOMMM becomes a thermodynamic tool to allow the rational design of surfactant mixtures with desired properties.

Estructura de la tesis

El Capítulo 1 contiene una introducción teórica que incluye generalidades de surfactantes y de las estructuras supramoleculares que forman, así como algunas de sus múltiples aplicaciones.

En el Capítulo 2 se presentan algunos de los modelos teóricos que se emplean comúnmente y las bases teóricas sobre los que se cimientan, poniendo especial énfasis en el EOMMM.

En el Capítulo 3 se exponen las técnicas experimentales que se emplean en el estudio de sistemas micelares.

En los capítulos subsiguientes se abordan sistemas de micelas mezcladas con distintas causas de no idealidad.

El Capítulo 4 presenta el sistema bicomponente cataniónico formado por el dehidrocolato de sodio (NaDHC) y el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB), un sistema que a *prima facie* parecía fuertemente no ideal y asimétrico por las notables diferencias estructurales de sus componentes.

El Capítulo 5 aborda un sistema ternario con potenciales aplicaciones médicas: bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), 10-undecenoato de sodio (SUD) y dodecanoato de sodio (SDD). En este estudio se muestra como el EOMMM puede extenderse a sistemas multicomponentes.

En el Capítulo 6 se describe el estudio del sistema binario formado por un surfactante iónico (bromuro de dodeciltrimetilamonio, DTAB) y uno no iónico (triton X-100, TX100), que se comporta ideal y asimétricamente.

El Capítulo 7 exhibe un extenso estudio de series de mezclas binarias de surfactantes homólogos que incluyó bromuros de alquiltrimetilamonio, cloruros de alquilamonio, jabones de potasio, alquilsulfiniletanoles y tritones.

El Capítulo 8 muestra el estudio de un sistema de dos surfactantes catiónicos: uno convencional, el bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB) y uno polimerizable, el bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio (SP).

En el último capítulo, se presenta un compendio de las contribuciones y conclusiones generales y se proponen las líneas de investigación que se vislumbran para el futuro.

Índice

Prefacio i

Agradecimientos iii

Resumen v

Abstract vii

Estructura de la tesis ix

Lista de Figuras xv

Lista de Tablas xxi

Capítulo 1 Introducción 1

1.1 Generalidades 3

1.2 Proceso de agregación micelar 4

1.3 Aplicaciones 9

1.4 Problemática 13

Bibliografía 14

Capítulo 2 Modelos de micelización 17

2.1 Introducción 19

2.2 Modelo de Rubingh 22

2.2.1 Extensión del Modelo de Rubingh para más de dos componentes 24

2.3 Teoría de micelización 25

2.3.1 Formulaciones de Margules 25

2.3.2 Relaciones de equilibrio 30

2.3.3 Energía libre de micelización de un surfactante puro 32

2.4 Modelo de micelización para micelas mezcladas basado en Optimización Orientada a Ecuaciones (EOMMM) 33

2.4.1 Restricciones 36

2.4.2 Función objetivo 37

2.4.3 Cotas 38

Bibliografía 38

Capítulo 3 Métodos experimentales..... 41

3.1 Introducción 43

3.2 Preparación de muestras 43

3.3 Técnicas experimentales 46

3.3.1 Conductividad 46

3.3.2 Tensión superficial 48

3.3.3 Solubilización de colorantes 49

3.3.4 Electrodos selectivos de ion 52

3.3.4.1 Electrodos de membrana de vidrio 55

3.3.4.2 Electrodos de estado sólido 55

3.3.4.3 Electrodos de membrana de PVC 56

3.3.5 Dispersión de luz dinámica 59

3.3.6 Dispersión de luz estática 62

3.3.7 Potencial zeta 65

3.3.8 Espectroscopia ultravioleta – visible 66

Bibliografía 67

Capítulo 4 Dehidrocolato de sodio - Bromuro de hexadeciltrimetilamonio 69

4.1 Sistema estudiado 71

4.2 Resultados y discusión 72

4.3 Conclusiones 82

Bibliografía 83

Capítulo 5 Bromuro de dodeciltrimetilamonio - 10-Undecenoato de sodio - Dodecanoato de sodio 85

5.1 Sistema estudiado 87

5.2 Resultados y discusión 88

5.3 Conclusiones 100

Bibliografía 100

Capítulo 6 Triton X-100 - Bromuro de dodeciltrimetilamonio 103

6.1 Sistema estudiado 105

6.2 Resultados y discusión 106

6.3 Conclusiones 116

Bibliografía 117

Capítulo 7 Mezclas de surfactantes homólogos 119

7.1 Sistema estudiado 121

7.2 Resultados y discusión 122

7.3 Conclusiones 135

Bibliografía 137

Capítulo 8 Bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio - Bromuro de tetradeciltrimetilamonio 139

8.1 Sistema estudiado 141

8.2 Resultados y discusión 142

8.3 Conclusiones 159

Bibliografía 160

Capítulo 9 Conclusiones y trabajos futuros 163

9.1 Contribuciones y conclusiones 165

9.2 Trabajos futuros 167

Publicaciones y Congresos 168

Glosario 171

Lista de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1: Esquema general de una micela aniónica y su entorno 6

Capítulo 3

Figura 3.1: variación de algunas propiedades con la concentración de surfactante 43

Figura 3.2: espectro FT-IR del bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio (SP) 45

Figura 3.3: espectro ^{1}HNMR del bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio (SP) 45

Figura 3.4: espectro ^{13}CNMR del bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio (SP) 46

Figura 3.5: a) LabQuest 2 de Vernier; b) Celda de conductividad, pH y termocupla 47

Figura 3.6: tensiómetro semiautomático Krüss 49

Figura 3.7: representación esquemática para obtener la concentración del ion surfactante libre ($[S]_{libre}$) y de surfactante micelizado ($[S]_{mic}$) 54

Figura 3.8: electrodo selectivo de iones Br^- de Metrohm, electrodo de calomel y Titrino 794 basic Metronhn 56

Figura 3.9: esquema de celda electroquímica 57

Figura 3.10: a) filtrado de la sal insoluble; b) sal insoluble lavada y secada; c) membrana selectiva; d) tubos de PVC con membrana pegada; e) electrodo selectivo de iones surfactante y electrodo de referencia y f) milivoltímetro Jenco 58

Figura 3.11: representación de la función de correlación 60

Figura 3.12: representación de distribución de tamaño típica 61

Figura 3.13: a) Malvern Zeta Sizer Nano ZSP con un láser He-Ne; b) celda de medición ... 62

Figura 3.14: representación del gráfico de Debye 64

Figura 3.15: equipo Malvern Autosizer 4700 con un láser OBIS Coherent 20mW 65

Figura 3.16: a) equipo Malvern Zeta Sizer Nano ZSP con un láser He-Ne; b) celda de medición 66

Capítulo 4

Figura 4.1: pH vs. concentración total de surfactante (C) para las fracciones molares totales α_{NaDHC} = 0,1; 0,7 y 0,9 72

Figura 4.2: a) conductividad específica (κ) vs. concentración total de surfactante (C); b) conductividad específica en exceso ($\Delta\kappa$) vs. C; c) conductividad diferencial (Λ_{dif}) vs. C para la fracción molar total α_{NaDHC} = 0,7 73

Figura 4.3: potencial de celda (E) y concentración de iones libres ($[S]_{libre}$) vs. concentración total de surfactante (C) para la fracción molar total $\alpha_{NaDHC} = 0,7$ 73

Figura 4.4: absorbancia del Sudan III y Sudan Negro B (A) solubilizados a $\lambda = 600$ nm y $\lambda = 490$ nm respectivamente vs. concentración total de surfactante (C) para la fracción molar total $\alpha_{NaDHC} = 0,5$ 74

Figura 4.5: tensión superficial (σ) vs. concentración total de surfactante (C) para la fracción molar total $\alpha_{NaDHC} = 0,2$ y $0,5$ 76

Figura 4.6: concentración micelar crítica obtenida experimentalmente (CMC_{exp}), CMC ideal calculada con la relación de Clint (CMC_{ideal}) y segunda CMC (CMC_2) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}) 76

Figura 4.7: energía libre de micelización en exceso (G_{exc}) y coeficientes de actividad de los componentes en las micelas (γ_{NaDHC} y γ_{HTAB}) vs. fracción molar de NaDHC en las micelas (x_{NaDHC}) obtenidos con EOMMM utilizando formulaciones de Margules: a) simétricas y b) asimétricas 78

Figura 4.8: fracción molar de NaDHC en las micelas (x_{NaDHC}) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}) obtenida con TSR y EOMMM utilizando formulaciones simétricas y asimétricas 79

Figura 4.9: a) coeficientes de actividad de los componentes de la mezcla (γ_{NaDHC} y γ_{HTAB}) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}) obtenidos con EOMMM utilizando formulaciones de Margules simétricas y asimétricas; b) energía libre de micelización en exceso (G_{exc}/RT) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}) obtenidos con TSR y EOMMM utilizando formulaciones de Margules simétricas y asimétricas 80

Figura 4.10: a) energía libre total (G_{total}) e ideal (G_{ideal}) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}); b) grado de ionización (GI) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}) 81

Figura 4.11: grado de ionización (GI) vs. fracción molar de NaDHC en las micelas (x_{NaDHC}) 82

Capítulo 5

Figura 5.1: diagrama de fases triangular para el sistema DTAB-SUD-SDD. La zona coloreada indica la región con coacervato 88

Figura 5.2: concentración micelar crítica experimental (CMC_{exp}), ideal (CMC_{ideal}), obtenida con la TSRM (CMC_{TSRM}) y la calculada con EOMMM (CMC_{EOMMM}). Arriba: proyecciones bidimensionales. Abajo: diagramas tridimensionales 91

Figura 5.3: error relativo en las CMC de las mezclas calculadas con EOMMM y TSRM en función de las fracciones molares totales. Aunque la escala es hasta 1, en el caso de TSRM algunos valores llegan hasta 3,5. Arriba: diagramas tridimensionales. Abajo: proyecciones bidimensionales 92

Figura 5.4: concentración micelar crítica experimental (CMC_{exp}), ideal (CMC_{ideal}), obtenida con la TSRM (CMC_{TSRM}) y la calculada con EOMMM (CMC_{EOMMM}) a lo largo de las tres bisectrices de los ángulos del diagrama de fase triangular cuando $\alpha_{DTAB} = \alpha_{SDD}$, $\alpha_{SDD} = \alpha_{SUD}$ y $\alpha_{SUD} = \alpha_{DTAB}$. La zona sombreada corresponde a la región del coacervato 93

Figura 5.5: fracciones molares de los componentes en las micelas mezcladas (x) obtenidas con EOMMM vs. fracciones molares totales de los componentes en las mezclas (α): x_{DTAB}, x_{SDD} y x_{SUD}. La región de los diagramas que se representa vacía corresponde al coacervato 95

Figura 5.6: energía libre total (G_{total}) en función de las fracciones molares totales de los componentes en las mezclas (α) y las fracciones molares de los componentes en las micelas mezcladas (x). La región de los diagramas que se representa vacía corresponde al coacervato..... 96

Figura 5.7: energía libre ideal (G_{ideal}) en función de las fracciones molares totales de los componentes en las mezclas (α) y las fracciones molares de los componentes en las micelas mezcladas (x). La región de los diagramas que se representa vacía corresponde al coacervato..... 96

Figura 5.8: energía libre en exceso (G_{exc}) en función de las fracciones molares totales de los componentes en las mezclas (α) y las fracciones molares de los componentes en las micelas mezcladas (x). La región de los diagramas que se representa vacía corresponde al coacervato..... 97

Figura 5.9: grado de ionización micelar (GI) vs. la fracción molar total (α) para los sistemas bicomponentes DTAB-SDD, SUD-DTAB y SUD-SDD 98

Figura 5.10: grado de ionización micelar (GI) en función de la fracción molar total (α). La región del diagrama que se representa vacía corresponde al coacervato 98

Figura 5.11: CMC_{exp} - CMC_{ideal} vs. fracciones molares totales. La región donde la CMC experimental es mayor que la ideal se indica con verde. La región del diagrama que se representa vacía corresponde al coacervato 99

Capítulo 6

Figura 6.1: concentración micelar crítica ideal calculada con la relación de Clint (CMC_{ideal}) junto con las obtenidas por tensión superficial (CMC_{σ}) y por SLS (CMC_{SLS}) vs. fracción molar total de DTAB (α_{DTAB}) 106

Figura 6.2: potencial del electrodo selectivo de iones Br^- (E) vs. logaritmo de la concentración total (en unidades de CMC) para α_{DTAB} = 0,25; 0,50; 0,75 y 0,95. La línea discontinua vertical indica la CMC 107

Figura 6.3: masa de la micela (M), segundo coeficiente virial (A_2), diámetro hidrodinámico de las micelas (d_h), movilidad electroforética micelar (u) y potencial zeta (ζ) vs. fracción molar total de surfactante (α_{DTAB}) 110

Figura 6.4: energía libre de micelización en exceso (G_{exc}) y coeficientes de actividad de los componentes en las micelas (γ_{DTAB} y γ_{TX100}) vs. fracción molar de DTAB en las micelas (x_{DTAB}) obtenidos con EOMMM utilizando formulaciones de Margules asimétricas 113

Figura 6.5: a) promedio de la CMC obtenida experimentalmente por tensión superficial y dispersión de luz estática (CMC_{exp}), CMC predicha con la relación de Clint (CMC_{ideal}) y CMC obtenida con EOMMM (CMC_{EOMMM}) vs. fracción molar total de surfactante (α_{DTAB}); b) coeficiente de actividad intramicelar (γ_{DTAB} y γ_{TX100}) vs. α_{DTAB} 114

Figura 6.6: fracción molar de DTAB en las micelas (x_{DTAB}) obtenida con EOMMM vs. fracción molar total de surfactante (α_{DTAB}) 115

Figura 6.7: concentración micelar crítica del TX100 puro (cmc_{TX100}), la CMC de la mezcla obtenida experimentalmente (CMC_{exp}) y la concentración de TX100 en la CMC_{exp} ($[TX100]_{CMC} = \alpha_{TX100}\, CMC_{exp}$) vs. fracción molar total de surfactante (α_{DTAB}) 116

Capítulo 7

Figura 7.1: concentración micelar crítica experimental (CMC_{exp}), ideal (CMC_{ideal}) y estimada con EOMMM (CMC_{EOMMM}), junto con concentración del componente más hidrofóbico en la CMC experimental ($[j]_{CMC} = \alpha_j\ CMC_{exp}$) vs. fracción molar total del componente más hidrofílico (α_i). a) C_{10}TAB-C_{12}TAB y b) C_{12}TAB-C_{16}TAB (Figura inserta: región de valores bajos de α_{C12TAB} amplificada) 124

Figura 7.2: concentración micelar crítica experimental (CMC_{exp}), ideal (CMC_{ideal}) y estimada con EOMMM (CMC_{EOMMM}) vs. fracción molar total del componente más hidrofílico (α_{C14TAB}). Figura inserta: $G_{exc}/RTx_{C14TAB}x_{C16TAB}$ vs. fracción molar de C_{14}TAB en las micelas (x_{C14TAB}) 125

Figura 7.3: coeficientes de actividad intramicelar (γ) vs. fracción molar total del componente más hidrofílico en la mezcla (α_i) para los sistemas C_{10}TAB-C_{12}TAB (Δnc = 2), C_{12}TAB-C_{16}TAB (Δnc = 4) y C_{10}TAB-C_{18}TAB (Δnc = 8) 126

Figura 7.4: fracción molar del componente más hidrofílico en las micelas (x_i) vs. fracción molar total del mismo componente en la mezcla (α_i) para los sistemas a) C_{14}TAB-C_{16}TAB y b) C_{10}TAB-C_{18}TAB 127

Figura 7.5: a) energía libre en exceso (G_{exc}/RTx_ix_j); b) actividad del componente más largo dentro de las micelas (a_j); c) fracción molar del componente más hidrofílico en las micelas (x_{KC10}) y d) concentración del componente más hidrofóbico en la CMC_{exp} ($[j]_{CMC}$) para los sistemas KC_{10}-KC_{11} (Δnc = 1), KC_{10}-KC_{12} (Δnc = 2) y KC_{10}-KC_{14} (Δnc = 4) 129

Figura 7.6: energía libre en exceso (G_{exc}/RTx_ix_j) vs. fracción molar en las micelas (x_i) para los sistemas: a) KC_6-KC_7, KC_6-KC_8 y KC_6-KC_{10} ; b) KC_7-KC_8, KC_7-KC_{10}, KC_7-KC_{11} y c) KC_8-KC_{10} y KC_8-KC_{12} 129

Figura 7.7: actividad del componente más hidrofóbico (a_j) vs. fracción molar total del componente más hidrofílico (α_i). Figuras insertas: CMC_{exp} de las mezclas vs. α_i . Sistemas a) KC_6-KC_7, KC_6-KC_8 y KC_6-KC_{10} ; b) KC_7-KC_8, KC_7-KC_{10}, KC_7-KC_{11} y c) KC_8-KC_{10} y KC_8-KC_{12} 130

Figura 7.8: fracción molar del componente más hidrofílico en las micelas (x_i) vs. fracción molar total del mismo componente (α_i) para los sistemas: a) KC_6-KC_7, KC_6-KC_8 y KC_6-KC_{10} ; b) KC_7-KC_8, KC_7-KC_{10}, KC_7-KC_{11} y c) KC_8-KC_{10} y KC_8-KC_{12} 130

Figura 7.9: concentración del componente más hidrofóbico en la CMC_{exp} ($[j]_{CMC}$) vs. fracción molar total del surfactante *i* (α_i) para los sistemas: a) KC_6-KC_7, KC_6-KC_8 y KC_6-KC_{10} ; b) KC_7-KC_8, KC_7-KC_{10}, KC_7-KC_{11} y c) KC_8-KC_{10} y KC_8-KC_{12} 130

Figura 7.10: fracción molar del componente más hidrofílico en las micelas (x_i) vs. fracción molar total del mismo componente (α_i) utilizando EOMMM y método de Letellier para los

sistemas: a) KC_6-KC_7, KC_6-KC_8 y KC_6-KC_{10} ; b) KC_7-KC_8, KC_7-KC_{10}, KC_7-KC_{11}; c) KC_8-KC_{10} y KC_8-KC_{12} y d) KC_{10}-KC_{11}, KC_{10}-KC_{12} y KC_{10}-KC_{14} 131

Figura 7.11: fracción molar de $C_{10}AC$ en las micelas (x_{C10AC}) del sistema $C_{10}AC$ - $C_{12}AC$ vs. fracción molar total de $C_{10}AC$ en la mezcla, obtenida con EOMMM, el método de Letellier y el método de Motomura 132

Figura 7.12: energía libre en exceso (G_{exc}/RT) vs. fracción molar total de C_8SE (α_{C8SE}) para el sistema C_8SE - $C_{10}SE$ 133

Figura7.13: fracción molar en las micelas de C_8SE obtenidas con EOMMM y el método de Motomura vs. fracción molar total de C_8SE para el sistema C_8SE - $C_{10}SE$..... 133

Figura 7.14: fracción molar de TX100 en las micelas (x_{TX100}) vs. fracción molar total de TX100 en la mezcla (α_{TX100}) obtenida con EOMMM y Rubingh [15] para el sistema TX100-TX165 135

Capítulo 8

Figura 8.1: a) conductividad específica (κ), b) conductividad específica en exceso ($\Delta\kappa$), c) conductividad diferencial (Λ_{dif}) y d) conductividad molar (Λ) vs. concentración total de surfactante (C) para las fracciones molares totales α_{SP} = 0,1; 0,5 y 0,9 143

Figura 8.2: potencial (E) de electrodo selectivo de a) ion surfactante y b) bromuro vs. logaritmo de la concentración (Log C) para las mezclas con α_{PS} = 0,1; 0,5 y 0,9 146

Figura 8.3: concentración total de monómeros PS Y TTAB ($[S^+]_{libre}$), concentración total de SP^+ y TTA^+ micelizados ($[S^+]_{mic}$), concentración total de Br^- libre ($[Br^-]_{libre}$) y concentración total de Br^- unido ($[Br^-]_{unido}$) determinadas con ESI, junto con la concentración de surfactante libre ($[S]_{free\text{-}Al\text{-}S}$), concentración de surfactante micelizado ($[S]_{mic\text{-}Al\text{-}S}$) y la segunda derivada de la concentración de monomero ($-[S]''_{libre}$) obtenidas con el procedimiento de Al-Soufi, vs. C para α_{SP} = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1 148

Figura 8.4: a) espectro UV normalizado; b) espectro UV ajustado para C = 8,52x10^{-3}mol.dm^{-3} y c) relación de áreas A_{3456} / A_{12} vs. concentración total de surfactante (C) para la mezcla con α_{PS} = 0,8 149

Figura 8.5: concentraciones micelares críticas de las mezclas obtenidas por conductividad en exceso ($CMC_{\Delta\kappa}$), electrodo selectivo de ion surfactante ($CMC_{ESI\text{-}S}$), electrodo selectivo de ion bromuro ($CMC_{ESI\text{-}Br}$), ecuaciones de Carpena y Al-Soufi (a partir de conductividad específica, CMC_{Carp} y $CMC_{Al\text{-}S}$ junto con sus respectivas regiones de transición indicadas como áreas sombreadas, ΔCMC y $rCMC$), relación de Clint (CMC_{ideal}), literatura (CMC_{lit}) y concentraciones a las que SP comienza a incorporarse a los agregados obtenidas con electrodo selectivo de surfactante ($CAC_{ESI\text{-}S}$) y espectroscopía UV ($CAC_{SP\text{-}UV}$). En la abscisa se expresa α_{SP} 151

Figura 8.6: concentración total de monómeros PS y TTAB ($[S^+]_{libre}$), concentración total de iones bromuro libres ($[Br^-]_{libre}$) y conductividad específica en exceso ($\Delta\kappa$) en función de C para la mezcla con α_{SP} = 0,7 155

Figura 8.7: energía libre en exceso ($G_{exc}/RTx_{SP}\,x_{TTAB}$) vs. fracción molar de SP en las micelas (x_{SP}) obtenida con EOMMM 156

Figura 8.8: fracciones molares de SP en las micelas (x_{SP}) vs. α_{SP} obtenidas con los métodos EOMMM, Letellier y Motomura. x_{PS} Letellier BS y x_{PS} Motomura BS fueron obtenidos con B-splines 157

Figura 8.9: concentración micelar crítica de las mezclas ($CMC_{\Delta\kappa}$), de los componentes puros (cmc_{SP} y cmc_{TTAB}) e ideales según relación de Clint (CMC_{ideal}), junto con concentración de SP en la CMC ($[SP]_{CMC}$) vs. α_{SP} 159

Lista de tablas

Capítulo 4

Tabla 4.1: denominación y estructura de los surfactantes 71

Tabla 4.2: concentraciones a las cuales se detectó la formación de premicelas para las distintas mezclas 75

Capítulo 5

Tabla 5.1: denominación y estructura de los surfactantes 87

Tabla 5.2: CMC experimentales e ideales para los sistemas binarios 89

Capítulo 6

Tabla 6.1: denominación y estructura de los surfactantes 105

Tabla 6.2: composición ($x_{DTAB(exp)}$), número de agregación (N_{ag}), diámetro hidrodinámico (d_h) de las micelas mezcladas para todo el intervalo de α_{DTAB} 109

Capítulo 7

Tabla 7.1: denominación y estructura de los surfactantes 122

Capítulo 8

Tabla 8.1: denominación y estructura de los surfactantes. En la Figura inserta se muestra la configuración anular que adopta el grupo polar del SP 142

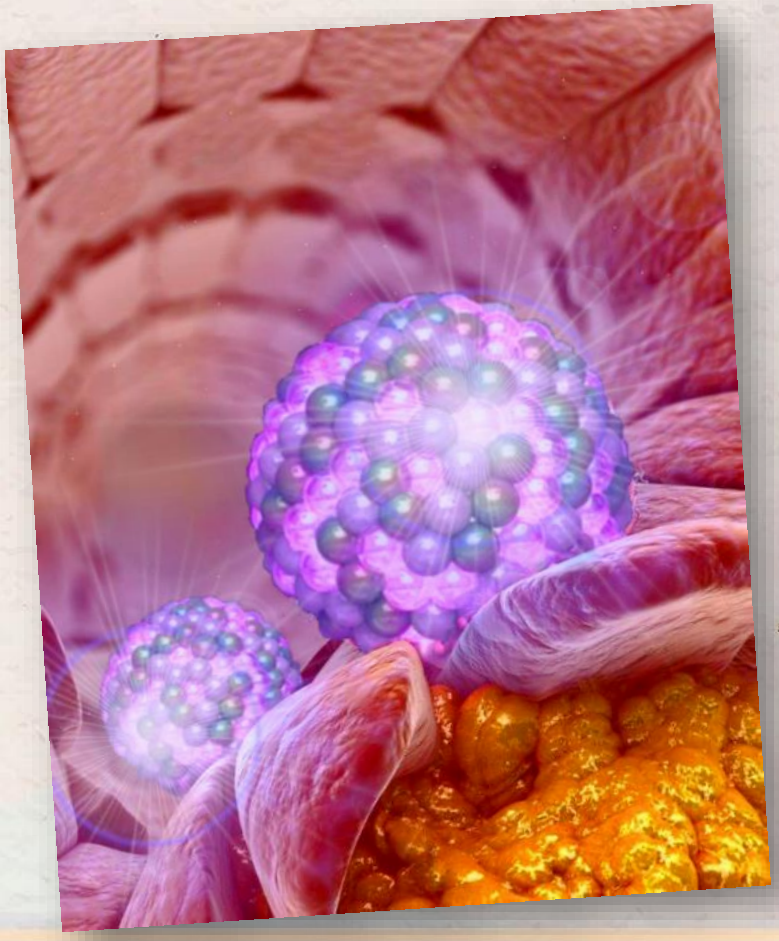
Tabla 8.2: ancho relativo de transición obtenido mediante el método de Carpena y Al-Soufi 152

Tabla 8.3: grado de ionización (*GI*) 154

Tabla 8.4: fracción molar de SP en las micelas mezcladas (x_{PS}) y parámetro de interacción intramicelar (β) obtenidos con el modelo TSR 156

1

Introducción



1.1 Generalidades

La palabra anfifilo se constituyó a partir de dos raíces griegas: el prefijo *"anfi"* que significa doble o de los dos lados, y la raíz *"filo"* que denota amistad y afinidad. Una molécula anfifílica posee doble afinidad ya que consta de una, o más de una, parte hidrofílica y de una, o más de una, parte hidrofóbica. La parte hidrofóbica está comúnmente dada por una parte hidrocarbonada, en ocasiones fluorocarbonada o silano. Es común la transposición didáctica que asocia la parte hidrofóbica con una cola y la parte hidrofílica con una cabeza.

Según la naturaleza del grupo polar, los anfifilos se clasifican en:

No iónicos: Carecen de grupos polares cargados, por lo que no se ionizan en solución acuosa. En su cabeza polar poseen grupos del tipo alcohol, éter o amida con gran capacidad de interaccionar con las moléculas de agua.

Iónicos: poseen grupos polares cargados, por lo que dependiendo de dicha carga se subdividen en:

- **Aniónicos:** poseen una cabeza hidrófila con carga negativa y sus contraiones son positivos. A este grupo pertenecen los sulfatos, sulfonatos, carboxilatos, entre otros, mientras que como contraiones más comunes encontramos amonios cuaternarios y metales alcalinos.
- **Catiónicos:** se caracterizan por una cabeza hidrófila con carga positiva y contraiones con carga negativa. La gran mayoría de este tipo de surfactantes suelen ser sales de amonio cuaternario, teniendo generalmente como contraiones halogenuros.
- **Zwitteriónicos:** contienen cargas positivas y negativas en la misma molécula, que se encuentran balanceadas internamente y, por lo tanto, su comportamiento es similar al de los no iónicos.

- **Anfóteros:** pueden ser catiónicos o aniónicos, ya que cambian su carga con el pH del medio. Existe un determinado valor de pH, denominado punto isoeléctrico, para el que no tienen carga y, por lo tanto, se comportan como zwitteriónicos.

La palabra anfifilo es la denominación más general para definir este tipo de moléculas, pero existen otras palabras, utilizadas a veces como sinónimos, que son más restrictivas. Por ejemplo, “agentes tensioactivos” (en inglés “surfactants”, apócope de “surface active agents”, que se ha castellanizado en “surfactantes”) y que denota una fuerte actividad superficial.

1.2 Proceso de agregación micelar

Por su doble afinidad, la molécula de surfactante "no se siente cómoda" en el seno de un solvente (sea este apolar o polar) ya que existirá siempre una interacción que no será satisfecha. Por lo tanto, al agregar una pequeña concentración de surfactante en una solución acuosa, estas moléculas tienden a migrar a la interfase aire/solución para que su grupo polar se posicione dentro del agua y su grupo apolar se oriente hacia la superficie.

El efecto hidrofóbico se presenta por la repulsión que existe entre el agua y la parte hidrofóbica del surfactante, lo cual genera que las moléculas tiendan a agregarse excluyendo a las moléculas de agua. Las moléculas de agua interaccionan entre sí y con sustancias polares mediante enlaces de puente de hidrógeno formando una red tridimensional dinámica. Cuando se introduce una molécula no polar, esta no puede interaccionar con las moléculas de agua y la red queda interrumpida. Las moléculas de agua en contacto con la molécula hidrofóbica reorientan los puentes de hidrógeno, formando una especie de cápsula alrededor de la molécula hidrofóbica, denominada capa de solvatación. Allí, las moléculas de agua tienen el movimiento restringido y, por lo tanto, la entropía disminuye. Si en lugar de una molécula de surfactante introducimos dos, alrededor de cada una de ellas se puede formar una capa de solvatación, disminuyendo todavía más la entropía, pero si se unen pueden compartir la capa de solvatación.

En este último caso, la superficie de la capa de solvatación será menor y la entropía será mayor que al estar separadas, por lo que decimos que el proceso de agregación es termodinámicamente favorable y se produce de forma espontánea [1].

Es así como al aumentar la concentración de surfactante, y a medida que la solución interfase aire/solución se va saturando, pueden aparecer agregados pequeños, denominados premicelas y/o dímeros (pares de moléculas unidas entre sí). Al aumentar aún más la concentración se forman micelas, agregados generalmente esféricos donde las partes hidrofóbicas se reúnen en un núcleo de hidrocarburo central, restringiendo su contacto con el agua y los grupos polares se colocan en la superficie en contacto con el agua.

En caso de surfactantes iónicos, estos agregados están rodeados de una atmósfera iónica, formada por contraiones que neutralizan la carga del agregado. En casos más bien raros se forman inicialmente micelas discoidales [2]. En el caso de solventes no polares se forman micelas inversas, donde las cabezas hidrofílicas se localizan en el interior de la micela, mientras que la región exterior contiene los grupos hidrofóbicos orientados hacia las moléculas del solvente apolar. Las micelas deben considerarse como estructuras dinámicas que están sufriendo constantemente procesos de agregación y disgregación en solución, por lo que no puede pensarse en ellas como esferas sólidas que permanecen inalteradas en el tiempo. De hecho, el núcleo hidrocarbonado de las micelas es de carácter líquido, aunque no exactamente igual al de un hidrocarburo líquido común, debido a las restricciones estéricas que se presentan como consecuencia del tamaño reducido del agregado y de que uno de los extremos de la cadena está anclado a la superficie. El número de moléculas de surfactante que conforman una micela se denomina número de agregación (N_{ag}) el cual depende del tipo de surfactante y de las características fisicoquímicas del medio (fuerza iónica, temperatura, presencia de otras sustancias denominadas cosolventes, etc.). En un solvente polar, las cabezas hidrofílicas del surfactante se encuentran en la interfase micela-solución acuosa en la que es aplicable el modelo

de doble capa eléctrica de Gouy-Chapman-Stern (Figura 1.1). La capa de Stern rodea el núcleo apolar de la micela, formado por las cadenas alquílicas no polares del surfactante. En dicha capa se encuentran las cabezas hidrofílicas y una proporción de contraiones que pueden considerarse unidos a las micelas. Tanto los grupos polares como los contraiones conservan su hidratación y el conjunto forma la unidad cinética. La capa de Gouy-Chapman, también llamada capa difusa, se extiende dentro de la fase acuosa y está formada por contraiones. En el caso de surfactantes no iónicos, el núcleo apolar está rodeado de una capa compuesta por las cabezas hidrofílicas de surfactante solvatadas con moléculas del solvente.

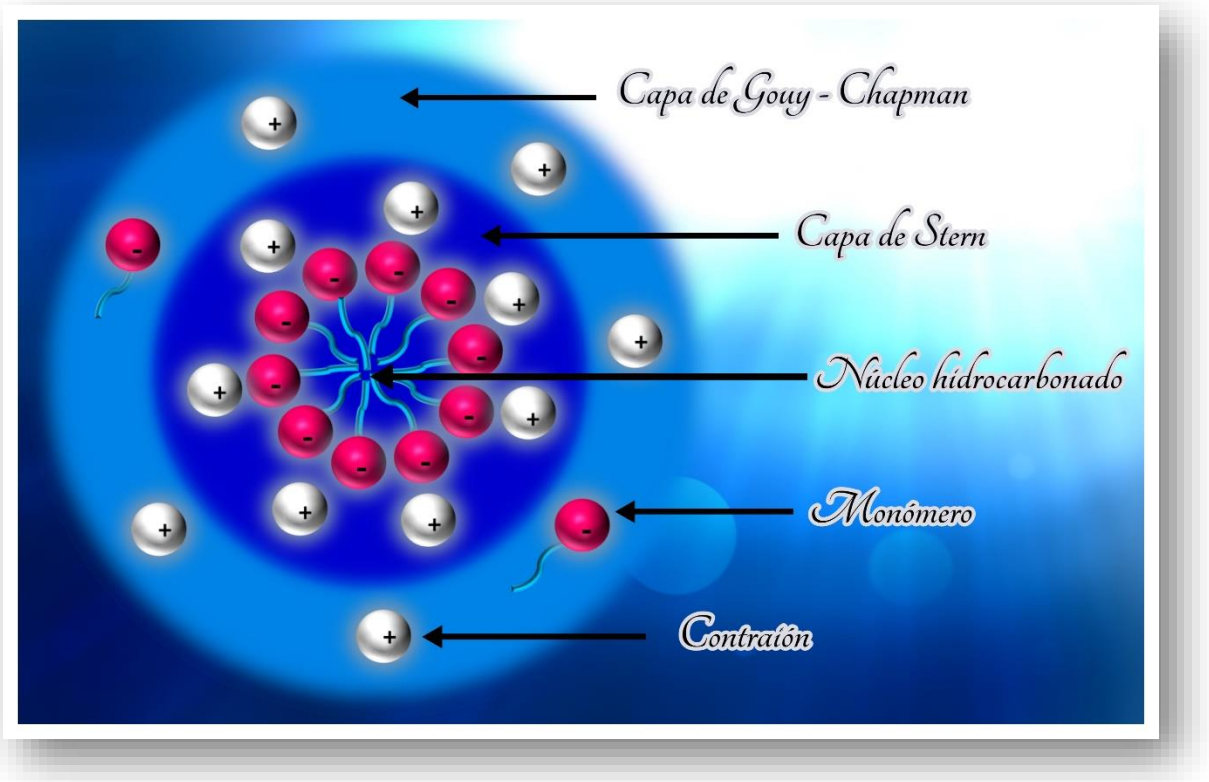


Figura 1.1: Esquema general de una micela aniónica y su entorno.

La unidad cinética, formada por iones surfactantes y contraiones en la capa de Stern, está separada del resto de la solución por una superficie de deslizamiento en cuya cara externa el potencial electrostático es denominado potencial zeta (ζ), el cual se puede medir mediante experiencias electrocinéticas.

Las micelas están en equilibrio dinámico con los monómeros en solución y las moléculas anfifílicas adsorbidas a las interfases, en especial a la interfase aire/solución. Esto implica que tanto los iones anfifílicos como los contraiones se están intercambiando entre las distintas pseudofases, pero que en promedio la composición de éstas permanece constante.

Las micelas se forman en un pequeño intervalo de concentraciones denominado concentración micelar crítica (CMC) que puede detectarse mediante el cambio de la dependencia de algunas propiedades físicas con la concentración de surfactante en la solución. La CMC depende de varios factores. Podemos citar, por ejemplo, el *tamaño del grupo hidrofóbico* dado que en una disolución acuosa, la CMC disminuye con el incremento del número de carbonos de la cadena alquílica del surfactante pues la agregación se favorece por el aumento de la repulsión entre el agua y los grupos alquílicos. Otro factor es la *naturaleza de la cabeza hidrofílica*. En general, la CMC de los surfactantes no iónicos es menor que la que presentan los iónicos con igual longitud de cadena alquílica. Esto es debido a que en los iónicos existe una repulsión electrostática entre las cabezas polares, por lo que la formación de agregados se ve desfavorecida, mientras que en los no iónicos no se presentan este tipo de interacciones. La CMC también depende de los *contraiones.* Los iones pequeños o muy cargados tienden a aumentar la energía de los enlaces hidrógeno del agua y se denominan estructuradores. Dichos iones favorecen las interacciones hidrofóbicas, por lo tanto, disminuye la solubilidad de las cadenas hidrocarbonadas en agua y se reduce la CMC. Por el contrario, los iones grandes o poco cargados tienden a debilitar los enlaces hidrógeno y se denominan desestructuradores. Estos iones reducen la energía del enlace de hidrógeno, por lo que aumenta la solubilidad de los hidrocarburos en agua y se incrementa la CMC. Este fenómeno no depende de si se trata de un surfactante iónico o no iónico. Los contraiones K^+, Br^- y Cl^- son desestructuradores, mientras que Na^+ y Cu^{++} son estructuradores. Los grupos polares de los iones anfifílicos también pueden afectar la estructura del agua: los grupos sulfato, sulfonato,

amonio y trimetilamonio son desestructuradores y el grupo carboxilato es estructurador [3]. La CMC también puede ser afectada por sustancias denominadas *cosolventes*, las cuales se agregan en pequeñas cantidades para mejorar la solubilidad de una sustancia poco soluble en un solvente determinado [4-8]. Por ejemplo, se ha estudiado el efecto de la adición de alcohol sobre la CMC de diferentes jabones de potasio encontrando que la inclusión de las moléculas de alcohol en la estructura de la micela durante el proceso de micelización se refleja en la disminución de la CMC [9]. Este efecto cosolvente puede estar presente en algunos sistemas de micelas mezcladas, especialmente cuando la diferencia en la longitud de la cola hidrocarbonada de los componentes del sistema es grande, pero es difícil de cuantificar y separar de otros efectos y probablemente es el que tiene menor influencia [10]. Finalmente, la *temperatura* es otro factor que afecta a la CMC, por lo cual las medidas experimentales se realizan a temperatura constante (generalmente 25°C).

Al aumentar la concentración de surfactante por encima de la CMC se pueden producir una evolución de las micelas de esféricas a globulares, luego a cilíndricas, en algunos casos a micelas en forma de disco y eventualmente a cristales líquidos, vesículas y liposomas. Estos cambios estructurales modifican el área que ocupan los grupos polares en la superficie del agregado, así como el contacto con el agua de hidratación de los primeros grupos metileno en las moléculas micelizadas. Cuando los agregados crecen, son más compactos y se reduce el contacto con el agua. Por ejemplo, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C_{16}TAB) puede cambiar fácilmente de micelas esféricas a cilíndricas. El bromuro de octadeciltrimetilamonio (C_{18}TAB) forma inicialmente micelas esféricas que pueden cambiar fácilmente a micelas en forma de disco cuando se aumenta la concentración, sin pasar por el estado intermedio de micelas cilíndricas [11]. Dichos cambios se manifiestan, en algunos casos, mediante una segunda discontinuidad en el comportamiento de la propiedad física que se mide [12]. La concentración a la que se observa esta transición se denomina “segunda concentración micelar

crítica" (CMC_2) y suele estar en el orden de 3 a 10 veces la CMC [13]. Cuando se producen este tipo de transiciones, el que puedan ser detectadas o no depende de las condiciones experimentales y de la sensibilidad de la técnica utilizada. Por esta razón se pueden encontrar en la bibliografía valores de la CMC_2 muy diferentes para un mismo surfactante en función de la técnica empleada para su detección [14].

Las moléculas de agua de la esfera de hidratación ejercen un efecto pantalla sobre los contraiones. Es así que, una parte de los contraiones son adsorbidos en la superficie micelar (capa de Stern) y los contraiones restantes se localizan en la capa de Gouy-Chapman. El grado de ionización micelar (*GI*) indica la fracción de carga de los agregados micelares que se encuentra sin neutralizar por el correspondiente contraión y se define como $GI = (N_{ag} - m)/ N_{ag}$, donde *m* es el número de contraiones. Para la mayoría de las micelas iónicas, el valor de *GI* se encuentra entre 0,2-0,35. Eso significa que entre el 65-80% de los contraiones se pueden considerar unidos a las micelas y, por ende, se encuentran en la capa de Stern. Para calcular *GI* se empleó la ecuación propuesta por Evans [15]:

$$s_2 = \frac{(N_{ag} - m)^2}{N_{ag}{}^{4/3}}[s_1 - \lambda_x] + GI\ \lambda_x \qquad (1.1)$$

donde s_1 y s_2 son las pendientes de las curvas de conductividad específica antes y después de la CMC respectivamente, N_{ag} es el número de agregación, *m* es el número de contraiones unidos a la micela y λ_x es la conductividad equivalente del contraión (por ejemplo $\lambda_{Br^-} = 77.4\ cm^2mol^{-1}$ [16]). Si bien la ecuación de Evans depende de N_{ag}, esta dependencia no es fuerte y un valor razonable proporciona una buena aproximación del valor de *GI*.

1.3 Aplicaciones

Los surfactantes tienen múltiples aplicaciones y el interés en los mismos ha evolucionado desde los primeros usos en detergencia, alimentos, cosmética e industria petrolera

a aplicaciones de vanguardia como ser agentes de transporte y dosificación de drogas [17], microrreactores químicos con propósito de nanofabricación [18], plantillas para nanolitografía [19], compuestos para celdas solares orgánicas, dispositivos nanoelectromecánicos y nanofluidos [20], nanosensores de diferentes tipos [21] o coberturas moleculares con propiedades específicas [22]. Para su óptima aplicación es primordial el control de las interacciones entre las partes hidrofóbicas e hidrofílicas de los componentes mediante la manipulación de las variables externas accesibles, como ser presión, temperatura, composición, pH o incluso la aplicación de campos eléctricos. Por lo tanto, el entendimiento detallado de la estructura y la dinámica de estos ensambles moleculares no es sólo de interés científico fundamental sino un prerrequisito indispensable para el desarrollo tecnológico en áreas que van desde la nanotecnología al diseño de fármacos.

La relevancia práctica de las micelas se debe principalmente a sus capacidades de solubilización y emulsificación que tienen un rol preponderante en áreas como farmacia y medicina. Las micelas intervienen en varios procesos biomédicos como en la solubilización y el transporte del colesterol en el tracto intestinal de micelas mezcladas de sales biliares y lecitinas [23].

Una aplicación que se destaca dentro de la industria farmacéutica es la utilización de micelas como nanoagentes de transporte de drogas para el tratamiento de pacientes oncológicos [24-26]. Las drogas para estos tratamientos suelen ser poco solubles en el torrente sanguíneo y atacan tanto células sanas como cancerosas. Una forma de solubilizar y aumentar la selectividad de estas drogas es encapsularlas en nanopartículas formadas por micelas de copolímeros en bloque que han sido funcionalizadas con ligandos dirigidos a blancos específicos. De esta manera también se reduce la toxicidad de las drogas ya que los medicamentos encapsulados son específicamente enviados al sitio del cáncer y atacan sólo las células cancerosas. Esto reduce los efectos secundarios asociados con el tratamiento por no tener drogas circulando por

todo el cuerpo. En los sistemas con aplicación médica la ubicación de componentes bioactivos y la interacción entre los mismo en los agregados puede afectar la eficacia farmacológica. Desde ese punto de vista, el conocimiento fisicoquímico permite analizar el comportamiento bajo determinadas condiciones, ver dónde se solubilizan las drogas, qué entorno prefieren y bajo qué condiciones pueden ser liberadas. Además, permite determinar qué tipo de drogas pueden ser solubilizadas en las micelas y entender la estabilidad de los agentes de transporte en distintos solventes. En ciertos sistemas, en lugar de micelas se emplean otro tipo de agregados supramoleculares de anfifilos, tales como vesículas y liposomas (tanto en vehiculización de medicamentos como en cosmética y en la industria alimentaria, entre otros).

Las mezclas de surfactantes se usan en muchas aplicaciones en vez de los anfifilos puros porque tiene propiedades mejoradas en comparación con la suma de las propiedades de los componentes puros (sinergia). Más aún, en ocasiones surgen propiedades que no se pueden deducir directamente de los componentes puros, y que frecuentemente permiten aplicaciones no obtenibles con surfactantes puros. Es así que, en la inmensa mayoría de las aplicaciones de los anfifilos, no se usan compuestos puros sino mezclas conteniendo dos, o a veces más, anfifilos distintos. En ocasiones algunas sustancias vehiculizadas en micelas, como fármacos, tienen carácter anfifílico y pueden considerarse como componentes de una micela mezclada.

En la era de la química verde han surgido alternativas para diversos procesos con el objetivo de reducir o eliminar la utilización o la generación de sustancias peligrosas durante el diseño, la manufactura o las aplicaciones de productos químicos. Esta tarea implica el rediseño de los productos y procesos utilizados. Por ejemplo, se ha propuesto realizar la extracción de componentes propios de las plantas utilizando surfactantes naturales, tales como las saponinas del té. Dichos surfactantes han demostrado un gran potencial como disolventes de extracción naturales y sustentables [27]. Por otra parte, la utilización de surfactantes sintéticos introduce nuevas especies de contaminantes recalcitrantes en el medio ambiente y conducen a resultados

no deseados cuando se realiza una selección incorrecta de tensioactivos. Es por ello que se ha intensificado el interés en la sustitución de surfactantes sintéticos por surfactantes de origen biológico, denominados biosurfactantes, que se producen a partir de microorganismos (*Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis Candida albicans* y *Acinetobacter calcoaceticus*) y resuelven dichos inconvenientes. Estos surfactantes no sólo pueden competir con los tensioactivos sintéticos en términos de rendimiento, sino que además presentan ventajas como el cuidado del medio ambiente, la biodegradabilidad, la baja toxicidad y la estabilidad sobre una amplia variabilidad de factores ambientales. La aplicación de biosurfactantes en entornos como la biotecnología del petróleo, la remediación ambiental y el sector agrícola conducen al crecimiento industrial y la sustentabilidad ambiental [28].

Actualmente, el mundo ha sido afectado por una enfermedad pandémica denominada COVID-19, la cual es causada por el virus SARS-CoV-2 y ha generado problemas económicos y de salud a nivel mundial desde que surgió en China a fines de 2019. Hasta el presente no existen tratamientos antivirales estándares. Sin embargo, se adoptaron varias estrategias para minimizar la transmisión del virus, como el distanciamiento social, la protección que implica cubrir el rostro, especialmente las vías aéreas, y la higiene de las manos lavándose con agua y jabón o con sanitizantes a base de alcohol etílico. Se explica que los jabones (surfactantes) actuarían dañando las glicoproteínas de tipo viral o eliminando el virus a través del atrapamiento en las micelas. Además, muchos surfactantes tienen propiedades antivirales comprobadas, como los tensioactivos pulmonares que ya han mostrado beneficios en las infecciones virales respiratorias [29]. Sin dudas ha comenzado el debate y nuevas investigaciones que exploran la posibilidad de profilaxis y terapia contra COVID-19 a base de surfactantes. Recientemente se ha investigado la posible actividad antiviral de biosurfactantes al acoplarse con la envoltura lipídica del SARS-CoV-2 y con diferentes enzimas involucradas en su replicación y se ha demostrado una interacción eficaz, por lo que soluciones micelares apropiadas podrían

recomendarse para reemplazar el desinfectante de manos a base de alcohol [30]. Además, se está investigando la utilidad de estos agregados en el tratamiento de la enfermedad. Algunos autores han investigado sobre el efecto clínico de micelas que contienen curcumina como suplemento terapéutico en pacientes con COVID-19 y los cambios en el equilibrio de las respuestas inmunitarias después del tratamiento [31]. Otra alternativa que se ha comenzado a estudiar es la utilización de la proteína lectina como componente prometedor para funcionalizar micelas que puedan hacer frente al coronavirus [32].

Para el diseño inteligente de sistemas micelares mezclados útiles en cualquier campo de aplicación, es necesaria una buena descripción y caracterización y, de ser posible, predicción del comportamiento. Un panorama adecuado de las propiedades termodinámicas de los sistemas micelares es una herramienta valiosa para un tecnólogo en surfactantes para diseñar y seleccionar mezclas no ideales de surfactante con propiedades únicas y deseadas.

1.4 Problemática

Un problema relevante es la determinación de la fracción molar de cada surfactante en las micelas (x_i) ya que su valor está fijado por el equilibrio de partición de las especies entre el agregado y el medio circundante. Debido a que el investigador sólo tiene acceso a la fracción molar total de surfactante en la solución (α_i), la composición micelar tiene que ser determinada experimentalmente o calculada sobre la base de un modelo termodinámico parametrizado con propiedades fisicoquímicas, principalmente la CMC.

El objetivo de esta tesis doctoral es estudiar en forma teórica y experimental sistemas de micelas mezcladas con distintas causas de no idealidad, comparando los distintos modelos de literatura y haciendo especial énfasis en EOMMM (*Equation Oriented Mixed Micellization Modelling*) [33], el cual ha sido desarrollado por nuestro grupo de investigación.

Bibliografía

[1] R. Espinosa Silva, Thermodynamic Properties of Hydrophobic Effect in Protein Folding, Journal de Ciencia e Ingeniería, 7 (2015) 1-9.

[2] EP Schulz, A Piñeiro, JL Rodríguez, RM Minardi, M. Frechero, PC Schulz, Intermediate structures for higher level arrangements: catching disk-like micelles in decane phosphonic acid aqueous solutions, *J Phys. Chem B*, 117 (2013) 6231-6240

[3] Y. Marcus, Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking, Chem. Rev., 109 3 (2009) 1346–1370.

[4] J. Shi, Functional Food Ingredients and Nutraceuticals, CRC Press, Boca Raton (2006).

[5] D. F. Lowe, C. L. Oubre, C. H. Calvin, H. Ward, T. J. Simpkin, Surfactants and cosolvents for NAPL remediation : a technology practices manual. Lewis Publishers, Boca Raton (1999).

[6] U. Halim, C. R. Zheng, Y. Chen, Z. Lin, S. Jiang, R. Cheng, Y. Huang, X. Duan, A rational design of cosolvent exfoliation of layered materials by directly probing liquid–solid interaction, Nat. Commun., 4, 2213 (2013) 1-7.

[7] J. Pascual, Co-Solvent Effect in the Processing of the Perovskite:Fullerene Blend Films for Electron Transport Layer-Free Solar Cells, J. Phys. Chem. C, 122 5 (2018) 2512–2520.

[8] N. Chueluecha, A. Kaewchada, A. Jaree, Enhancement of biodiesel synthesis using co-solvent in a packed-microchannel, J. Ind. Eng. Chem., 51 (2017) 162–171.

[9] K. Shinoda, The effect of alcohols on the critical micelle concentrations of fatty acid soaps and the critical micelle concentration of soap mixtures, Department of Physical Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University, Minamiku, Yokohama, Japan 58 (1954) 1136-1141.

[10] K. Shinoda, Colloidal surfactants: some physicochemical properties; chapter one: the formation of micelles, Academic press, New York and London, (1963).

[11] M. Swanson-Vethamuthu, Eloi Feitosa, W. Brown, Salt-Induced Sphere-to-Disk Transition of Octadecyltrimethylammonium Bromide Micelles, Langmuir 14 (1998) 1590–1596.

[12] A. González-Pérez, J. Czapkiewicz, G. Prieto, J. R. Rodríguez, Second critical micelle concentration of dodecyldimethylbenzylammonium chloride in aqueous solution at 25 °C, Colloid Polym. Sci., 281 (2003) 1191-1195.

[13] C. Treiner, A. Makayasi, Structural micellar transition for dilute solutions of long chain binary cationic surfactant systems: a conductance investigation, Langmuir, 8 (1992) 794-800.

[14] A. Karumbamkandathil, S. Ghosh, U. Anand, P. Saha, M. Mukherjee, S. Mukherjee, Micelles of Benzethonium Chloride undergoes spherical to cylindrical shape transformation: An intrinsic fluorescence and calorimetric approach, Chemical Physics Letters, 593 (2014) 115-121.

[15] H. C. Evans, Alkyl sulphates. Part 1. Critical micelle concentrations of the sodium salts, J. Chem. Soc, 0 (1956) 579-586.

[16] Handbook of Chemistry and Physics, R.C. West, 56th ed., CRS Press, Cleveland (1975).

[17] V. P. Torchilin, Nanoparticles as a Drug Carrier, Imperial College Press, London, (2006).

[18] D. Kumar, K. Seth, D. N. Kommi, S. Bhagat, A. K. Chakraborti, Surfactant micelles as microreactors for the synthesis of quinoxalines in water: scope and limitations of surfactant catalysis. RSC Advances. 3 (2013) 15157-15168.

[19] M. W. Lin, D. J. Hellebusch, K. Wu, E. K. Kim, K. H. Lu, K. M. Liechti, J. G. Ekerdt, P. S. Ho, C. G. Willson, Role of surfactants in adhesion reduction for step and flash imprint lithography. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 7 (2008) 033005.

[20] N. Arai, K. Yasuoka and X. C. Zeng, Nanochannel with Uniform and Janus Surfaces: Shear Thinning and Thickening in Surfactant Solution. Langmuir, 28, 5 (2012) 2866–2872.

[21] M. Sak-Bosnar, Z. Grabari, B. S. Grabari, Surfactant Sensors in Biotechnology Part 1 – Electrochemical Sensors. Electrochemical Sensors in Biotechnology, Food Technol. Biotechnol., 42, 3 (2004) 197–206.

[22] J. A. Ramirez, R. H. Davis, Mass transfer to a surfactant-covered bubble or drop. AIChe Journal, 45, 6 (1999)1355–1358.

[23] J. E. Staggers, O. Hernell, R. J. Stafford, M. C. Carey, Physical-chemical behavior of dietary and biliary lipids during intestinal digestion and absorption. 1. Phase behavior and aggregation states of model lipid systems patterned after aqueous duodenal contents of healthy adult human beings. Biochemistry, 29 (1990) 2028–2040.

[24] U. Kedar, P. Phutane, S. Shidhaye, V. Kadam. Advances in polymeric micelles for drug delivery and tumor targeting. Nanotechnology, Biology, and Medicine, 6 (2010) 714–729.

[25] K. Miyata, R. J. Christie, K. Kataoka, Polymeric micelles for nano-scale drug delivery. Reactive & Functional Polymers, 71 (2011) 227–234.

[26] K. Kataoka , A. Harada, Y. Nagasaki, Block copolymer micelles for drug delivery: design, characterization and biological significance. Advanced Drug Delivery Reviews, 47 (2011) 113–131.

[27] Qi Cui, Ju-Zhao Liu, Lian Yu, Ming-Zhu Gao, Li-Tao Wang, Wei Wang, Xiu-Hua Zhao, Yu-Jie Fu, Jian-Chun Jiang, Experimental and simulative studies on the implications of natural and green surfactant for extracting flavonoids, Journal of Cleaner Production 274 (2020) 122652, 1-12.

[28] E. O. Fenibo, G. N. Ijoma, R. Selvarajan, C. B. Chikere, Microbial surfactants: the next generation multifunctional biomolecules for applications in the petroleum industry and its associated environmental remediation, 7 (2019) 581, 1-29.

[29] K. Pramod, Sabna Kotta, U.S. Jijith, A. Aravind, M. Abu Tahir, C.S. Manju, H.V. Gangadharappa, Surfactant-based prophylaxis and therapy against COVID-19: A possibility, Medical Hypotheses 143 (2020) 110081, 1-5.

[30] M. R. Bakkar, A. H. I. Faraag, E. R. S. Soliman, M. S. Fouda, A. M. M. Sarguos, G. R. McLean, A. M. S. Hebishy, G. E. Elkhouly, N. R. Raya, Y. Abo-zeid, Rhamnolipids Nano-Micelles as a Potential Hand Sanitizer, Antibiotics, 10 (2021) 751, 1-21.

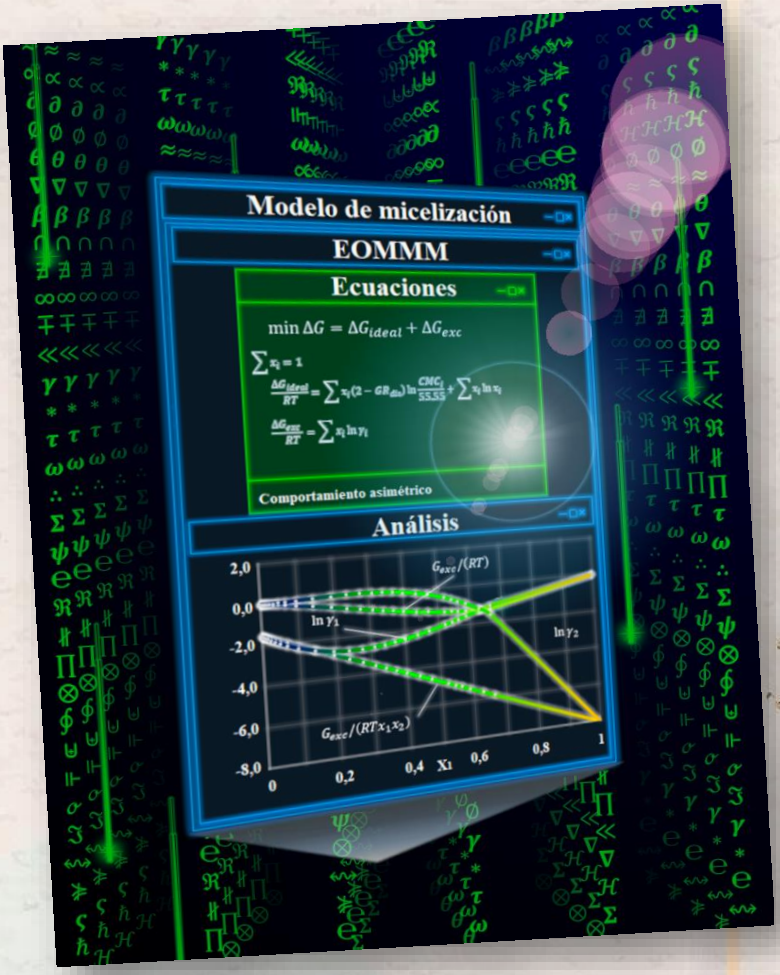
[31] M. Hassaniazad, B. R. Inchehsablagh, H. Kamali, A. Tousi, E. Eftekhar, M. R. Jaafari, M. Fathalipour, S. N. Sahlabadi, H. Gouklani, H. Alizade, A. R. Nikpoor, The clinical effect of Nano Micelles containing curcumin as a therapeutic supplement in patients with COVID-19 and the immune responses balance changes following treatment: A structured summary of a study protocol for a randomized controlled trial, Trials 21 (2020) 876.

[32] M. Alavi, K. Asare-Addo, A. Nokhodchi, Lectin Protein as a Promising Component to Functionalize Micelles, Liposomes and Lipid NPs against Coronavirus, Biomedicines, 8 (2020) 580, 2-16.

[33] E. P. Schulz, G. A. Durand, Equation oriented mixed micellization modeling based on asymmetric Margules-type formulations, Computers and Chemical Engineering 87 (2016) 145–153.

2

Modelos de micelización



2.1 Introducción

Existen dos enfoques para el modelado de los procesos de micelización, generalmente considerados en forma paralela en la literatura: los *modelos fenomenológicos y* los *métodos de termodinámica molecular*.

Los *modelos fenomenológicos* son generalmente considerados empíricos o semi-empíricos, con la consecuente limitación de que dependen exclusivamente de la disponibilidad de información experimental. Dentro de estos modelos se encuentran el *modelo de separación de pseudo-fases* y el *modelo de acción de masas*. En sistemas de más de un componente tensioactivo (excluyendo al solvente), estos modelos apuntan generalmente a la estimación de la composición de los agregados.

El *modelo de separación de pseudo-fases* es un modelo conceptual basado en que el agregado micelar es convencionalmente representado como una pseudo-fase infinita pero dividida en micropartículas (las micelas), en equilibrio con los surfactantes monoméricos. La constitución de los agregados depende de la composición del entorno, y se aplican los conceptos y métodos de cálculo de equilibrio entre fases al proceso de micelización. Es decir, análogamente a un equilibrio líquido-vapor, las micelas que se forman cuando el surfactante alcanza la Concentración Micelar Crítica (CMC), son tratadas en forma similar a las gotitas de líquido en el punto de rocío y la CMC tiene un efecto similar al de la presión total [1]. El *modelo de acción de masas* considera a la formación de micelas como un equilibrio químico entre el surfactante libre y el micelizado [2].

Los *métodos de termodinámica molecular* describen las propiedades físicas de los surfactantes usando termodinámica molecular y las características de la estructura molecular [3]. Se relaciona el potencial químico de las moléculas de surfactante en estado micelizado con el potencial químico de las moléculas surfactante libres en solución. Estos métodos relacionan la geometría y el tamaño molecular y la naturaleza química de los grupos hidrofílicos e

hidrofóbicos en las moléculas de surfactantes con propiedades macroscópicas de las soluciones y el tamaño de los agregados micelares. Tanford [4] e Israelachvili [5] hicieron importantes contribuciones en esta área.

Existen dos ramas dentro de los modelos de termodinámica molecular: los *modelos basados en la estructura molecular* [6-9] y los *modelos basados en coeficientes de actividad* [10-11].

Los *modelos basados en la estructura molecular* consisten en modelar las interacciones entre los surfactantes en las micelas. Se utilizan tanto en la micelización de surfactantes puros, en los que permite el cálculo de le energía libre de micelización o la predicción de la forma de las micelas [12], así como también en mezclas binarias de surfactantes [13]. También se han abordado mezclas ternarias, obteniendo estimaciones de CMC de las mezclas solamente basándose en la CMC medida experimentalmente de los surfactantes puros y en estimaciones de parámetros binarios [14].

La *relación de Clint* [15] se emplea para sistemas de micelas mezcladas, es decir, con más de un componente, con comportamiento ideal. Como se muestra en la ecuación (2.1) para el caso de dos componentes, permite estimar la CMC de las mezclas de surfactantes (CMC) a partir de los valores de las fracciones molares totales de cada componente sin considerar el solvente (α_1 y α_2) y los valores de CMC de los surfactantes puros (cmc_1 y cmc_2) [16].

$$CMC = \left[\frac{\alpha_1}{cmc_1} + \frac{\alpha_2}{cmc_2}\right]^{-1} \tag{2.1}$$

La *relación de Clint* se obtiene sumando las fracciones molares (x_i) de todos los componentes en la micela cuando se cumple la Ley de Raoult, es decir, cuando la fase de la solución intermicelar es asumida como si fuera la fase gaseosa.

$$[i]_{CMC} = \alpha_i \; CMC = x_i \; cmc_i \tag{2.2}$$

donde $[i]_{cmc}$ es la concentración del componente i en la concentración micelar crítica de la mezcla (CMC), α_i es su fracción molar en la mezcla total sin considerar el solvente y cmc_i es la concentración micelar crítica del componente puro i [1].

El *Modelo de Rubingh* o de *Teoría de Soluciones Regulares* (TSR) es el método más frecuente y sistemáticamente utilizado para el tratamiento de las no idealidades en sistemas micelares. Dicho método fue desarrollado por Holland y Rubingh [17] sobre la base del *modelo de separación de pseudo-fases* y el tratamiento de las no idealidades mediante la aproximación de *soluciones regulares*. En este enfoque, el parámetro β está relacionado con la energía de interacción de a pares entre las moléculas de surfactante en las micelas con más de un componente [17]:

$$\beta = N_A \left(U_{ii} + U_{jj} - 2U_{ij}\right)/RT \qquad (2.3)$$

donde el N_A es el número de Avogadro, U representa la energía de interacción entre pares de moléculas iguales (U_{ii}, U_{jj}) o diferentes (U_{ij}), R es la constante universal de los gases ideales y T es la temperatura absoluta. La magnitud de β indica el grado de no idealidad. $\beta = 0$ indica que la formación de una micela mezclada es ideal, mientras que un valor positivo indica antagonismo y un valor negativo indica sinergismo en la micelización.

En la teoría original de *soluciones regulares*, el exceso de entropía de mezclado (S_{exc}) se asume nula y, por ende, $G_{exc} = H_{exc}$, o sea, la energía libre de Gibbs de exceso es igual a la entalpía de exceso. Es decir, la TSR asume una distribución aleatoria de los componentes, pero con posible interacción entre ellos que resulta en un efecto entálpico. En otras palabras, la estructura de la micela es ignorada, pero la interacción entre las diferentes moléculas de surfactantes es cuantificada a través del parámetro de interacción intramicelar (β) que representa el calor en exceso de la mezcla y que está relacionado con las interacciones entre pares intramicelares.

Sarmoria *et al.* [3] desarrollaron un modelo para estimar la CMC de mezclas binarias no ideales sobre la base de la predicción de β_{ij} en base a la *teoría de termodinámica molecular*. Dentro de este enfoque, β_{ij} refleja dos contribuciones principales en la energía libre de micelización: g_{ij}^{c}, asociado con las interacciones entre los grupos hidrofóbicos pertenecientes a los surfactantes i y j en el núcleo de la micela, y g_{ij}^{e}, asociado a las interacciones electrostáticas entre los grupos hidrofílicos cargados de los surfactantes i y j.

$$\beta_{ij} \approx g_{ij}^{c} + g_{ij}^{e} \tag{2.4}$$

En adelante, esta tesis se centrará en *modelos fenomenológicos* de micelas formadas por más de un componente, denominadas micelas mezcladas, haciendo énfasis en los tratamientos de las no idealidades.

2.2 Modelo de Rubingh

Consideremos una mezcla de dos surfactantes, 1 y 2, que forma micelas con fracciones molares x_1 y x_2 en equilibrio con la solución de monómeros. Las fracciones molares totales de la mezcla de surfactantes, sin considerar el solvente, se denominan α_1 y α_2.

$$x_1 + x_2 = 1 \tag{2.5}$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1 \tag{2.6}$$

En la CMC:

$$\alpha_1 \, CMC = x_1 \, \gamma_1 \, cmc_1 \tag{2.7}$$

$$\alpha_2 \, CMC = x_2 \, \gamma_2 \, cmc_2 \tag{2.8}$$

donde γ_1 y γ_2 son los coeficientes de actividad de los surfactantes 1 y 2 en las micelas, respectivamente.

Al trabajar matemáticamente las ecuaciones (2.7) y (2.8) teniendo en cuenta la restricción de la ecuación (2.5), se obtiene una expresión para calcular la CMC de la mezcla en función de la composición:

$$CMC = \left[\frac{\alpha_1}{\gamma_1 \ cmc_1} + \frac{\alpha_2}{\gamma_2 \ cmc_2}\right]^{-1} \tag{2.9}$$

En la aproximación ideal, $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$, por lo que la expresión se simplifica obteniendo la *relación de Clint* (ecuación 2.1).

Al aplicar la teoría de soluciones regulares a las micelas mezcladas, los coeficientes de actividad se expresan como:

$$\gamma_1 = exp(\beta \ x_2^2) \tag{2.10}$$

$$\gamma_2 = exp(\beta \ x_1^2) \tag{2.11}$$

El parámetro β se relaciona con la energía libre de micelización molar en exceso, G_{exc}, mediante la expresión:

$$G_{exc} = \beta \ R \ T \ x_1 \ x_2 \tag{2.12}$$

La ecuación (2.13) se resuelve iterativamente para x_1, que es luego reemplazada en la ecuación (2.14) para obtener β. Este procedimiento se realiza para cada mezcla de surfactantes con fracciones molares totales α_i [1] [17].

$$\frac{x_1^2 \ \ln \ (\alpha_1 CMC / x_1 \ cmc_1)}{(1 - x_1)^2 \ \ln \left[(\alpha_2) \ CMC/(1 - x_1) \ cmc_2\right]} = 1 \tag{2.13}$$

$$\beta = \frac{ln(\alpha_1 CMC / x_1 \ cmc_1)}{(1 - x_1)^2} \tag{2.14}$$

2.2.1 Extensión del Modelo de Rubingh para más de dos componentes

Existe una extensión del modelo de Rubingh para sistemas multicomponentes (TSRM), es decir, con más de dos componentes tensioactivos [18-19]. Los autores reconocen que el problema fue abordado de forma tal de evitar la complejidad matemática que resultaría de la extensión directa del modelo para mezclas binarias a mezclas multicomponentes. Es así como los coeficientes de actividad son expresados sólo por interacciones de a pares entre componentes obtenidos independientemente a partir de las mezclas binarias y el sistema de ecuaciones es resuelto numéricamente para cada composición del sistema en forma individual.

Para un sistema ternario, el modelo TSRM puede ser sintetizado en tres ecuaciones no lineales que luego son resueltas numéricamente, donde las fracciones molares totales de las mezclas sin considerar el solvente (α_i, α_j y α_k), las CMC de los componentes puros (cmc_i, cmc_j y cmc_k) y los coeficientes de interacción binarios en las mezclas binarias (β_{ij}, β_{ik} y β_{kj}) son conocidos, mientras las CMC de las mezclas (CMC_{ijk}) y las fracciones molares de los componentes en las micelas (x_i, x_j, y $x_k = 1 - x_i - x_j$) son incógnitas.

$$\alpha_i\ CMC_{ijk} = x_i\ cmc_i\ exp\Big[\beta_{ij}\ x_j^2 + \beta_{ik}\ (1 - x_i - x_j)^2 + (\beta_{ij} + \beta_{ik} - \beta_{kj}) x_j (1 - x_i - x_j)\Big] \quad (2.15)$$

$$\alpha_j\ CMC_{ijk} = x_j\ cmc_j\ exp\Big[\beta_{ij}\ x_i^2 + \beta_{jk}\ (1 - x_i - x_j)^2 + (\beta_{ij} + \beta_{ik} + \beta_{kj}) x_i (1 - x_i - x_j)\Big] \quad (2.16)$$

$$\alpha_k\ CMC_{ijk} = (1 - x_i - x_j)\ cmc_k\ exp\big[\beta_{ik}\ x_i^2 + \beta_{jk}\ x_j^2 + (\beta_{ik} + \beta_{kj} - \beta_{ij})\ x_j\ x_i\big] \quad (2.17)$$

Dado que la CMC_{ijk} puede ser medida experimentalmente, puede compararse con el valor calculado. Incluso, conociendo el valor de CMC_{ijk}, la composición de las micelas puede calcularse usando sólo dos de las ecuaciones (2.15) a (2.17).

El coeficiente de actividad para el componente i en la micela mezclada con n componentes se puede calcular con la siguiente expresión:

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=1\ (j\neq i)}^{n} \beta_{ij}\, x_j^2 + \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1\ (i\neq j\neq k)}^{j-1} \left(\beta_{ij} + \beta_{ik} - \beta_{jk}\right)\, x_j\, x_k \tag{2.18}$$

La energía libre en exceso de micelización es:

$$G_{exc} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \tag{2.19}$$

2.3 Teoría de micelización

2.3.1 Formulaciones de Margules

Las formulaciones de Margules son utilizadas para representar matemáticamente las propiedades molares en exceso. Para un sistema de n componentes, la función de energía libre en exceso (G_{exc}) es aproximada por una serie de Taylor de orden p, cuyas constantes no tienen un significado termodinámico, involucrando $(n-1)$ variables independientes de composición. Mukhopadhyay *et al.* [20] derivaron fórmulas de Margules para G_{exc} y $RT\ln(\gamma_i)$ que son termodinámicamente válidas, es decir, que obedecen a la relación de Gibbs-Duhem y a las leyes de Raoult y Henry en los extremos de composición.

La expresión de G_{exc} es diferenciada con respecto al número de moles de cada componente i (m_i) para obtener los coeficientes de actividad (γ_i):

$$RT\ln(\gamma_i) = \frac{\partial[(\sum_i m_i)G_{exc}]}{\partial m_i} \tag{2.20}$$

Las derivadas parciales resultantes son evaluadas en cada extremo de composición para obtener los parámetros de Margules.

Cuando la G_{exc} se aproxima con una serie de Taylor truncada después de la segunda potencia ($p=2$), las soluciones son simétricas (estrictamente regulares) y no existen

parámetros de interacción terciaria o de órdenes superiores en sistemas ternarios o de más componentes. De este modo, para una solución simétrica con n componentes, G_{exc} y los coeficientes de actividad quedan expresados mediante coeficientes de Margules binarios (W_{ij}):

$$G_{\text{exc}} = \sum_{i<j}^{n} W_{ij}\ x_j\ x_j \tag{2.21}$$

$$RT\ln(\gamma_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} W_{ij}x_j - G_{exc} \tag{2.22}$$

Cuando $p\ =\ 3$, las soluciones son asimétricas (subregulares) y no existen parámetros de interacción cuaternaria o de órdenes superiores en sistemas de cuatro componentes o más. La existencia de parámetros de interacción no binarios es el resultado de la complejidad de las series de Taylor en las aproximaciones de las funciones de G_{exc}. Para una solución con n componentes se obtiene:

$$G_{\text{exc}} = \sum_{i}^{n}\sum_{<j}^{n} x_i\ x_j\ \left[x_j\ W_{ij} + x_i\ W_{ji}\right]\ +\ \sum_{i}^{n}\sum_{<j}^{n}\sum_{<k}^{n} x_i\ x_j\ x_k\ \ C_{ijk} \tag{2.23}$$

$$RT\ln(\gamma_i) = 2\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} x_i\ x_j\ W_{ji}\ +\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} x_j^2\ W_{ij} + \sum_{\substack{j \\ j\neq i}}^{n}\sum_{\substack{<k \\ k\neq i}}^{n} x_j\ x_k C_{ijk} - 2\ G_{\text{exc}} \tag{2.24}$$

$$C_{ijk} = \frac{1}{2}\left[W_{ij}\ +\ W_{ji}\ +\ W_{ki}\ + W_{ik}\ + W_{jk}\ +\ W_{kj}\right] - W_{ijk} \tag{2.25}$$

donde C_{ijk} y W_{ijk} son coeficientes de Margules ternarios. El término C_{ijk} contiene parámetros de interacción binarios y si se asume que es nulo se desprecia la interacción ternaria. El término W_{ijk} sólo involucra términos de tercer orden de las series de Taylor y contiene términos no

binarios. W_{ijk} puede ser arbitrariamente anulado, quedando el término C_{ijk} completamente determinado por parámetros de interacción binaria. Sin embargo, se aconseja no evaluar C_{ijk} y W_{ijk} en forma independiente. En general, los parámetros de interacción ternarios no pueden ser completamente definidos por parámetros de interacción binarios. Las formulaciones de Margules simétricas se recuperan cuando $W_{ij} = W_{ji}$, o sea, las formulaciones simétricas están contempladas dentro de las asimétricas.

En la TSR (y TSRM) se asume que la energía libre en exceso de mezclado y, por lo tanto, los coeficientes de actividad (γ_i), se comportan en forma simétrica con respecto a la composición de los surfactantes en los agregados. Esto significa que la TSR emplea formulaciones de Margules para sistemas binarios ($n = 2$) y soluciones con comportamiento simétrico ($p = 2$), por lo que $W_{ij}/RT = W_{ji}/RT = \beta$. El parámetro β captura cuantitativamente la extensión de la no-idealidad. Cuanto más negativos son los valores de β, más fuertes son las interacciones atractivas entre los componentes de la micela mezclada. Las interacciones repulsivas dan lugar a valores positivos de β, mientras que $\beta = 0$ implica la existencia de una mezcla ideal.

Se pueden obtener conclusiones interesantes al considerar formulaciones de Margules asimétricas. Cuando el componente i es infinitamente diluido (x_i tiende a cero), el logaritmo natural de γ_i tiende al parámetro de Margules dividido por RT, que es análogo al parámetro β obtenido con la TSR. Esto es, cuando $x_i \to 0 \Rightarrow \ln \gamma_i \to \ln \gamma_i^{\infty} = W_{ij}/RT$. De este modo, se puede concluir que si $W_{ij} < W_{ji}$, siendo ambos negativos, la afinidad del componente i por la micela pura de j es mayor que la afinidad del componente j por la micela pura de i. Es decir, es energéticamente más fácil introducir una molécula de i en una micela pura de j que introducir una molécula de j en una micela pura de i. La TSR, al estar basada en formulaciones de Margules simétricas, asume que la energía de introducir una molécula del surfactante i en una

micela pura del surfactante j es la misma que la de introducir una molécula de j en una micela pura de i.

Algunos autores han implementado formulaciones de Margules asimétricas para sistemas binarios [21-22]. El problema que implica resolver el modelo para cada composición de la mezcla hace que sea muy improbable que se obtengan los parámetros óptimos de Margules. Más aún, se obtienen distintos parámetros para cada composición de la mezcla y, por lo tanto, la relación de Gibbs-Duhem no se satisface.

Relación de Gibbs-Duhem

La ecuación de Gibbs-Duhem implica que las pendientes de los coeficientes de actividad cuando son graficados en función de las fracciones molares en las micelas, no son independientes [23]

$$\sum_i x_i \, d\ln\gamma_i = 0 \tag{2.26}$$

Para una mezcla binaria:

$$x_1 \frac{d\ln\gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\ln\gamma_2}{dx_1} = 0 \tag{2.27}$$

Esto ha sido señalado por Letellier *et al.* [24]: "en numerosos casos, el coeficiente β varía con la composición de la mezcla. Los defensores de este enfoque lo justifican mostrando que los valores de CMC de las mezclas siguen el comportamiento predicho por la TSR". Estos últimos autores han desarrollado un método (*Método de Letellier*) que determina la composición de los agregados basado en la aplicación estricta de la relación de Gibbs-Duhem, adoptando el *modelo de pseudo-fases*. Sin embargo, este método parece ser un tanto problemático de extender a sistemas con más de dos componentes y depende fuertemente de la precisión numérica de las derivadas utilizadas, por lo que los autores advierten que se requieren muchos valores experimentales para poder ser aplicado.

Método de Letellier

Letellier *et al*. desarrollaron un método para determinar la composición de las micelas basado en la relación de Gibbs-Duhem aplicada al *modelo de pseudo-fases* [24]. Para obtener x_1 las derivadas de la ecuación (2.27) puede calcularse numéricamente:

$$da_1 = -\frac{(1-x_1)}{x_1}\frac{a_1}{a_2}da_2 \tag{2.28}$$

donde las actividades a_i pueden ser calculadas mediante las ecuaciones (2.29) y (2.30), donde cmc_i es la CMC del surfactante i puro.

Surfactante no iónico:

$$a_i = \frac{CMC\ \alpha_i\ \gamma_i}{cmc_i\ \gamma_i^0} \tag{2.29}$$

donde γ_i^0 y γ_i son los coeficientes de actividad de i en el seno de las soluciones en estado puro y en la mezcla en el umbral de agregación, respectivamente. Como i no está cargado y generalmente a bajas concentraciones, se asume que los coeficientes de actividad son cercanos a uno.

Surfactante iónico, electrolito A_xB_y:

$$a_i = \left(\frac{CMC\ \alpha_i\ \gamma_\pm}{cmc_i\ \gamma_\pm^0}\right)^{x+y} \tag{2.30}$$

donde $\gamma_\pm^0$ es el coeficiente de actividad medio en la concentración cmc_i y $\gamma_\pm$ es el coeficiente de actividad medio a dilución infinita.

Los valores de los coeficientes de actividad medios pueden calcularse mediante el modelo de Debye-Hűckel o, para concentraciones micelares críticas mayores, usando la relación desarrollada por Davies [25] (cuando la fuerza iónica es menor a 0,1 M).

Como los coeficientes de actividad intervienen como un cociente en la ecuación (2.30), su contribución es generalmente despreciable.

Para un electrolito 1:1, la actividad del surfactante cargado se relaciona con el cuadrado de las relaciones de CMC.

En una solución micelar, los anfifilos no sólo deben cumplir con las relaciones de igualdad de actividades, sino que la distribución en el equilibrio debe corresponderse con el mínimo de energía libre de la solución. El EOMMM, nombre que corresponde a las siglas en inglés de *Equation Oriented Mixed Micellization Modeling*, es un método desarrollado por la directora de esta tesis [26], el cual aborda la termodinámica de micelización de mezclas de surfactantes utilizando la Optimización Orientada a Ecuaciones. Ajustar las CMC

experimentales y las estimadas por un modelo, no es un criterio suficiente para determinar las composiciones de los agregados, los coeficientes de actividad intramicelares y los parámetros de Margules porque existen múltiples soluciones. Es decir, el proceso de micelización tiene que ser tratado como un problema multiobjetivo: la energía libre total de micelización tiene que ser minimizada paralelamente a la minimización de la diferencia entre las CMCs experimentales y las estimadas para todas las composiciones totales de las mezclas en forma simultánea.

Además de abordar el proceso de micelización como un problema multiobjetivo, el EOMMM puede ser extendido fácilmente a sistemas multicomponentes y contempla parámetros de interacción ternaria a través de formulaciones de Margules para soluciones con comportamiento asimétrico. También es posible implementar con facilidad otras expresiones alternativas para G_{exc} y los coeficientes de actividad, como las ecuaciones de van Laar [27]. A diferencia de la TSR (y TSRM), el EOMMM contempla la posible disociación de los componentes de la mezcla, tanto en la solución monomérica como en los agregados, mediante la implementación de las expresiones adecuadas para las actividades de los surfactantes en los equilibrios establecidos [28].

2.3.2 Relaciones de equilibrio

En el caso de mezclas de surfactantes, el potencial químico del componente i libre (como monómero) en una solución micelar, cuando la mezcla sobrepasa el umbral de agregación, se expresa como:

$$\mu_i = \mu_i^{b,\infty} + RT \ln a_i^b \qquad (2.31)$$

donde $\mu_i^{b,\infty}$ es el potencial químico estándar de i a dilución infinita en el seno de la solución (*bulk*) y a_i^b es su actividad en referencia a la solución infinitamente diluida.

En esa misma mezcla, el potencial químico del componente i dentro de la micela mezclada μ_i^*, es:

$$\mu_i^* = \mu_i^m + RT \ln a_i^m \quad (2.32)$$

siendo μ_i^m el potencial químico del componente i puro en la fase micelar y a_i^m su actividad en la pseudo-fase con referencia al componente puro como estado estándar (escala de fracciones molares).

El potencial químico del componente puro *i* en el umbral de agregación es:

$$\mu_i^m = \mu_i^{b,\infty} + RT \ln a_i^{b,0} \quad (2.33)$$

donde $a_i^{b,0}$ es la actividad del componente *i* puro en el seno de la solución referida a la solución a dilución infinita en el umbral de agregación.

En el equilibrio, μ_i^* en la micela mezclada y en la solución micelar (monómero) μ_i son iguales. Por lo tanto, para una temperatura y una presión fija se obtiene la siguiente relación:

$$a_i^m = \frac{a_i^b}{a_i^{b,0}} \quad (2.34)$$

Letellier *et al.* [28] han presentado un tratamiento teórico del modelo de Rubingh que contempla la posible disociación de los componentes, tanto en el seno de la solución como en la micela, redefiniendo las fracciones molares de los surfactantes iónicos en los agregados:

$$xp_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.35)$$

En dicha expresión, xp_i representa la fracción molar de las partículas, r_i es el número de partículas idénticas e indistinguibles generadas por el surfactante i, mientras que x_i corresponde a su fracción molar estequiométrica. En el modelo clásico de la TSR las fracciones molares en la pseudo-fase son las estequiométricas. Siguiendo a Letellier *et al.* [28] se obtienen las relaciones que se presentan a continuación.

Para surfactantes no iónicos con y sin electrolito soporte:

$$xp_i\gamma_i = \frac{CMC\ \alpha_i}{cmc_i} \tag{2.36}$$

Para surfactantes iónicos sin electrolito soporte:

$$xp_i\gamma_i = \left[\frac{CMC\ \alpha_i}{cmc_i}\right]^{2/r} \tag{2.37}$$

Para surfactantes iónicos con electrolito soporte:

$$xp_i\gamma_i = \left[\frac{CMC\ \alpha_i}{cmc_i}\right]^{1/r} \tag{2.38}$$

La TSR no considera la disociación de surfactantes, por lo que se utiliza la siguiente relación:

$$x_i\gamma_i = \frac{CMC\ \alpha_i}{cmc_i} \tag{2.39}$$

2.3.3 Energía libre de micelización de un surfactante puro

De acuerdo con el *modelo de separación de pseudo-fases*, la constante de disociación de una micela (la inversa de la constante de equilibrio de la formación de micelas) formada por *n* iones tensioactivos *P* y *m* contraiones *X* se expresa en forma análoga al producto de solubilidad considerando la micela como una pseudo-microfase cargada como [29-31]:

$$K_M^{-1} = [X]^m[P]^n \tag{2.40}$$

Si la molécula de surfactante tiene la fórmula general X_aP_b, se pueden calcular las cantidades $[P]$ y $[X]$ mediante:

$$[P] = b\ CMC \tag{2.41}$$

$$[X] = a\ CMC \tag{2.42}$$

Entonces, la energía libre estándar por mol de surfactante es:

$$\Delta G_m^0 = -(RT/n)\ln([X]^m[P]^n)^{-1} \quad (2.43)$$

Reemplazando con las ecuaciones (2.41) y (2.42) en (2.43) y reordenando, se obtiene:

$$\Delta G_m^0 = RT\ (1 + m/n)\ln CMC + RT\ln\left(b\ a^{m/n}\right) \quad (2.44)$$

Dado que el grado de ionización micelar es:

$$\alpha = GI = \frac{n - m}{n} \quad (2.45)$$

Entonces:

$$\Delta G_m^0 = RT\ (2 - GI)\ln CMC + RT\ln\left(b\ a^{m/n}\right) \quad (2.46)$$

En surfactantes 1:1 donde $a = b = 1$, el segundo término desaparece. Si la CMC se expresa en $\left[{}^{\text{mol}}/_{\text{dm}^3}\right]$, se debe dividir por $55{,}5\bar{5}$ para obtener en fracción molar.

2.4 Modelo de micelización para micelas mezcladas basado en Optimización Orientada a Ecuaciones (EOMMM)

El EOMMM es un novedoso método para obtener la composición en los sistemas de micelas mezcladas que se basa en el *modelo de pseudo-fase* y en el que la G_{exc} se puede aproximar por una serie de Taylor, aunque pueden incorporarse otras expresiones con facilidad. La G_{exc} se diferencia analíticamente para obtener los coeficientes de actividad, asegurando el cumplimiento de la relación de Gibbs-Duhem. Más aún, la diferenciación analítica permite su uso inclusive con relativamente pocos datos experimentales.

La aplicación del EOMMM no está restringida por el número de componentes y puede ser extendida a sistemas multicomponentes de forma sencilla.

El EOMMM también subsana una de las limitaciones de la TSR al contemplar la posible disociación de los surfactantes iónicos. Para ello, utiliza las ecuaciones (2.36) – (2.38)

dependiendo de si el surfactante es iónico o no iónico y de las condiciones (con o sin electrolito soporte).

Los coeficientes de actividad y la energía libre en exceso son calculadas con formulaciones de Margules asimétricas (ecuaciones 2.23, 2.24 y 2.25), ya que las formulaciones simétricas (ecuaciones 2.21 y 2.22) son un caso particular de las asimétricas. Es decir, no se impone la condición de simetría que implicaría que $W_{ij} = W_{ji}$, restringiendo el modelo a que introducir una molécula del surfactante i en una micela pura del surfactante j sería energéticamente idéntico a introducir una molécula del surfactante j en una micela pura del surfactante i.

La función objetivo es la minimización de la energía libre total, es decir, la suma de las energías libres de todas las mezclas consideradas, representada como:

$$\min \sum_{n} \left(G_{exc} + \sum_{i} x_i G_i + RT \sum_{i} x p_i \ln x_i \right) \tag{2.47}$$

donde G_i es la energía libre del surfactante puro i y es obtenida de acuerdo a la ecuación (2.46) ($G_i = \Delta G_m^0$).

Al resolver el problema hasta el óptimo global y para todo el rango de composiciones en simultáneo, se obtiene un único conjunto de parámetros de Margules, composición de los agregados y coeficientes de actividad que minimiza la energía libre total de micelización.

El EOMMM ha sido implementado en GAMS (General Algebraic Modeling System) Rev 23.4.3, el cual es un sistema de modelado de alto nivel para optimización y programación matemática. Consiste en un lenguaje de compilación y una plataforma que integra resolvedores de alto desempeño. Está diseñado para aplicaciones de modelado complejas y de gran escala. GAMS es una herramienta muy utilizada en ingeniería de sistemas de procesos, ciencias económicas e investigación de operaciones. El EOMMM es un problema de programación no lineal (NLP) y se resuelve hasta obtener el óptimo global con BARON 12.4 y CONOPT 3.14.

La Optimización Orientada a Ecuaciones es lo suficientemente versátil como para permitir la inclusión de diferentes expresiones termodinámicas en los coeficientes de actividad. Debido a las múltiples fuentes de no idealidad en los sistemas de surfactantes, las formulaciones de Margules podrían no ser el mejor formalismo para algún sistema determinado. Sin embargo, existen en literatura expresiones alternativas, como las ecuaciones de van Laar [27] que pueden ser implementadas fácilmente dentro del EOMMM.

Nomenclatura

Conjuntos

n: mezclas de surfactantes

i, j: componentes

Parámetros

$\alpha_{i,n}$: fracción molar del componente i en la mezcla n sin considerar el solvente

$CMC_{exp,n}$: concentración micelar crítica determinada experimentalmente para cada mezcla de surfactantes n

cmc_i: concentración micelar crítica del componente puro i

GI_i: grado de ionización micelar del surfactante i

mg: margen permitido para $CMC_{exp,n}$ ($0 \leq mg \leq 1$)

Variables

$xp_{i,n}$: fracción molar de los iones del componente i (ion surfactante y contraiones) en las micelas de la mezcla de surfactantes n

$x_{i,n}$: fracción molar estequiométrica del componente i en las micelas de la mezcla de surfactantes n

$\gamma_{i,n}$: coeficientes de actividad del componente i en las micelas de la mezcla de surfactantes n

W_{ij}: coeficientes de Margules binarios

W_{ijk}, C_{ijk}: coeficientes de Margules ternarios

$G_{exc,n}$: energía libre en exceso de micelización de la mezcla de surfactantes n

G_i: energía libre de micelización del componente puro i

$CMC_{EOMMM.n}$: concentración micela crítica de la mezcla de surfactantes n

2.4.1 Restricciones

Las ecuaciones (2.36), (2.37) o (2.38) se usan dependiendo de si el surfactante es iónico o no y de las condiciones (con o sin electrolito soporte).

Para surfactantes no iónicos con y sin electrolito soporte (ecuación (2.36)):

$$xp_{i,n}\,\gamma_{i,n} = \frac{CMC_{EOMMM,n}\,\alpha_{i,n}}{cmc_i^0} \qquad \forall n \qquad (2.48)$$

Para surfactantes iónicos sin electrolito soporte (ecuación (2.37)):

$$xp_{i,n}\,\gamma_{i,n} = \left[\frac{CMC_{EOMMM,n}\,\alpha_{i,n}}{cmc_i^0}\right]^{2/r} \qquad \forall n \qquad (2.49)$$

Para surfactantes iónicos con electrolito soporte (ecuación (2.38)):

$$xp_{i,n}\,\gamma_{i,n} = \left[\frac{CMC_{EOMMM,n}\,\alpha_{i,n}}{cmc_i^0}\right]^{1/r} \qquad \forall n \qquad (2.50)$$

La relación entre la fracción molar estequiométrica ($x_{i,n}$) y la fracción molar de los iones (ion surfactante y contraiones, $xp_{i,n}$) está dada por la ecuación. (2.35).

$$xp_{i,n}\sum_{i'}\left(r_j x_{j,n}\right) = r_i x_{i,n} \qquad \forall i,n \qquad (2.51)$$

La suma de las fracciones molares de los componentes en las micelas debe ser igual a 1:

$$\sum_i xp_{i,n} = 1 \qquad \forall n \qquad (2.52)$$

$$\sum_i x_{i,n} = 1 \qquad \forall n \qquad (2.53)$$

Los coeficientes de actividad y las energías libre en exceso para la micelización de cada mezcla se calculan con las formulaciones de Margules para sistemas con comportamiento asimétrico (ecuaciones 2.23, 2.24 y 2.25).

Las formulaciones de Margules se obtuvieron de Mukhopadhyay *et al.* (para soluciones asiméticas, $p = 3$) [20]. Se incluyen en el EOMMM mediante las ecuaciones (2.54), (2.55) y (2.56) si el sistema tiene 2 componentes o las ecuaciones (2.57), (2.58), (2.59) y (2.60) si el sistema tiene 3 componentes.

Sistema binario asimétrico:

$$RT\ ln(\gamma_{i,n}) = 2\ x_{i,n}\ x_{j,n}\ W_{ji} + x_{j,n}{}^2\ W_{ij} - 2\ G_{exc,n} \qquad \forall n \qquad (2.54)$$

$$RT\ ln(\gamma_{j,n}) = 2\ x_{i,n}\ x_{j,n}\ W_{ij} + x_{i,n}{}^2\ W_{ji} - 2\ G_{exc,n} \qquad \forall n \qquad (2.55)$$

$$G_{exc,n} = x_{i,n}\ x_{j,n}\left(x_{j,n}\ W_{ij} + x_{i,n}\ W_{ji}\right) \qquad \forall n \qquad (2.56)$$

Sistema ternario asimétrico:

$$RT\ ln(\gamma_{i,n}) = 2\left(x_{i,n}\ x_{j,n}\ W_{ji} + x_{i,n}\ x_{k,n}\ W_{ki}\right) + x_{j,n}{}^2\ W_{ij} + x_{k,n}{}^2\ W_{ik} + x_{j,n}\ x_{k,n}\ C_{ijk} - 2\ G_{exc,n} \qquad \forall n \qquad (2.57)$$

$$RT\ ln(\gamma_{j,n}) = 2\left(x_{i,n}\ x_{j,n}\ W_{ij} + x_{j,n}\ x_{k,n}\ W_{kj}\right) + x_{i,n}{}^2\ W_{ji} + x_{k,n}{}^2\ W_{jk} + x_{i,n}\ x_{k,n}\ C_{ijk} - 2\ G_{exc,n} \qquad \forall n \qquad (2.58)$$

$$RT\ ln(\gamma_{k,n}) = 2\left(x_{k,n}\ x_{j,n}\ W_{jk} + x_{i,n}\ x_{k,n}\ W_{ik}\right) + x_{i,n}{}^2\ W_{ki} + x_{j,n}{}^2\ W_{kj} + x_{i,n}\ x_{k,n}\ C_{ijk} - 2\ G_{exc,n} \qquad \forall n \qquad (2.59)$$

$$C_{ijk} = 0.5\left(W_{ij} + W_{ji} + W_{jk} + W_{kj} + W_{ik} + W_{ki} +\right) - W_{ijk} \qquad \forall n \qquad (2.60)$$

2.4.2 Función objectivo

La función objetivo es la minimización de la energía libre total, como se muestra en la ecuación (2.47). En la nomenclatura del EOMMM se expresa:

$$\min \sum_n \left(G_{exc,n} + \sum_i x_{i,n}\ G_i\ + RT\ \sum_i xp_{i,n}\ \ ln\, x_{i,n} \right) \tag{2.61}$$

La energía libre de micelización del surfactante puro *i* (G_i) se obtiene usando el *modelo de separación de pseudo-fases* de acuerdo con la ecuación (2.46) ($G_i = \Delta G_m^0$).

$$G_i = RT\ (2 - GI)\ \ \ln\left({cmc_i}/{55.5\bar{5}}\right) \tag{2.62}$$

2.4.3 Cotas

Se determinaron cotas superiores e inferiores adecuadas para $\gamma_{i,n}$, W_{ij} y la energía libre de micelización para poder obtener el óptimo global.

$$0 \leq xp_{i,n} \leq 1 \tag{2.63}$$

$$\alpha_{i,n} \Rightarrow x_{i,n} \tag{2.64}$$

$$CMC_{exp,n}\ \ (1 - mg) \leq CMC_{EOMMM,n} \leq CMC_{exp,n}\ \ (1 + mg) \tag{2.65}$$

En resumen, para utilizar el EOMMM se necesitan las CMC experimentales para cada mezcla de surfactantes n con fracciones molares totales sin considerar el solvente ($\alpha_{i,n}$) y los grados de ionización micelares de los surfactantes puros (GI_i). El EOMMM nos permite determinar las fracciones molares de los agregados micelares ($x_{i,n}$), los coeficientes de actividad ($\gamma_{i,n}$), la energía libre en exceso de micelización ($G_{exc,n}$) para cada mezcla n, así como los coeficientes de Margules y la energía libre total de micelización (valor de la función objetivo).

Bibliografía

[1] Y. Moroi, Micelles: Theoretical and Applied Aspects. New York, Plenum Press (1992).

[2] J. E. Desnoyers, G.Perron, Thermodynamic properties of surfactant solutions. In: K.S. Birdi (Ed.), Handbook of Surface and Colloid Chemistry. Boca Raton: CRC Press (1997).

[3] C. Sarmoria, S. Puvvada, D. Blankschtein, Prediction of critical micelle concentrations of nonideal binary surfactant mixtures, Langmuir, 8 (1992) 2690–2697.

[4] C. Tanford, The hydrophobic effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. 2nd ed. New York: Wiley (1980).

[5] J.N. Israelachvili, Chapters 16 and 17 in Intermolecular and Surface Forces. 2nd ed. London: Academic Press (1992).

[6] R. Nagarajan, E. Ruckenstein, Theory of surfactant self-assembly: A predictive molecular thermodynamic approach. Langmuir, 7; 12 (1991) 2934–2969.

[7] R. Nagarajan, Micellization of binary surfactant mixtures: Theory. In Holland, P. M. and Rubingh D. N. (Eds.), Mixed Surfactant Systems, Washington DC: ACS. (1992) 54–95.

[8] D. Blankschtein, G. M. Thurston, G. B. Benedek, Phenomenological Theory of Equilibrium thermodynamic properties and phase separation of micellar solutions. J Chem. Phys. 85 (1986) 7268–7288.

[9] D. Blankschtein, A. Shiloach, N. Zoeller, Thermodynamic Theories of Micelle and Vesicular Systems. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2, 3, (1997) 294–300.

[10] C. C. Chen, Molecular Thermodynamic Model for Gibbs Energy of Mixing of Nonionic Surfactant Solutions. AIChE J. 42, 11 (1996) 3231–3240.

[11] Cheng, H. Thermodynamic Modelling of Surfactant Solutions. Ph.D. Thesis, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark. (2003).

[12] S. Puvvada; D. Blankschtein, Molecular Modelling of Micellar Solutions. In K. L. Mittal and D. O. Shah (Eds.) Surfactants in Solution. New York: Plenum Press (1991) 95–111.

[13] N. J. Zoeller, D. Blankschtein, Development of User-Friendly Computer Programs To Predict Solution Properties of Single and Mixed Surfactant Systems, Ind. Eng. Chem. Res. 34, 12 (1995) 4150–4160.

[14] A. Shiloach; D. Blankschtein, Prediction of Critical Micelle Concentrations of Nonideal Ternary Surfactant Mixtures, Langmuir, 14 (1998) 4105–4114.

[15] E. Junquera, E. Aicart, Mixed micellization of dodecylethyldimethylammonium bromide and dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous solution, Langmuir. 18 (2002) 9250–9258.

[16] J.H. Clint, Micellization of mixed nonionic surface active agents, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 71 (1975) 1327–1334.

[17] P. M. Holland, D. N. Rubingh, Nonideal multicomponent mixed micelle model, J PhysChem 87 (1983) 1984–90.

[18] P. M. Holland, D. N. Rubingh, Mixed surfactant systems. Washington, DC: American Chemical Society, Chapter 2 (1992) 31–44.

[19] A. Graciaa, M. B. Ghoulam, G. Marion, J. Lachaise, Critical concentrations and compositions of mixed micelles of sodium dodecylbenzenesulfonate, tetrade-cyltrimethylammonium bromide and polyoxyethyleneoctylphenols, J PhysChem; 93 (1989) 4167–4173.

[20] B. Mukhopadhyay, S. Basu, M. J. Holdaway, A discussion of Margules-type formulations for multicomponent solutions with a generalized approach. Geochim.Cosmochim.Acta, 57 (1992) 277–283.

[21] L. Hao, Y. Deng, L. Zhou, H. Ye, Y. Nan, P. Hu, Mixed micellization and the dissociated Margules model for cationic/anionic surfactant systems. J Phys Chem B;116, 17 (2012) 5213–5225.

[22] J. Hu, L. Zhou, J. Feng, H. Liu, Y. Hu, Nonideal mixed micelles of Gemini surfactant homologues and their application as templates for mesoporous material MCM-48. J Colloid Interface Sci, 315, 2 (2007) 761–767.

[23] J. M. Smith, H.C. van Ness, M. M. Abbott, Introduction to thermodynamics in chemical engineering, ,4th Ed., McGraw Hill, México, en español, (1989).

[24] P. Letellier, A. Mayaffre, M. Turmine, Thermodynamics of mixed micelles: Determination of the aggregate composition. J. Colloid Interface Sci., 327 (2008) 186–190.

[25] C. V. Davies, Ion Association, Butterworths, Washington D.C., (1962).

[26] E. P. Schulz, G. A. Durand, Equation oriented mixed micellization modeling based on asymmetric Margules-type formulations, Computers and Chemical Engineering 87 (2016) 145–153.

[27] D. Y. Peng, Extending the Van Laar Model to Multicomponent Systems. Open Therm J 4 (2010) 129–140.

[28] P. Letellier, A. Mayaffre, M. Turmine, Thoughts on the ideal behavior of mixed micelles and the approppiate application of regular solution theory (RST), J. Colloid Interface Sci., 354 (2011) 248–255.

[29] P. Molyneux, C. T. Rhodes, Calculation of the thermodynamic parameters controlling micellization, micellar binding and solubilization, Kolloid Z. u. Z. Polym. 250 (1972) 886–890.

[30] P. Molyneux, C. T. Rhodes, J. Swarbrick, Thermodynamics of micellization of N-alkyl betaines, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 1043–1052.

[31] P. C. Schulz, A. L. M. Lelong, Properties of phosphonic acids related with micelle formation. Micellization thermodynamics of mono and disodium n-alkane phosphonates based on the phase separation model, An. Asoc. Quim. Argent. 66 (1978) 11–24.

3

Métodos experimentales

3.1 Introducción

Muchas propiedades físicas de las soluciones de surfactantes (conductividad, tensión superficial, densidad, etc.) cambian cuando se forman micelas, es decir, en la concentración micelar crítica (CMC). Es por ello que generalmente la CMC se obtiene determinando el cambio de pendiente en el gráfico de una determinada propiedad física en función de la concentración total de surfactante (Figura 3.1). La CMC puede diferir cuando se analizan distintas propiedades, por lo que no es un valor único sino un intervalo de concentraciones. Es aconsejable emplear más de una técnica experimental, no sólo porque la CMC depende de la propiedad medida, sino también por la sensibilidad del método utilizado.

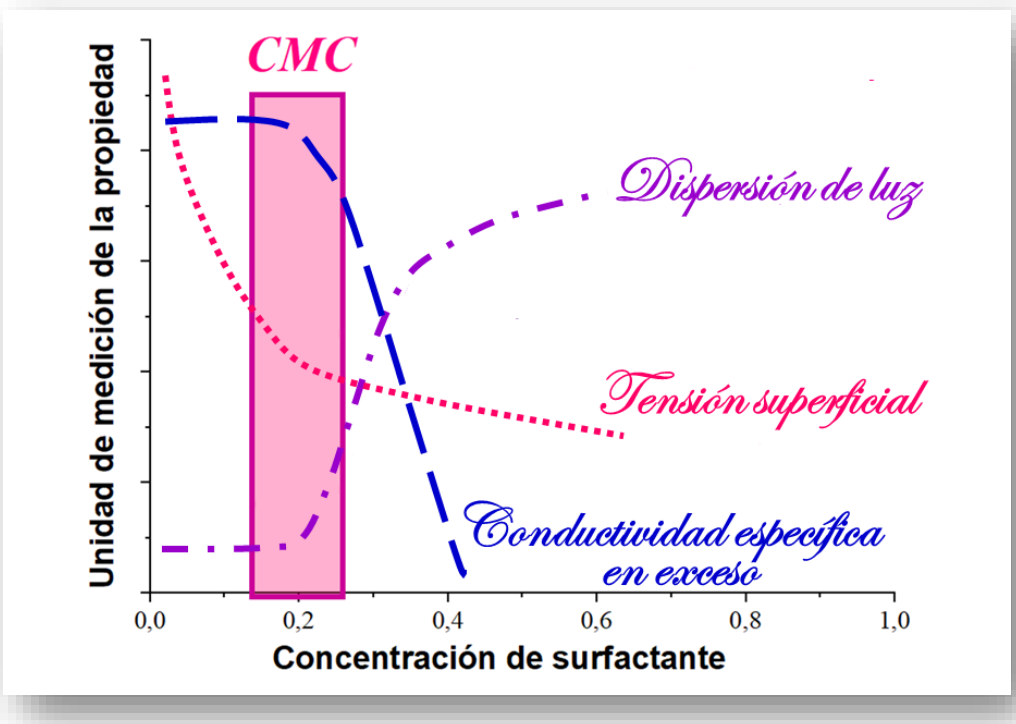


Figura 3.1: variación de algunas propiedades con la concentración de surfactante. La zona sombreada es el intervalo de concentraciones que comprende a la CMC [1].

3.2 Preparación de muestras

Las muestras con las composiciones deseadas se obtuvieron mezclando proporciones apropiadas de las soluciones madres de los surfactantes que componen el sistema.

- ***Sistema dehidrocolato de sodio (NaDHC) - bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB).*** Se prepararon dos soluciones madres: una de NaDHC disolviendo una cantidad apropiada de ácido dehidrocólico (grado analítico, Dr. Theodor Schuchardt GMBH & Co.) en una solución concentrada de hidróxido de sodio y otra de HTAB (99%, Fluka).

- ***Sistema bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) - 10-undecenoato de sodio (SUD) - dodecanoato de sodio (SDD).*** Se prepararon tres soluciones madres: una de SDD obtenido por neutralización del ácido dodecanoico (≥99%), otra de SUD (Sigma-Aldrich, ≥99%) y otra de DTAB (~99%, Sigma-Aldrich).
- ***Sistema bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) - polietilenglicol p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil éter (Triton X-100, TX100).*** Se preparó una solución madre de DTAB (>99%) y otra de TX100 tal como se obtuvieron de Sigma-Aldrich.
- ***Sistema de surfactantes homólogos.*** Se preparó una solución madre de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C_{16}TAB, Fluka) que se combinó con cuatro soluciones madres: bromuro de deciltrimetilamonio (C_{10}TAB); dodeciltrimetilamonio (C_{12}TAB); tetradeciltrimetilamonio (C_{14}TAB) y octadeciltrimetilamonio (C_{18}TAB), todos obtenidos de Kodak y de grado analítico.
- ***Sistema bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio (SP) - bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB).*** Se preparó una solución madre de SP sintetizado de acuerdo al método de Nika *et al*. [2], por cuaternización de N, N dimetilaminoetilmetacrilato (31,8 mmol) con bromododecano (41,3 mmol) en acetona (40 cm^3) a temperatura ambiente, en atmósfera de nitrógeno y en presencia de inhibidor. El sólido blanco obtenido se separó por filtración, se recristalizó en una solución de etanol: acetato de etilo (1:10) y se secó al vacío (rendimiento del 80%). La caracterización se realizó mediante análisis espectroscópico. Los espectros FT-IR,

^{1}HNMR y ^{13}CNMR se muestran en las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 respectivamente. Por otra parte, se preparó una solución madre de TTAB tal como se obtuvo de Fluka.

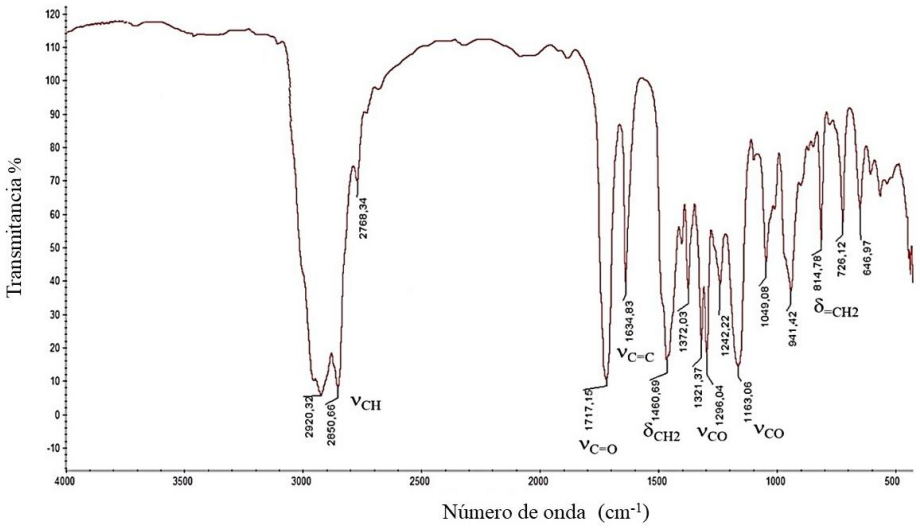


Figura 3.2: espectro FT-IR del bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio (SP). FT-IR (ν_{max}/cm^{-1}): 2920 (ν_{CH}), 1717 ($\nu_{C=O}$), 1634 ($\nu_{C=C}$), 1460 (δ_{CH2}), 1321-1296 (ν_{CO}), 1163 (ν_{CO}) and 815 ($\delta_{=CH2}$).

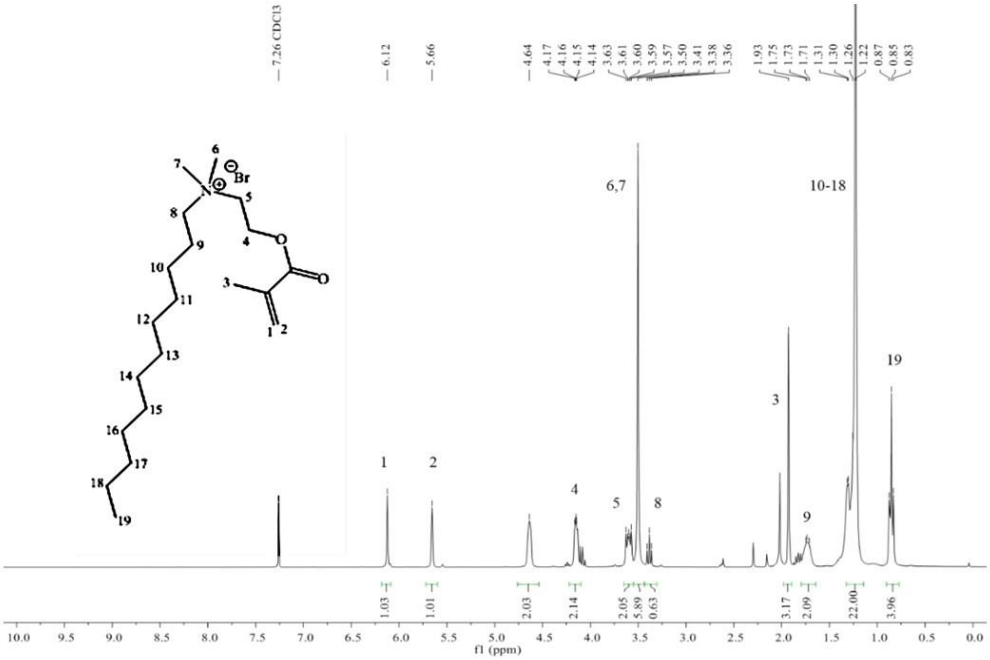


Figura 3.3: espectro ^{1}HNMR del bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio (SP). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ: 6.12 (s, 1H, H^1), 5.66 (s, 1H, H^2), 4.15 (t, 2H, H^4), 3.60 (m, 2H, H^5), 3.50 (s, 6H, $H^{6,7}$), 3.38 (t, 2H, H^8), 1.93 (s, 3H, H^3), 1.73 (m, 2H, H^9), 1.30-1.22 (m, 18H, H^{10-18}), 0.85 (t, 3H, H^{19}).

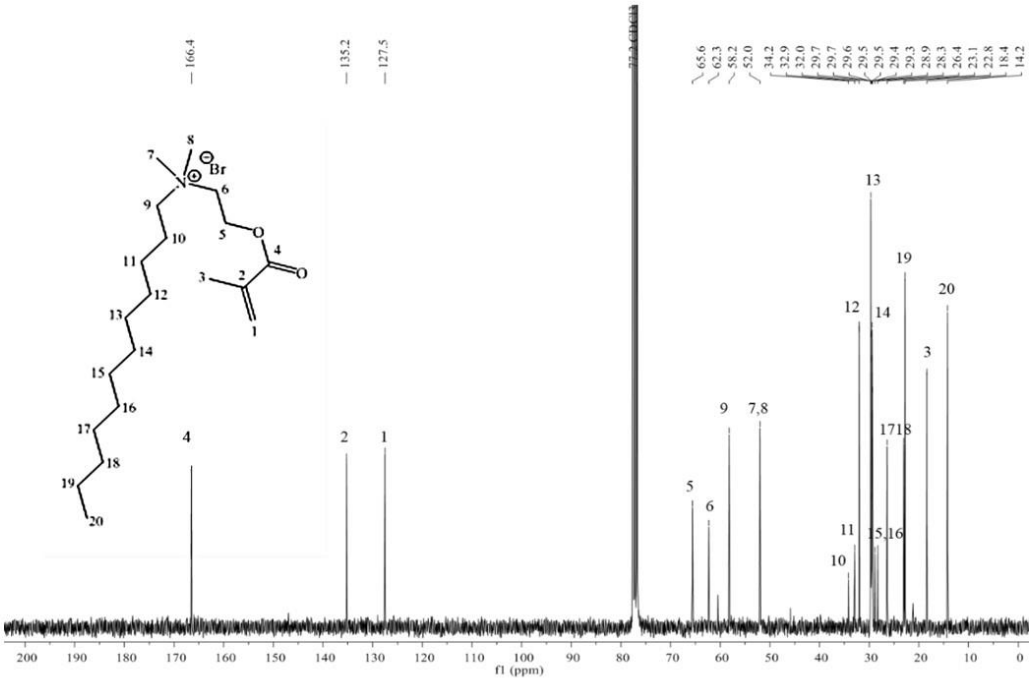


Figura 3.4: espectro ^{13}CNMR del bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio (SP). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ: 166.4 (C^4), 135.2 (C^2), 127.5 (C^1), 65.6 (C^5), 62.3 (C^6), 58.2 (C^9), 52.0 ($C^{7,8}$), 34.2 (C^{10}), 32.9 (C^{11}), 29.7 (C^{12}), 29.4 (C^{13}), 29.3 (C^{14}), 28.9 (C^{15}), 28.3 (C^{16}), 26.4 (C^{17}), 23.1 (C^{18}), 22.8 (C^{19}), 18.4 (C^3), 14.2 (C^{20}).

3.3 Técnicas experimentales

Se detallan brevemente a continuación las técnicas experimentales empleadas para la determinación de la CMC de las soluciones de surfactantes.

3.3.1 Conductividad

El movimiento de los iones en una solución se estudia a través de la conductividad eléctrica, es decir, su capacidad de conducir electricidad. Para determinar la conductividad, se mide la resistencia eléctrica (R), generalmente mediante una celda con dos electrodos separados por una distancia fija (l). La resistencia de un material aumenta con la longitud l y disminuye con la sección transversal A, por lo que se puede expresar como:

$$R = \left(\frac{l}{A}\right)\rho \qquad (3.1)$$

donde ρ la resistencia específica o resistividad que es la inversa de la conductividad específica ($\kappa = 1 / \rho$).

La CMC se puede determinar por el cambio de pendiente de κ en función de la concentración total de surfactante (C) cuando ocurre la agregación. Con fines prácticos, se suele magnificar el cambio de pendiente [3] con la conductividad específica en exceso ($\Delta\kappa$), calculada como la diferencia entre la κ y la conductividad específica extrapolada desde la línea recta por debajo de la CMC (κ_{extrap}):

$$\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{extrap} \tag{3.2}$$

La conductividad diferencial (Λ_{dif}) graficada en función del promedio de concentraciones ($C_{prom} = (C - C')/2$) también se utiliza para determinar la CMC:

$$\Lambda_{dif} = (\kappa - \kappa')/(C - C') \tag{3.3}$$

donde C y C' son dos concentraciones a las cuales las conductividades específicas son κ y κ'. En la presente tesis, las medidas de conductividad se realizaron con una celda de inmersión y un conductímetro automático Instrumentalia Antares II, salvo para el sistema TTAB-SP donde se utilizó un LabQuest 2 de Vernier (Figura 3.5).

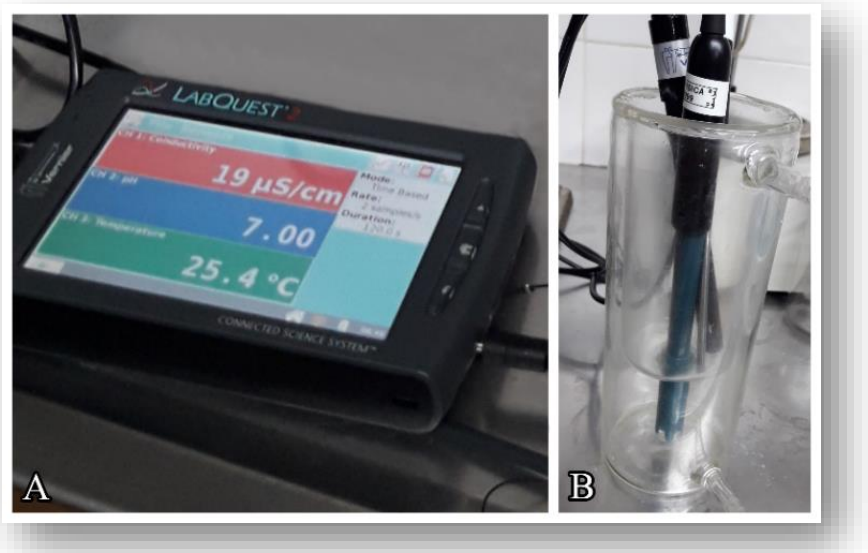


Figura 3.5: A) LabQuest 2 de Vernier; B) Celda de conductividad, pH y termocupla.

3.3.2 Tensión superficial

Las moléculas no micelizadas son tensioactivas, es decir, modifican la tensión superficial (σ) al adsorberse en la interfase aire/solución. En cambio, las micelas son totalmente hidrofílicas y se excluyen de la zona interfacial aire/solución, por lo que no son tensioactivas. Es por ello que se realizaron mediciones de tensión superficial para determinar la CMC utilizando un tensiómetro semiautomático Krüss mediante el método del anillo (Du Noüy) o el método de la placa (Wilhelmy), ambos de platino (Figura 3.6). El método consiste en medir la fuerza (*F*) requerida para separar el anillo o la placa de la superficie de la solución. Dicha fuerza está relacionada con σ. Si utilizamos el anillo:

$$\sigma = F/4\pi R \qquad (3.4)$$

siendo R el radio de dicho anillo. Si en cambio empleamos la placa:

$$\sigma = F/2(l + d) \qquad (3.5)$$

donde *l* es la longitud de la placa y *d* es su espesor. Estas dimensiones están incluidas en la programación del tensiómetro por lo que éste proporciona directamente la tensión superficial en mN/m.

Cuando se aumenta la concentración de una solución de surfactantes, una vez que se supera el umbral de formación de agregados micelares, el exceso de surfactantes formará parte de las micelas y no se altera mayormente la cantidad de moléculas en la superficie. Es por ello que la dependencia de la tensión superficial con la concentración disminuye considerablemente luego de sobrepasada la CMC. Para determinar la CMC, se representa σ en función del logaritmo de la concentración total, tal como se desprende de la isoterma de Gibbs en ausencia (ecuación 3.6) y presencia (ecuación 3.7) de electrolitos adicionales:

$$\Gamma_s = -\frac{1}{2RT}\left(\frac{\delta\sigma}{\delta\, lnC}\right) \qquad (3.6)$$

$$\Gamma_s = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\delta\sigma}{\delta\, lnC}\right) \tag{3.7}$$

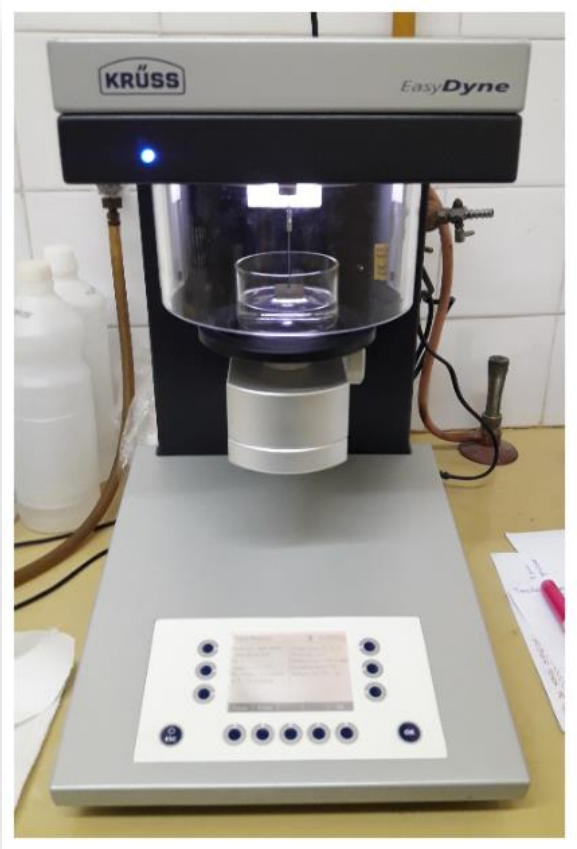


Figura 3.6: tensiómetro semiautomático Krüss.

3.3.3 Solubilización de colorantes

Al tener carácter líquido, el núcleo hidrocarbonado de las micelas tiene la capacidad de disolver moléculas apolares. El proceso por el cual las micelas incorporan sustancias no hidrosolubles a soluciones acuosas se denomina solubilización y es afectado por varios factores [4-7]. Esto se aprovecha para detectar en soluciones de surfactantes la presencia de micelas. Sin embargo, como método de determinación de la CMC este procedimiento ha sido criticado porque los solubilizados hidroinsolubles suelen promover la agregación y estabilizar las micelas [7], por lo que la CMC así determinada suele ser inferior a la determinada con otros métodos

en sistemas sin los solubilizados. El efecto no es muy grande y en muchos casos cae dentro del intervalo de concentraciones que es en realidad la CMC.

Se suelen usar para estas determinaciones los colorantes liposolubles Sudan III o Sudan Negro B. La elección depende del pH de la solución a estudiar. El Sudan III se puede usar en medios ácidos o neutros, pero no en alcalinos, porque tiene un grupo fenólico que tiene carácter ácido y en medio alcalino se puede ionizar dando a la molécula cierta solubilidad en agua independientemente de la presencia de micelas. El grupo ionizable del Sudan Negro B es un amino, por lo que puede usarse sin problemas en medio neutro o alcalino, pero no en ácido, por las mismas razones.

El método consiste en colocar algunos pequeños cristales de colorante en tubos de ensayo con tapa junto con soluciones del surfactante de concentraciones crecientes y dejarlos unos días en reposo con agitación periódica, porque la obtención del equilibrio de solubilización apropiada es lenta. Luego se centrifugan los tubos, se retira el sobrenadante y se mide su absorbancia a una longitud de onda apropiada (λ = 600 nm para Sudan III y λ = 490 nm para Sudan Negro B). Finalmente se grafica la absorbancia en función de la concentración del anfifilo.

La solubilización está controlada por la presión de Laplace (P_L) que se ejerce dentro de superficies curvas sometidas a una tensión que tiende a reducir el área [8-9] y se expresa como:

$$P_L = \sigma/R_1 + \sigma/R_2 \qquad (3.8)$$

donde R_1 y R_2 son dos radios de curvatura de la superficie mutuamente perpendiculares.

En esferas $R_1 = R_2 = R$, por lo que la presión de Laplace en esferas es:

$$P_L = 2\,\sigma/R \qquad (3.9)$$

En cilindros, $R_2 \approx \infty$ y la presión de Laplace es:

$$P_L = \sigma/R_1 = \sigma/R \qquad (3.10)$$

donde R es el radio de la sección cilíndrica normal al eje mayor.

En primer lugar, dado el gran volumen molecular de los dos colorantes, su solubilidad es baja y no alteran demasiado la estructura micelar ni la CMC.

En segundo lugar, una transición de micelas esféricas a globulares o cilíndricas se debe detectar por un aumento de la capacidad solubilizante por la reducción de la presión de Laplace.

En consecuencia, el método permite determinar, si otros métodos muestran más de una transición (como suele suceder muchas veces con mediciones de conductividad), a qué fenómeno corresponde cada transición.

Un gráfico absorbancia (*A*) vs. concentración (*C*) mostraría una absorbancia prácticamente nula hasta que se forman micelas esféricas, a partir de lo cual *A* crece linealmente a medida que aumenta la cantidad de micelas. Cuando se forman micelas cilíndricas, la pendiente de *A* vs. *C* aumenta notablemente porque las nuevas micelas tienen más capacidad solubilizante. Además, en muchos casos se forman premicelas, que tienen una pequeña capacidad solubilizante, lo que se manifiesta por una pequeña solubilización antes de la CMC. En consecuencia, el método de solubilización es útil como método de interpretación de resultados de diversos orígenes.

Para los experimentos se prepararon dos grupos de tubos conteniendo las diferentes mezclas NaDHC-HTAB. Se añadieron pequeños cristales de Sudán III en un grupo y de Sudán Negro B en el otro. Se sellaron los tubos y se los agitó periódicamente durante una semana. Luego; se centrifugaron y se midió la absorbancia del sobrenadante con un espectrofotómetro Spectronic-20 UV-Vis a λ = 600 nm (Sudan III) y λ = 490 nm (Sudan Negro B).

3.3.4 Electrodos selectivos de ion

El electrodo selectivo de ion es un sensor que convierte la actividad de un ion específico (*i*) disuelto en una solución en un potencial eléctrico. Este electrodo posee en el extremo sumergible una membrana capaz de reaccionar selectivamente con los iones de interés, e internamente un electrodo de referencia que proporciona un potencial constante. El circuito se cierra con otro electrodo de referencia. Los electrodos selectivos de ion son capaces de conducir una pequeña corriente eléctrica para medir la diferencia de potencial entre el interior y el exterior de la membrana. El esquema de un electrodo de membrana se plantea de la siguiente manera:

$$E_{ref1} \,||\, i_{(exterior)} \,|\, E_{(membrana)} \,|\, i_{(interior)} \,||\, E_{ref2}$$

donde *E*, es el potencial de superficie ($E=E_1-E_2$, siendo E_1 y E_2 los potenciales sobre las superficies externa e interna de la membrana selectiva, representada por las barras | |). Los potenciales E_1 y E_2 se generan por intercambio iónico entre la membrana y la solución externa, de concentración y actividad de i variable, y entre la membrana y la solución interna, de concentración constante. Los E_{ref1} y E_{ref2} son los potenciales de los electrodos de referencia, siendo estos los que proporcionan los contactos eléctricos con las dos soluciones, de forma que se puedan medir los cambios en el potencial de superficie externa. Los símbolos || indican "puentes salinos", son geles u otros materiales porosos que permiten a los iones difundir lentamente, sin que se mezclen las soluciones interna y externa.

Los potenciales E_1 y E_2 pueden relacionarse con las actividades de un ion específico mediante la ecuación de Nernst (a 25°C):

$$E_1 = j_1 - \frac{0,0592V}{n} log \frac{a'_1}{a_1} \quad (3.11)$$

$$E_2 = j_2 - \frac{0,0592V}{n} log \frac{a'_2}{a_2} \quad (3.12)$$

donde j_1 y j_2 son constantes y a_1 y a_2 son las actividades del ion al cual es sensible el electrodo en las soluciones de los lados externo e interno de la membrana respectivamente. Los términos a'_1 y a'_2 son las actividades de la especie de interés en la superficie externa e interna de la membrana. Si ambos lados de la membrana tienen la misma composición, $j_1 = j_2$ y $a'_1 = a'_2$ por lo que para n=1 se obtiene:

$$E = E_1 - E_2 = 0,0592V \ log \frac{a_1}{a_2} \quad (3.13)$$

Por lo tanto, el potencial de superficie *E* depende sólo de las actividades en las disoluciones a ambos lados de la membrana. Si la pendiente de la representación *E* vs. log a_1 tiene un valor de 59,2 mV se dice que la respuesta es Nernstiana. Algunos electrodos, especialmente los construidos por los investigadores, muestran pendientes diferentes y en ese caso se dice que la respuesta es subnernstiana. Esto no afecta su utilidad analítica. Usualmente, las constantes se engloban en una sola, de modo que la ecuación queda expresada como:

$$E = c + m \ log(a) \quad (3.14)$$

donde m es la pendiente de la gráfica *E* vs. *log a* de la recta por debajo de la CMC, *c* es el parámetro que engloba las constantes y *E* es el potencial medido. Puesto que el electrodo sólo detecta a los iones monoméricos, pero no es sensible a los micelizados o a los que integran complejos, al formarse micelas u otros agregados la cantidad de iones monoméricos es mucho menor que los que se añaden a la solución en total y se produce una reducción de pendiente de la gráfica *E* vs *log C*, lo que ocurre en la CMC.

El gráfico de potencial (*E*) vs. *log C* sigue una relación lineal a concentraciones menores a la CMC. Puesto que el electrodo es sensible sólo a los iones tensioactivos no micelizados, si se extrapola esa recta a valores mayores a la CMC, se puede determinar la

concentración del ion surfactante libre ($[S]_{libre}$). Es decir, para un determinado valor de E en la extrapolación lineal se lee el valor de $[S]_{libre}$ que corresponde a esa C. La cantidad de surfactante micelizado se calcula como $[S]_{mic} = [S]_{total} - [S]_{libre}$, donde $[S]_{total} = C.\alpha_S$ (Figura 3.7).

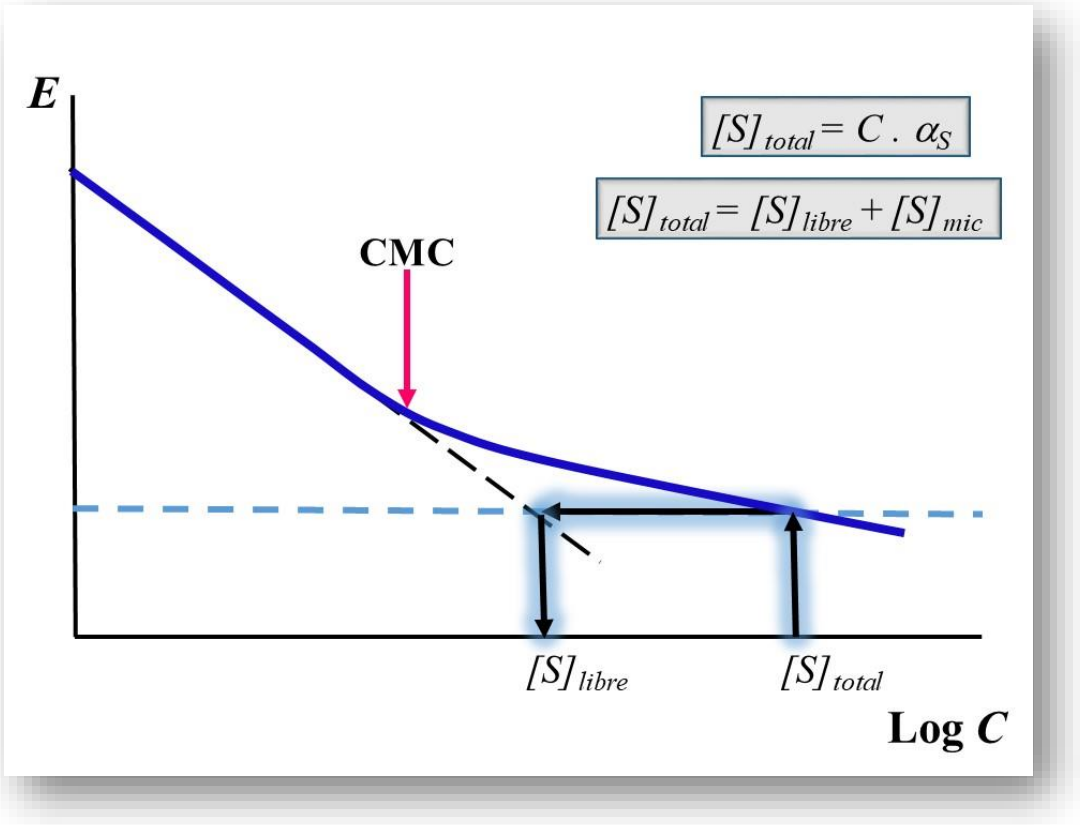


Figura 3.7: representación esquemática para obtener la concentración del ion surfactante libre ($[S]_{libre}$) y de surfactante micelizado ($[S]_{mic}$).

Aplicando la ecuación (3.14) a los potenciales por encima de la CMC se puede determinar la actividad de los iones no micelizados en equilibrio con las micelas a cada concentración, lo que permite por ejemplo, determinar el grado de ionización micelar y su dependencia con la concentración total, para lo cual deben usarse dos electrodos, uno selectivo a los iones tensioactivos y el otro a los contraiones.

Existen cuatro tipos de electrodos selectivos de ion: electrodos de membrana de vidrio, electrodos de estado sólido, electrodos de matriz sólida o líquida y electrodos sensores de gases. En esta tesis se trabajó con los tres primeros.

3.3.4.1 Electrodos de membrana de vidrio

Realizan la medición de la concentración del ion mediante una membrana de vidrio. El potencial que obtiene este electrodo resulta del intercambio catiónico y la movilidad de los mismos que producen una acumulación de carga en la interface vidrio-solución. Los electrodos de vidrio son los más adecuados para los iones H^+, Na^+, Ag^+ y Li^+ debido su alta especificidad y a sus excelentes características de estabilidad, empleándose sin inconvenientes en presencia de sustancias tensioactivas [10]. Algunos electrodos de este tipo, especialmente los de medición de pH, vienen armados con su electrodo de referencia, por lo que no es necesario utilizar uno por separado y se denominan electrodos combinados.

En esta tesis, para las determinaciones de pH se empleó un milivoltímetro y pH-metro CRIBABB junto con un electrodo de vidrio combinado Broade & James. Por otra parte, las determinaciones de Na^+ se realizaron empleando un electrodo selectivo de iones Na^+ Orion 8411 Ross, con un milivoltímetro CRIBABB y frente a un electrodo de calomel saturado.

3.3.4.2 Electrodos de estado sólido

Este tipo de electrodos cuenta con una membrana iónicamente conductora. Esta membrana se encuentra unida al cuerpo del electrodo y se compone de un material con superficie homogénea. Dentro de este tipo de electros encontramos a los electrodos selectivos de Br^- y Cl^-.

En esta tesis, para el sistema NaDHC-HTAB se utilizó un electrodo selectivo de iones Br^- Orion y un milivoltímetro CRIBABB, frente a un electrodo de calomel saturado. Para el resto de los sistemas se utilizó un electrodo selectivo de iones Br^- de Metrohm y un milivoltímetro Titrino 794 basic Metronhn (Figura 3.8).

Figura 3.8: electrodo selectivo de iones Br^- de Metrohm, electrodo de calomel y Titrino 794 basic Metronhn.

3.3.4.3 Electrodos de membrana de PVC

Los electrodos selectivos de los iones surfactantes fueron construidos en el laboratorio (Figura 3.9). Son del tipo de electrodo de membrana intercambiadora inmovilizada en PVC. El intercambiador iónico o *carrier* es incluido en una matriz de PVC para formar una película, que es usada como la membrana selectiva. La matriz de PVC debe ser plastificada para hacerla flexible y menos propensa a romperse, utilizando un plastificante. Frecuentemente el compuesto intercambiador iónico, si es líquido, posee propiedades plastificantes, de lo contrario, se le agrega un plastificante adicional. La mezcla de PVC disuelta en tetrahidrofurano, el intercambiador iónico (finamente pulverizado si es sólido) y plastificante se deposita en una placa de Petri tapada con un papel de filtro y se deja evaporar para obtener una lámina de PVC que debe ser estable y homogénea. Una vez preparada la membrana se corta una pieza que se pega al extremo de un tubo de PVC usando solución 80:20 de terahidrofurano:PVC [11]. El electrodo se completa instalando en su interior un electrodo de

Ag/AgCl o (AgBr) y una solución interna conteniendo KCl o KBr y una concentración baja del surfactante a detectar. El conjunto se cierra con un tapón por el que pasa el cable de contacto del electrodo interno.

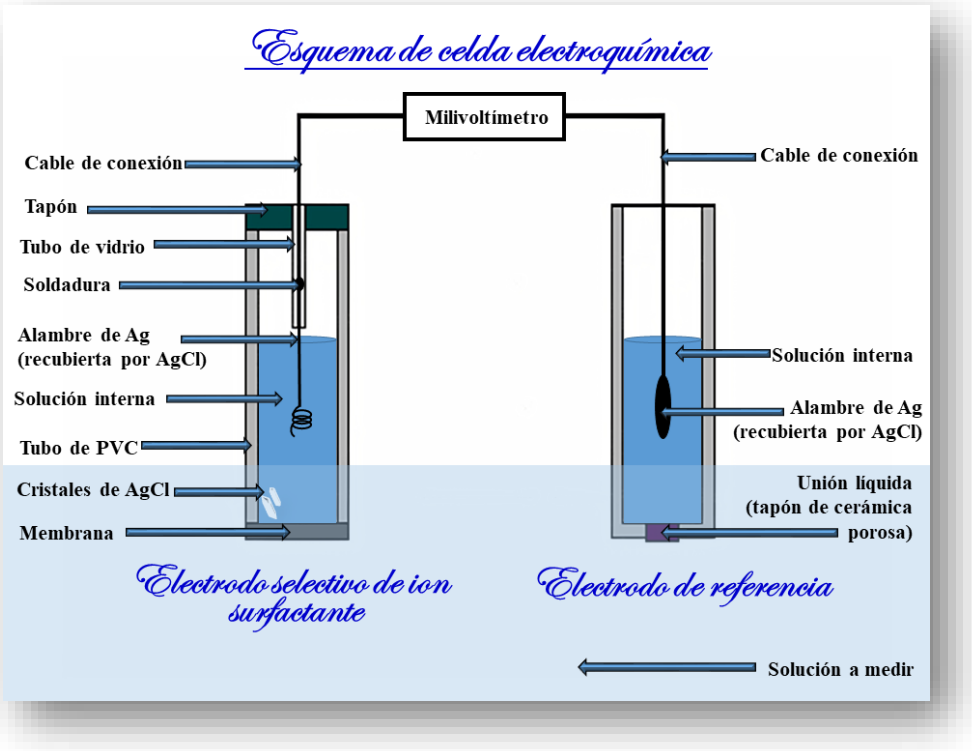


Figura 3.9: esquema de celda electroquímica.

Durante el desarrollo de esta tesis se fabricaron en nuestro laboratorio tres electrodos de este tipo para determinar la concentración de iones surfactante.

Para elaborar el **electrodo selectivo de iones DHC^-** (aniones del surfactante NaDHC) se mezclaron 300 mg de cloruro de polivinilo (PVC) en 50 mL de tetrahidrofurano (THF); 0,2 mL de dibutilftalato (plastificante) y 0,167 g de $Pd(DHC)_2$ (sal preparada mezclando cantidades apropiadas de $PdCl_2$ en una solución acuosa de NaDHC; con posterior filtración; lavado con agua tridestilada y secado). La suspensión se dejó reposar en una placa de Petri para permitir que el THF se evaporara y la membrana resultante se cortó y se pegó a un tubo de PVC utilizando como pegamento una mezcla de PVC y THF. El tubo se llenó con una solución interna acuosa de 0,01 $mol.dm^{-3}$ de NaDHC y 0,1 $mol.dm^{-3}$ de NaCl y con una pequeña cantidad

de AgCl sólido. Un electrodo de Ag / AgCl, fabricado con un alambre de plata, se colocó dentro del tubo y se conectó al milivoltímetro CRIBABB por un alambre de cobre (pasando a través de un tapón de goma). Los potenciales se midieron frente a un electrodo de calomel saturado.

El **electrodo selectivo de iones HTA^+** (cationes del surfactante HTAB) se preparó como el anterior; utilizando un complejo HTA-dodecilsulfato suspendido en una solución de PVC. La solución interna se preparó con 0,01 $mol.dm^{-3}$ HTAB y 0,1 $mol.dm^{-3}$ NaBr, con algunos cristales de AgBr y se utilizó un electrodo interno de Ag/AgBr.

El **electrodo selectivo de iones surfactante para el sistema SP-TTAB** se preparó de manera similar a los dos anteriores, utilizando una sal preparada con cantidades apropiadas de una solución acuosa de dodecilsulfato de sodio y una de bromuro de hexadeciltrimetilamonio. Una solución de este último compuesto se utilizó como solución interna. Dentro del tubo se colocó un electrodo comercial de Ag / AgCl de Van London y los potenciales se midieron con un milivoltímetro Jenco, modelo 6177 frente a otro electrodo de referencia idéntico (Figura 3.10).

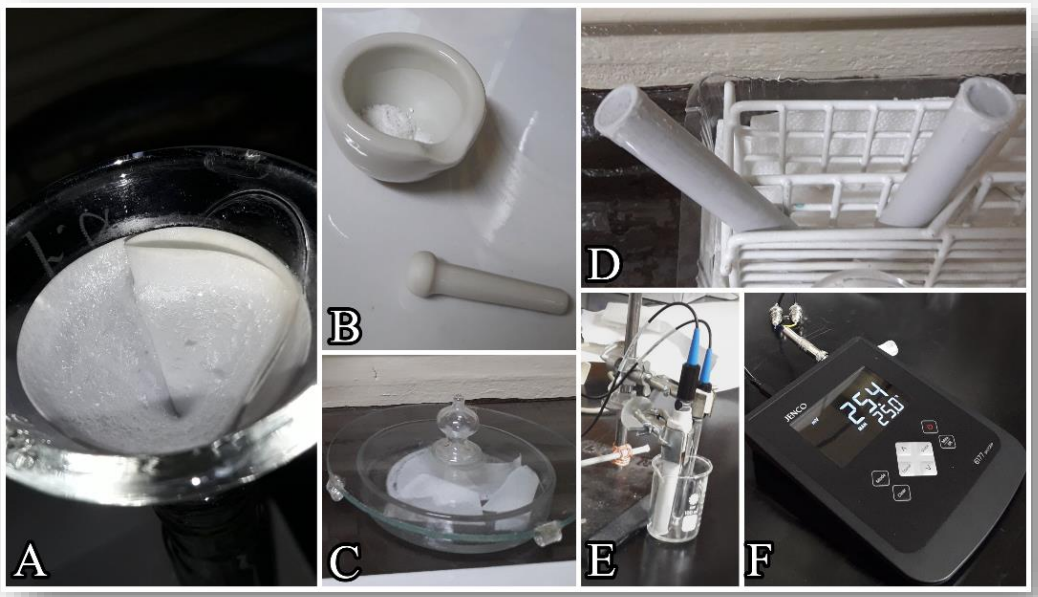


Figura 3.10: A) filtrado de la sal insoluble; B) sal insoluble lavada y secada; C) membrana selectiva; D) tubos de PVC con membrana pegada; E) electrodo selectivo de iones surfactante y electrodo de referencia y F) milivoltímetro Jenco.

3.3.5 Dispersión de luz dinámica

La dispersión de luz dinámica (*Dynamic Light Scattering*, DLS) permite determinar el tamaño de las partículas. A partir de la ecuación de Stokes-Einstein, se obtiene el diámetro hidrodinámico de las partículas (d_h):

$$d_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \tag{3.15}$$

donde D es el coeficiente de difusión, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y η es la viscosidad.

El movimiento browniano de las partículas hace que la intensidad de la luz dispersada fluctúe en función del tiempo.

La velocidad a la que se producen las fluctuaciones de intensidad de la luz dispersada dependerá del tamaño de las partículas. Las partículas pequeñas hacen que la intensidad fluctúe más rápidamente que las grandes.

El grado de similitud entre dos señales, o una señal consigo misma, en diferentes intervalos de tiempo se mide utilizando un correlador. Si comparamos las intensidades de luz a dos tiempos muy cercanos, veremos que las dos señales son muy similares o fuertemente correlacionadas, pero a medida que el tiempo es mayor, las señales serán cada vez más diferentes. Por lo tanto, la correlación se reduce con el tiempo desde un valor de 1 (correlación perfecta) hasta 0 (ninguna correlación), siendo las escalas de tiempo muy pequeñas (de 1 a decenas de milisegundos). Cuanto mayor es el tamaño de las partículas, más lento es su movimiento y más lenta la fluctuación de intensidad, por lo que la correlación persistirá por más tiempo. (Figura 3.11).

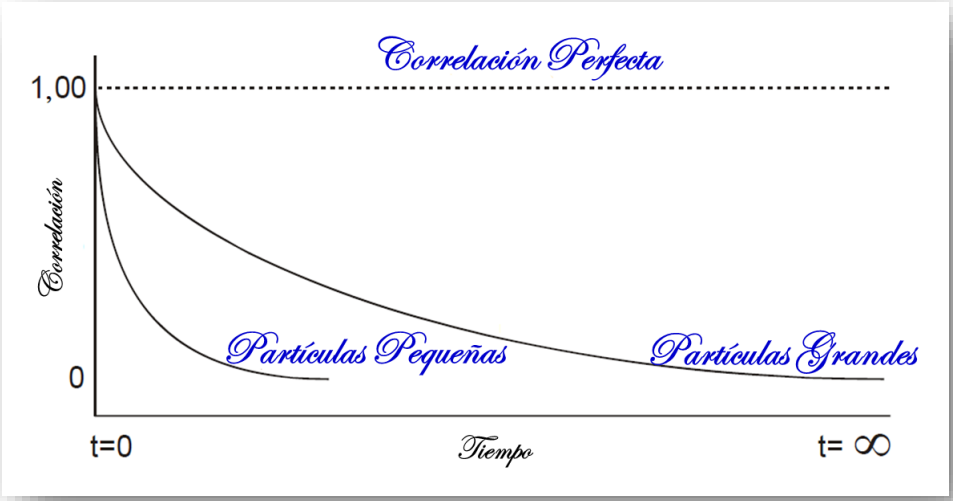


Figura 3.11: representación de la función de correlación para partículas grandes y pequeñas.

El correlador construirá la función de correlación $g_2(\tau)$ de la intensidad dispersada:

$$g_2(\tau) = \frac{< I(t) \,.\, I(t+\tau) >}{< I(t) >^2} \qquad (3.16)$$

donde I es la intensidad dispersada, τ es la diferencia de tiempo (el tiempo de la muestra) del correlador y < > indica promedio.

Para partículas de tamaño monodisperso, la función de correlación se expresa como:

$$g_2(\tau) = A\,[1 + B\,exp(-2\Gamma\tau)] \qquad (3.17)$$

donde A es la línea de base de la función de correlación, B es el factor de coherencia, que depende de la geometría del instrumento y Γ es la velocidad de decaimiento, la cual se relaciona con el coeficiente de difusión como $\Gamma = D.q^2$. En esta última expresión, q es el vector de ondas definido como $q = (4\pi n / \lambda_0)\, sen\, (\theta / 2)$, donde n es el índice de refracción del dispersante, λ_0 es la longitud de onda del láser y θ es el ángulo de dispersión.

En la mayoría de los casos, las muestras son de tamaño polidisperso y la ecuación se escribe como:

$$g_2(\tau) = A\,[1 + B\,g_1(\tau)^2] \qquad (3.18)$$

En esta última ecuación, $g_1(\tau)$ es la suma de todos los decaimientos exponenciales pesados en intensidad y se expresa como:

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma)\, exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \qquad (3.19)$$

Las micelas caracterizadas en esta tesis no presentan mucha dispersión en su tamaño, por lo que es apropiado usar el método de los cumulantes, que consiste en aproximar la distribución de exponenciales de la siguiente manera:

$$g_1(\tau) = exp\left[-\Gamma\left(\tau - \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 + \frac{\mu_3}{3!}\tau^3 + \ ...\right)\right] \qquad (3.20)$$

En esta ecuación Γ es el decaimiento medio y normalmente la expresión se corta en el término cuadrático, pudiéndose calcular el índice de polidispersidad como $PDI = \mu_2/\Gamma^2$.

Este modelo implica ajustar una sola exponencial a la función de correlación para obtener el tamaño medio (diámetro promedio). La distribución de tamaño obtenida es una gráfica de la intensidad relativa de la luz dispersada por partículas en varias clases de tamaño y, por lo tanto, se conoce como una distribución de tamaños por intensidad (Figura 3.12).

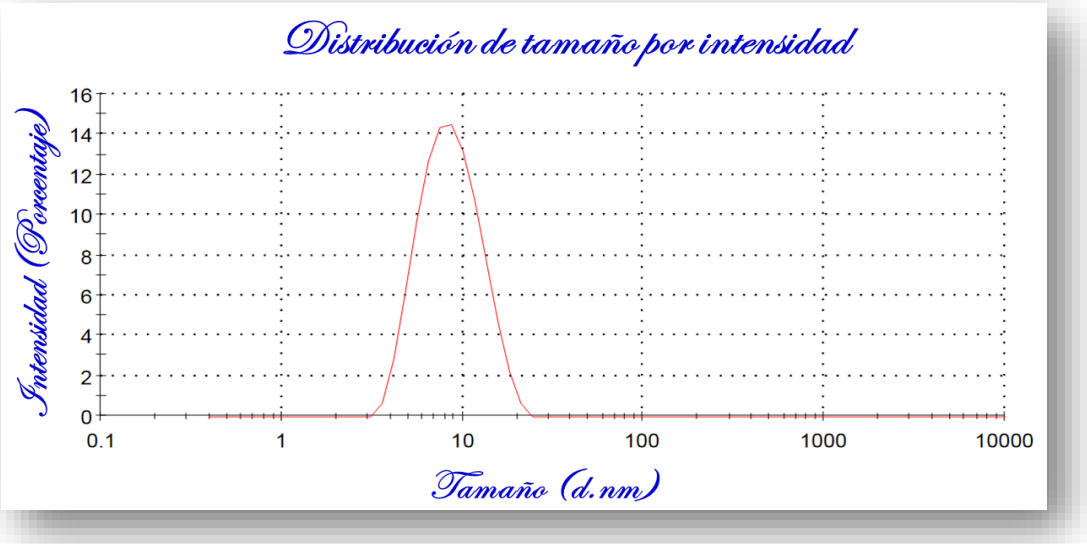


Figura 3.12: representación de distribución de tamaño típica.

En esta tesis se midió el tamaño de las micelas utilizando un instrumento Malvern Zeta Sizer Nano ZSP con un láser He-Ne (λ = 633 nm) (Figura 3.13). La temperatura se controló (± 0,1 ° C) mediante el propio sistema del instrumento. Antes de medir, las soluciones se filtraron tres veces a través de filtros Millex de 220nm de Millipore y se dejaron en reposo por 24 hs para permitir la degasificación.

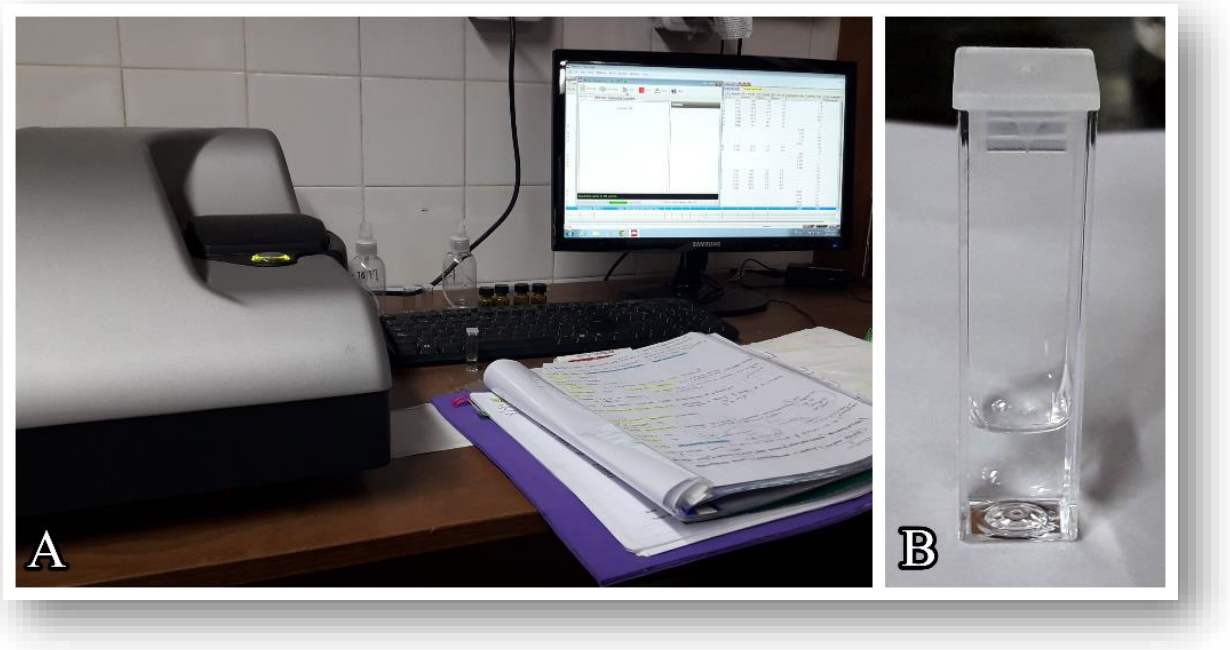


Figura 3.13: A) Malvern Zeta Sizer Nano ZSP con un láser He-Ne; B) celda de medición.

3.3.6 Dispersión de luz estática

En la dispersión de luz estática (*Static Light Scattering* - SLS) la intensidad de luz dispersada es promediada en el tiempo, eliminando así las fluctuaciones inherentes a la señal. Esta técnica permite determinar la CMC al considerarse que la luz dispersada por los monómeros es despreciable frente a la que dispersan las micelas.

Mediante SLS se puede determinar el peso molecular de los agregados (*M*) a partir de la ecuación de Rayleigh:

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M} + 2\,A_2 C\right) P_\theta \qquad (3.21)$$

donde A_2 es el segundo coeficiente virial, el cual cuantifica la interacción entre las partículas y el solvente o medio dispersante. Cuando $A_2 > 0$ la partícula es más afín al solvente que a sí misma y tenderá a permanecer como una solución estable, mientras que cuando $A_2 < 0$, la partícula es más afín a sí misma que al solvente y por lo tanto tiende a flocular. Cuando $A_2 = 0$, la fuerza de interacción partícula-solvente es equivalente a la fuerza de interacción molécula-molécula. R_θ es la relación de Rayleigh, es decir la relación de intensidad entre la luz dispersa y la luz incidente de la muestra, C es la concentración y P_θ es la dependencia angular de la intensidad de dispersión de la muestra. K es una constante óptica definida como:

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_A}\left(n_0 \frac{dn}{dc}\right)^2 \qquad (3.22)$$

donde N_A es el número de Avogadro, λ_0 es la longitud de onda del láser, n_0 es el índice de refracción del solvente y dn/dc es el incremento del índice de refracción diferencial (es el cambio en el índice de refracción en función del cambio en la concentración, que para muchas combinaciones de muestra / solvente está disponible en la literatura y, de lo contrario, se puede medir con un refractómetro diferencial).

La relación de Rayleigh se obtiene utilizado una relación de Rayleigh conocida de un líquido puro "estándar" (R_T), generalmente de tolueno:

$$R_\theta = \frac{I_A n_0^2}{I_T n_T^2} R_T \qquad (3.23)$$

donde I_A e I_T son las intensidades de dispersión, y n_0 y n_T son los índices de refracción de la muestra y del tolueno, respectivamente.

El término P_θ incorpora la dependencia angular de la intensidad de dispersión de la muestra en la ecuación de Rayleigh. Sin embargo, las micelas son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente, por lo que $P_\theta = 1$ y la ecuación de Rayleigh queda expresada como:

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M} + 2\,A_2 C\right) \qquad (3.24)$$

Por lo tanto, el equipo mide la intensidad de la luz dispersada y calcula KC / R_θ a varias concentraciones (C) de la muestra en un ángulo, lo cual representado gráficamente se denomina diagrama de Debye y permite la determinación tanto del peso molecular (M) como del segundo coeficiente virial (A_2). M se determina a partir de la intersección a concentración cero ($KC / R_\theta = 1/M$) y se expresa en Daltons (o g / mol) mientras que A_2 se determina a partir de la pendiente de la recta de Debye (Figura 3.14).

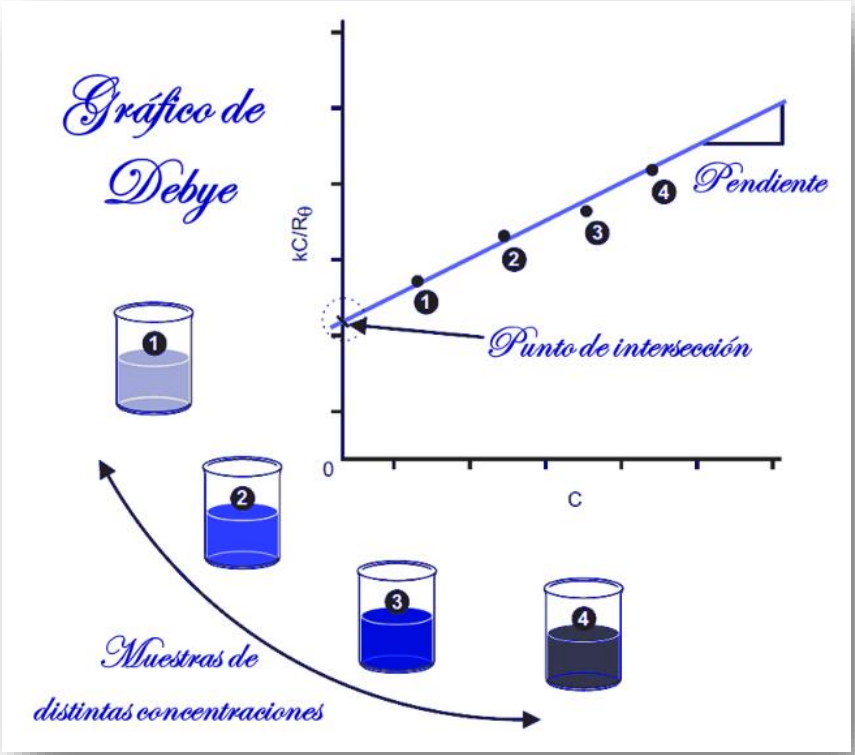


Figura 3.14: representación del gráfico de Debye

En esta tesis se utilizó un equipo Malvern Autosizer 4700 con un láser OBIS Coherent 20mW (λ = 514 nm) y un ángulo de 90° (Figura 3.15). La temperatura se controló con el sistema del instrumento y con un baño de agua circulante termostatizado Lauda Alpha.

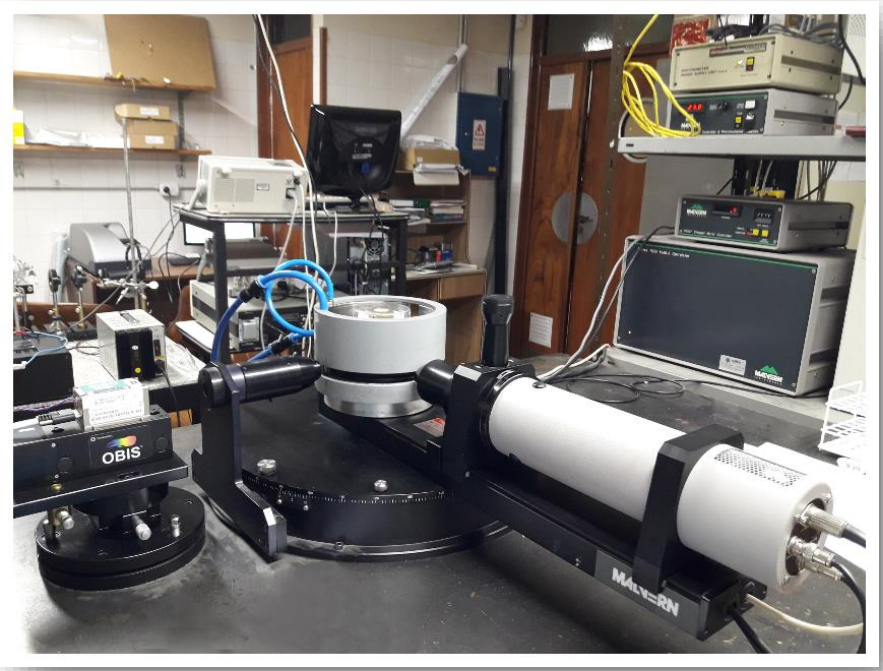


Figura 3.15: equipo Malvern Autosizer 4700 con un láser OBIS Coherent 20mW.

3.3.7 Potencial zeta

La micela tiene su superficie cubierta con los grupos polares cargados. Parte del potencial electrostático generado por estas cargas es neutralizado por contraiones que son incorporados a la capa iónica se Stern. La superficie exterior de esta capa es la superficie de deslizamiento o cizallamiento de la unidad cinética. El potencial remanente en la superficie externa a la capa de Stern es denominado potencial electrocinético o potencial Zeta (ζ). La magnitud de ζ indica la estabilidad del sistema coloidal: un valor grande de ζ (negativo o positivo) indica repulsión entre las partículas, mientras que los valores pequeños de ζ indican poca fuerza repulsiva para contrarrestar las fuerzas de atracción de van der Waals-London, por lo que existe tendencia a la floculación. Generalmente se considera que las partículas con ζ más positivos que + 30 mV o más negativos que -30 mV son estables.

La velocidad con la que una partícula cargada se desplaza bajo la influencia de un campo eléctrico unitario se conoce como movilidad electroforética (u) y permite calcular el potencial ζ mediante la ecuación de Henry:

$$u = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \qquad (3.25)$$

donde ε es la constante dieléctrica, η la viscosidad y $f(ka)$ es la función de Henry (se utilizan como aproximaciones 1,5 o 1,0).

En esta tesis se utilizó un equipo Malvern Zeta Sizer Nano ZSP con un láser He-Ne (λ = 633 nm) y la temperatura se controló (± 0,1 ° C) mediante el propio sistema del instrumento (Figura 3.16).

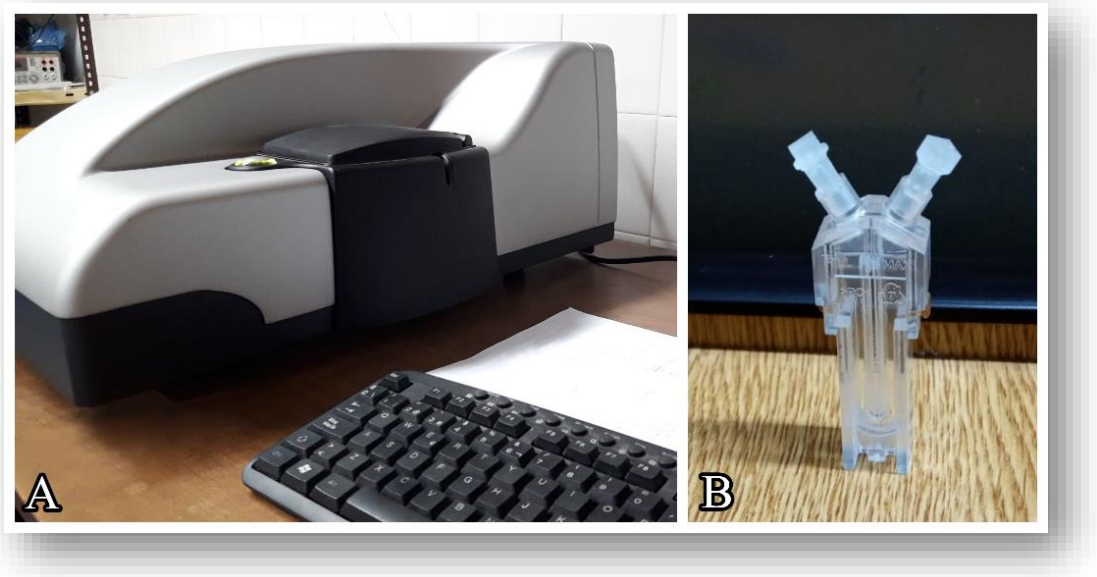


Figura 3.16: A) equipo Malvern Zeta Sizer Nano ZSP con un láser He-Ne; B) celda de medición

3.3.8 Espectroscopia ultravioleta – visible

La espectroscopia UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución, así como también identificar algunos grupos funcionales. Se basa en que las moléculas que contienen grupos cromóforos pueden absorber

fotones de luz de diferentes energías y, a su vez, la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Cuando un haz de luz con longitudes de onda apropiadas atraviesa una solución con moléculas que absorben luz, una parte de la radiación incidente es absorbida y se originan saltos desde estados energéticos basales o fundamentales, a estados de mayor energía (excitados). Luego, las moléculas excitadas liberan la energía absorbida hasta el estado energético fundamental en forma de calor.

Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que atraviesa la solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma. Para cada longitud de onda la absorbancia A viene dada por:

$$A = -log[I_{tr}/I_0] \quad (3.26)$$

siendo I_{tr} la intensidad de luz transmitida e I_0 la intensidad incidente. La absorbancia se relaciona con la concentración mediante la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon . b . c \quad (3.27)$$

donde ε es la absortividad, que depende de la estructura del materias absorbente y de la longitud de onda, b es el espesor de la muestra o camino óptico recorrido por el haz en la solución y c la concentración de la sustancia absorbente.

Durante el desarrollo de esta tesis se utilizó un espectrómetro USB2000+ de Ocean Optics con una lámpara de Xe pulsada PX-2 y una celda de cuarzo con una longitud de trayectoria óptica de 1 mm.

Todas las mediciones se realizaron a 25,0 ± 0,1 °C.

Bibliografía

[1] Pérez Luna, V.M, Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México, (1989) 20.

[2] G. Nika, C.M. Paleos, P. Dais, A. Xenakis, A. Malliaris, Aggregational behavior of polymeric micelles of methacrylate functionalized quaternary ammonium salts, in: C. Helm, M. Losche, H. Mohwald (Eds.), Trends Colloid Interface Sci. VI, Steinkopff, Darmstadt (1992) 122–124.

[3] M. Miura, M. Kodama, The Second CMC of the Aqueous Solution of Sodium Dodecyl Sulfate. I. Conductivity, Bull. Chem. Soc. Japan, 45 (1972) 428-431.

[4] M.E.L. McBain, E. Hutchinson, Solubilization and Related Phenomena, Academic Press, New York (1955).

[5] P. Elworthy, , A. Florence, y C.B. McFarlane, Solubilization by Surface Active Agents and its Application in Chemistry and the Biological Sciences, Chapman & Hall, Londres (1968).

[6] T. Nakagawa, Nonionic Surfactants, M.J. Schick, M. Dekker, New York (1967).

[7] P. Mukerjee, K.J Mysels,.Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems, NSRDS - NBS - 36, Superintendent of Documents, U.S. Printing Office, Washington, D.C. 20402 (1971).

[8] P. Mukerjee, Odd-even alternation in the chain length variation of micellar properties, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 236 (1970) 76-79.

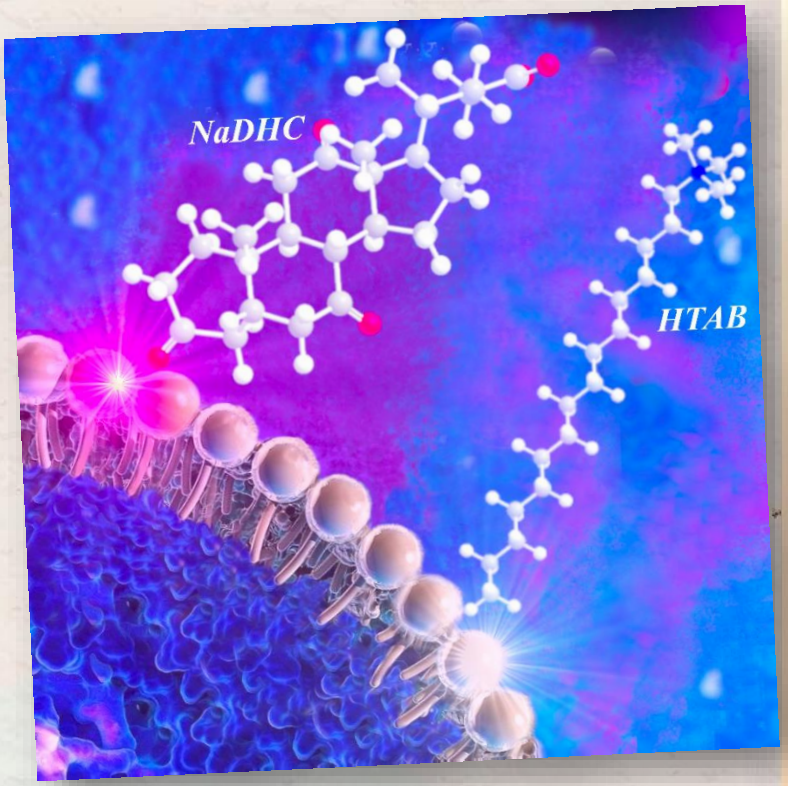
[9] P. Mukerjee, Formation and Some Properties of Micelles, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82 (1978) 931-937.

[10] G. Eisenman, Ion-Selective Electrodes, Durst, R. A., NBS Spec. Pub. Washington, D.C. (1969).

[11] B. J. Birch, R. N. Cockcroft, Analysis of ionic surfactants in the detergent industry using ion-selective electrodes, Ion-Selective Electrode Reviews, 3 (1982) 1-41.

4

Mezclas de dehidrocolato de sodio (NaDHC) bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB) [1]



[1] ***Romina Belén Pereyra***, *Erica P. Schulz, Guillermo A. Durand, Hernán Ritacco, Pablo C. Schulz. "Thermodynamic Analysis of an Asymmetric System: Aqueous Sodium Dehydrocholate-Hexadecyltrimethylammonium Bromide Mixed Micelles". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 509 (2016) 675-683.*

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 509 (2016) 675–683

Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

Thermodynamic analysis of an asymmetric system: Aqueous sodium dehydrocholate- hexadecyltrimethylammonium bromide mixed micelles

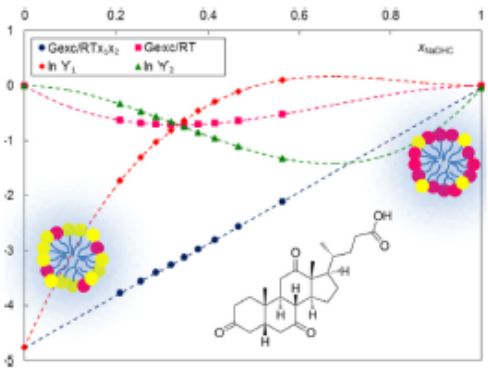
Romina B. Pereyra[a], Erica P. Schulz[a,*], Guillermo A. Durand[b], Hernán Ritacco[c], Pablo C. Schulz[a]

[a] Departamento de Química – INQUISUR (Universidad Nacional del Sur-CONICET), Bahía Blanca, Argentina
[b] Departamento de Ingeniería Química – PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur – CONICET), Bahía Blanca, Argentina
[c] Departamento de Física – IFISUR (Universidad Nacional del Sur – CONICET), Bahía Blanca, Argentina

HIGHLIGHTS

- System sodium dehydrocholate – hexadecyltrimethylammonium bromide in aqueous medium.
- Nonideal and asymmetric behavior result from very different surfactant structures.
- Affinity of DHC^- for HTAB micelles is stronger than that of HTA^+ for NaDHC ones.
- Mixture composition with minimum total free energy has minimal ionization degree.
- EOMMM asymmetric for realistic analysis when surfactant structure is very different.

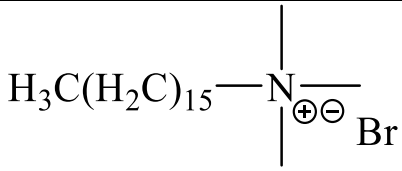
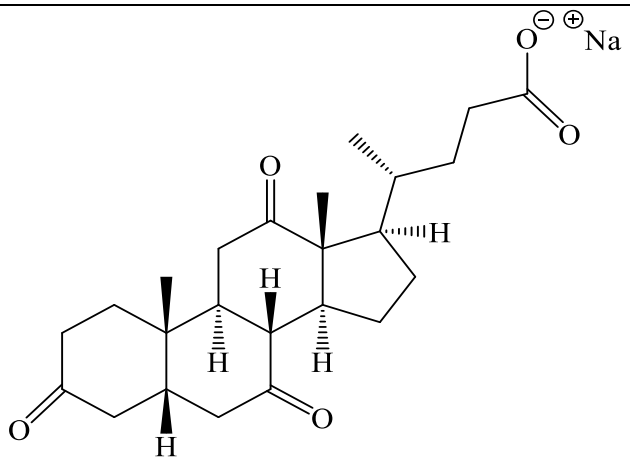
GRAPHICAL ABSTRACT



4.1 Sistema estudiado

Existen pocos estudios de surfactantes de una sola cola mezclados con sales biliares, a pesar de que estas últimas intervienen en importantes procesos biomédicos, tales como la solubilización y el transporte de colesterol en el tracto gastrointestinal. Este hecho nos motivó a abordar el estudio de un sistema cataniónico (formado por un surfactante aniónico y uno catiónico) que *prima facie* parecía fuertemente no ideal y asimétrico, debido a las estructuras muy diferentes de sus componentes: dehidrocolato de sodio (NaDHC) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB) [1] (Tabla 4.1). El NaDHC es una sal biliar con un esqueleto de colesterol rígido, casi plano, con grupos hidrofóbicos e hidrófilos ligeramente separados, resultando una estructura con propiedades de agregación muy distintas a las de un surfactante convencional como el HTAB con cabeza polar y cola alifática apolar lineal bien diferenciadas.

Tabla 4.1: denominación y estructura de los surfactantes.

Surfactante	Estructura
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB)	
Dehidrocolato de sodio (NaDHC)	

4.2 Resultados y discusión

En la Figura 4.1 se muestra el pH en función de la concentración total de surfactante (*C*) para mezclas con α_{NaDHC} (fracción molar total de NaDHC) = 0,1; 0,7 y 0,9. Se puede observar la forma típica de los surfactantes hidrolizables [2-3]: al formarse micelas las moléculas de ácido dehidrocólico formadas por hidrólisis, menos solubles en agua, son solubilizadas en las micelas provocando una hidrólisis incrementada en la solución intermicelar, con el consiguiente aumento de pH.

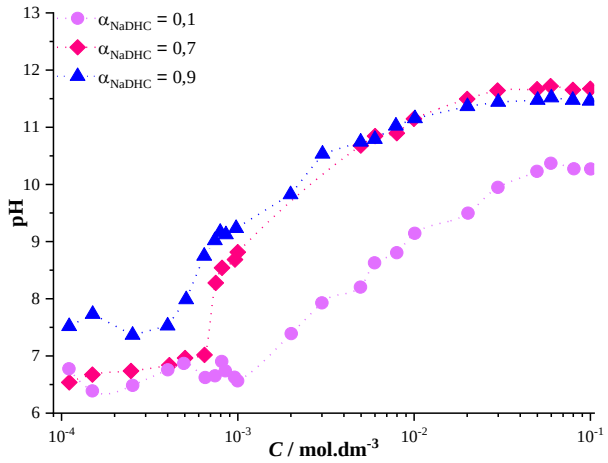


Figura 4.1: pH vs. concentración total de surfactante (*C*) para las fracciones molares totales α_{NaDHC} = 0,1; 0,7 y 0,9.

La conductividad específica (κ), la conductividad específica en exceso ($\Delta\kappa$) y la conductividad diferencial (Λ_{dif}) se representaron para la mezcla α_{NaDHC} = 0,7 (Figura 4.2). Los resultados fueron similares para todas las composiciones, quedando en evidencia el aumento de Λ_{dif} inmediatamente después del umbral de agregación, debido a que las micelas formadas en la CMC son muy conductoras por estar muy cargadas [4]. A mayores concentraciones, los contraiones se incorporan en la capa de Stern y Λ_{dif} disminuye. Este fenómeno se ha observado en la micelización de surfactantes catiónicos estudiados con electrodos selectivos de iones: inicialmente el ion surfactante se agrega sin contraiones, mientras que a mayores concentraciones éstos son capturados por la micela en la capa de Stern [5-6].

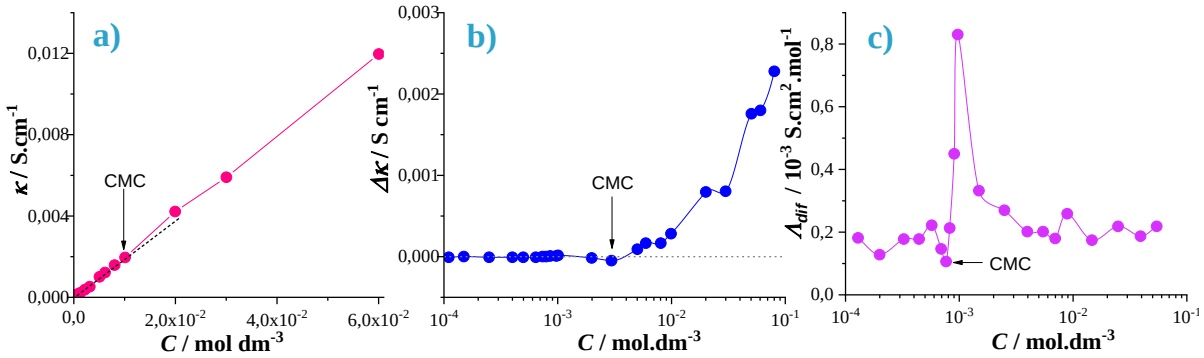


Figura 4.2: a) conductividad específica (κ) vs. concentración total de surfactante (C); b) conductividad específica en exceso ($\Delta\kappa$) vs. C; c) conductividad diferencial (Λ_{dif}) vs. C para la fracción molar total α_{NaDHC} = 0,7.

Se puede observar en la Figura 4.3 la respuesta de los electrodos selectivos de iones surfactante y la concentración de iones surfactante libres de DHC^- y HTA^+ (correspondientes a NaDHC y HTAB respectivamente) en función de la C para la mezcla α_{NaDHC} = 0,7.

El electrodo selectivo de iones DHC^- resultó insensible a la concentración de HTA^+, mientras que el electrodo selectivo de iones HTA^+ fue sensible a ambos iones surfactantes.

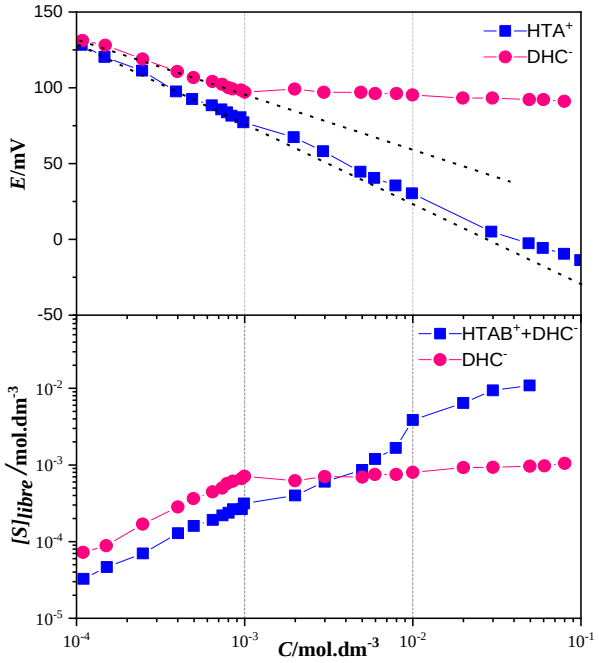


Figura 4.3: potencial de celda (E) y concentración de iones libres ($[S]_{libre}$) vs. concentración total de surfactante (C) para la fracción molar total α_{NaDHC} = 0,7.

En la Figura 4.4 se muestran las determinaciones por solubilización de colorantes con Sudan III y Sudan Negro B para la mezcla α_{NaDHC} = 0,5 revelando la existencia de una posible

agregación premicelar y un cambio en la estructura micelar de esféricas a cilíndricas o discoidales (ocurriendo en la segunda CMC), lo que aumenta significativamente la capacidad de solubilización de los agregados [7]. El Sudan III tiene un grupo hidroxilo fenólico que lo hace ligeramente soluble en soluciones alcalinas (como las de NaDHC), por lo que se produce un pequeño aumento de absorbancia por debajo de la CMC. Para confirmar la formación de premicelas usamos Sudán Negro B ya que no tiene grupos ácidos.

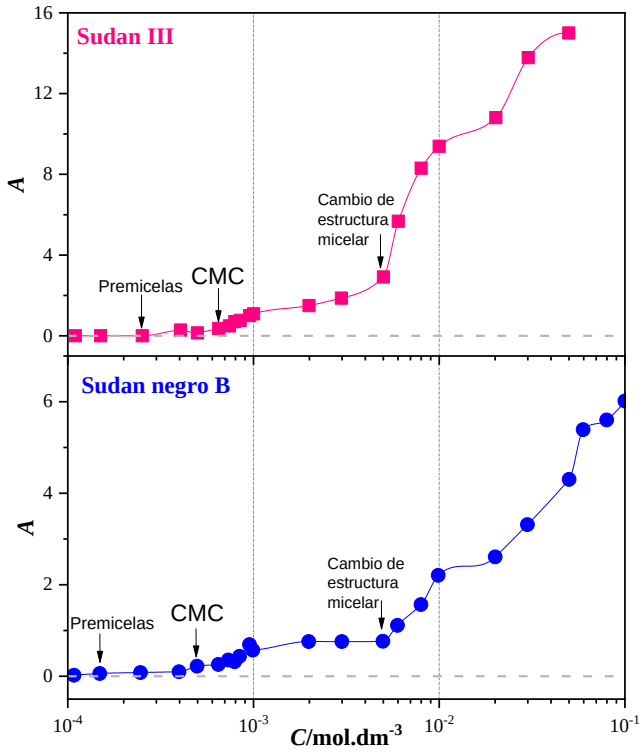


Figura 4.4: absorbancia del Sudan III y Sudan Negro B (*A*) solubilizados a $\lambda = 600$ nm y $\lambda = 490$ nm respectivamente vs. concentración total de surfactante (*C*) para la fracción molar total $\alpha_{NaDHC} = 0{,}5$.

Las concentraciones en las que se detectaron las premicelas (Tabla 4.2) son valores muy pequeños, por lo que su incertidumbre es alta y deben tomarse con cautela. Sin embargo, no resulta extraña la formación de dichos agregados en este tipo de mezclas ya que se han encontrado premicelas en otras sales biliares como el taurocolato de sodio [8-9], el deoxicolato de sodio [10] y el taurodeoxicolato de sodio [9].

Tabla 4.2: concentraciones a las cuales se detectó la formación de premicelas para las distintas mezclas.

α_{NaDHC}	C (mol/dm^{-3})
0,0	1,6x10^{-4}
0,1	9,9x10^{-5}
0,2	9,7x10^{-5}
0,3	1,6x10^{-4}
0,4	2,5x10^{-4}
0,5	1,6x10^{-4}
0,6	2,5x10^{-4}
0,7	1,7x10^{-4}
0,8	2,4x10^{-4}
0,9	2,4x10^{-4}
1,0	9,9x10^{-5}

La Figura 4.5 muestra la tensión superficial (σ) en función de C para las mezclas α_{NaDHC} = 0,2 y 0,5. El comportamiento para α_{NaDHC} = 0,2 es similar al esperado para otros surfactantes cuando se encuentran como un tensioactivo puro.

El contacto hidrocarburo/agua es mayor en la interfase aire/solución, debido al movimiento ascendente y descendente de las moléculas en la monocapa, que en las micelas donde el primer, o a lo sumo segundo, grupo metileno puede estar en contacto con el agua. Dado que las moléculas de surfactante están en un equilibrio entre las micelas, la solución y la interfase aire/solución, en ocasiones se observa una desorción repentina de moléculas de surfactante de la interfase aire/solución al ser captadas por los agregados en la CMC, lo que ocasiona un aumento de la tensión superficial, tal como se puede observar en la mezcla α_{NaDHC} = 0,5. Este comportamiento se ha observado en surfactantes con una impureza fuertemente tensioactiva como, por ejemplo, dodecanol en dodecilsulfato de sodio. Otros ejemplos pueden encontrarse en la mezcla α_{NaC} = 0,25 del sistema colato de sodio (NaC) - cloruro de hexadecilpiridinio (HDPC) y en la mezcla α_{NaDOC} = 0,20 del sistema deoxicolato de sodio (NaDOC) – HDPC [11].

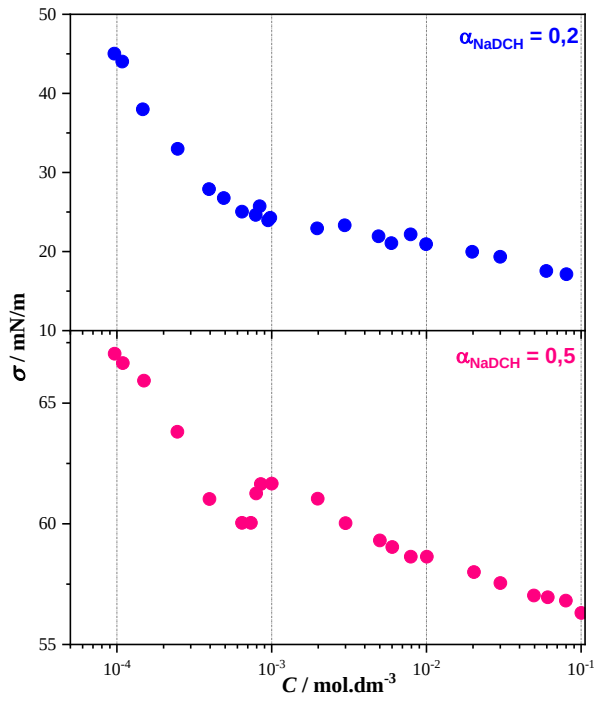


Figura 4.5: tensión superficial (σ) vs. concentración total de surfactante (C) para la fracción molar total α_{NaDHC} = 0,2 y 0,5.

La Figura 4.6 muestra la concentración micelar crítica obtenida experimentalmente (CMC_{exp}), la ideal (CMC_{ideal}) calculada con la relación de Clint y la segunda CMC (CMC_2) de las mezclas en función de α_{NaDHC}. La CMC_{exp} resultó ser menor que la CMC_{ideal} y la adición de pequeñas cantidades de NaDHC reduce fuertemente la CMC_2 (lo cual también se observó en soluciones de HTAB al añadir salicilato de sodio [8-9], incluso en muy bajas concentraciones [10]).

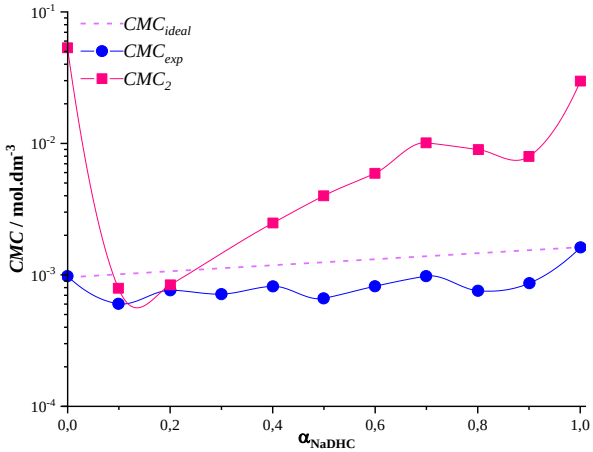


Figura 4.6: concentración micelar crítica obtenida experimentalmente (CMC_{exp}), CMC ideal calculada con la relación de Clint (CMC_{ideal}) y segunda CMC (CMC_2) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}).

Con fines comparativos, se utilizaron formulaciones de Margules simétricas (Figura 4.7a). y asimétricas (Figura 4.7b) en EOMMM y se empleó la TSR en forma independiente para cada mezcla. El parámetro de interacción intramicelar (β) calculado mediante la TSR resultó casi constante con un valor promedio de -2,29 ± 0,03. Utilizando formulaciones de Margules simétricas en EOMMM se obtuvo $\beta = W/RT$ = -2,75 (Figura 4.7a). Estos valores son menos negativos que los valores típicos para las mezclas cataniónicas convencionales: decilsulfato de sodio (SDeS) - bromuro de deciltrimetilamonio (DTAB): -13,2 [12] o -27,8 [13]; octilsulfato de sodio - bromuro de octiltrimetilamonio: -14,2 [13] y SDeS – DTAB: -13,2 [14]. Sin embargo, algunos sistemas cataniónicos con características particulares tienen valores de β menos negativos (HTAB – deoxicolato de sodio (NaDOC): -2,7 [15]; HTAB – colato de sodio (NaC): -4,0 [15] y bromuro de dodeciltrimetilamonio - dodecanofosfonato disódico: -1,66 [16]).

La energía libre de micelización en exceso (G_{exc}) y los coeficientes de actividad de ambos componentes en las micelas (γ_{NaDHC} y γ_{HTAB}) se muestran en función de la fracción molar total de NaDHC en la micela (x_{NaDHC}) en la Figura 4.7, tanto cuando se emplean formulaciones de Margules asimétricas (a) como asimétricas (b). La pronunciada pendiente de G_{exc} / RTx_{NaDHC} x_{HTAB} en la Figura 4.7b evidencia que el sistema es muy asimétrico, como era de esperar dada la gran diferencia entre las estructuras de sus dos componentes.

Los parámetros de Margules se pueden obtener de los extremos de composición: $x_i \rightarrow 0$, $\ln \gamma_i \rightarrow \ln \gamma_i^{\infty} = W_{ij}/RT$. De la Figura 4.7b se obtiene $W_{NaDHC\text{-}HTAB}/RT$ = -4,77 y $W_{HTAB\text{-}NaDHC}/RT$ = -0,0419, cuyo promedio es -2,41, muy cercano al obtenido por TSR. El signo negativo indica que las interacciones entre los componentes de las micelas son atractivas. Las marcadas diferencias estructurales de las moléculas de surfactante producen interacciones intramicelares muy diferentes en los extremos de composición.

$W_{NaDHC\text{-}HTAB}$ es más negativo que $W_{HTAB\text{-}NaDHC}$ evidenciando que la afinidad de los iones DHC^- por las micelas puras de HTAB es más fuerte que la de los iones HTA^+ por las micelas puras de NaDHC. Las micelas de HTAB son más compactas con un núcleo hidrocarbonado con escasa inclusión de agua mientras, mientras que las micelas de NaDHC tienen una estructura más abierta que permite el contacto entre el agua y la cola hidrocarbonada de HTA^+ cuando entra en la micela de NaDHC.

Siendo que las formulaciones de Margules asimétricas contemplan como un caso particular a las simétricas, si el sistema fuera simétrico el mínimo de G_{exc}/RT en la Figura 4.7a sería en x_{NaDHC} = 0,5 en vez de en x_{NaDHC} = 0,34 (Figura 4.7b).

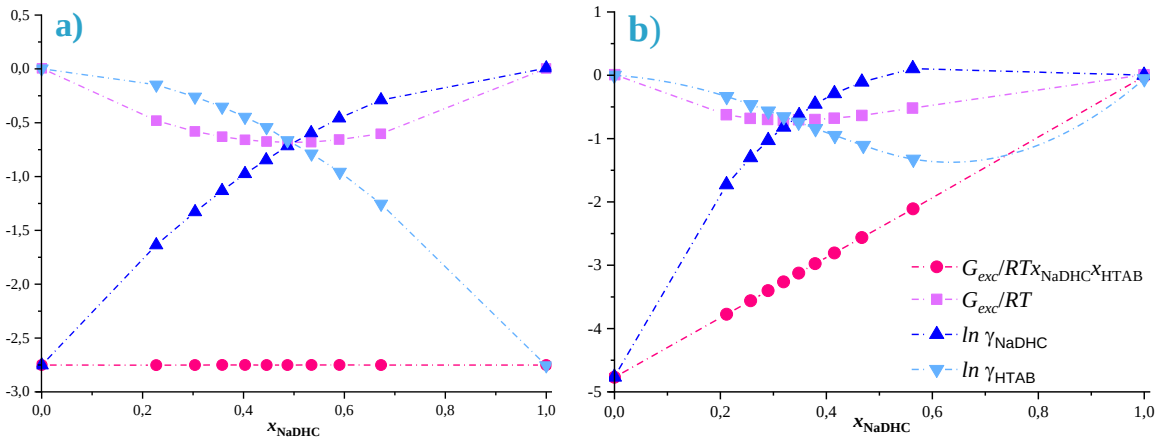


Figura 4.7: energía libre de micelización en exceso (G_{exc}) y coeficientes de actividad de los componentes en las micelas (γ_{NaDHC} y γ_{HTAB}) vs. fracción molar de NaDHC en las micelas (x_{NaDHC}) obtenidos con EOMMM utilizando formulaciones de Margules: a) simétricas y b) asimétricas.

La Figura 4.8 muestra la fracción molar de NaDHC en las micelas (x_{NaDHC}) en función de la fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}), mostrando que las x_{NaDHC} obtenidas considerando asimetría son inferiores a las obtenidas por la TSR y por EOMMM asumiendo simetría. Esta diferencia fue estimada en un 25%, por lo que se concluye que imponer simetría en un modelo puede conducir a diferencias significativas en los resultados.

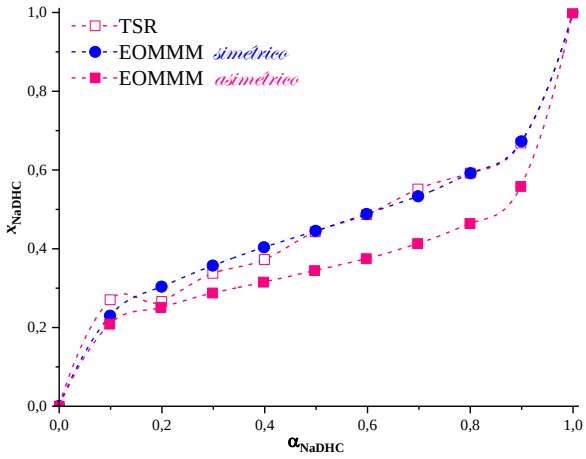


Figura 4.8: fracción molar de NaDHC en las micelas (x_{NaDHC}) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}) obtenida con TSR y EOMMM utilizando formulaciones simétricas y asimétricas.

La Figura 4.9a muestra los coeficientes de actividad intramicelar de ambos componentes de las micelas mezcladas (γ_{NaDHC} y γ_{HTAB}) en función de α_{NaDHC}, obtenidos con EOMMM utilizando formulaciones de Margules simétricas y asimétricas. Considerando asimetría, revelamos un máximo (γ_{NaDHC} = 1,11) en α_{NaDHC} = 0,9 que corresponde a x_{NaDHC} = 0,56 (Figura 4.8) y al valor menos negativo de G_{exc}/RT = -0,52 (Figura 4.7b). Dado que $G_{exc-NaDHC}/RT = ln\ \gamma_{NaDHC}$, la inclusión de iones DHC^- en una micela mezclada con x_{NaDHC} = 0,56 es menos favorable que la inclusión en una micela pura de NaDHC (las micelas puras son el estado estándar en el modelo de separación de pseudofases). El micro-entorno de cada surfactante en las micelas mezcladas es muy diferente al que tendría en una micela pura. Para la misma mezcla (α_{NaDHC} = 0,9), γ_{HTAB} = 0,3 ($ln\ \gamma_{HTAB}$ = -1,2) indica que la inclusión de HTA^- en las micelas mezcladas es más favorable que en micelas de HTAB puras. La G_{exc} es negativa debido a que es un promedio de las contribuciones de los componentes individuales ($G_{exc}/RT = x_{NaDHC}\ ln\ \gamma_{NaDHC} + x_{HTAB}\ ln\ \gamma_{HTAB}$). La interpretación de cada componente individual tiene que ser relacionada con la estructura de la micela mezclada. La inclusión de DHC^- en las micelas mezcladas para x_{NaDHC}> 0,56 debe formar micelas con un núcleo hidrocarbonado más abierto, incrementando el contacto hidrocarbono-agua y, por lo tanto, aumenta la energía libre de Gibbs

del sistema. Este comportamiento ha sido observado en otros sistemas de micelas mezcladas de sales biliares. En el sistema colato de sodio (NaC)-cloruro de hexadecilpiridinio (HDPC) con α_{NaC} = 0,5, γ_{C^-} = 1,01; y en deoxicolato de sodio (NaDOC)-HDPC con α_{NaDOC} = 0,33 y γ_{DOC^-} = 1,14 [11]. También en el sistema NaDOC- oleato de sodio (NaO) a 20 ºC con γ_{NaDOC} = 1,07 y γ_{NaO} = 1,01 y a 30 ºC donde γ_{NaDOC} = 1,21 y γ_{NaO} = 1,01 dando lugar a interacciones intramicelares repulsivas [17].

En la Figura 4.9b se presenta G_{exc}/RT en función de α_{NaDHC} obtenida con TSR y EOMMM considerando simetría y asimetría. La curva obtenida con TSR tiene un comportamiento ondulatorio porque el modelo ha sido resuelto independientemente para cada mezcla, obteniéndose diferentes valores de β en cada caso, por lo que no se satisface la relación de Gibbs-Duhem. Por el contrario, EOMMM resuelve todas las composiciones simultáneamente cumpliendo con la relación de Gibbs-Duhem, lo que conlleva a la reducción de la dispersión de los resultados y solucionando el problema de la indeterminación matemática que tiene la TSR [18].

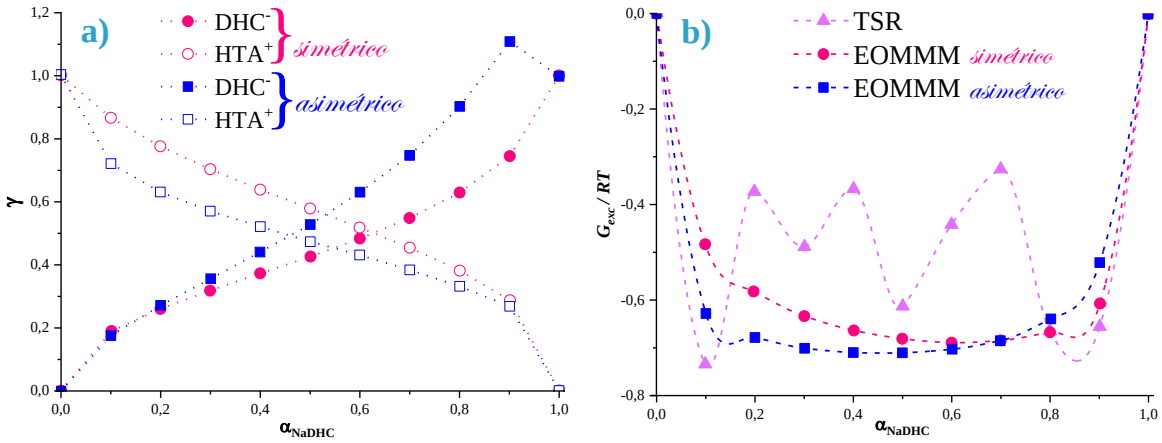


Figura 4.9: a) coeficientes de actividad de los componentes de la mezcla (γ_{NaDHC} y γ_{HTAB}) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}) obtenidos con EOMMM utilizando formulaciones de Margules simétricas y asimétricas; b) energía libre de micelización en exceso (G_{exc}/RT) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}) obtenidos con TSR y EOMMM utilizando formulaciones de Margules simétricas y asimétricas.

La Figura 4.10a muestra las energías libres de Gibbs total (G_{total}) e ideal (G_{ideal}) obtenidas con EOMMM considerando asimetría en función de α_{NaDHC}. La mezcla de

surfactantes con α_{NaDHC} = 0,2 tiene la menor G_{total}, por lo que x_{NaDHC} = 0,25 es la composición micelar termodinámicamente más estable. Esto es consecuencia del equilibrio entre las interacciones electrostáticas de los grupos cabeza con carga opuesta y la pérdida de compacidad del núcleo hidrocarbonado compacto de las micelas de HTAB por la inclusión del NaDHC.

En la Figura 4.10b se observa que en α_{NaDHC} = 0,2 también se encuentra el menor grado de ionización (*GI*). Esto sugiere que en esta composición las micelas tienen una estructura compacta que minimiza el contacto agua-hidrocarbono y el área por grupo cabeza polar micelizado en la capa de Stern, generando un alto potencial de superficie micelar que captura una gran cantidad de contraiones. Como en estas micelas el HTAB está en exceso, los contraiones capturados son Br^-. Los Br^- son atraídos en la superficie micelar no sólo por su carga positiva, sino también por las interacciones de van der Waals debidas a la alta polarizabilidad eléctrica de estos iones.

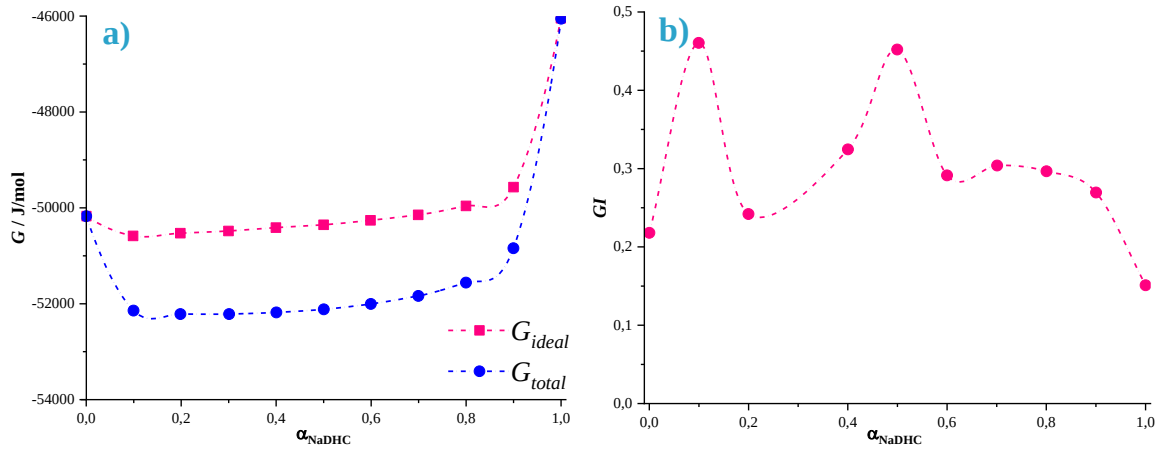


Figura 4.10: a) energía libre total (G_{total}) e ideal (G_{ideal}) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}); b) grado de ionización (*GI*) vs. fracción molar total de NaDHC (α_{NaDHC}).

En la Figura 4.11 se representó *GI* en función de x_{NaDHC}. Se puede observar que todas las micelas mezcladas tienen *GI* mayor a las micelas puras como consecuencia de una combinación de varios factores: parte de la carga de los grupo cabeza se neutraliza por la carga del otro componente; el esqueleto colestérico rígido y voluminoso intercalado en la empalizada de HTAB produce una separación de cargas en la capa de Stern, con la consecuente disminución

del potencial superficial micelar y de la atracción electrostática de los contraiones; y la baja CMC de mezclas reduce la fuerza iónica (aumenta de la distancia de Debye) lo que produce el mismo efecto.

Hay dos máximos de *GI* en x_{NaDHC} = 0,21 (α_{NaDHC} = 0,1) y x_{NaDHC} = 0,35 (α_{NaDHC} = 0,5). Probablemente esto es debido a la naturaleza muy diferente de los grupos hidrofóbicos de los surfactantes. Ambas composiciones muestran ligeros mínimos en la CMC, pero probablemente los máximos en *GI* son causados por una reducción del potencial superficial de micelas por la inclusión DHC^-. Posiblemente parte del voluminoso esqueleto colestérico de DHC^- esté situado en la capa de Stern de la micela mezclada, debido a la formación de puentes hidrógeno entre el agua y los átomos de oxígeno de los grupos carbonilos del esqueleto hidrocarbonado. Otros sistemas cataniónicos presentan una dependencia similar de GI con la composición de la mezcla de surfactantes [19-20].

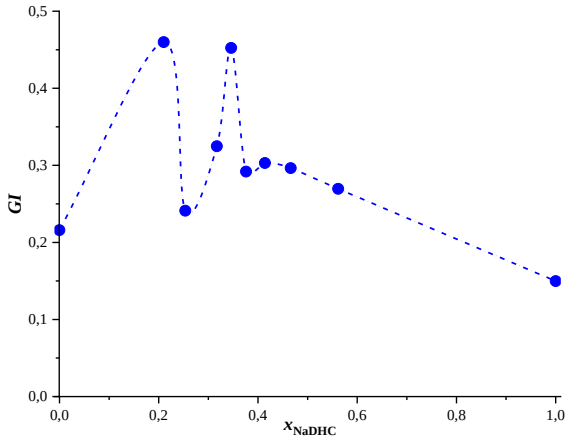


Figura 4.11: grado de ionización (*GI*) vs. fracción molar de NaDHC en las micelas (x_{NaDHC})

4.3 Conclusiones

El sistema NaDHC-HTAB ha sido analizado en base a la TSR y EOMMM empleando formulaciones de Margules simétricas y asimétricas para mostrar las particularidades de cada enfoque en un sistema con marcada diferencia en las características de sus componentes. Se pudo demostrar que utilizar un tratamiento de las no idealidades basado en simetría en un sistema que es asimétrico lleva a resultados y conclusiones erróneas, enmascarando mucha

información. Por el contrario, utilizar un método que contemple asimetría, no sólo incluye la posibilidad de que el sistema tenga en realidad un comportamiento simétrico (en EOMMM se obtendría la solución particular $W_{ij} = W_{ji}$) sino que se obtendría una descripción termodinámica y de composiciones de las micelas más detallada y precisa.

Bibliografía

[1] R. B. Pereyra, E. P. Schulz, G. A. Durand, H. Ritacco, P. C. Schulz, Thermodynamic Analysis of an Asymmetric System: Aqueous Sodium Dehydrocholate-Hexadecyltrimethylammonium Bromide Mixed Micelles, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 509 (2016) 675-683.

[2] J. Lucassen, Hydrolysis and Precipitates in Carboxylate Soap Solutions, J. Phys. Chem. 70 (1966) 1824–1830.

[3] G. Stainsby A.E. Alexander, Studies of soap solutions. Part I. The fatty acid soaps and their hydrolysis in aqueous solutions, Trans. Faraday Soc. 45 (1949) 585–597.

[4] M.J. McDowell, C.A. Kraus, Properties of Electrolytic Solutions. L. Effect of Substituent Groups on the Properties of Long Chain Ions, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 2173–2176.

[5] P.C. Schulz, M.E. Hernández Vargas, J.E. Puig, Do Micelles Contribute to the Total Conductivity of Ionic Micellar Systems?, Lat. Am. Appl. Res. 25 (1995) 153–159.

[6] M.A. Morini, P.C. Schulz, J.E. Puig, Counterion Specificity of the Micelle Surface and its Implications on Micellar Catalysis, Colloid Polym. Sci. 274 (1996) 662–668.

[7] S. Ozeki, S. Ikeda, The difference in solubilization power between spherical and rodlike micelles of dodecyldimethylammonium chloride in aqueous solutions, J. Phys. Chem. 89 (1985) 5088–5093.

[8] S.M. Meyerhoffer, L.B. Mc Gown, Critical micelle concentration behavior of sodium taurocholate in water, Langmuir 6 (1990) 187-191.

[9] N. Funasaki, R. Ueshiba, S. Hada, S. Neya, Stepwise self-association of sodium taurocholate and taurodeoxycholate as revealed by chromatography, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11541-11548.

[10] K. Kano, S. Tatemoto, S. Hashimoto, Specific interactions between sodium deoxycholate and its water insoluble analogues, Mechanims for premicelles and micelle formation of sodium, deoxycholate, J. Phys. Chem. 95 (1991) 966-970.

[11] B.K. Roy, S.P. Moulik, Interfacial and micellar properties of binary mixtures of sodium cholate and sodium deoxycholate with cethyl pyridinium chloride, J. Surface. Sci. Technol. 12 (1-4) (1996) 86-94.

[12] P.M. Holland, D.N. Rubingh, Nonideal multicomponent mixed micelle model, J. Phys. Chem. 87 (1983) 1984–1990.

[13] Q. Zhou, M.J. Rosen, Molecular Interactions of Surfactants in Mixed Monolayers at the Air/Aqueous Solution Interface and in Mixed Micelles in Aqueous Media: The Regular Solution Approach, Langmuir 19 (2003) 4555–4562.

[14] K.R. Francisco, M.A. da Silva, E.A. Saadini, G. Karlsson, C.A. Dreiss, Effect of monomers and polymeric co-solutes on cetyltrimethylammonium bromide wormlike micelles: Rheology , Cryo-TEM and Small-angle neutron scattering, J. Colloid Interface Sci. 345 (2010) 351–359.

[15] T. Shikata, S.I. Imai, Y. Morishima, Molecular motions in threadlike micelles, Langmuir 13 (1997) 5229–5234.

[16] T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka, Micelle formation of detergent molecules in aqueous media: viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions, Langmuir 3 (1987) 1081–1086.

[17] J.H. Clint, Surfactant Aggregation, Springer, New York, 1992.

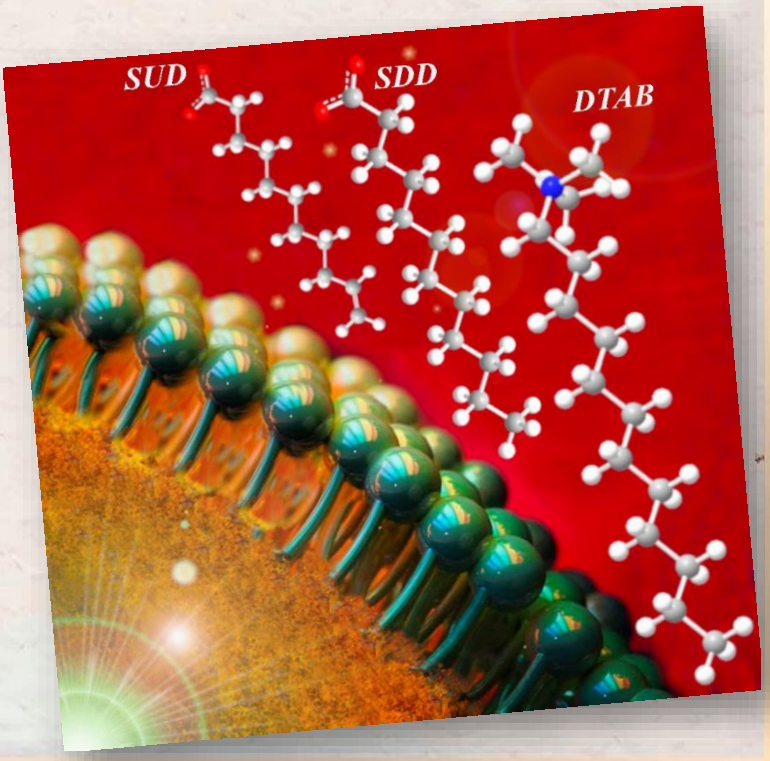
[18] M. Swanson-Vethamuthu, M. Almgren, P. Hansson, J. Zhao, Surface Tension Studies of Cetyltrimethylammonium Bromide−Bile Salt Association, Langmuir 12 (1996) 2186–1086.

[19] N. El Kadi, F. Martins, D. Clausse, P.C. Schulz, Critical micelle concentrations of aqueous hexadecytrimethylammonium bromide-sodium oleate mixtures, Colloid Polym. Sci. 281 (2003) 353–362.

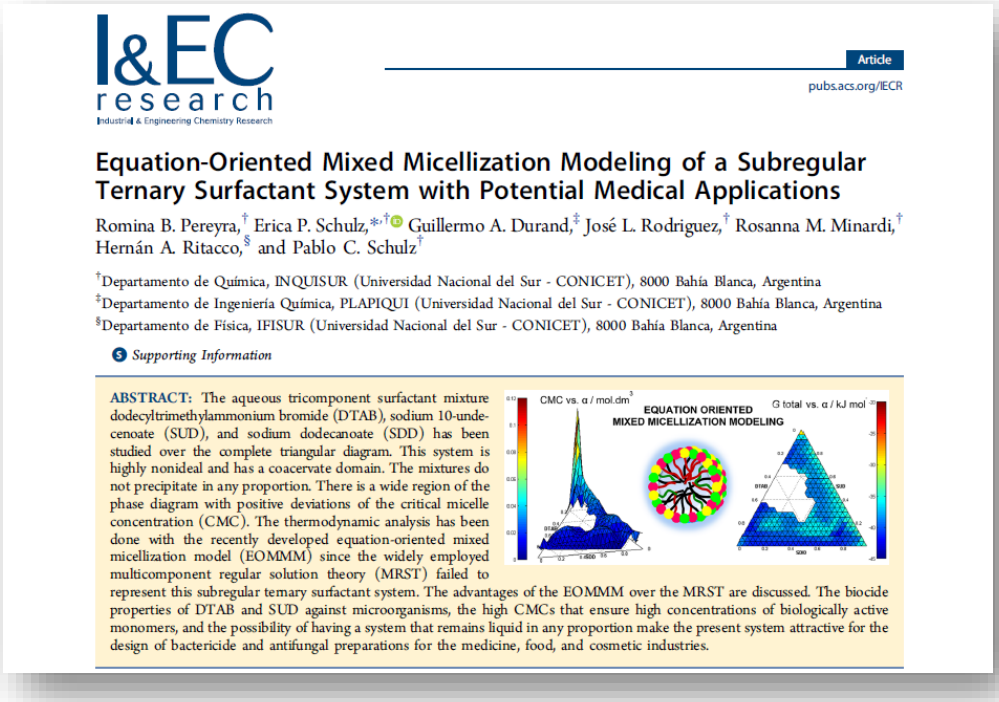
[20] A. Hildebrand, P. Garidel, R. Neubert, A. Blume, Thermodynamics of demicellization of mixed micelles composed of sodium oleate and bile salts, Langmuir 20 (2004) 320-328.

5

Mezclas de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) 10-undecanoato de sodio (SUD) dodecanoato de sodio (SDD) [1]



[1] ***Romina Belén Pereyra***, *Erica P. Schulz, Guillermo A. Durand, Jose Rodriguez, Rosana Minardi, Hernán Ritacco, Pablo C. Schulz. "Equation oriented mixed micellization modeling of a subregular ternary surfactant system with potential medical applications."* Industrial & Engineering Chemistry Research. 56 (39) (2017) 10972–10980.



I&EC research
Industrial & Engineering Chemistry Research

Article

pubs.acs.org/IECR

Equation-Oriented Mixed Micellization Modeling of a Subregular Ternary Surfactant System with Potential Medical Applications

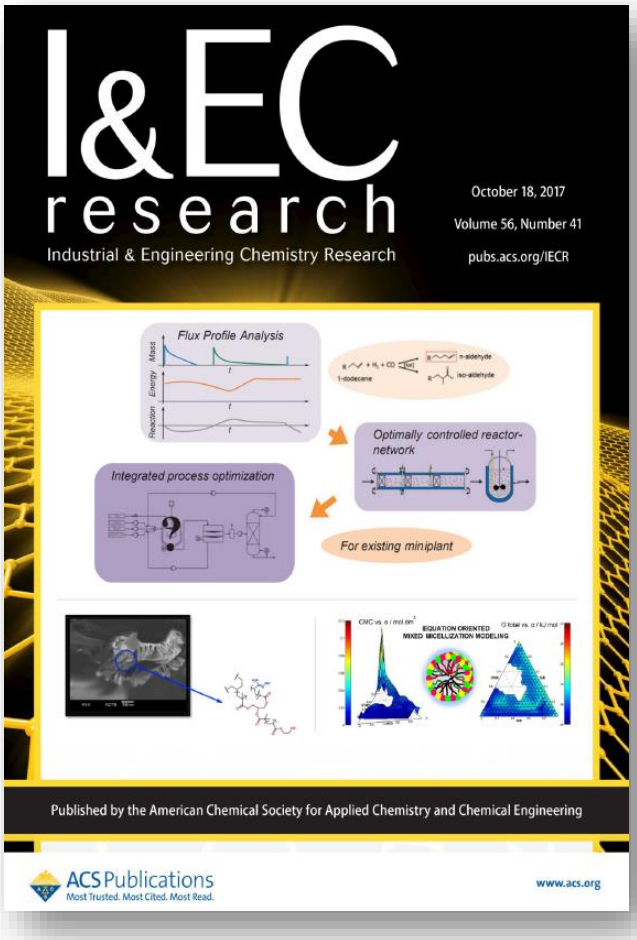
Romina B. Pereyra,[†] Erica P. Schulz,*[,†] Guillermo A. Durand,[‡] José L. Rodriguez,[†] Rosanna M. Minardi,[†] Hernán A. Ritacco,[§] and Pablo C. Schulz[†]

[†]Departamento de Química, INQUISUR (Universidad Nacional del Sur - CONICET), 8000 Bahía Blanca, Argentina
[‡]Departamento de Ingeniería Química, PLAPIQUI (Universidad Nacional del Sur - CONICET), 8000 Bahía Blanca, Argentina
[§]Departamento de Física, IFISUR (Universidad Nacional del Sur - CONICET), 8000 Bahía Blanca, Argentina

Supporting Information

ABSTRACT: The aqueous tricomponent surfactant mixture dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), sodium 10-undecenoate (SUD), and sodium dodecanoate (SDD) has been studied over the complete triangular diagram. This system is highly nonideal and has a coacervate domain. The mixtures do not precipitate in any proportion. There is a wide region of the phase diagram with positive deviations of the critical micelle concentration (CMC). The thermodynamic analysis has been done with the recently developed equation-oriented mixed micellization model (EOMMM) since the widely employed multicomponent regular solution theory (MRST) failed to represent this subregular ternary surfactant system. The advantages of the EOMMM over the MRST are discussed. The biocide properties of DTAB and SUD against microorganisms, the high CMCs that ensure high concentrations of biologically active monomers, and the possibility of having a system that remains liquid in any proportion make the present system attractive for the design of bactericide and antifungal preparations for the medicine, food, and cosmetic industries.

Este trabajo ha sido destacado en la tapa de la revista en la cual fue publicado.

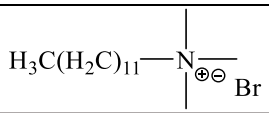
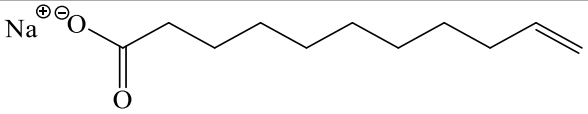
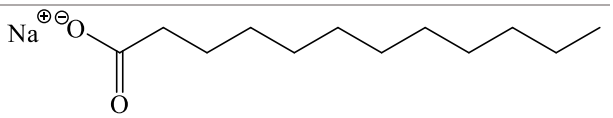


5.1 Sistema estudiado

Con el objetivo de mostrar que la aplicabilidad de EOMMM no está restringida por el número de componentes y que puede ser extendido con relativa sencillez a sistemas multicomponentes, se estudió el sistema tricomponente formado por bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), 10-undecenoato de sodio (SUD) y dodecanoato de sodio (SDD) [1] (Tabla 5.1). La mezcla de estos surfactantes tiene propiedades biocidas debido a que el DTAB es bactericida y el SUD es fungicida y bactericida. Este sistema es altamente no ideal y posee un dominio de composiciones con un coacervato. Las mezclas no precipitan en ninguna proporción, por lo que la hace atractiva para el diseño de preparaciones bactericidas y antifúngicas con aplicaciones en medicina o cosmetología.

Para abordar el análisis del diagrama triangular completo, se determinó la CMC de 80 mezclas y se analizó su comportamiento termodinámico con EOMMM y TSRM. Se estudió también el sistema binario formado DTAB-SDD, mientras que los sistemas SUD-DTAB [2] y SUD-SDD [3] habían sido estudiados previamente.

Tabla 5.1: denominación y estructura de los surfactantes

Surfactante	Estructura
Bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB)	
10-undecenoato de sodio (SUD)	
Dodecanoato de sodio (SDD)	

5.2 Resultados y discusión

El sistema binario SUD-DTAB [2], presentó entre α_{SUD} (fracción molar total de SUD) = 0,43 y 0,62 un coacervato, es decir, un dominio con dos fases líquidas coexistentes que contienen los mismos surfactantes, pero con diferentes concentraciones. La fase superior es una solución diluida de micelas mezcladas, mientras que la inferior es una solución concentrada de micelas mezcladas aglomeradas. El coacervato aparece cuando el potencial zeta de las micelas (ζ) se aproxima a cero, disminuyendo la energía repulsiva entre las micelas, por lo que éstas se aglomeran. En las zonas del diagrama de fases ricas en DTAB, las micelas cilíndricas se aglomeran en madejas, mientras que en las zonas ricas en SUD las micelas esféricas o globulares se aglomeran en racimos. Por la curvatura impuesta por la inclusión del doble enlace terminal del SUD en la superficie micelar y en la barrera de hidratación, el sistema no precipita, pero produce la aglomeración de las micelas [4].

En la Figura 5.1 se muestra el dominio del coacervato en el diagrama de fases triangular. La inclusión de SDD en cierta proporción causa la disolución del coacervato, probablemente por el aumento del potencial superficial de los agregados y, por lo tanto, su repulsión mutua.

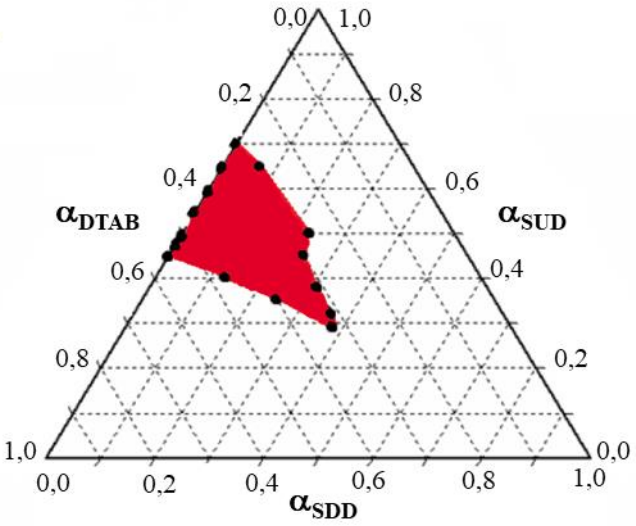


Figura 5.1: diagrama de fases triangular para el sistema DTAB-SUD-SDD. La zona coloreada indica la región con coacervato.

Las CMC para los componentes puros son: cmc_{SUD} = 0,120 mol.dm^{-3} [2], cmc_{SDD} = 0,021 mol.dm^{-3} [3] y cmc_{DTAB} = 0,015 mol.dm^{-3} [2].

Para el sistema binario DTAB-SDD se determinaron las CMCs experimentales (CMC_{exp}) mediante conductividad y las CMC ideales (CMC_{ideal}) con la relación de Clint, mientras que los valores de CMC de los sistemas SUD-DTAB [2] y SUD-SDD [3] se obtuvieron de literatura (Tabla 5.2).

Tabla 5.2: CMC experimentales e ideales para los sistemas binarios.

Sistemas binarios								
DTAB-SDD			SUD-SDD [3]			SUD-DTAB [2]		
α_{SDD}	CMC_{exp}	CMC_{ideal}	α_{SUD}	CMC_{exp}	CMC_{ideal}	α_{SUD}	CMC_{exp}	CMC_{ideal}
0	0,0152	0,0152	0	0,0213	0,0213	0	0,0152	0,0152
0,1	0,014	0,0156	0,1	0,012	0,023	0,1	0,00387	0,0167
0,19	0,00059	0,016	0,2	0,0068	0,25	0,2	0,00249	0,0184
0,30	0,00054	0,0166	0,3	0,0066	0,028	0,3	0,00291	0,0206
0,49	0,0006	0,0177	0,4	0,0052	0,032	0,4	0,00208	0,0234
0,60	0,00039	0,018	0,5	0,0085	0,036	0,7	0,0025	0,0391
0,79	0,0029	0,0197	0,6	0,00525	0,042	0,8	0,00566	0,0504
0,9	0,023	0,02	0,7	0,0091	0,05	0,9	0,00545	0,071
1	0,0213	0,0213	0,8	0,0068	0,062	1	0,12	0,12
			0,9	0,008	0,082			
			1	0,12	0,12			

Para poder aplicar TSRM se deben determinar los parámetros de interacción binarios. Algunos autores sostienen que la TSR tiene resultados razonables cuando los β no difieren significativamente entre sí y que el error aumenta considerablemente cuando un componente es mayoritario en la micela mezclada [5]. Es por ello que se obtuvieron valores de β promedios descartando los extremos de composición para el sistema DTAB-SDD: $\beta_{DTAB\text{-}SDD} = -14.5 \pm 1.1$ (para α_{SDD} entre 0,2 y 0,8). Los otros parámetros de interacción se obtuvieron de literatura: $\beta_{SUD\text{-}DTAB} = -5.5 \pm 1.1$ [2] y $\beta_{SUD\text{-}SDD} = -7.4 \pm 1.1$ [3].

La Figura 5.2 muestra las CMC experimentales (CMC_{exp}) obtenidas con mediciones de conductividad, las determinadas mediante la relación de Clint (CMC_{ideal}), las estimadas por TSRM (CMC_{TSRM}) y las calculadas con EOMMM (CMC_{EOMMM}).

La versión original de EOMMM [6] fue modificada para mejorar su desempeño para manejar un gran número de mezclas. Primero se resolvió el EOMMM hasta el óptimo global minimizando la suma de los errores cuadráticos en la CMC. Luego se realizó una segunda optimización sobre los resultados de la primera, minimizando la energía libre total de micelización, pero permitiendo que las CMCs determinadas en la primera optimización se pudieran desviar como máximo un 5% de su valor. La zona de coacervato no fue considerada en el modelo. Se emplearon formulaciones de Margules de cuarto orden, como se muestra en las ecuaciones 5.1 y 5.2 [7-8].

$$\begin{aligned} G^{exc} = {} & x_1\, x_2\, (A_{21}\, x_1 + A_{12}\, x_2) + x_1^2\, x_2^2\, B_{12} + x_1\, x_3\, (A_{31}\, x_1 + A_{13}\, x_3) \\ & + x_1^2\, x_3^2\, B_{13} + x_2\, x_3\, (A_{32}\, x_2 + A_{23}\, x_3) + x_2^2\, x_3^2\, B_{23} \\ & + x_1\, x_2\, x_3\, (A_{21} + A_{13} + A_{32} + J_1\, x_1 + J_2\, x_2 + J_3\, x_3) \end{aligned} \tag{5.1}$$

$$\begin{aligned} R\,T\,\ln(\gamma_1) = {} & x_2^2 \left[A_{12} + 2\,x_1\,(A_{21} - A_{12} + B_{12}) - 3\,B_{12}\,x_1^2\right] + x_3^2 \left[A_{13} + 2\,x_1\,(A_{31} - A_{13} + B_{13}) - 3\,B_{13}\,x_1^2\right] \\ & + x_2\,x_3 \left[\begin{array}{l} A_{21} + A_{13} - A_{32} + 2\,x_1(A_{31} - A_{13}) + 2\,x_3(A_{32} - A_{23}) - 3\,B_{23}\,x_2\,x_3 \\ + J_1\,x_1\,(2 - 3x_1) + J_2\,x_2\,(1 - 3x_1) + J_3\,x_3\,(1 - 3x_1) \end{array}\right] \end{aligned} \tag{5.2}$$

Las expresiones de los demás coeficientes de actividad se pueden obtener, sin alterar la expresión G_{exc}, rotando los subíndices en el orden 1→2→3→1. Los parámetros de Margules obtenidos son: A_{12} = -82989,6297; A_{13} = -37607,0508; A_{21} = -72712,3972; A_{23} = -76860,9245; A_{31} = -67111,1709; A_{32} = 32747,7379; B_{12} = 239930,148; B_{13} = 186514,41; B_{23} = 121622,652; J_1 = 439862,453; J_2 = -200876,527; J_3 = 226607,377 donde el subíndice 1 corresponde a SDD, el 2 a SUD y el 3 a DTAB.

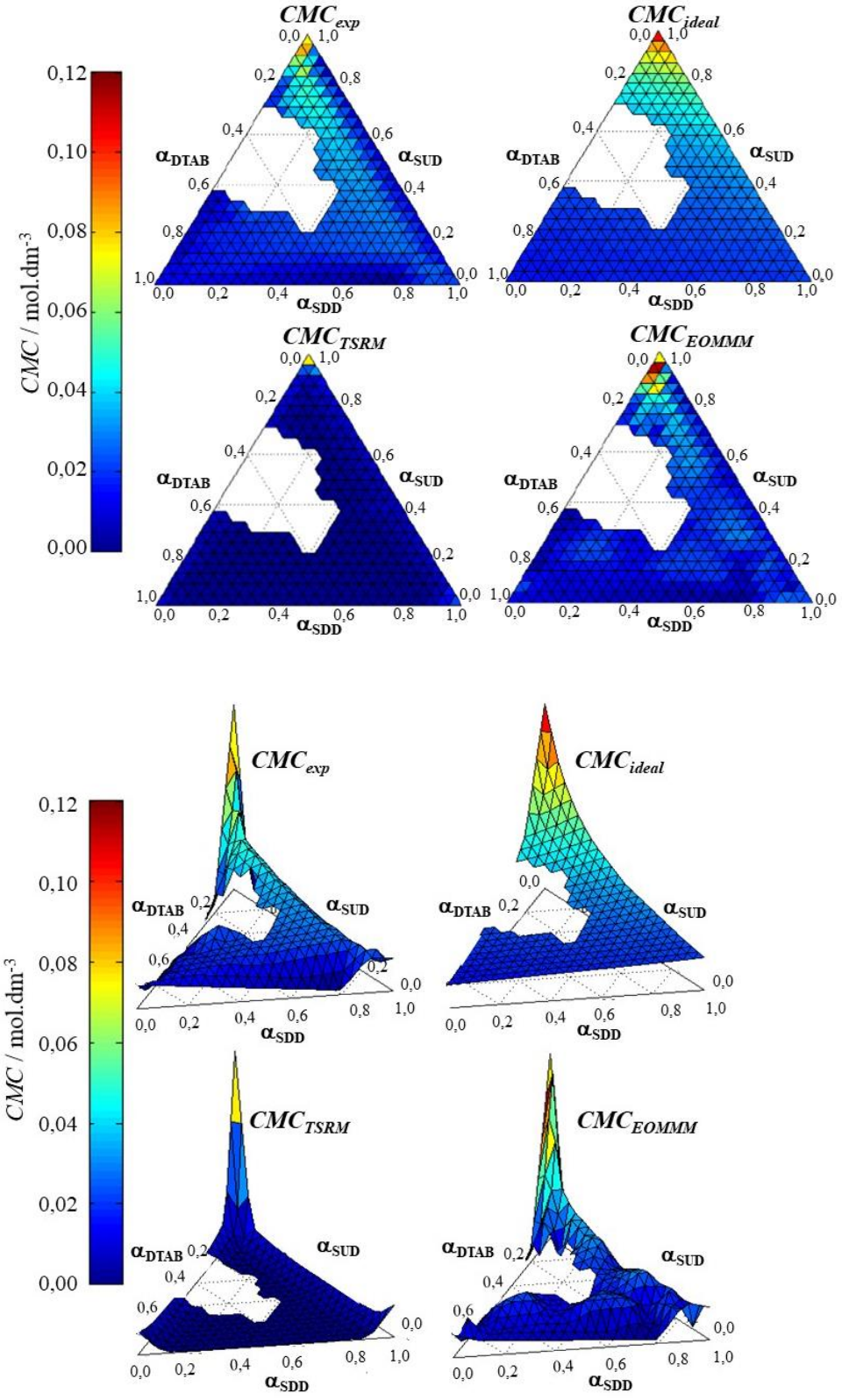


Figura 5.2: concentración micelar crítica experimental (CMC_{exp}), ideal (CMC_{ideal}), obtenida con la TSRM (CMC_{TSRM}) y la calculada con EOMMM (CMC_{EOMMM}). Arriba: proyecciones bidimensionales. Abajo: diagramas tridimensionales.

En la Figura 5.3 se muestra el error relativo de la CMC calculada con EOMMM y TSRM respecto a la CMC_{exp}. Si bien la escala se graficó hasta la unidad, en el caso de la TSRM algunos valores fueron mayores, hasta 3,5. En promedio el error por mezcla es del 90% con la TSRM y del 30% con EOMMM. La TSRM falla en representar el comportamiento de la CMC en la región cercana al coacervato, mientras que se logra una representación muy buena con EOMMM.

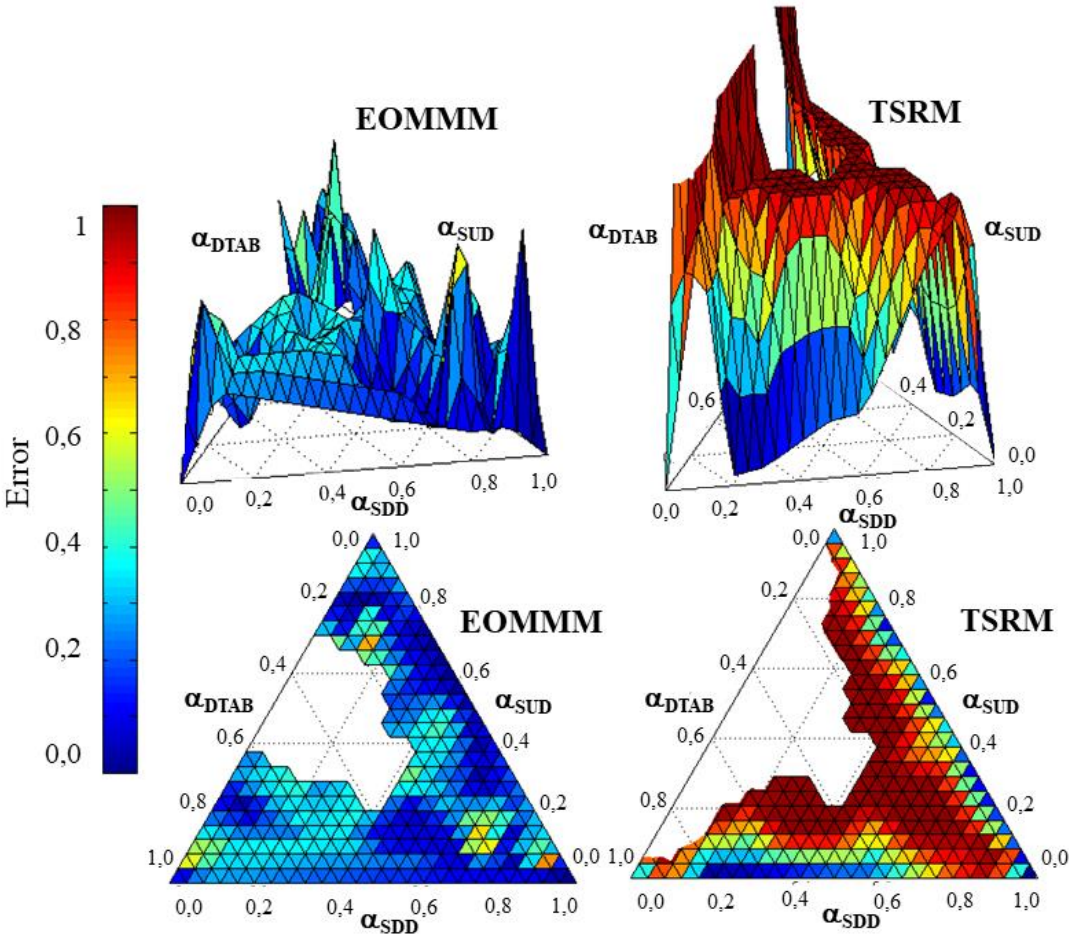


Figura 5.3: error relativo en las CMC de las mezclas calculadas con EOMMM y TSRM en función de las fracciones molares totales. Aunque la escala es hasta 1, en el caso de TSRM algunos valores llegan hasta 3,5. Arriba: diagramas tridimensionales. Abajo: proyecciones bidimensionales.

Para analizar el sistema tricomponente se consideraron las bisectrices de los tres ángulos del diagrama de fases: cuando $\alpha_{DTAB} = \alpha_{SDD}$, $\alpha_{SDD} = \alpha_{SUD}$ y $\alpha_{SUD} = \alpha_{DTAB}$, siendo α_{SUD}, α_{DTAB} y α_{SDD} las variables independientes respectivas (Figura 5.4). Algunos puntos de

CMC a lo largo de las bisectrices $\alpha_{DTAB} = \alpha_{SDD}$ y $\alpha_{SUD} = \alpha_{DTAB}$ se encuentran en la región de coacervato y corresponden a la concentración mínima a la que éste aparece. Aunque en general el comportamiento es no ideal, las mezclas a lo largo de la bisectriz $\alpha_{SDD} = \alpha_{SUD}$ se aproximan a la idealidad. Se puede observar que las CMCs calculadas con TSRM difieren notablemente de las experimentales, las ideales y las determinadas con EOMMM.

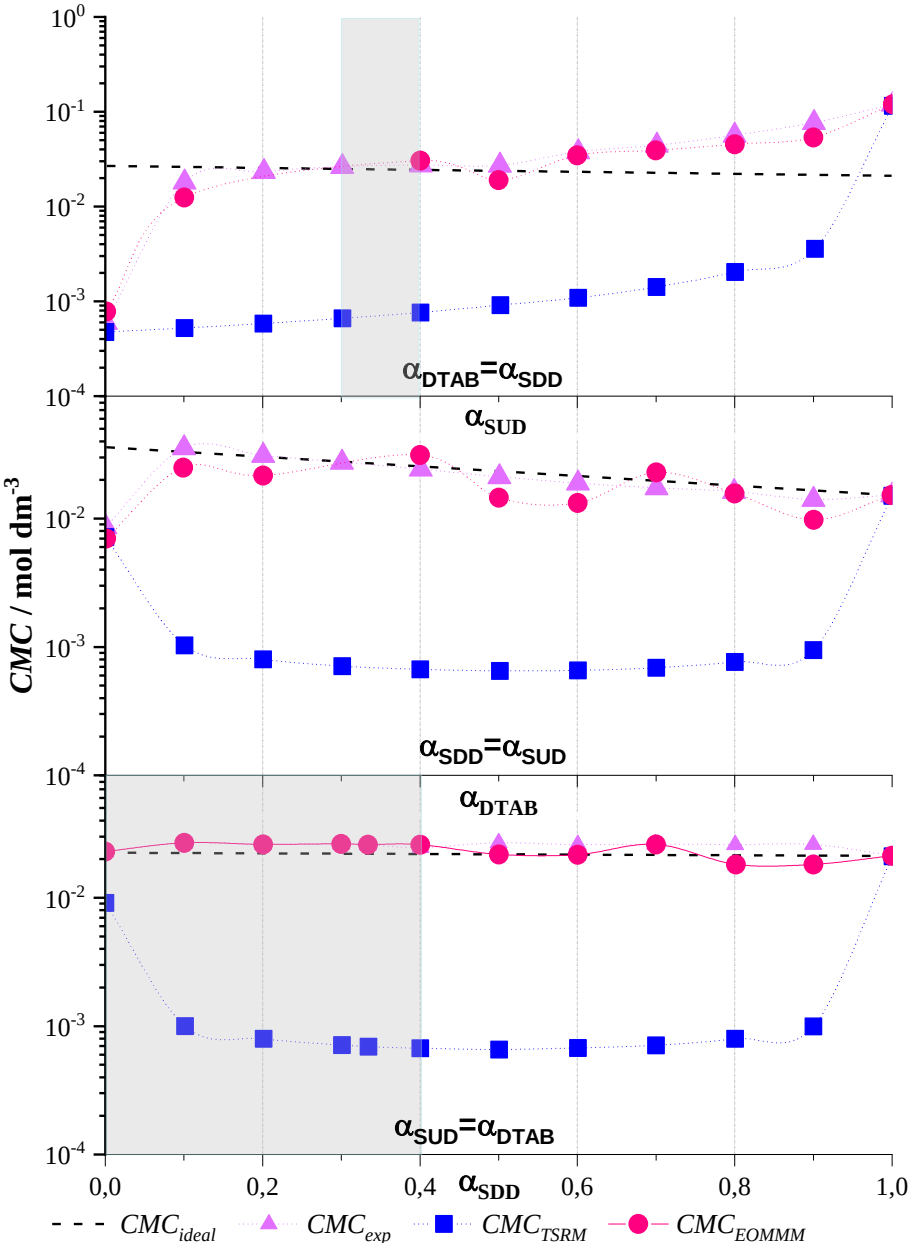


Figura 5.4: concentración micelar crítica experimental (CMC_{exp}), ideal (CMC_{ideal}), obtenida con la TSRM (CMC_{TSRM}) y la calculada con EOMMM (CMC_{EOMMM}) a lo largo de las tres bisectrices de los ángulos del diagrama de fase triangular cuando $\alpha_{DTAB} = \alpha_{SDD}$, $\alpha_{SDD} = \alpha_{SUD}$ y $\alpha_{SUD} = \alpha_{DTAB}$. La zona sombreada corresponde a la región del coacervato.

En literatura existen diversos estudios sobre mezclas con tres surfactantes: dodecilbencensulfonato de sodio, bromuro de tetradeciltrimetilamonio y polioxietilenoctilfenoles [9], bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C_{16}TAB), cloruro de hexadecilbencildimetilamonio (C_{16}BzDAC) y Brij 58 [10], cloruro de hexadecilpiridinio (C_{16}PyC), Tween-40 y Brij 56 [11], C_{16}PyC, C_{16}TAB y Brij 56 [12] y distintas combinaciones de C_{16}TAB, C_{16}BzDAC, bromuro de dodeciltrimetilamonio (C_{12}TAB), bromuro de dodeciletildimetilamonio (C_{12}EDAB), Brij 58 y Brij 30 [13]. Estos sistemas resultaron no ideales, siendo el análisis de los mismos muy complejo por la combinación de varios factores: la existencia de dos contraiones diferentes (por ejemplo, Cl^- y Br^-) y los efectos estéricos (como la presencia de grupos bencilo o grupos voluminosos no iónicos altamente hidratados, o cadenas hidrocarbonadas de diferente longitud [14]), que se superponen a interacciones electrostáticas (entre grupos de cabeza cargada o por la inserción de grupos no iónico entre iónicos).

Debido a que la TSRM falla en describir satisfactoriamente los sistemas complejos [15], el análisis termodinámico del sistema DTAB-SUD-SDD se basó solamente en los resultados de EOMMM.

La Figura 5.5 muestra las fracciones molares de los componentes en las micelas (x) obtenidas con EOMMM en función de las fracciones molares totales de los componentes en las mezclas (α). La fracción molar máxima de cada componente determinado en la micela mezclada se encuentra próxima al lado que representa su fracción molar en el diagrama triangular. Por ejemplo, la x_{SDD} es máxima a lo largo del lado α_{SDD}. Sin embargo, hay algunas regiones en las que aparecen máximos secundarios.

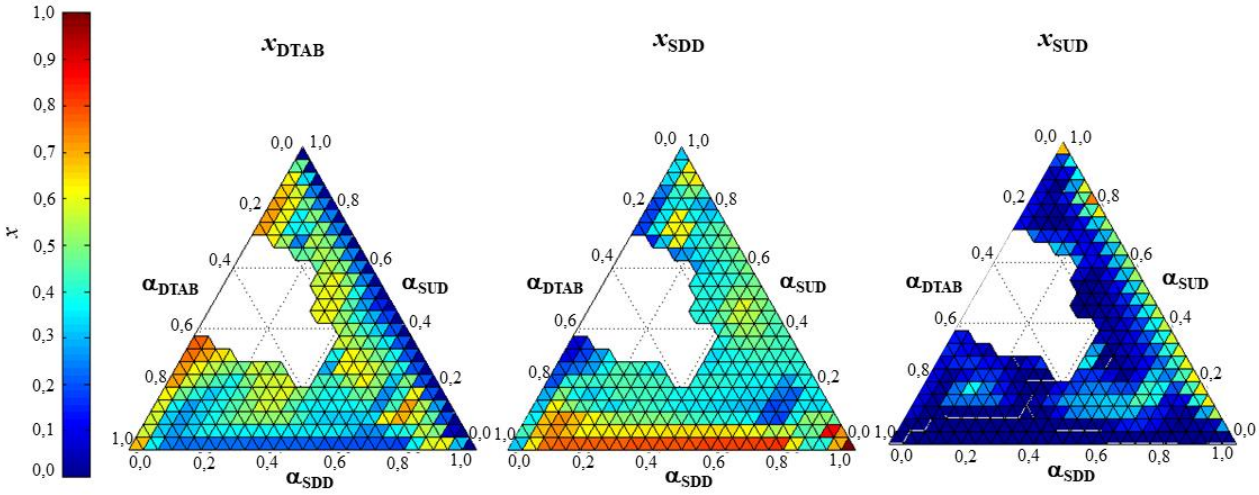


Figura 5.5: fracciones molares de los componentes en las micelas mezcladas (x) obtenidas con EOMMM vs. fracciones molares totales de los componentes en las mezclas (α): x_{DTAB}, x_{SDD} y x_{SUD}. La región de los diagramas que se representa vacía corresponde al coacervato.

La Figura 5.6 muestra la energía libre total (G_{total}) en función de las fracciones molares totales de los componentes en las mezclas y las fracciones molares de los componentes en las micelas mezcladas. Las zonas termodinámicamente más favorables son las que corresponden con mezclas aniónica-catiónicas. El gráfico de energía total de micelización en función de la composición muestra que las micelas más estables son las más ricas en iones DTA^+ y DD^-, mientras que las micelas ricas en UD^- son las menos favorecidas energéticamente. Las interacciones atractivas entre los surfactantes catiónicos y aniónicos son energéticamente favorables.

La Figura 5.7 muestra que la energía libre ideal (G_{ideal}) sigue la misma tendencia que la energía libre total, pero que las regiones con mínima energía total son más extensas.

En la Figura 5.8 los valores negativos de la energía libre en exceso (G_{exc}) revelan que las micelas mezcladas reales son más estables que las ideales. Los valores máximos de G_{exc} están alrededor de la zona del coacervato. En el dominio del coacervato, la separación de fases se correspondería con el exceso de energía libre positivo. El gráfico de G_{exc} en función de la composición de las micelas evidencia la complejidad de las interacciones en el sistema

tricomponente, reforzando que no pueden estudiarse adecuadamente con modelos que no consideren asimetría termodinámica, ni parámetros de interacción ternarios, como TSRM.

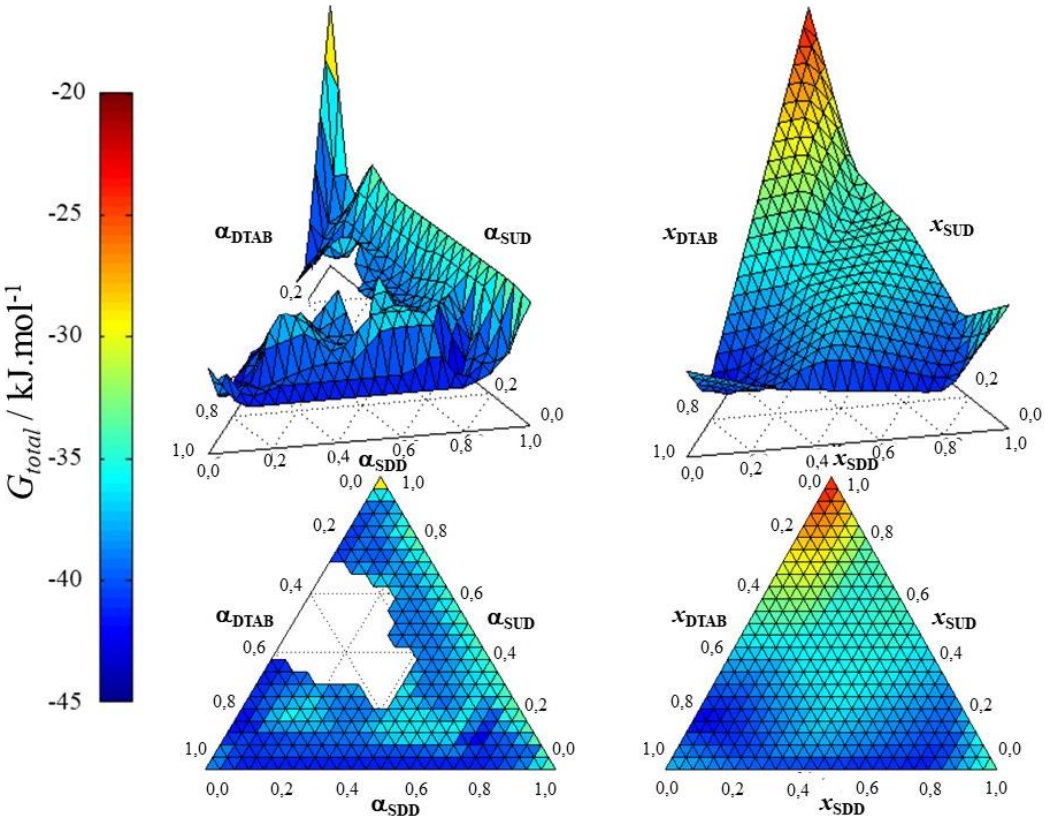


Figura 5.6: energía libre total (G_{total}) en función de las fracciones molares totales de los componentes en las mezclas (α) y las fracciones molares de los componentes en las micelas mezcladas (x). La región de los diagramas que se representa vacía corresponde al coacervato.

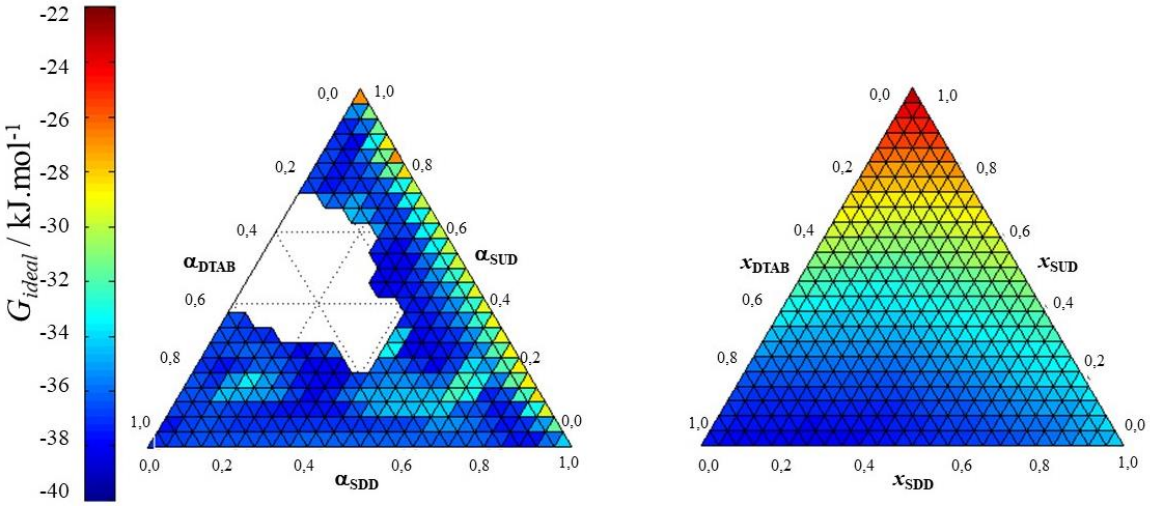


Figura 5.7: energía libre ideal (G_{ideal}) en función de las fracciones molares totales de los componentes en las mezclas (α) y las fracciones molares de los componentes en las micelas mezcladas (x). La región de los diagramas que se representa vacía corresponde al coacervato.

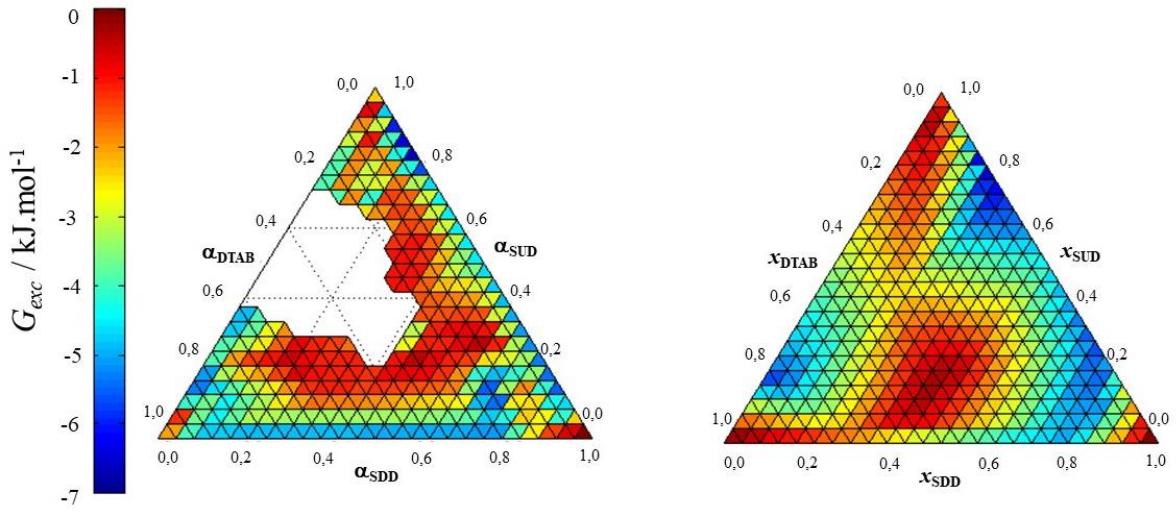


Figura 5.8: energía libre en exceso (G_{exc}) en función de las fracciones molares totales de los componentes en las mezclas (α) y las fracciones molares de los componentes en las micelas mezcladas (x). La región de los diagramas que se representa vacía corresponde al coacervato.

Los grados de ionización micelares (*GI*) para todas las mezclas de los sistemas bicomponentes DTAB-SDD, SUD-DTAB y SUD-SDD (Figura 5.9) y del sistema DTAB-SUD-SDD (Figura 5.10) se calcularon mediante la ecuación de Evans.

El *GI* del sistema SUD-SDD permanece constante hasta α_{SUD} = 0,8 debido a que los grupos de cabeza polar son iguales. Cuando el SUD predomina (α_{SUD} > 0,8,), *GI* aumenta debido a la inclusión de numerosos dobles enlaces del SUD en la capa de Stern, lo que disminuye el potencial de superficie y libera Na^+ a la capa de Gouy-Chapman. Este efecto es similar al que produce la inclusión de un surfactante no iónico en la micela mezclada [3]. Los sistemas cataniónicos SUD-DTAB y DTAB-SDD presentaron *GI* altos debido a que parte de la carga de un componente es neutralizada por el otro, disminuyendo el potencial de superficie y liberándose más contraiones de la capa de Stern micelar.

El sistema tricomponente presenta valores de *GI* más altos que los sistemas bicomponentes. Esto se debe a la neutralización parcial mutua de los grupos cabeza con carga opuesta y a la inclusión del doble enlace de la cola del SUD en la capa de Stern, lo que aumenta

la superficie de las micelas por grupo polar y, por lo tanto, libera contraiones (Br^- y Na^+) por la reducción del potencial de superficie [14].

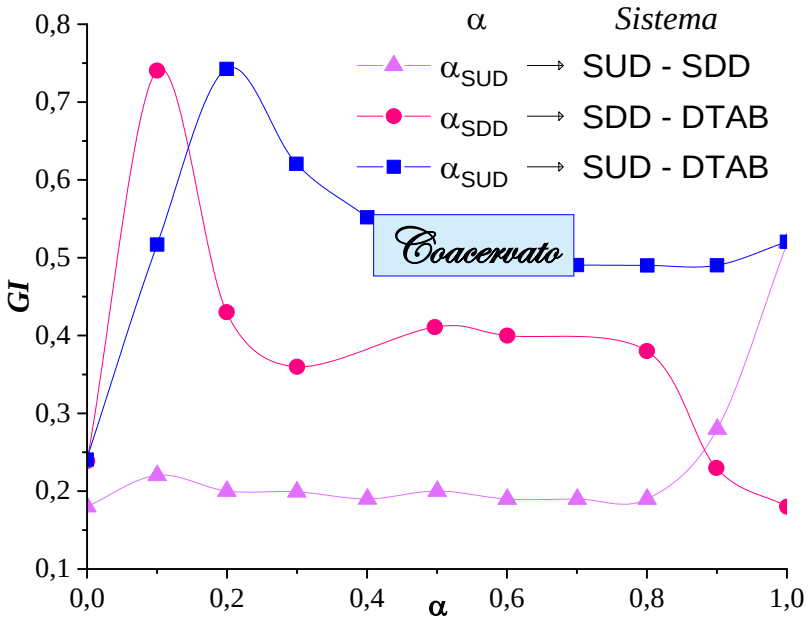


Figura 5.9: grado de ionización micelar (*GI*) vs. la fracción molar total (α) para los sistemas bicomponentes DTAB-SDD, SUD-DTAB y SUD-SDD.

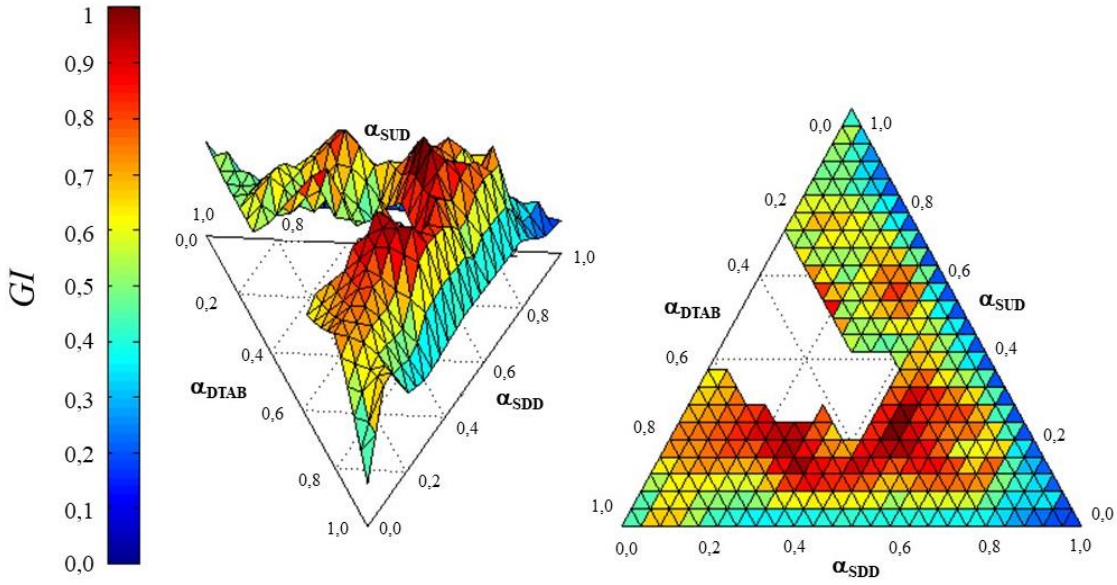


Figura 5.10: grado de ionización micelar (*GI*) en función de la fracción molar total (α). La región del diagrama que se representa vacía corresponde al coacervato.

El SUD y el DTAB tienen actividad biológica y son activos sólo cuándo se encuentran como surfactantes monoméricos, es decir, no micelizados. Las micelas actúan como reservorios

de monómeros para reponer los adsorbidos en las membranas de las células. El diagrama de fases del sistema tricomponente presenta una región donde la CMC_{exp} es más alta que la CMC_{ideal} (desviación positiva de la CMC, Figura 5.11) indicando que existe una gran cantidad de moléculas de surfactante libres (no micelizadas). Dicha región se encuentra situada próxima al centro del diagrama triangular, es decir, una proporción significativa de un sistema para ser utilizado como jabón puede estar formada por un surfactante de bajo costo, el SDD, manteniendo concentraciones relativamente altas de SUD y DTAB.

La actividad biológica de los surfactantes mejora cuando se mezclan con otras sustancias y tensioactivos, cuando su hidrofobicidad es suficiente como para ser incluida en la bicapa de la membrana celular, y cuando una CMC alta asegura una elevada concentración de monómeros biológicamente activos. Debido a que todas estas condiciones se presentan en una amplia zona del diagrama de fases ternario, el sistema estudiado en este capítulo representa un modelo atractivo para la formulación racional de otros sistemas solubles con diferentes surfactantes biológicamente activos para diseñar preparaciones bactericidas en las industrias de medicina, alimentación y cosmética.

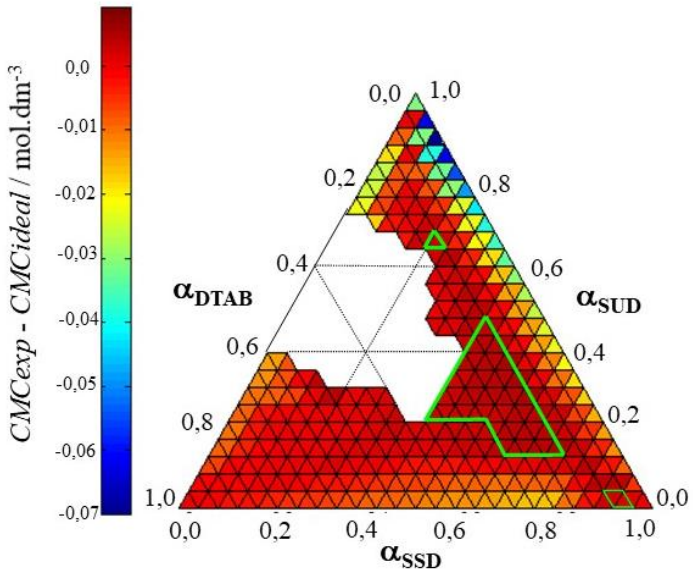


Figura 5.11: CMC_{exp} - CMC_{ideal} vs. fracciones molares totales. La región donde la CMC experimental es mayor que la ideal se indica con verde. La región del diagrama que se representa vacía corresponde al coacervato.

5.3 Conclusiones

El sistema DTAB-SUD-SDD es altamente no ideal y presenta un coacervato en su diagrama de fases triangular. La TSRM, que asume un comportamiento termodinámico simétrico (regular) y desprecia las interacciones ternarias, falló al aplicarse a este sistema ternario subregular con interacciones tan complejas entre los componentes.

Se mostró la versatilidad del EOMMM al poder implementarse ecuaciones de Margules de cuarto orden para representar adecuadamente el comportamiento del sistema, especialmente en los alrededores del coacervato, y al poder considerarse un gran número de datos experimentales en simultáneo (80 mezclas de surfactantes).

El sistema tricomponente presenta un alto potencial para su uso en aplicaciones cosméticas y farmacéuticas como jabón bioactivo, no sólo porque el SUD y el DTAB tienen actividades antimicrobianas y antifúngicas, sino también debido a que no precipita en ninguna proporción y a que existe una amplia zona del diagrama de fases con deviaciones positivas de la CMC, lo que representa una gran cantidad de moléculas de surfactante con actividad biocida no micelizadas disponibles.

Bibliografía

[1] R. B. Pereyra, E. P. Schulz, G. A. Durand, J. Rodriguez, R. Minardi, H. Ritacco, P. C. Schulz, Equation oriented mixed micellization modeling of a subregular ternary surfactant system with potential medical applications, Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017, 56 (39) 10972–10980.

[2] Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C. The catanionic system sodium undecenoate-dodecyltrimethylammonium bromide at low concentration. Colloid Polym. Sci. 2004, 282 (6), 633−641.

[3] Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C.; Junquera, E.; Aicart, E. Effect of double bonds in the formation of sodium dodecanoate and sodium 10-undecenoate mixed micelles in water. J. Phys. Chem. B 2007, 111, 11692−11699.

[4] Sierra, M. B.; Messina, P. V.; Morini, M. A.; Ruso, J. M.; Prieto, G.; Schulz, P. C.; Sarmiento, F. The nature of the coacervate formed in the aqueous dodecyltrimethylammonium bromide-sodium 10-undecenoate mixtures. Colloids Surf., A 2006, 277, 75 − 82.

[5] Hoffmann, H.; Pössnecker, G. The mixing behavior of surfactants. Langmuir 1994, 10, 381 − 389.

[6] Schulz, E. P.; Durand, G. A. Equation oriented mixed micellization modeling based on asymmetric Margules-type formulations. Comput. Chem. Eng. 2016, 87, 145−153.

[7] Gokcen, N. A.; Reddy, R. G. Thermodynamics, 2nd ed.; Plenum Press: New York, 1996; p 183.

[8] Hala, E.; Pick, J.; Fried, V.; Vilim, O. Vapor−Liquid Equilibrium, 2nd ed.; Pergamon Press: New York, 1967.

[9] Graciaa, A.; Ben Ghoulam, M.; Marion, G.; Lachaise, J. Critical concentrations and compositions of mixed micelles of sodium dodecylbenzenesulfonate, tetradecyltrimethylammonium bromide and polyoxyethyleneoctylphenols. J. Phys. Chem. 1989, 93, 4167 − 4173.

[10] Dar, A.; Rather, G. M.; Ghosh, S.; Das, A. R. Micellisation and interfacial behavior of binary and ternary mixtures of model cationic and nonionic surfactants in aqueous NaCl medium. J. Colloid Interface Sci. 2008, 322, 572 − 581.

[11] Ghosh, S. Surface chemical and micellar properties of binary and ternary surfactant mixtures (cetyl Pyridinium Chloride, Tween-40 and Brij-56) in an aqueous medium. J. Colloid Interface Sci. 2001, 244, 128 − 138.

[12] Chakraborty, T.; Ghosh, S.; Moulik, S. P. Micellization and related behavior of binary and ternary surfactant mixtures in aqueous medium: cethylpyridinium chloride (CPC), cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and Polyoxyethylene (10) cetyl ether (Brij-58) derived system. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 14813−14820.

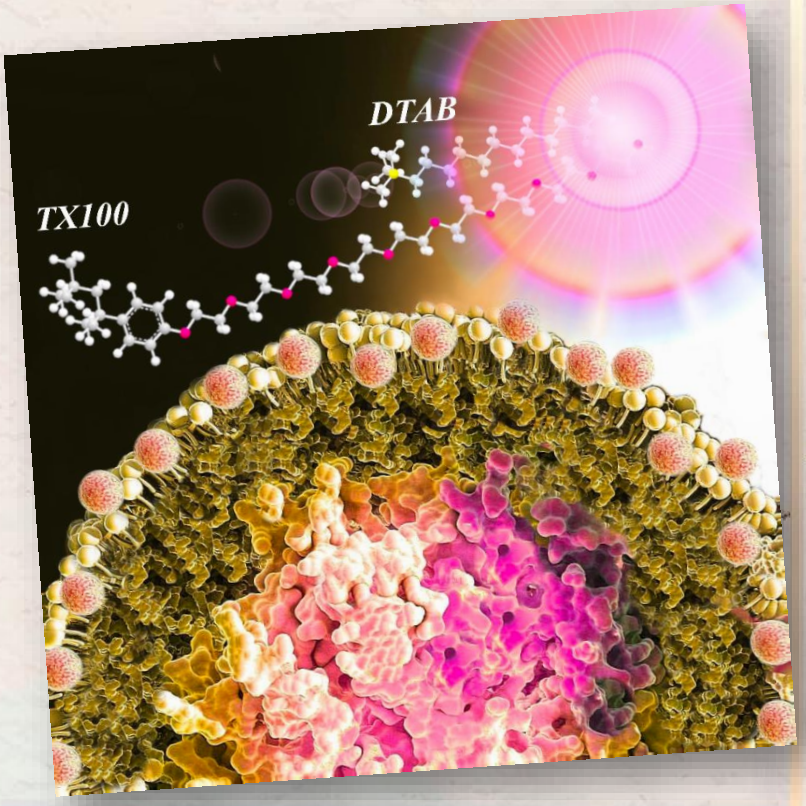
[13] Dar, A. A.; Rather, G. M.; Das, A. R. Mixed micelle formation and solubilization behavior toward polycyclic aromatic hydrocarbons of binary and ternary cationic-nonionic surfactant mixtures. J. Phys. Chem. B 2007, 111, 3122 − 3132.

[14] Schulz, P. C.; Rodríguez, J. L.; Minardi, R. M.; Sierra, M. B.; Morini, M. A. Are the mixtures of homologous surfactants ideal? J. Colloid Interface Sci. 2006, 303, 264 − 271.

[15] Schulz, E. P.; Rodriguez, J. L.; Minardi, R. M.; Miraglia, D. B.; Schulz, P. C. On the applicability of the regular solution theory to multicomponent systems. J. Surfactants Deterg. 2013, 16 (5), 795−803.

6

Mezclas de Bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) Triton X100 (TX100) [1]



[1] *Patricio Serafini, Marcos Fernández Leyes, Jhon Sánchez M., **Romina Belén Pereyra**, Erica P. Schulz, Gillermo A. Durand, Pablo C. Schulz and Hernán A. Ritacco. "The aqueous Triton X-100 - Dodecyltrimethylammonium bromide micellar mixed system. Experimental results and thermodynamic analysis." Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 559 (2018) 127-135.*

Colloids and Surfaces A 559 (2018) 127–135

Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A

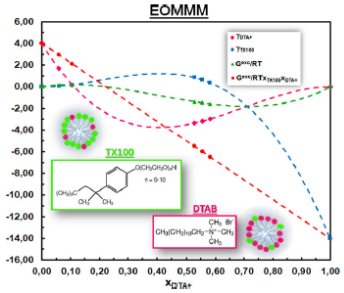
journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

The aqueous Triton X-100 – dodecyltrimethylammonium bromidemicellar mixed system. Experimental results and thermodynamic analysis

Patricio Serafini[a], Marcos Fernández Leyes[a], Jhon F. Sánchez M.[a], Romina B. Pereyra[b], Erica P. Schulz[b], Guillermo A. Durand[c], Pablo C. Schulz[b], Hernán A. Ritacco[a,*]

[a] Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina
[b] Instituto de Química del Sur (INQUISUR-CONICET) and Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Argentina
[c] Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-CONICET-Universidad Nacional del Sur), Argentina

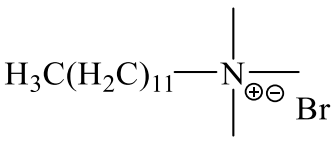
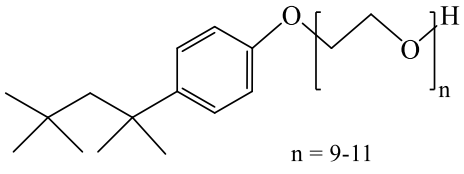
GRAPHICAL ABSTRACT



6.1 Sistema estudiado

Los surfactantes son sustancias ubicuas, razón por la cual tienen múltiples aplicaciones tecnológicas (en agroquímicos, alimentos, cosmetología, petroquímica, detergencia, etc). En la mayoría de las aplicaciones se emplean mezclas de surfactantes en vez de surfactantes puros por su mejor desempeño. Sin embargo, a pesar de que los efectos sinérgicos han recibido mucha atención para el diseño racional de mezclas con propiedades deseadas, aun la comprensión a nivel molecular de las mezclas de surfactantes es un campo en desarrollo. En particular, el sistema compuesto por un surfactante no iónico, Triton X-100 (TX100), y un catiónico, bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), con características estéricas disímiles suscitó nuestro interés no sólo por las características moleculares sino por sus posibles y prometedoras aplicaciones [1]. Por ejemplo, los surfactantes no iónicos pueden reducir algunas interacciones indeseables entre surfactantes iónicos y un sustrato, como ser en la adsorción electrostática de surfactantes catiónicos a superficies naturales con carga negativa. Por otro lado, se agregan surfactantes catiónicos a tensioactivos no iónicos por sus propiedades biocidas, por ejemplo, en la elaboración jabones germicidas [2]. El TX100 es un surfactante no iónico de estructura voluminosa, mientras que el DTAB es un surfactante catiónico convencional (cabeza polar pequeña y cola apolar bien diferenciadas) (Tabla 6.1).

Tabla 6.1: denominación y estructura de los surfactantes.

Surfactante	Estructura
Bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB)	
Polietilenglicol p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil éter (Triton X-100, TX100)	

Este sistema fue estudiado con una batería de técnicas experimentales y el comportamiento termodinámico fue analizado con TSR y EOMMM.

6.2 Resultados y discusión

La CMC fue determinada por mediciones de tensión superficial (CMC_σ) y de dispersión de luz estática (CMC_{SLS}) y comparadas con estimadas con la relación de Clint (CMC_{ideal}) (Figura 6.1). Llama la atención que a pesar que las estructuras y características muy diferentes de los surfactantes, el comportamiento se aproxima mucho a la idealidad. El TX100 tiene una cadena hidrofóbica ramificada, un anillo aromático voluminoso y una cadena polioxietilénica altamente hidratada, mientras que el DTAB tiene una cadena hidrocarbonada lineal y un grupo cabeza iónico relativamente pequeño. Otros autores también informaron que el comportamiento de este sistema es casi ideal en comparación con otros sistemas similares que presentaron desviación negativa de la idealidad según la relación de Clint: bromuro de tetradeciltrimetilamonio-TX100 y bromuro de hexadeciltrimetilamonio-TX100 [3].

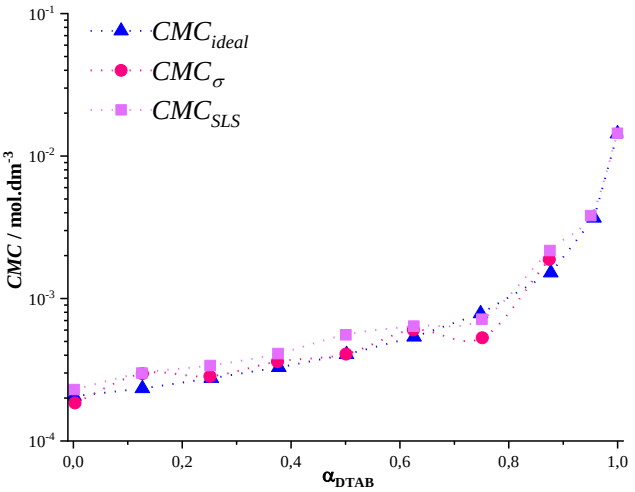


Figura 6.1: concentración micelar crítica ideal calculada con la relación de Clint (CMC_{ideal}) junto con las obtenidas por tensión superficial (CMC_σ) y por SLS (CMC_{SLS}) vs. fracción molar total de DTAB (α_{DTAB}).

En virtud de que el TX100 es un surfactante no iónico, la carga de las micelas mezcladas es consecuencia del contenido de iones del surfactante DTAB (DTA^+) y sus contraiones Br^-. Utilizamos un electrodo selectivo de ion bromuro para determinar la presencia de contraiones Br^- capturados en las micelas, formando parte de la unidad cinética de las micelas. La Figura 6.2 muestra el potencial del electrodo selectivo de iones Br^- contra un electrodo de calomel saturado en función de la concentración total para distintas mezclas. Puede observarse que las mezclas con α_{DTAB} = 0,25; 0,50 y 0,75 no presentan un quiebre al alcanzar la CMC, revelando que la superficie de la micela no captura iones Br^-, mientras que en α_{DTAB} = 0,95 hay captura detectable de contraiones (representada por el quiebre en la curva). Por lo tanto, cuando α_{DTAB} < 0,75 no hay captura de contraiones, las micelas están totalmente ionizadas y su carga es igual al número de iones DTA^+ micelizados. Otros autores han determinado que la estructura de las micelas mezcladas de bromuros de alquiltrimetilamonio y TX100 es menos compacta que las de TX100 puras [3]. Por lo tanto, al estar más distanciadas las cabezas con carga positiva del DTAB, la densidad de carga superficial es baja, causando que los contraiones se unan débilmente a las micelas.

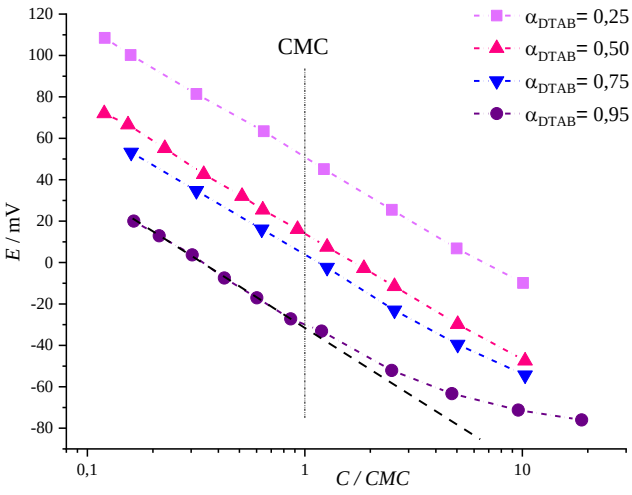


Figura 6.2: potencial del electrodo selectivo de iones Br^- (*E*) vs. logaritmo de la concentración total (en unidades de CMC) para α_{DTAB} = 0,25; 0,50; 0,75 y 0,95. La línea discontinua vertical indica la CMC.

La composición micelar se puede estimar experimentalmente utilizando la masa de las micelas (M) determinada por SLS, el diámetro hidrodinámico (d_h) y la carga de las micelas (q) obtenida de la movilidad electroforética (u).

Para $\alpha_{DTAB} < 0{,}75$, las micelas están completamente ionizadas, por lo que q se puede estimar como el número de iones de DTAB incluidos en la micela (n_{DTA+}). Entonces, se puede calcular el número de moléculas de TX100 incluidos en la micela (n_{TX100}) con la ecuación 6.1:

$$M = n_{TX100}\, M_{TX100} + n_{DTA+}\, M_{DTA+} \qquad (6.1)$$

donde M_{TX100} y M_{DTA+} son la masa molar del TX100 y del ion DTA^+. Luego, se calculó la fracción molar de DTAB en las micelas como $x_{DTAB} = n_{DTA+}/N_{ag}$, siendo N_{ag} el número de agregación ($N_{ag} = n_{DTA+} + n_{TX100}$).

La composición de las micelas cuando $\alpha_{DTAB} > 0{,}75$ se estima a partir de n_{DTA+} y n_{TX100} que se obtienen con las ecuaciones 6.2 y 6.3:

$$V = 4\pi\,(d_h / 2)^3/3 = n_{DTA+}\, V_{DTA+} + n_{TX100}\, V_{TX100} \qquad (6.2)$$

$$A = 4\pi\,(d_h / 2)^2 = n_{DTA+}\, A_{DTA+} + n_{TX100}\, A_{TX100} \qquad (6.3)$$

donde d_h se obtuvo por DLS. V y A son el volumen y el área de la micela mezclada, respectivamente, V_i el volumen molecular del componente i y A_i el área que ocupa una molécula de i en su micela pura.

El área por grupo cabeza de cada surfactante (A_{DTA+} y A_{TX100}) se obtuvo con el área de las micelas de surfactante puro dividido por sus números de agregación: $A_{DTA+} = 0{,}375$ nm^2 y $A_{TX100} = 2{,}67$ nm^2. Los volúmenes moleculares se obtuvieron dividiendo los volúmenes de las micelas de los componentes puros por los números de agregación: $V_{DTA+} = 0{,}162$ nm^3 y $V_{TX100} = 4{,}16$ nm^3.

En la Tabla 6.2 se reportan las fracciones molares de DTAB en las micelas ($x_{DTAB(exp)}$), N_{ag} y los d_h obtenidos experimentalmente. Con fines comparativos se recopilaron valores de números de agregación de micelas de los componentes puros: 140 [4], 111 [5] y 135 [6] para TX100 y entre 40 y 73 [7-9] para DTAB. Estos resultados deben considerarse con cautela ya que la información reportada fue obtenida en diferentes condiciones: M se determinó en la CMC, mientras que u y d_h se obtuvieron en 10 CMC. Se ha observado experimentalmente (no por medio de modelos) que la composición de las micelas mezcladas puede cambiar considerablemente con la concentración total de los surfactantes [10-11].

Tabla 6.2: composición ($x_{DTAB(exp)}$), número de agregación (N_{ag}), diámetro hidrodinámico (d_h) de las micelas mezcladas para todo el intervalo de α_{DTAB}.

α_{DTAB}	$x_{DTAB(exp)}$	N_{ag}	d_h (nm)
0	0	103	9,3
0,125	0,003	82	8,3
0,25	0,012	73	5,2
0,50	0,040	65	6,6
0,75	0,072	48	5,5
0,95	0,63	45	3,8

En la Figura 6.3 se muestra la masa (M), el diámetro hidrodinámico (d_h), la movilidad electroforética (u) y el potencial zeta (ζ) de las micelas, junto con el segundo coeficiente virial del gráfico de Debye de SLS (A_2), en función de α_{DTAB}. Tanto A_2 como M se obtuvieron con mediciones de SLS. A_2 cuantifica las interacciones entre las micelas. Cuando las micelas son ricas en TX100, A_2 tiene valores levemente negativos lo que implica interacciones atractivas como consecuencia de las interacciones de van del Waals-London.

Se puede observar que al aumentar α_{DTAB}, M disminuye debido al incremento de la repulsión entre los surfactantes micelizados, reflejándose también en valores positivos y crecientes de concuerda con la disminución de d_h. La disminución de M concuerda con la disminución de d_h (obtenido por DLS), es decir, disminuye el número de agregación de las micelas cuando aumenta α_{DTAB}, como se muestra en la Tabla 6.2. Cuando $\alpha_{DTAB} = 1$ hay una

reducción de A_2 debido a la inclusión de Br^- en la capa de Stern de las micelas y la reducción de la distancia de Debye causada por la alta concentración de iones (la CMC de DTAB es alta). Los valores de d_h para los extremos de composición coinciden con los de literatura [12-13].

Existe un marcado cambio en el sistema en $\alpha_{DTAB} = 0,85$ manifestado por un abrupto cambio en las pendientes de u, ζ y d_h. Este comportamiento coincide con lo informado por otros autores para el sistema CTAB-TX100 [10], donde el coeficiente de difusión disminuye por la reducción en el tamaño micelar al aumentar la cantidad de surfactante iónico en la solución.

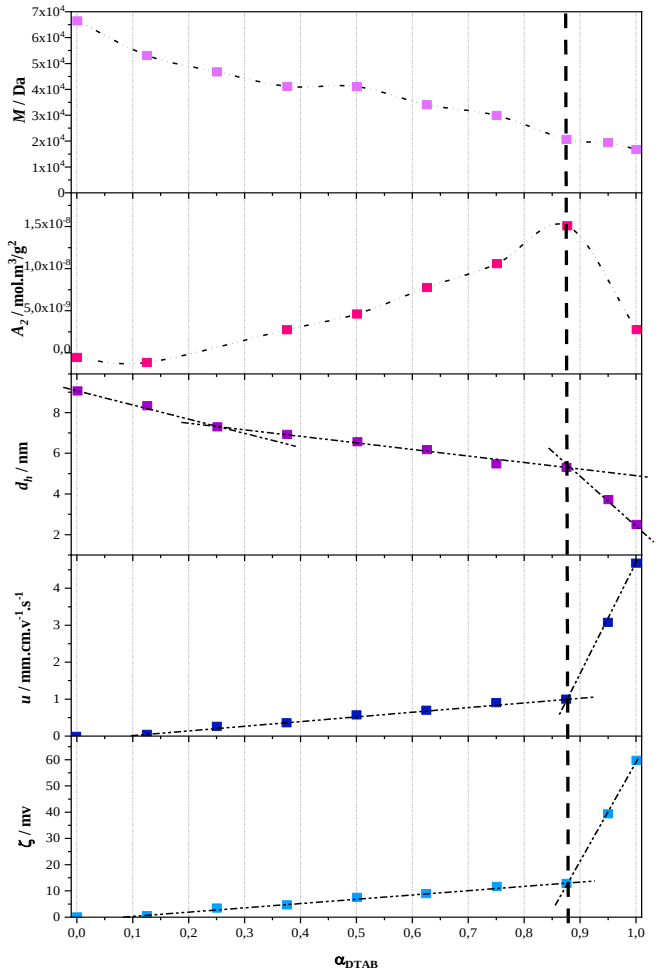


Figura 6.3: masa de la micela (M), segundo coeficiente virial (A_2), diámetro hidrodinámico de las micelas (d_h), movilidad electroforética micelar (u) y potencial zeta (ζ) vs. fracción molar total de surfactante (α_{DTAB}).

La aplicación de TSR sólo fue posible para α_{DTAB} = 0,75 y 0,95, debido a que la ecuación 2.13 (ver Capítulo 2: 2.2 Modelo de Rubingh) no pudo resolverse numéricamente en las demás mezclas: β = -2,25 para α_{DTAB} = 0,75 y β = 0,46 para α_{DTAB} = 0,95. Estos dos valores son muy diferentes como para hacer un promedio con significado, por lo que se podría decir que no son resultados confiables. Esto nos conduce a presumir que el sistema es asimétrico.

En literatura se informó que β resultó prácticamente constante para los sistemas TTAB-TX100 y CTAB-TX100, mientras que los autores concluyeron que no se podía aplicar TSR para el sistema DTAB-TX100 [3].

La Figura 6.4 muestra que el sistema es muy asimétrico de acuerdo con los resultados obtenidos con EOMMM. Los valores bajos de la energía libre de Gibbs en exceso (G_{exc}/RT) son coherentes con la interacción casi ideal mostrada en la Figura 6.1.

La energía de introducir una molécula de DTAB en una micela pura de TX100 tiene un valor positivo ($W_{DTAB\text{-}TX100}/RT$ = +4,04) indicando interacciones repulsivas; mientras que introducir una molécula de TX100 en una micela de DTAB pura tiene una fuerte interacción negativa ($W_{TX100\text{-}DTAB}/RT$ = -14,02). Las composiciones de la Tabla 6.2 y de EOMMM concuerdan con los reportes de literatura [3]: a bajos valores de α_{DTAB}, el contenido de DTAB en las micelas es muy bajo, pero su inclusión en los agregados es significativa al aumentar la proporción del surfactante iónico en las mezclas. Esta información sugiere que ocurre una micelización conflictiva, con cierta repulsión entre los componentes, cuando se intenta introducir una entidad cargada en una micela no iónica. La introducción de un nuevo surfactante iónico aumenta aún más la repulsión entre los grupos cabeza. Por el contrario, introducir un grupo cabeza voluminoso y sin carga entre grupos cargados, reduce la energía de repulsión electrostática mutua, tal como ocurre al introducir moléculas de TX100 entre moléculas de DTAB.

Se ha encontrado que las micelas de TX100 se pueden representar adecuadamente como esferas [14] y se ha propuesto que no hay límite marcado entre el interior hidrofóbico y el exterior de polioxietileno hidratado y que los primeros grupos oxietileno del alquilfenol y algunas moléculas de TX100 están contenidas en el núcleo hidrofóbico [15-17].

Se ha utilizado fluorescencia de pireno para estudiar la micropolaridad de los agregados alquiltrimetilamonio-TX100 [3]. Las determinaciones se hicieron muy por encima de la CMC. El pireno se localiza cerca de la superficie del núcleo hidrocarbonado de las micelas. La micropolaridad de las micelas decrece cuando el contenido DTA^+ en los agregados aumenta, lo que ha sido atribuido a las interacciones ion-dipolo entre los grupos alquiltrimetilamonio y oxietileno. Esto a su vez causa la deshidratación parcial de las cadenas oxietilénicas y la reducción en el volumen de las micelas cuando aumenta α_{DTAB}, en concordancia con la disminución de d_h en la Figura 6.3. La inclusión de surfactantes catiónicos en las micelas mezcladas produce agregados más compactos con estructura más deshidratada. Las micelas mezcladas tienen una estructura menos ordenada que la de las micelas de TX100 puro [3]. La deshidratación es un proceso que consume energía que puede contribuir a la reticencia de las moléculas de TX100 para incluir DTA^+. Además, el núcleo hidrofóbico de las micelas de TX100 no es completamente apolar, lo que hace aún más desfavorable la inclusión de la cadena hidrocarbonada de DTAB.

Se ha informado en el sistema CTAB-TX100 que las moléculas parecen estar uniformemente distribuidas en las micelas mezcladas [18], esperándose que la entropía en exceso de micelización sea casi nula. Esta podría ser la explicación de la casi idealidad del sistema. El sistema DTAB-TX100 resulta ser entonces, un interesante caso de comportamiento casi ideal pero termodinámicamente muy asimétrico.

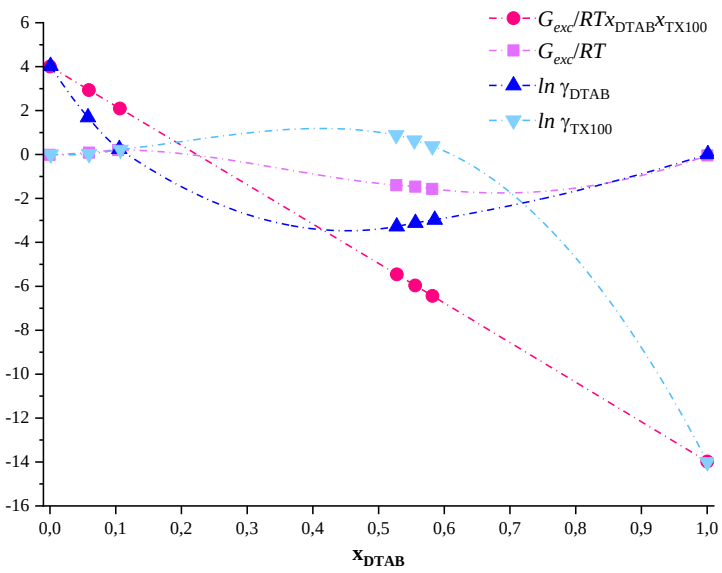


Figura 6.4: energía libre de micelización en exceso (G_{exc}) y coeficientes de actividad de los componentes en las micelas (γ_{DTAB} y γ_{TX100}) vs. fracción molar de DTAB en las micelas (x_{DTAB}) obtenidos con EOMMM utilizando formulaciones de Margules asimétricas.

En la Figura 6.5a se muestran los valores de CMC estimados con EOMMM (CMC_{EOMMM}), los obtenidos experimentalmente (CMC_{exp}, promedio de los resultados de tensión superficial y SLS) y los calculados por la relación de Clint (CMC_{ideal}), y en la Figura 6.5b los coeficientes de actividad intramicelar de los surfactantes (γ_{DTA} y γ_{TX100}) obtenidos con EOMMM en función de α_{DTAB}. Los valores de CMC obtenidos son consistentes entre sí, dando otro indicio del comportamiento casi ideal del sistema. Se puede observar que por debajo de α_{DTAB} = 0,5, el TX100 actúa como un solvente casi ideal para los iones DTA^+ ($\gamma_{TX100} \approx 1$ y $\gamma_{DTAB} \approx 0$), mientras que entre α_{DTAB} = 0,5 y α_{DTAB} = 0,75 ambos surfactantes forman una mezcla donde no se diferencian solvente y soluto. Por encima de $\alpha_{DTAB} \approx 0{,}75$ parece haber una interacción diferente, tal como se desprende de los resultados experimentales discutidos *ut supra*.

Tal como se indicó anteriormente, el TX100 forma micelas esféricas con algunas cadenas polioxietilénicas inmersas en el núcleo hidrofóbico [15]. La inclusión de las cadenas hidrocarbonadas de DTA^+ pueden cambiar la estructura y el núcleo de la micela mezclada

puede convertirse en totalmente hidrofóbico (apolar). Esta podría ser la explicación de lo que ocurre en $\alpha_{DTAB} \approx 0,5$, donde la casi igualdad en los coeficientes de actividad indica solubilidad mutua de los surfactantes.

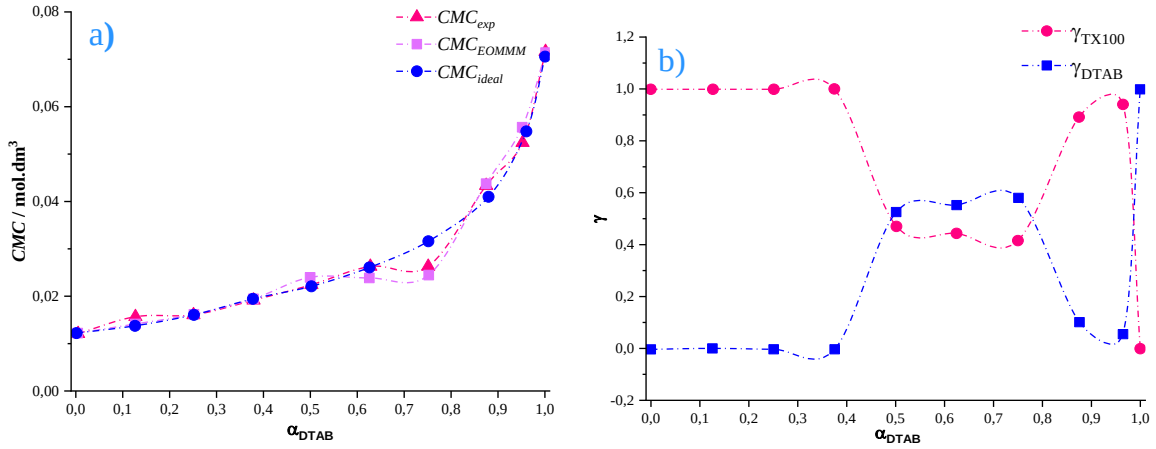


Figura 6.5: a) promedio de la CMC obtenida experimentalmente por tensión superficial y dispersión de luz estática (CMC_{exp}), CMC predicha con la relación de Clint (CMC_{ideal}) y CMC obtenida con EOMMM (CMC_{EOMMM}) vs. fracción molar total de surfactante (α_{DTAB}); b) coeficiente de actividad intramicelar (γ_{DTAB} y γ_{TX100}) vs. α_{DTAB}.

La Figura 6.6 muestra la composición de las micelas mezcladas obtenida con EOMMM en función de α_{DTAB}. En este punto se puede concluir que las micelas de TX100 incorporan DTA^+, pero que esta inclusión es inicialmente dificultosa, con cierta repulsión como se refleja en el valor positivo de $W_{DTAB\text{-}TX100}/RT = +4.04$. La incorporación de DTA^+ aumenta la carga de las micelas y reduce su diámetro. Esto también aumenta la repulsión entre ellas, tal como se observa en los valores de A_2.

Cuando $\alpha_{DTAB} \geq 0,75$, el contenido de DTA^+ en las micelas es suficiente como para capturar contraiones, mientras que el contenido de TX100 es suficientemente bajo como para permitir la reducción del diámetro hidrodinámico efectivo. Posiblemente esto se deba a que como los surfactantes no iónicos no están lo suficientemente apeñuscados en la micela, las cadenas hidrocarbonadas pueden doblarse en vez de estar extendidas hacia la solución micelar, probablemente ayudadas por la deshidratación parcial de las cadenas

polioxietilénicas. Se ha llegado a conclusiones similares en el sistema TX100-CTAB [10]. De este modo, la movilidad electroforética aumenta y la masa de las micelas disminuye.

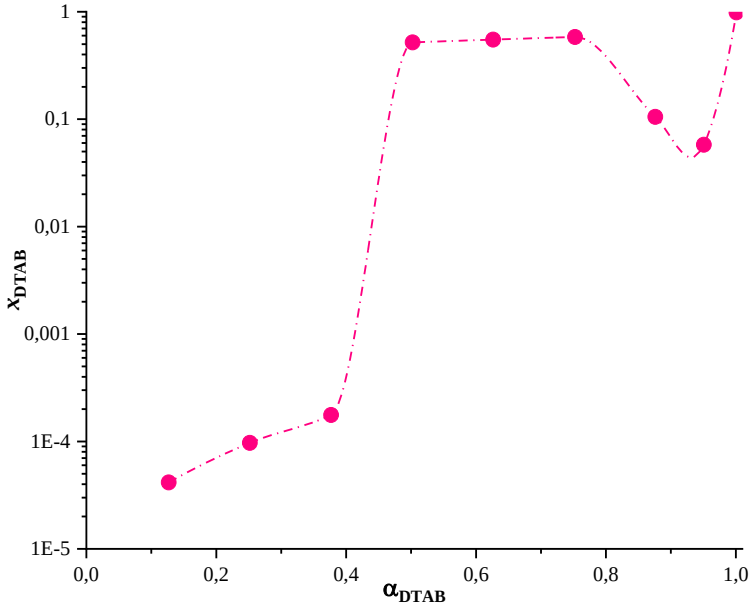


Figura 6.6: fracción molar de DTAB en las micelas (x_{DTAB}) obtenida con EOMMM vs. fracción molar total de surfactante (α_{DTAB}).

La Figura 6.7 representa la CMC obtenida experimentalmente (CMC_{exp}) y la concentración de TX100 en el umbral de agregación ($[TX100]_{CMC} = \alpha_{TX100}\ CMC_{exp}$), junto con la CMC del TX100 puro (cmc_{TX100}). La CMC_{exp} permanece cercana a la cmc_{TX100} en la mayor parte del intervalo de composiciones, como se ha encontrado también en el sistema CTAB-TX100 [10]. Las micelas mezcladas se forman luego de que la CMC de los componentes puros es alcanzada. Es decir, se podría interpretar que para un dado α_{DTAB}, al aumentar la concentración, las primeras micelas en formarse son las TX100 y que posteriormente capturan los iones DTA^+. Esto puede deberse a las tan distintas CMC de los componentes puros y que la inclusión energéticamente desfavorable de los surfactantes iónicos en las micelas no-iónicas.

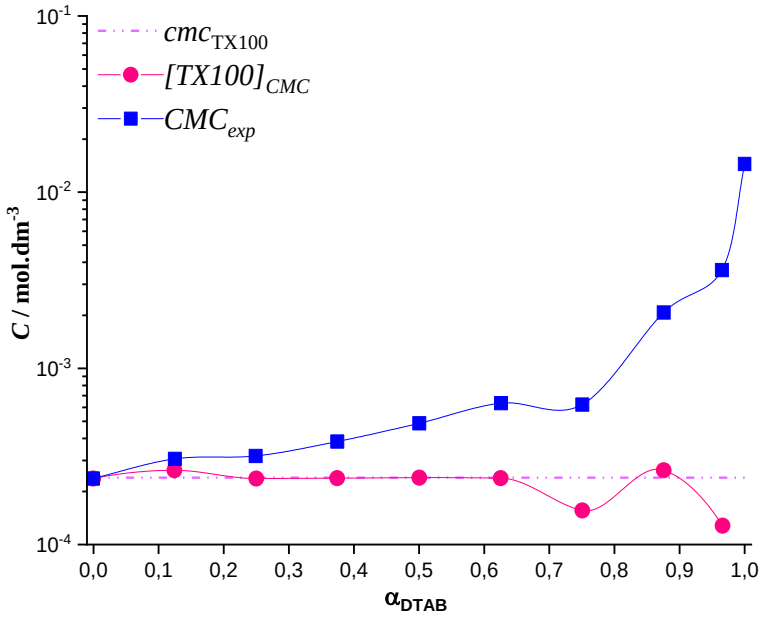


Figura 6.7: concentración micelar crítica del TX100 puro (cmc_{TX100}), la CMC de la mezcla obtenida experimentalmente (CMC_{exp}) y la concentración de TX100 en la CMC_{exp} ($[TX100]_{CMC} = \alpha_{TX100}\ CMC_{exp}$) vs. fracción molar total de surfactante (α_{DTAB}).

En resumen, la naturaleza de las micelas cambia a lo largo del diagrama de fases: de micelas predominantemente formadas por TX100 con poco contenido de iones DTA^+ solubilizado en ellas, pasando por una transición donde las micelas tienen un núcleo hidrocarbonado apolar entre $\alpha_{DTAB} \approx 0{,}40$ a 0,75, a micelas predominantemente formadas por DTA^+ con TX100 a $\alpha_{DTAB} \approx 0{,}75$.

6.3 Conclusiones

A pesar de las diferencias en las estructuras y naturaleza de las moléculas de los surfactantes, el sistema TX100-DTAB se comporta casi idealmente. Al mismo tiempo, debido a la muy diferente energía de interacción entre los componentes en los extremos de composición de las mezclas, el sistema es muy asimétrico.

Los resultados teóricos obtenidos con EOMMM y los experimentales obtenidos con diferentes técnicas, concuerdan en la existencia de cambios en la naturaleza de las micelas a lo largo del diagrama de fases.

Bibliografía

[1] P. Serafini, M. Fernández Leyes, J. Sánchez M., R. B. Pereyra, E. P. Schulz, G. A. Durand, P. C. Schulz, H. A. Ritacco, The aqueous Triton X-100 - Dodecyltrimethylammonium bromide micellar mixed system. Experimental results and thermodynamic analysis, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 559 (2018) 127-135.

[2] J. Cross, E.J. Singer, Cationic Surfactants: Analytical and Biological Evaluation. Surfactant Science Series, Taylor & Francis, 1994.

[3] C. Carnero Ruiz, J. Aguiar, Interaction, stability, and microenvironmental properties of mixed micelles of Triton X100 and n-alkyltrimethylammonium bromides: influence of alkyl chain length, Langmuir 16 (2000) 7946–7953.

[4] L.M. Kushner, W.D. Hubbard, Viscometric and turbidimetric measurements of dilute aqueous solutions of a non-ionic detergent, J. Phys. Chem. 58 (1954) 1163–1167.

[5] A.M. Mankowich, Micellar molecular weights of selected surface active agents, J. Phys. Chem. 58 (1954) 1027–1030.

[6] A.M. Mankowich, Effect of micellar size on physicochemical properties of surfactants, Ind. Eng. Chem. 47 (1955) 2175–2181.

[7] S.P. Moulik, M.E. Haque, P.K. Jana, A.R. Das, Micellar properties of cationic surfactants in pure and mixed states, J. Phys. Chem. 100 (1996) 701–708.

[8] D.G. Marangoni, A.P. Rodenhiser, J.M. Thomas, J.C.T. Kwak, Solubilization and aggregation numbers in micellar mixtures of anionic and cationic surfactants with tetraethylene glycol and tetraethylene glycol dimethyl ether, Langmuir 9 (1993) 438–443.

[9] H. Trap, Thesis, Groningen, (1953).

[10] X.W. Fang, S. Zhao, S.Z. Mao, J.Y. Yu, Y.R. Du, Mixed micelles of cationic-nonionic surfactants: NMR self-diffusion studies of Triton X-100 and cetyltrimethylammonium bromide in aqueous solution, Colloid Polym. Sci. 281 (2003) 455–460.

[11] J.L. Rodríguez, R.M. Minardi, E.P. Schulz, O. Pieroni, P.C. Schulz, The composition of mixed micelles formed by dodecyl trimethyl ammonium bromide and benzethonium chloride in water, J. Surfactants Deterg. 15 (2012) 147–155.

[12] J.A. Molina-Bolívar, J. Aguiar, C. Carnero Ruiz, Growth and hydration of Triton X- 100 micelles in monovalent alkali salts: a light scattering study, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 870–877.

[13] M. Pisárčik, F. Devínsky, E. Švajdlenka, Spherical dodecyltrimethylammonium bromide micelles in the limit region of transition to rod-like micelles. A light scattering study, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 119 (1996) 115–122.

[14] K. Streletzky, G.D.J. Phillies, Temperature dependence of Triton X-100 micelle size and hydration, Langmuir 11 (1995) 42–47.

[15] R.J. Robson, E.A. Dennis, The size, shape, and hydration of nonionic surfactant micelles. Triton X-100, J. Phys. Chem. 81 (1977) 1075–1078.

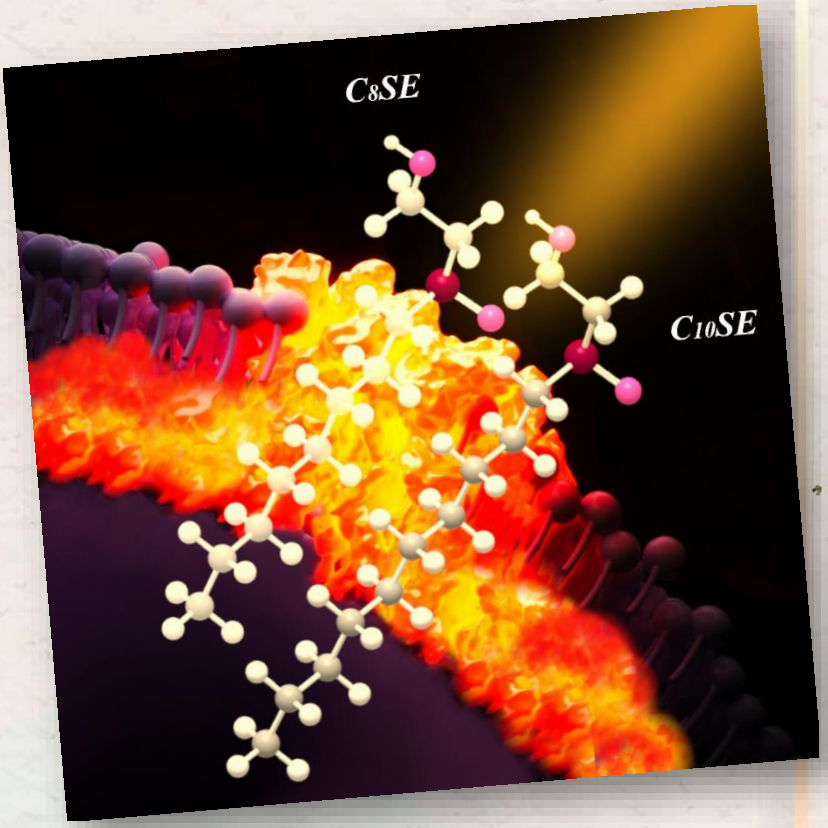
[16] C. Tanford, Theory of micelle formation in aqueous solutions, J. Phys. Chem. 78 (1974) 2469–2479.

[17] C. Tanford, The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes, Wiley, New York, 1973.

[18] H.Z. Yuan, S. Zhao, G.Z. Cheng, L. Zhang, X.J. Miao, S.Z. Mao, J.Y. Yu, L.F. Shen, Y.R. Du, Mixed micelles of Triton X-100 and cetyl trimethylammonium bromide in aqueous solution studied by ^{1}H NMR, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4611–4615.

7

Mezclas de surfactantes homólogos [1]



[1] ***Romina Belén Pereyra***, *Guillermo A. Durand, Marcos Fernández Leyes, Hernán Ritacco and Erica P. Schulz. "Homologous mixed micellar systems with non-ideal and asymmetric thermodynamic behavior." Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 594 (2020) 124626.*

Colloids and Surfaces A 594 (2020) 124626

Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A

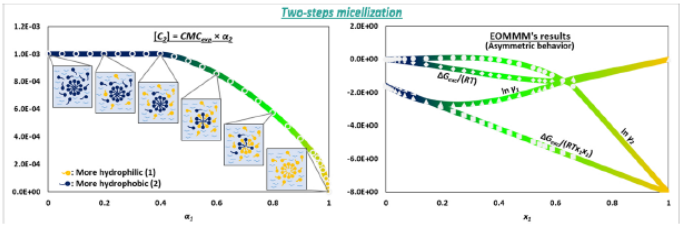
journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

Homologous mixed micellar systems with non-ideal and asymmetric thermodynamic behavior

Romina B. Pereyra[a], Guillermo A. Durand[b], Marcos Fernández Leyes[c], Hernán Ritacco[c], Erica P. Schulz[a,*]

[a] Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Instituto de Química del Sur – INQUISUR (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina
[b] Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina
[c] Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), Instituto de Física del Sur – IFISUR (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina

GRAPHICAL ABSTRACT



7.1 Sistema estudiado

Holland [2] sugirió que los surfactantes homólogos, dada la similitud en su estructura (difieren en la longitud de la cadena apolar), probablemente tuvieran parámetros de interacción similares con otros surfactantes de la serie, a pesar de que las CMCs de los componentes puros pueden diferir considerablemente. Según este autor, esto podría permitir agruparlos en "familias" de componentes que se comportarían en forma ideal con otros surfactantes del mismo tipo en las micelas mezcladas. Esta idea, que claramente se expresa en forma hipotética en el artículo original, fue dada por sentada en investigaciones posteriores y las mezclas de surfactantes homólogos se asumían como ideales. Sin embargo, Schulz *et al.* [3] demostraron, utilizando la TSR, que las mezclas de surfactantes homólogos no son ideales. Esto motivó el estudio más exhaustivo de diversas mezclas bicomponentes de surfactantes homólogos empleando los modelos de micelización TSR, EOMMM, Letellier y Motomura [1].

Los sistemas estudiados fueron:

***Bromuros de alquiltrimetilamonio* (C_{nc}TAB):** C_{10}TAB-C_{12}TAB, C_{12}TAB-C_{16}TAB, C_{14}TAB-C_{16}TAB y C_{10}TAB-C_{18}TAB [4].

***Jabones de potasio* (KC_{nc}):** KC_6-KC_7, KC_6-KC_8, KC_6-KC_{10}, KC_7-KC_8, KC_7-KC_{10}, KC_7-KC_{11}, KC_8-KC_{10}, KC_8-KC_{12}, KC_{10}-KC_{11}, KC_{10}-KC_{12} y KC_{10}-KC_{14} [5].

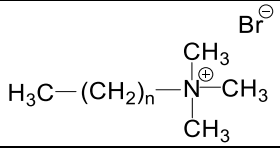
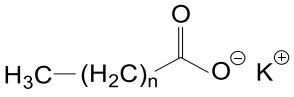
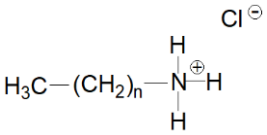
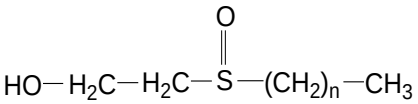
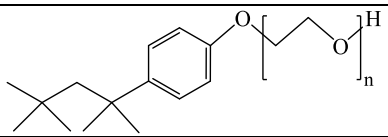
***Cloruros de alquiltrimetilamonio* (C_{nc}AC):** C_{10}AC-C_{12}AC [6].

***Alquilsulfiniletanoles* (C_{nc}SE):** C_8SE-C_{10}SE [6].

***Tritones* (TX):** TX100- TX165 [7].

Las estructuras de los surfactantes se muestran en la Tabla 7.1. La mayor parte de los datos necesarios para este trabajo se obtuvieron de literatura. Sólo se completó experimentalmente la información de la serie de bromuros de alquiltrimetilamonio.

Tabla 7.1: denominación y estructura de los surfactantes (nc indica el número de carbonos).

Grupo de surfactantes homólogos	Estructura
Bromuro de Alquiltrimetilamonio ($C_{nc}TAB$)	
Jabón de Potasio (KC_{nc})	
Cloruro de Alquilamonio ($C_{nc}AC$)	
Alquisulfiniletanol ($C_{nc}SE$)	
Tritón (TX)	

7.2 Resultados y discusión

Por convención el componente *1* (también indicado como *i*) es el más hidrofílico y, por lo tanto, el de cadena hidrocarbonada más corta. El componente *2* (o *j*) es el más hidrofóbico o de cadena hidrocarbonada más larga.

Bromuros de alquiltrimetilamonios ($C_{nc}TAB$)

Se analizó la concentración micelar crítica experimental (CMC_{exp}), la ideal (CMC_{ideal}) y la estimada con EOMMM (CMC_{EOMMM}), junto con la concentración del componente más hidrofóbico en la CMC experimental ($[j]_{CMC} = \alpha_j \, CMC_{exp}$) en función de la fracción molar total del componente más hidrofílico (α_i).

Se identificaron dos comportamientos. Cuando $[j]_{CMC}$ es menor que la CMC de *j* puro (cmc_j) en el rango completo de α_i se considera como una *micelización en un solo paso*, donde

ambos componentes se micelizan en proporciones casi similares, incluso para pequeñas proporciones del componente corto en la mezcla total (valores bajos de α_i) (sistema C_{10}TAB-C_{12}TAB; Figura 7.1a). Por el contrario, cuando $[j]_{CMC} \approx cmc_j$ para valores bajos de α_i y para un intervalo corto de composiciones, la micelización del componente más corto sólo es considerable cuando su proporción en la composición en la mezcla total es alta. Cuando el componente más hidrofílico está en mayor proporción, los surfactantes más hidrofílicos ingresan en las micelas. A este comportamiento lo denominamos *micelización en dos pasos* (sistema C_{12}TAB-C_{16}TAB; Figura 7.1b donde la Figura inserta muestra la amplificación de la región de valores bajos de α_{C12TAB}).

El comportamiento termodinámico asimétrico puede ser interpretado sobre la base de que no es equivalente energéticamente introducir una molécula de surfactante *j* en una micela de *i* pura, a introducir una molécula de surfactante *i* en una micela de *j* pura. Es por ello que se podría decir que una *micelización en dos pasos* es necesariamente asimétrica. Sin embargo, un comportamiento termodinámico asimétrico no implica necesariamente una micelización en dos pasos.

Los iones desestructuradores, como el Br^-, debilitan la red de puentes hidrógeno (o lo que es equivalente, acortan el tiempo de vida de los mismos). Al reducir la energía de los puentes hidrógeno, la solubilidad de los hidrocarburos en agua aumenta, así como la CMC de los surfactantes. Asimismo, al agregar un electrolito (manteniendo los demás factores constantes), la fuerza iónica aumenta y, por lo tanto, la distancia de Debye en la atmósfera iónica de los grupos polares en la capa de Stern disminuye. Es decir, la repulsión entre los grupos polares disminuye, ayudando a la micelización y disminuyendo la CMC.

La diferencia en los comportamientos entre los sistemas C_{10}TAB-C_{12}TAB y C_{12}TAB-C_{16}TAB (Figura 7.1) podría deberse a que en las mezclas de componentes más cortos la concentración de Br^-, y su efecto desestructurador, es mayor por la mayor solubilidad de los

surfactantes. Sin embargo, en los sistemas de componentes más largos, este efecto no sería capaz de contrarrestar el aumento de la fuerza iónica.

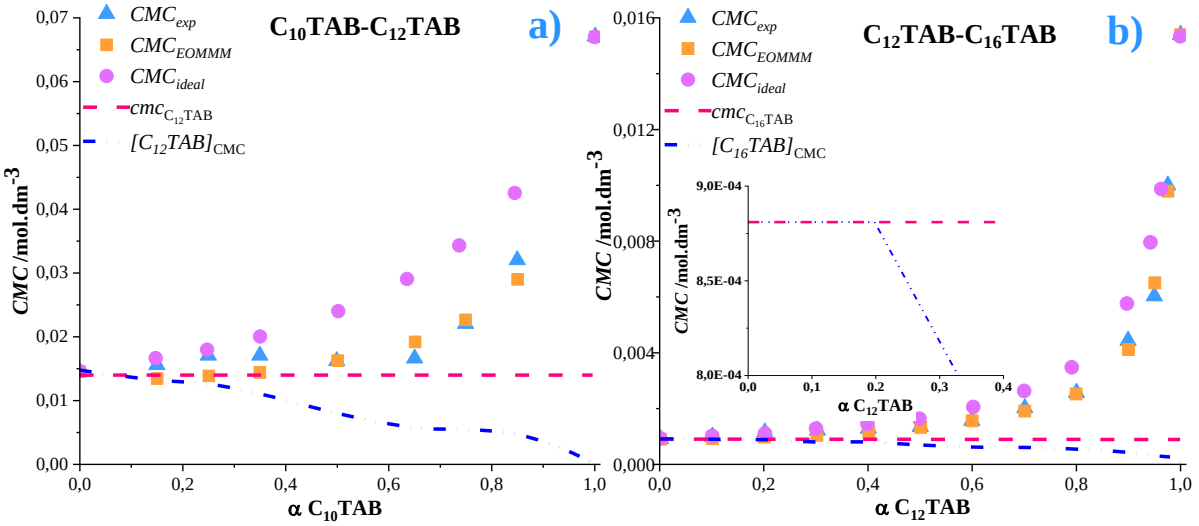


Figura 7.1: concentración micelar crítica experimental (CMC_{exp}), ideal (CMC_{ideal}) y estimada con EOMMM (CMC_{EOMMM}), junto con concentración del componente más hidrofóbico en la CMC experimental ($[j]_{CMC} = \alpha_j CMC_{exp}$) vs. fracción molar total del componente más hidrofílico (α_i). a) C_{10}TAB-C_{12}TAB y b) C_{12}TAB-C_{16}TAB (Figura inserta: región de valores bajos de α_{C12TAB} amplificada).

Al graficar CMC_{exp}, CMC_{ideal} y CMC_{EOMMM} en función de α_i para el sistema C_{14}TAB-C_{16}TAB (Figura 7.2) se observa que el comportamiento del sistema es casi ideal, al igual que para el sistema C_{12}TAB-C_{16}TAB (Figura 7.1b). Esto es consistente con los valores bajos de la energía libre en exceso (ver $G_{exc}/RTx_{C14TAB}x_{C16TAB}$ vs x_{C14TAB} en Figura inserta en Figura 7.2). El sistema C_{14}TAB-C_{16}TAB se comporta ideal y asimétricamente, tal como ocurre con el sistema TX100-DTAB presentado en el Capítulo 6 [8].

Los sistemas C_{10}TAB-C_{12}TAB y C_{10}TAB-C_{18}TAB también resultaron muy asimétricos.

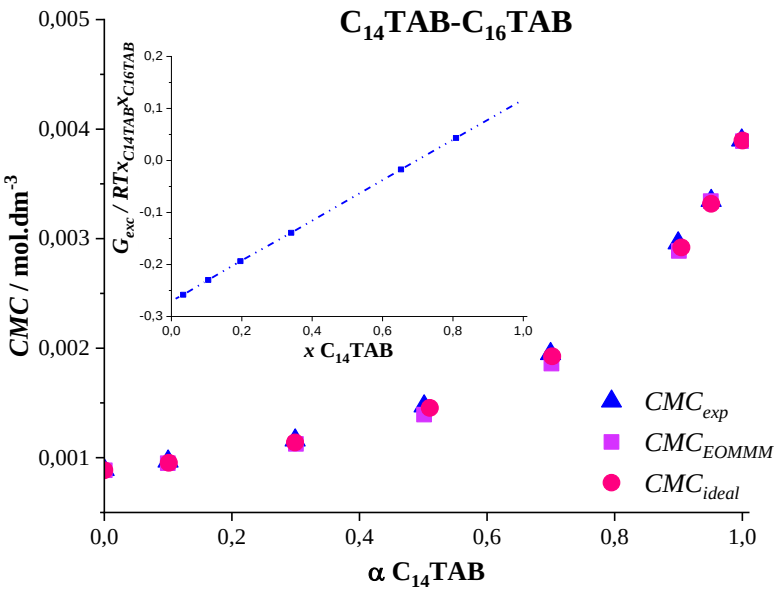


Figura 7.2: concentración micelar crítica experimental (CMC_{exp}), ideal (CMC_{ideal}) y estimada con EOMMM (CMC_{EOMMM}) vs. fracción molar total del componente más hidrofílico (α_{C14TAB}). Figura inserta: $G_{exc}/RTx_{C14TAB}x_{C16TAB}$ vs. fracción molar de $C_{14}TAB$ en las micelas (x_{C14TAB}).

La Figura 7.3 muestra los coeficientes de actividad intramicelar (γ) para los sistemas $C_{10}TAB$-$C_{12}TAB$; $C_{12}TAB$-$C_{16}TAB$ y $C_{10}TAB$-$C_{18}TAB$. El componente más hidrofóbico (j) se comporta como solvente ($\gamma_j \approx 1$) en la región de bajos valores de α_i y, además, cuanto mayor es la longitud de su cadena, mayor es el intervalo de composiciones donde se comporta como tal.

En el sistema $C_{10}TAB$-$C_{12}TAB$ ($\Delta nc = 2$), antes de $\alpha_{C10TAB} \approx 0{,}7$ el componente más largo actúa como solvente, pero para valores mayores de α_{C10TAB} no hay distinción entre solvente y soluto, como sucede en mezclas de compuestos miscibles entre sí (agua y alcohol, benceno y tolueno, etc).

En el sistema $C_{10}TAB$-$C_{18}TAB$ ($\Delta nc = 8$) el componente más largo se comporta como solvente en casi todo el intervalo de composiciones (γ_{C10TAB} es bajo), en concordancia con el comportamiento asimétrico y las fracciones molares extremadamente bajas de $C_{10}TAB$ en los agregados.

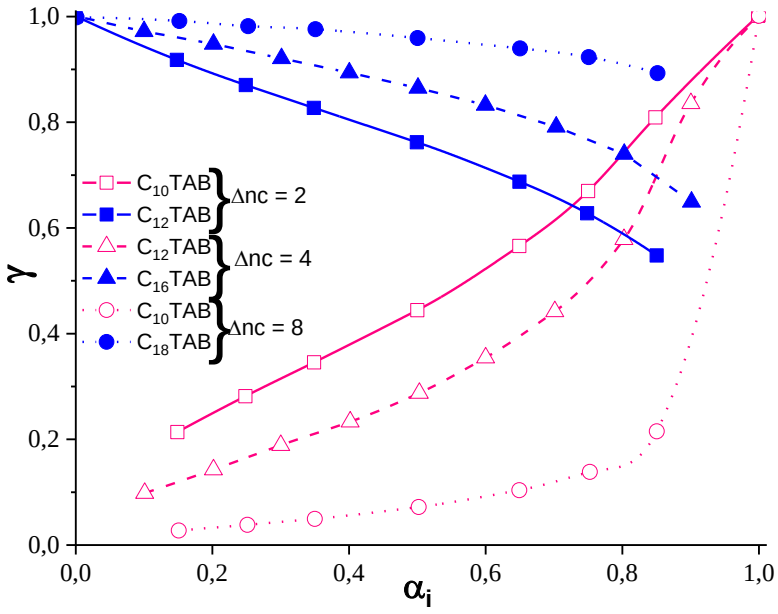


Figura 7.3: coeficientes de actividad intramicelar (γ) vs. fracción molar total del componente más hidrofílico en la mezcla (α_i) para los sistemas C_{10}TAB-C_{12}TAB (*Δnc* = 2), C_{12}TAB-C_{16}TAB (*Δnc* = 4) y C_{10}TAB-C_{18}TAB (*Δnc* = 8).

La energía libre de exceso de micelización es generalmente negativa (salvo en el sistema C_{14}TAB-C_{16}TAB para α_{C14TAB} = 0,9) indicando que las micelas son más estables que las ideales. Cabe mencionar que la micelización ocurre mientras G_{total} sea negativa ($G_{total} = G_{exc} + G_{ideal}$).

Cabe recordar, como se pudo ver en el Capítulo 6, que el comportamiento de las mezclas depende de las diferentes estructuras de agregación de los componentes puros, especialmente de los más hidrofóbicos porque parecen dominar la micelización mezclada. Las micelas de la serie C_{nc}TAB hasta nc = 14 son esféricas o globulares, mientras que C_{16}TAB forma micelas globulares que pueden volverse cilíndricas al aumentar la concentración o al agregar sales. El C_{18}TAB inicialmente forma micelas esféricas que pueden convertirse fácilmente en discoidales sin pasar por un estado intermedio de micelas cilíndricas [9]. En estos dos últimos casos, el otro componente de la mezcla puede actuar como un electrolito que induce la formación de micelas no esféricas. Los cambios en la estructura afectan las diversas interacciones en los agregados causando alteraciones en las tendencias generales. En las

estructuras más compactas los huecos probablemente estén ocupados por el componente más corto, reduciendo el contacto hidrocarburo-agua en la superficie micelar.

En todos los sistemas estudiados de la serie $C_{nc}TAB$, la fracción molar del componente más hidrofílico en las micelas (x_i) es menor que la del componente más hidrofóbico ($x_i < x_j$) como en el sistema $C_{14}TAB$-$C_{16}TAB$ (Figura 7.4a). Esto es aún más notable cuando la diferencia de longitud de las cadenas hidrocarbonadas es grande: x_i tiende a ser muy baja y constante, tal como en el sistema $C_{10}TAB$-$C_{18}TAB$ (Figura 7.4b), siendo un caso notable de *micelizacion en dos pasos*. Esto debe ser una indicación de que la compacidad de las micelas discoidales [10] requiere un aumento del contacto agua-hidrocarburo en la superficie de la micela para introducir el componente más corto.

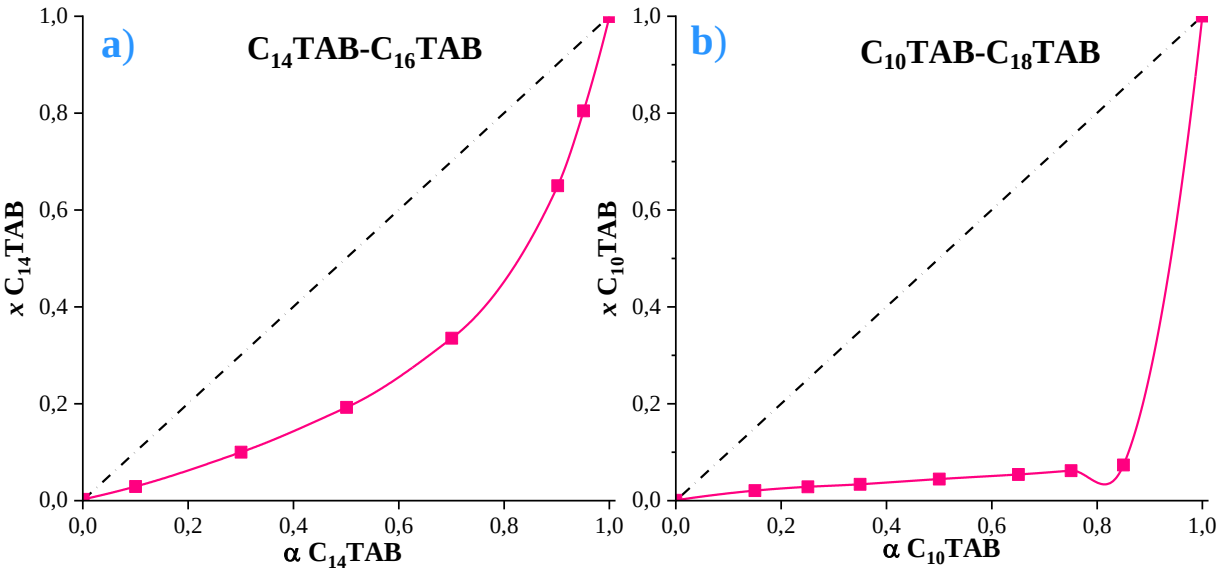


Figura 7.4: fracción molar del componente más hidrofílico en las micelas (x_i) vs. fracción molar total del mismo componente en la mezcla (α_i) para los sistemas a) $C_{14}TAB$-$C_{16}TAB$ y b) $C_{10}TAB$-$C_{18}TAB$.

Jabones de Potasio (KC_{nc})

En principio, se analizaron los sistemas KC_{10}-KC_{11} ($\Delta nc = 1$), KC_{10}-KC_{12} ($\Delta nc = 2$) y KC_{10}-KC_{14} ($\Delta nc = 4$), los cuales tienen en común al componente KC_{10} (Figura 7.5).

La pendiente de G_{exc}/RTx_ix_j en función de la fracción molar del componente más hidrofílico en las micelas (x_i) (Figura 7.5a) es positiva ($W_{ij}/RT < W_{ji}/RT$), lo que implica que es más fácil introducir el componente más corto *i* (más hidrofílico) en la micela del surfactante puro más largo *j* (más hidrofóbico), que viceversa.

La G_{exc} resultó siempre negativa, reflejando interacciones atractivas entre los componentes, siendo más negativa a medida que aumenta la longitud de la cadena del componente más largo.

Análogamente a la ley de Raoult, asumiendo que la solución intermicelar representa a la fase gaseosa, se graficó la actividad del componente más largo dentro de la micela (a_j) en función de la fracción molar total del componente más corto (α_i) (Figura 7.5b). a_j se calcula según la Ecuación 7.1.

$$a_j = CMC_{exp}\,\alpha_j \,/\, cmc_j = [j]_{CMC} \,/\, cmc_j \qquad (7.1)$$

Se observa que a_j aumenta a medida que se incrementa la longitud de la cadena de *j*. La Figura inserta en la Figura 7.5b muestra las CMCs experimentales.

El comportamiento de las actividades es consistente con los resultados obtenidos al graficar las composiciones de los agregados (x_i) en función de α_i para las mismas mezclas: las micelas fueron siempre más ricas en el componente más largo y a mayor longitud de la cadena de *j*, más rica es la micela en este componente (Figura 7.5c).

En la Figura 7.5d se observa una transición de una *micelización en un paso* a una *micelización en dos pasos* al aumentar Δnc.

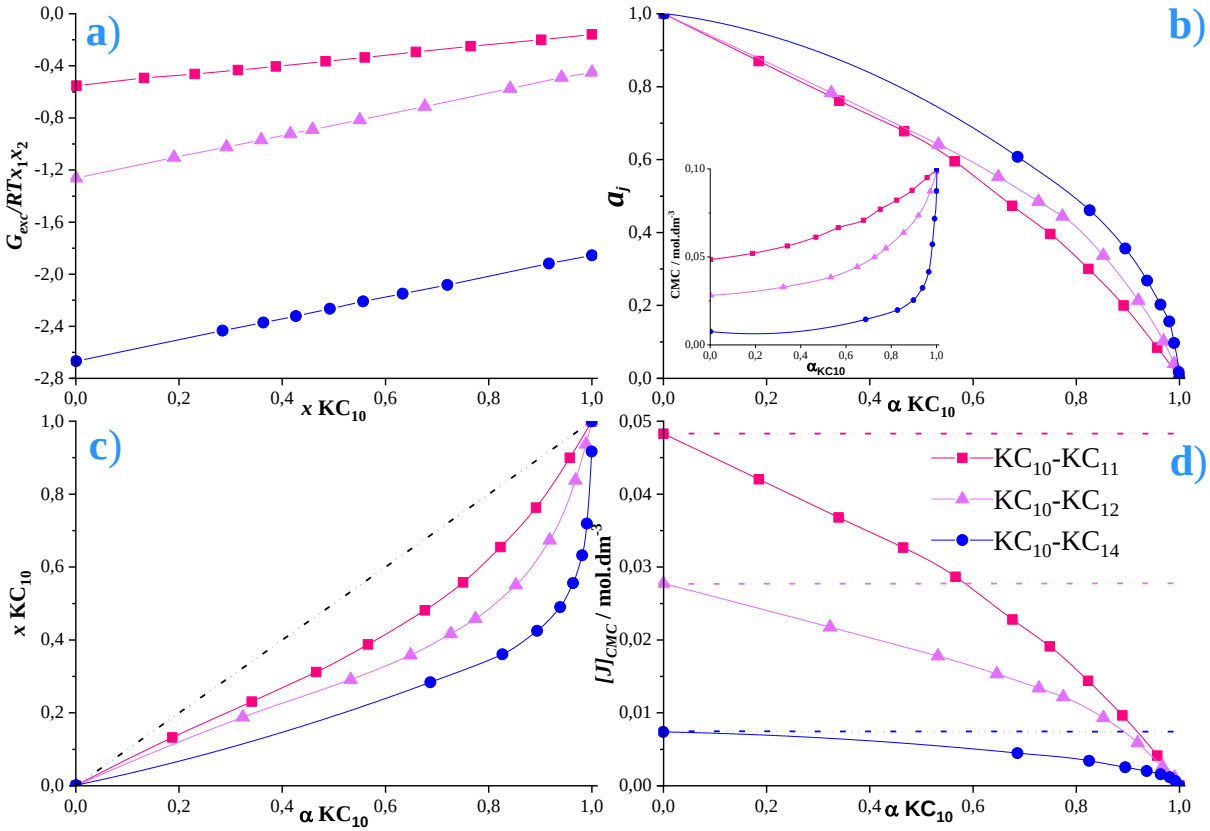


Figura 7.5: a) energía libre en exceso (G_{exc}/RTx_ix_j); b) actividad del componente más largo dentro de las micelas (a_j); c) fracción molar del componente más hidrofílico en las micelas (x_{KC10}) y d) concentración del componente más hidrofóbico en la CMC_{exp} ($[j]_{CMC}$) para los sistemas KC_{10}-KC_{11} (Δnc = 1), KC_{10}-KC_{12} (Δnc = 2) y KC_{10}-KC_{14} (Δnc = 4).

Se realizó el mismo análisis para otros sistemas y se obtuvieron resultados similares (Figura 7.6, Figura 7.7, Figura 7.8 y Figura 7.9).

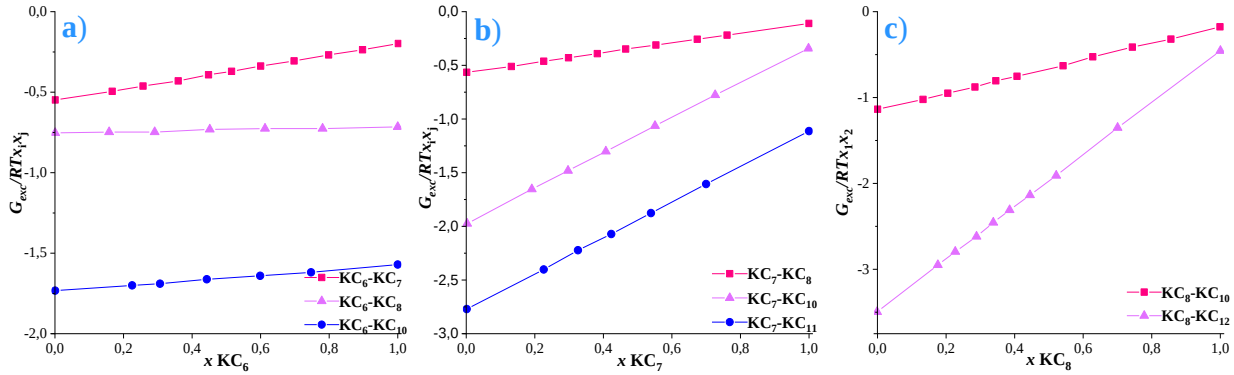


Figura 7.6: energía libre en exceso (G_{exc}/RTx_ix_j) vs. fracción molar en las micelas (x_i) para los sistemas: a) KC_6-KC_7, KC_6-KC_8 y KC_6-KC_{10} ; b) KC_7-KC_8, KC_7-KC_{10}, KC_7-KC_{11} y c) KC_8-KC_{10} y KC_8-KC_{12}.

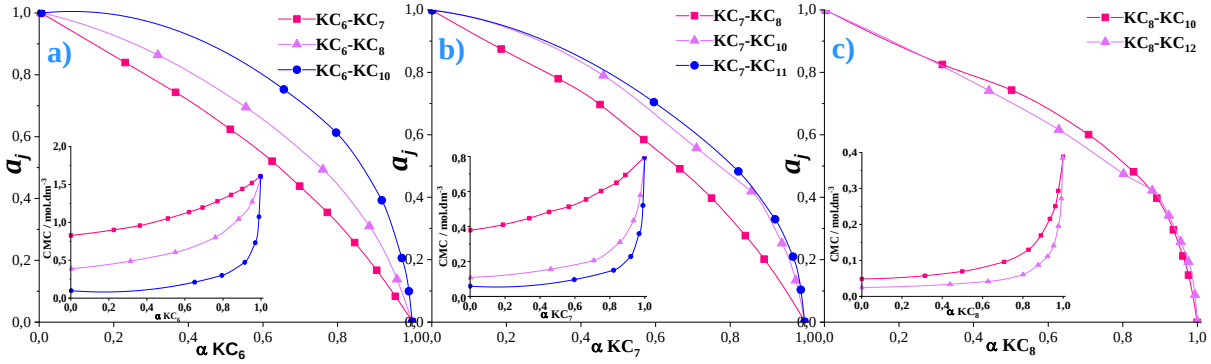


Figura 7.7: actividad del componente más hidrofóbico (a_j) vs. fracción molar total del componente más hidrofílico (α_i). Figuras insertas: CMC_{exp} de las mezclas vs. α_i . Sistemas a) KC_6-KC_7, KC_6-KC_8 y KC_6-KC_{10} ; b) KC_7-KC_8, KC_7-KC_{10}, KC_7-KC_{11} y c) KC_8-KC_{10} y KC_8-KC_{12}.

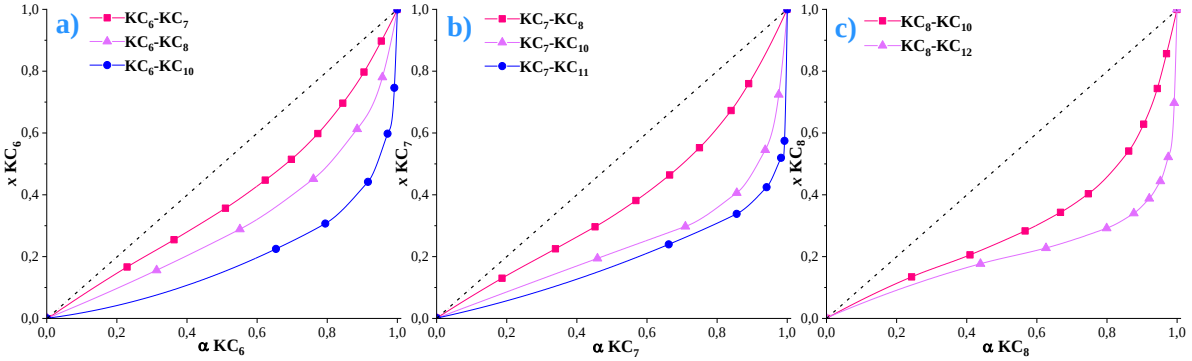


Figura 7.8: fracción molar del componente más hidrofílico en las micelas (x_i) vs. fracción molar total del mismo componente (α_i) para los sistemas: a) KC_6-KC_7, KC_6-KC_8 y KC_6-KC_{10} ; b) KC_7-KC_8, KC_7-KC_{10}, KC_7-KC_{11} y c) KC_8-KC_{10} y KC_8-KC_{12}.

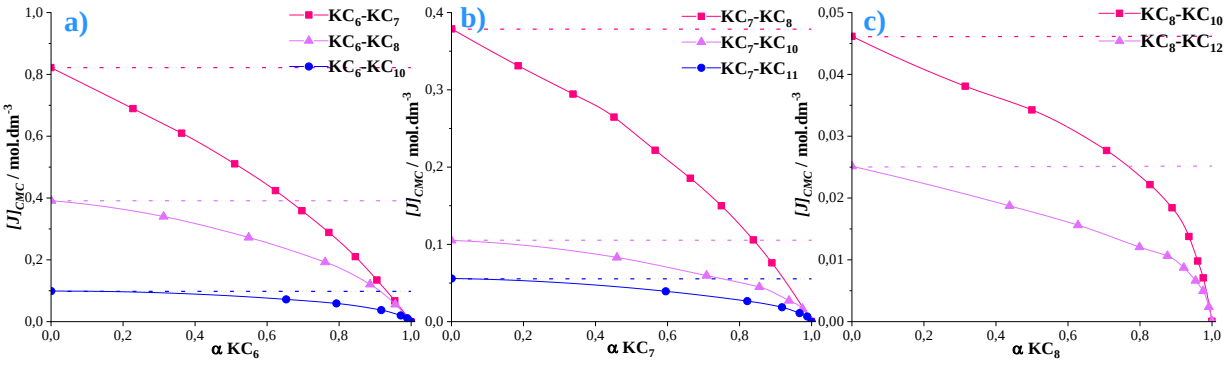


Figura 7.9: concentración del componente más hidrofóbico en la CMC_{exp} ($[j]_{CMC}$) vs. fracción molar total del surfactante *i* (α_i) para los sistemas: a) KC_6-KC_7, KC_6-KC_8 y KC_6-KC_{10} ; b) KC_7-KC_8, KC_7-KC_{10}, KC_7-KC_{11} y c) KC_8-KC_{10} y KC_8-KC_{12}.

En la Figura 7.10 se comparan las composiciones de los agregados utilizando el método desarrollado por Letellier [11] (ver Capítulo 2: Método de Letellier) y EOMMM, obteniéndose

una buena concordancia en los resultados por ambos métodos, y confirmando que las micelas son más ricas en el componente más largo cuando aumenta la longitud de su cadena.

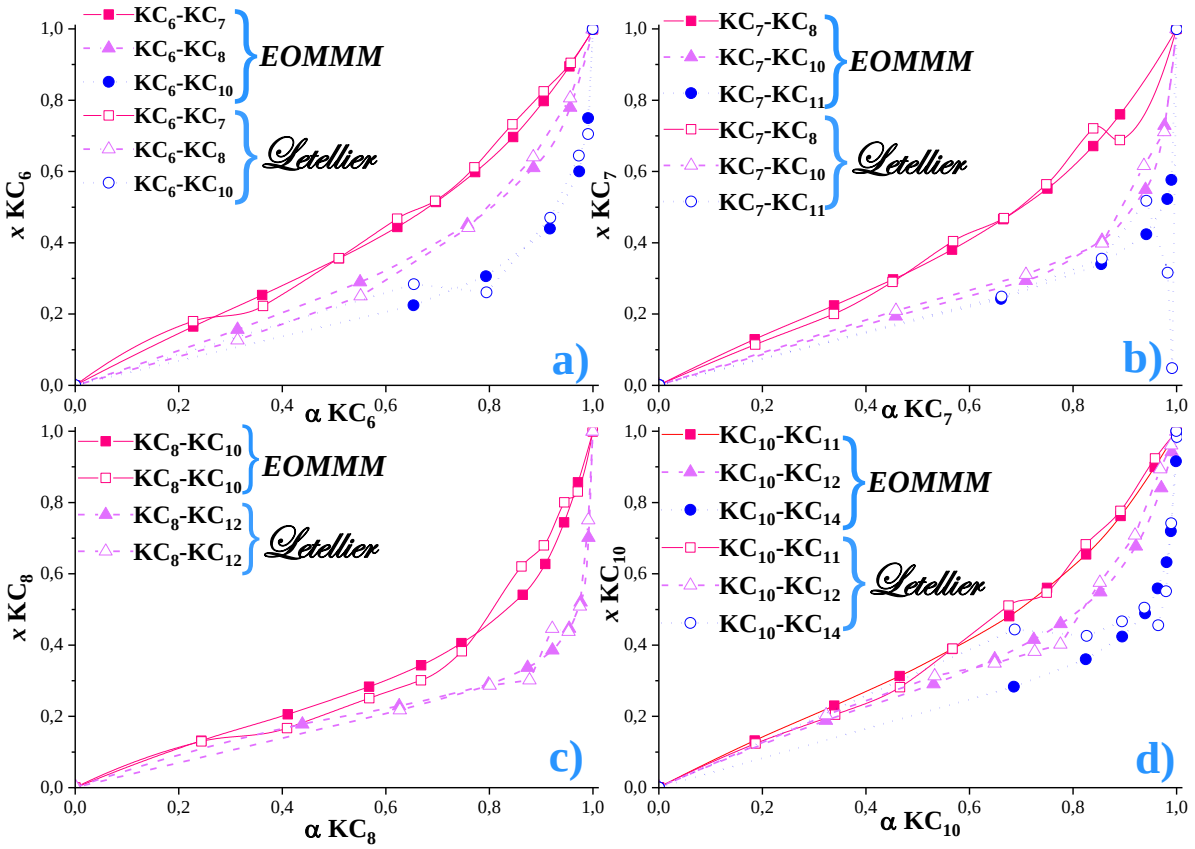


Figura 7.10: fracción molar del componente más hidrofílico en las micelas (x_i) vs. fracción molar total del mismo componente (α_i) utilizando EOMMM y método de Letellier para los sistemas: a) KC_6-KC_7, KC_6-KC_8 y KC_6-KC_{10} ; b) KC_7-KC_8, KC_7-KC_{10}, KC_7-KC_{11}; c) KC_8-KC_{10} y KC_8-KC_{12} y d) KC_{10}-KC_{11}, KC_{10}-KC_{12} y KC_{10}-KC_{14}.

Cloruro de alquilamonio ($C_{nc}AC$)

El comportamiento general de la mezcla $C_{10}AC$-$C_{12}AC$ es el esperado según las observaciones de los sistemas anteriores: el sistema es asimétrico con $W_{C10AC\text{-}C12AC} < W_{C12AC\text{-}C10AC}$ (es energéticamente más favorable introducir una molécula de $C_{10}AC$ en una micela pura de $C_{12}AC$ que viceversa); la CMC_{exp} es casi ideal y el comportamiento de $[C_{12}AC]_{CMC}$ corresponde a una *micelización en un solo paso*. Además, la G_{exc} fue siempre negativa, con un mínimo en $\alpha_{C10AC} \approx 0{,}7$, donde los γ se intersecan. Con EOMMM se reveló que $x_{C10AC} < x_{C12AC}$ para todo el intervalo de composiciones. Estos resultados se compararon con dos metodologías

independientes: Letellier (porque los datos experimentales de este sistema están muy bien distribuidos) y Motomura [6] (Figura 7.11). Este último es un modelo que pretende subsanar las limitaciones de la TSR contemplando el tipo de surfactantes y contraiones presentes en la mezcla [12] (una explicación más detallada se presenta en el Capítulo 8: Método de Motomura). Los resultados de EOMMM y el método propuesto por Letellier son consistentes, no así los de Motomura.

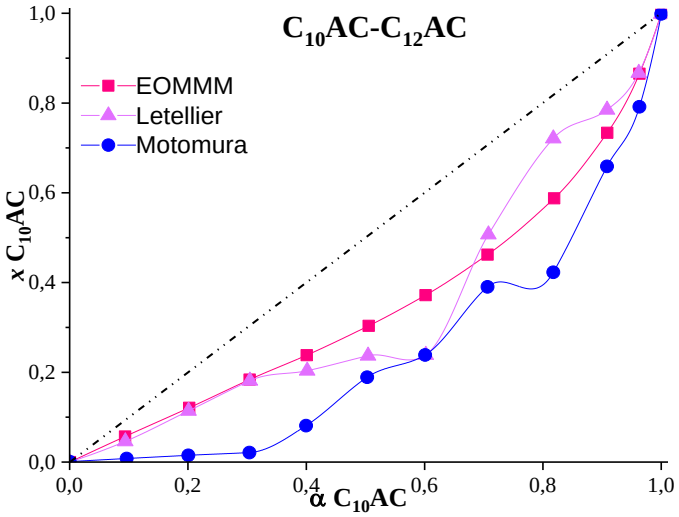


Figura 7.11: fracción molar de $C_{10}AC$ en las micelas (x_{C10AC}) del sistema $C_{10}AC$ - $C_{12}AC$ vs. fracción molar total de $C_{10}AC$ en la mezcla, obtenida con EOMMM, el método de Letellier y el método de Motomura [6].

Alquilsulfiniletanoles ($C_{nc}SE$)

El sistema C_8SE-$C_{10}SE$ es no iónico y tiene comportamiento termodinámico asimétrico: el surfactante C_8SE tiene mayor afinidad por las micelas puras de $C_{10}SE$ que viceversa. Además, se comporta casi idealmente, lo cual se refleja en los valores bajos de G_{exc} (Figura 7.12). Se reportaron comportamientos asimétricos e ideales en la serie de homólogos $C_{nC}TAB$ y en el Capítulo 6 (sistema TX100-DTAB). Para $\alpha_{C8SE} > 0,9$ G_{exc} es positiva, reforzando que la introducción del componente largo en las micelas del corto es energéticamente menos favorable que en la micelización ideal. De todos modos, la micelización ocurre ya que G_{total} es negativa.

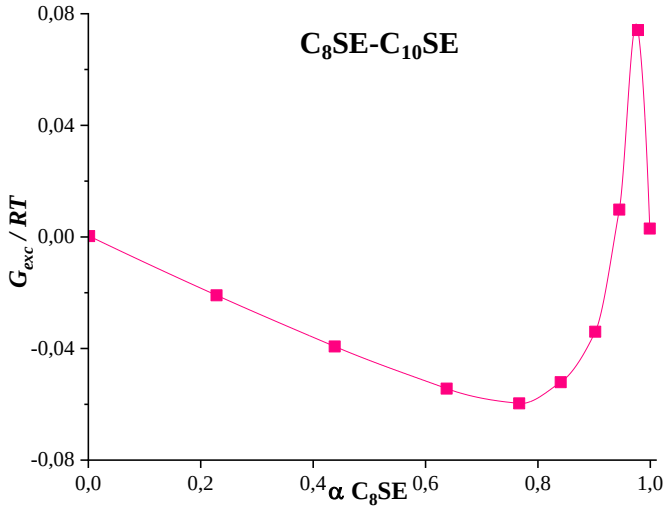


Figura 7.12: energía libre en exceso (G_{exc}/RT) vs. fracción molar total de C_8SE (α_{C8SE}) para el sistema C_8SE - $C_{10}SE$.

A partir de la concentración del componente más hidrofóbico en la CMC de la mezcla ($[C_{10}SE]_{CMC}$) se detectó que ocurre una *micelización en dos pasos* ($[C_{10}SE]_{CMC} \approx CMC_{C10SE}$ para $\alpha_{C8SE} \leq 0{,}7$). La micelización de C_8SE sólo es considerable cuando su composición en la mezcla total es alta y, por lo tanto, las micelas son ricas en $C_{10}SE$ en un amplio intervalo de composiciones, tal como se observa en la Figura 7.13 donde se compara la composición de los agregados obtenida con EOMMM y con el método de Motomura. Pareciera entonces, que el C_8SE se comporta como un cosolvente, haciendo más solubles las micelas de $C_{10}SE$.

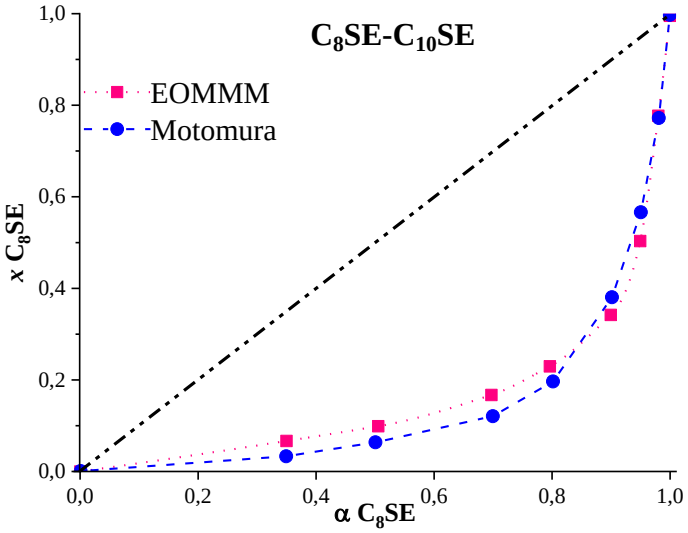


Figura7.13: fracción molar en las micelas de C_8SE obtenidas con EOMMM y el método de Motomura [13] vs. fracción molar total de C_8SE para el sistema C_8SE - $C_{10}SE$.

Tritones

En este grupo los componentes de las mezclas tienen las mismas cadenas hidrocarbonadas, pero difieren en el tamaño y la hidrofilia de la cabeza polar no iónica. El grupo hidrofílico del Triton X165 (TX165) es una cadena de 16 unidades de oxietileno, siendo el componente más soluble en la mezcla, mientras que el Triton X100 (TX100) tiene una cadena de 9-10 unidades de oxietileno y es el surfactante más hidrofóbico.

Observando los valores de CMCs experimentales se puede notar una importante interacción sinérgica, que es responsable de la desviación de la micelización ideal. En los sistemas presentados previamente, los valores de CMC_{exp} siempre estuvieron entre los valores de CMC de los componentes puros. Sin embargo, en este sistema la CMC_{exp} alcanza valores más bajos que los correspondientes al componente más hidrofóbico para $\alpha_{TX100} > 0{,}5$. Esto es compatible con un azeótropo en $\alpha_{TX100} \approx 0{,}8$, es decir, un punto donde la composición de micelas es la misma que la composición de la solución de surfactantes monoméricos (Figura 7.14).

Es bien sabido que los sistemas con dos surfactantes que exhiben repulsión mutua dentro de sus micelas mezcladas (antagonismo entre sus componentes, como los formados por tensioactivos fluorocarbonados e hidrocarbonados) pueden presentar un azeótropo cercano al máximo de la curva CMC de la mezcla [14].

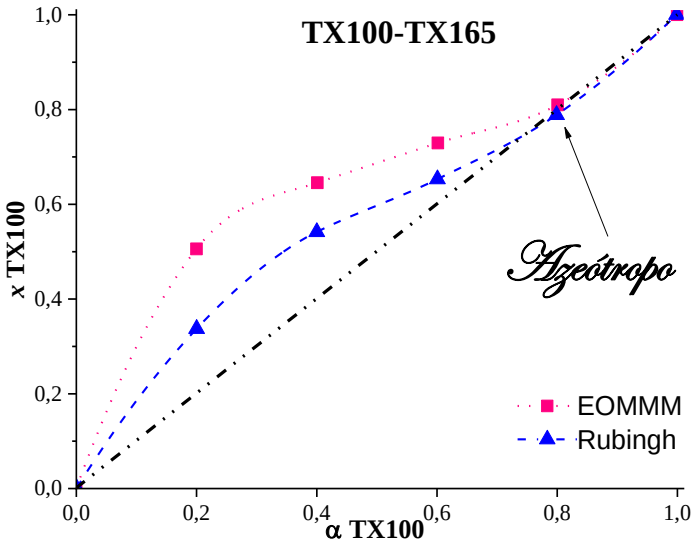


Figura 7.14: fracción molar de TX100 en las micelas (x_{TX100}) vs. fracción molar total de TX100 en la mezcla (α_{TX100}) obtenida con EOMMM y Rubingh [7] para el sistema TX100-TX165.

El comportamiento termodinámico del sistema es asimétrico y se produce *micelización en un paso*, concretamente, una micelización cooperativa en todo el rango de composiciones. El grupo polar de ambos surfactantes está muy hidratado, lo cual influye en sus interacciones estéricas en la capa hidrofílica de las micelas: la introducción de una molécula de TX-100 en una micela de TX-165 implica atravesar una capa de hidratación más gruesa que la de la micela de TX-100.

Szymczyk y Jahczuk [7] confirmaron la existencia de un efecto sinérgico en la formación de las micelas e informaron el mayor efecto sinérgico en α_{TX100}= 0,6, mientras en el presente trabajo el mínimo de G_{exc} se encontró en $\alpha_{TX100} \approx 0,7$. Esta diferencia puede deberse a que dichos autores utilizaron un modelo que asume un comportamiento termodinámico simétrico (modelo de Rubingh) mientras que el sistema ha mostrado tener un comportamiento muy asimétrico.

7.3 Conclusiones

De un extenso análisis de mezclas de surfactantes homólogos, empleando EOMMM y otros modelos de micelización, se pudo demostrar que estos sistemas no sólo no son

necesariamente ideales, sino que también tienen predominantemente comportamiento termodinámico asimétrico. Adicionalmente, cada serie de mezclas de surfactantes homólogos tiene sus propias características. Nuevamente se puedo evidenciar que la idealidad no implica simetría y que la micelización ocurre incluso cuando la energía libre en exceso sea levemente positiva, pero con energía libre total negativa.

Cuando las series homólogas difieren en la longitud de las cadenas hidrocarbonadas, las micelas son más ricas en el componente más largo. Más aun, cuanto más larga es la cadena del surfactante más largo (y mayor Δn_C), más rica es la micela en este componente.

Se identificaron dos tipos de comportamiento a bajas concentraciones del componente más hidrofílico en la CMC de las mezclas de surfactantes: la *micelización en un paso* donde ambos componentes se agregan en una proporción casi similar (por ejemplo, en el sistema TX100-TX165); y la *micelización en dos pasos*, con baja proporción del componente más hidrofílico, siendo las micelas puras o casi puras en el componente más hidrofóbico (por ejemplo, el sistema C_{10}TAB-C_{18}TAB). Se podría decir que una *micelización en dos pasos* es necesariamente asimétrica, pero un comportamiento termodinámico asimétrico no implica necesariamente una *micelización en dos pasos*.

Todos los sistemas de homólogos analizados resultaron tener interacciones atractivas entre los componentes. La energía libre en exceso en los jabones de potasio es cada vez más negativa a medida que aumentan Δn_C y la longitud de la cadena del componente más largo. Cuando las interacciones son fuertemente atractivas, la CMC experimental de las mezclas puede incluso disminuir a valores más bajos que la CMC del componente más hidrofóbico y en el mínimo de la CMC se puede manifestar un azeótropo (sistema TX100 - TX165).

Bibliografía

[1] R. B. Pereyra, G. A. Durand, M. Fernández Leyes, H. Ritacco, E. P. Schulz, Homologous mixed micellar systems with non-ideal and asymmetric thermodynamic behavior, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 594 (2020) 124626.

[2] P.M. Holland, Nonideal mixed micellar solutions, Adv. Colloid Interface Sci. 26 (1986) 111−129.

[3] P.C. Schulz, J.L. Rodriguez, R.M. Minardi, M.B. Sierra, M.A. Morini, Are the mixtures of homologous surfactants ideal? J. Colloid Interface Sci. 303 (1) (2006) 264−271.

[4] G. Basu Ray, I. Chakraborty, S.P. Moulik, R. Palepu, Self-aggregation of alkyltrimethylammonium bromides (C10-, C12, C14, and C16TAB) and their binary mixtures in aqueous medium: a critical and comprehensive assessment of interfacial behavior and bulk properties with reference to two types of micelle formation, Langmir 21 (2005) 10958–10967.

[5] K. Shinoda, The critical micelle concentration of soap mixtures (two-component mixture), J. Phys. Chem. 58 (7) (1954) 541–544.

[6] K. Motomura, M. Aratono, K. Ogino, M. Abe (Eds.), Mixed Surfactant Systems, Dekker, 1993, pp. 99–142 New York chapter 4.

[7] K. Szymczyk, B. Janczuk, The properties of a binary mixture of nonionic surfactants in water at the water/air interface, Langmuir 23 (2007) 4972–4981.

[8] P. Serafini, M. Fernandez Leyes, J.F. Sánchez, R.B. Pereyra, E.P. Schulz, G.A. Durand, P.C. Schulz, H. Ritacco, The aqueous Triton X-100 – dodecyltrimethylammonium bromidemicellar mixed system. Experimental results and thermodynamic analysis, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 559 (2018) 127–135.

[9] M. Swanson-Vethamuthu, Eloi Feitosa, W. Brown, Salt-induced sphere-to-disk transition of octadecyltrimethylammonium bromide micelles, Langmuir 14 (1998) 1590–1596.

[10] E. P. Schulz, A. Piñeiro, J. L. Rodríguez, R. M. Minardi, M. Frechero, P. C. Schulz, Intermediate structures for higher level arrangements: catching disk-like micelles in decane phosphonic acid aqueous solutions, J Phys. Chem B, 117 (2013) 6231-6240.

[11] P. Letellier, A. Mayaffre, M. Turmine, Thermodynamics of mixed micelles: determination of the aggregate composition, J. Colloid Interface Sci. 327 (2008) 186–190.

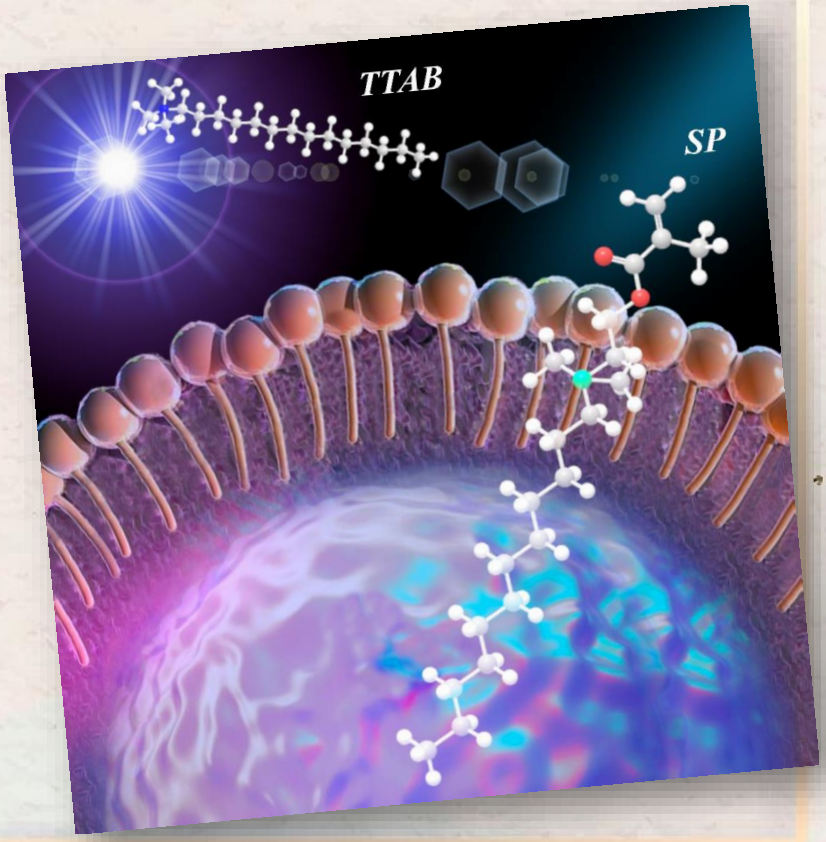
[12] K. Motomura, M. Yamanaka, M. Aratono, Thermodynamic consideration of the mixed micelle of surfactants, Colloid Polym. Sci. 262 (1984) 948–955.

[13] J. Scamehorn, Phenomena in mixed surfactant systems, ACS Symp. Ser. 311 (1986) 30.

[14] N. Funasaki, Coexistence of Two Kinds of Mixed Micelles of Fluorocarbon and Hydrocarbon Surfactants, Chapter 5, (2020), pp. 145–187.

8

Mezclas de Bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio (SP) Bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB) [1]



[1] ***Romina Belén Pereyra***, *Marcos D. Fernández Leyes, Gustavo F. Silbestri, Guillermo A. Durand, Pablo C. Schulz, Hernán A. Ritacco and Erica P. Schulz. "Experimental and thermodynamic analysis of mixed micelles formed by dodecylethylmethacrylatedimethylammonium bromide and tetradecyltrimethylammonium bromide." Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 614 (2021) 126118.*

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 614 (2021) 126118

Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

Experimental and thermodynamic analysis of mixed micelles formed by dodecylethylmethacrylatedimethylammonium bromide and tetradecyltrimethylammonium bromide

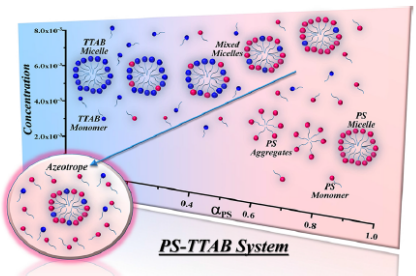
Romina B. Pereyra [a], Marcos D. Fernández Leyes [b,*], Gustavo F. Silbestri [a], Guillermo A. Durand [c], Pablo C. Schulz [a], Hernán A. Ritacco [b], Erica P. Schulz [a]

[a] Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Instituto de Química del Sur – INQUISUR (UNS-CONICET), Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina
[b] Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), Instituto de Física del Sur – IFISUR (UNS-CONICET), Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina
[c] Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina

HIGHLIGHTS

- The mixed system dodecylethylmethacrylatedimethylammonium bromide TTAB showed a non-ideal and very asymmetric behavior.
- There is repulsive interaction between PS and TTAB in the aggregates.
- The aggregation process becomes gradual, less cooperative, for mixtures rich in PS.
- When PS in the mixture is less than 70 %, micelles are mainly formed by TTAB.
- For mixtures with more than 80 % of PS, micelles are made up almost exclusively of PS.

GRAPHICAL ABSTRACT



8.1 Sistema estudiado

El conocimiento del comportamiento de fases de los surfactantes polimerizables es de importancia fundamental para el diseño de experimentos de polimerización con micelas actuando como microrreactores [2].

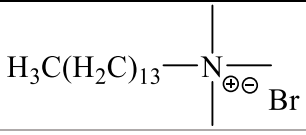
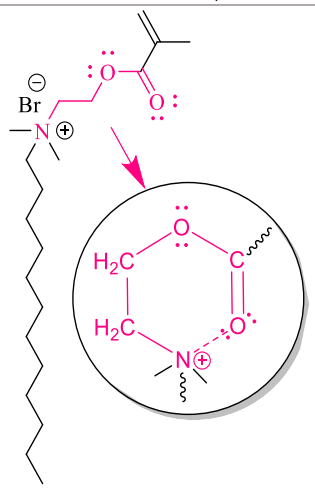
La composición y estructura molecular de las micelas tienen roles muy importantes en los procesos de polimerización, y esencialmente gobiernan las propiedades finales del polímero [3-6]. Los surfactantes polimerizables son foco de interés por sus prometedoras aplicaciones en varios campos de ciencias aplicadas e ingenierías [7-17].

Varios autores señalan que los procesos de polimerización sólo se observan a concentraciones por encima de la CMC, demostrando que la formación de la micelas es una condición necesaria para la polimerización [18]. Este fenómeno típicamente observado en todos los surfactantes polimerizables, se explica como un “efecto de condensación de monómeros”, que produce una aceleración del paso de propagación [19].

El surfactante polimerizable bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio (SP) presenta interacciones moleculares particulares [2], motivando su estudio combinado con un surfactante convencional, el bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB) [1] (Tabla 8.1). Los anfifilos polimerizables tienen un doble enlace vinílico, además de sus partes inherentemente hidrofílicas e hidrofóbicas.

Se emplearon distintas técnicas experimentales, incluyendo mediciones de potencial con un electrodo selectivo de ion surfactante de fabricación propia. Para la determinación de las CMC se emplearon tanto métodos tradicionales, como los procedimientos propuestos por Carpena [20] y Al-Soufi [21]. En el análisis de la termodinámica de micelización se aplicaron cuatro modelos teóricos: TSR, EOMMM, Letellier y Motomura.

Tabla 8.1: denominación y estructura de los surfactantes. En la Figura inserta se muestra la configuración anular que adopta el grupo polar del SP.

Surfactante	Estructura
Bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB)	
Bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio (SP)	

8.2 Resultados y discusión

Para determinar las CMCs de las mezclas se realizaron mediciones de conductividad, de espectroscopia UV-vis y de potencial utilizando un electrodo selectivo de ion surfactante y un electrodo selectivo de ion bromuro.

En la Figura 8.1 se muestran la conductividad específica (κ), la conductividad específica en exceso ($\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{extrap}$), la conductividad diferencial ($\Lambda_{dif} = \partial\kappa/\partial C$) y la conductividad molar ($\Lambda = \kappa/C$) en función de la concentración total de surfactante (C) para las mezclas con α_{SP} (fracción molar total de SP) = 0,1; 0,5 y 0,9. Λ_{dif} se obtuvo por diferenciación de un polinomio de segundo orden ajustado cada 3 puntos experimentales.

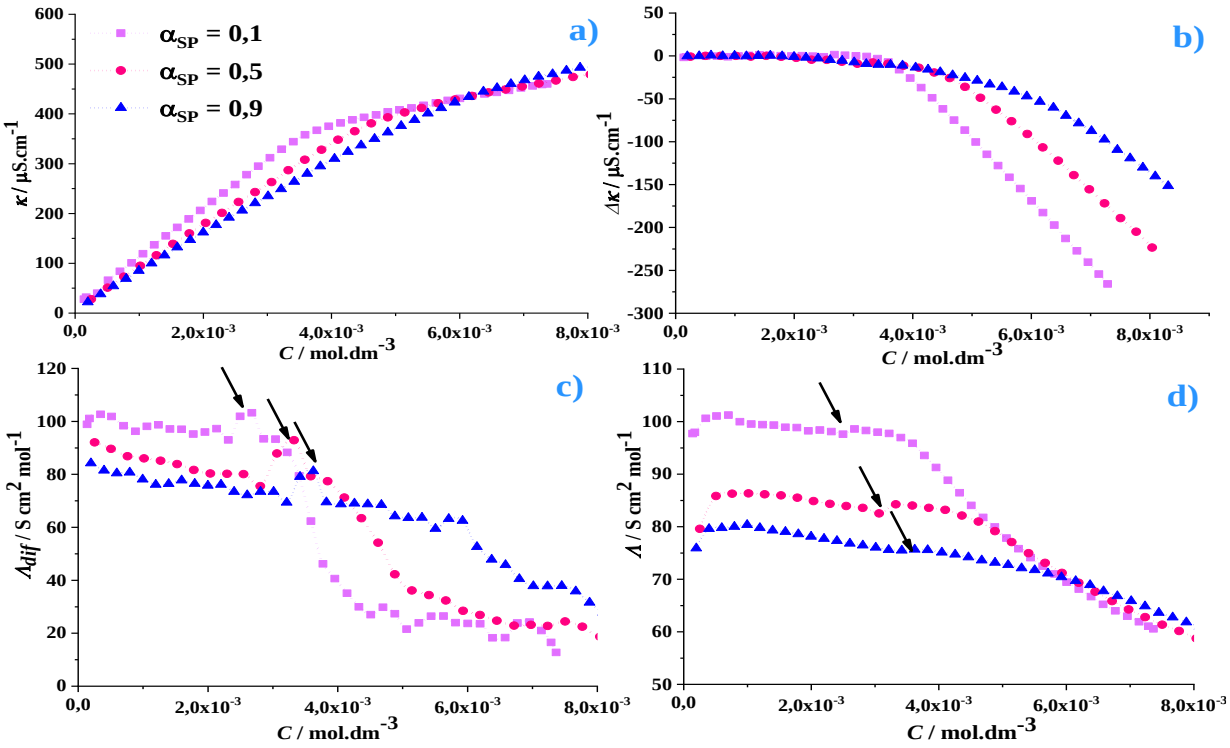


Figura 8.1: a) conductividad específica (κ), b) conductividad específica en exceso ($\Delta\kappa$), c) conductividad diferencial (Λ_{dif}) y d) conductividad molar (Λ) vs. concentración total de surfactante (C) para las fracciones molares totales α_{SP} = 0,1; 0,5 y 0,9.

La disminución de la pendiente κ cuando aumenta $\alpha_{SP,}$ con quiebres menos marcados en las CMCs, refleja una mayor contribución de las micelas a la conductividad total, que puede deberse a micelas más pequeñas y más ionizadas [22]. Se puede observar que a medida que aumenta α_{SP}, el quiebre en curvas de κ (Figura 8.1a) y $\Delta\kappa$ (Figura 8.1b) en las CMCs es menos abrupto. Esto se debe a una agregación más gradual del surfactante, con un aumento del intervalo de concentraciones que es en realidad la CMC, entre la concentración en que aparecen las primeras micelas (y una fracción del anfifilo adicionado permanece monomérico), y aquella en que prácticamente todo el surfactante que se adiciona va a formar micelas.

La curva de Λ_{dif} muestra pequeños máximos (indicados con flechas Figura 8.1c) y la de Λ presenta quiebres sutiles (indicados con flechas Figura 8.1d). Esto ocurre cuando inicialmente se forman agregados pequeños y muy ionizados, muy conductores. Luego, a

medida que aumenta la concentración, los contraiones se incorporan en la capa de Stern de la micela, su contribución a la conductividad disminuye y la Λ_{dif} disminuye.

Las diferentes técnicas experimentales y métodos usados para determinar las CMCs conducen frecuentemente a diferentes valores debido a la diferencia de sensibilidad, y a que pueden detectar diversos puntos de la región de transición entre solución monomérica pura y la región en que prácticamente todo el anfifilo agregado forma micelas. Adicionalmente, en muchos casos la elección de la concentración informada como CMC es más bien operacional y, en cierta forma, dependiente del criterio del investigador. Los métodos de Al-Soufi [21] y Carpena [20] intentan superar esta última fuente de variación. De todas maneras, cuando el intervalo de concentraciones que corresponde a la CMC es grande, este tipo de correcciones no tiene significado físico, salvo estandarizar el método como se define una CMC operacional en un dado trabajo.

Método de Carpena

Carpena *et al.* [20] mostraron que la dependencia de la Λ_{dif} con la C de surfactante se puede describir mediante una curva sigmoidal de Boltzmann (ecuación 8.1) y luego mediante la integración analítica se obtiene una función para κ que puede ser ajustada con los datos experimentales (ecuación 8.2).

$$\Lambda_{dif} = \frac{s_1 - s_2}{1 + exp\left(\frac{C - CMC}{\Delta CMC}\right)} + s_2 \qquad (8.1)$$

$$\kappa = \kappa_s + s_1 C + \Delta CMC(s_2 - s_1) ln\left[\frac{1 + exp\left(\frac{C - CMC}{\Delta CMC}\right)}{1 + exp\left(\frac{-CMC}{\Delta CMC}\right)}\right] \qquad (8.2)$$

Este modelo brinda las pendientes antes y después de la CMC (s_1 y s_2 respectivamente), la CMC (CMC_{Carp}) y el ΔCMC. Este último parámetro está relacionado con la cooperatividad del proceso de micelización o el "ancho de transición", considerando que dicho proceso no es abrupto. En este sentido el tratamiento de Carpena *et al.* define la CMC como el punto

central del intervalo de concentraciones correspondiente a la transición, la cual es una definición operacional elegida arbitrariamente comúnmente usada.

Método de Al-Soufi

Otra forma de determinar la CMC considerando la gradualidad del proceso de micelización es la desarrollada por Al-Soufi *et al.* [21]. Estos autores consideraron la propuesta de García-Mateos *et al.* [23] donde la segunda derivada de la conductividad con respecto a C se puede caracterizar como una función de Gauss. Aplicando la misma idea directamente sobre la concentración de monómero $[S]_{libre}$ (ecuación 8.3), e integrando dos veces, obtuvieron una expresión para la concentración de monómero en función de *C* (ecuación 8.4).

$$\frac{d^2[S]_{libre}}{d^2C} = -A\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}exp\left[-\frac{(C-CMC)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{8.3}$$

$$[S]_{libre} = CMC\left[1-\frac{A}{2}.\left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{\sigma}{CMC}exp\left(-\frac{(C-CMC)^2}{2\sigma^2}\right)+\cdots\right.\right.$$
$$\left.\left.\ldots+\left(\frac{C}{CMC}-1\right)\left(erf\left(\frac{C-CMC}{\sqrt{2}\sigma}\right)-1\right)\right)\right] \tag{8.4}$$

El ancho (σ) de la Gaussiana describe el intervalo de concentración de la región de transición, es decir, lo que en Carpena *et al.* se indica como ΔCMC. La definición de CMC en este tratamiento es la misma que en el caso de Carpena *et al.* La ecuación 8.4 permite obtener la CMC y el ancho relativo de transición (*r*), definido como $r = \sigma/CMC$. Para $r <$ 0,4, la constante de normalización $A \approx 1$.

La conductividad total (κ) es la debida a las contribuciones de los monómeros libres, considerada como ($s_1[S]_{libre}$), las micelas, considerada como ($s_2[S]_{mic}$) y el solvente κ_s, donde $[S]_{libre}$ y $[S]_{mic}$ son las concentraciones de surfactante monomérico y micelizado.

$$\kappa = s_1[S]_{libre} + s_2[S]_{mic} + \kappa_s \tag{8.5}$$

$$\kappa = s_1[S]_{libre} + s_2(C - [S]_{libre}) + \kappa_s \tag{8.6}$$

$$\kappa = (s_1 - s_2)\,[S]_{libre} + s_2 C + \kappa_s \qquad (8.7)$$

La última ecuación se puede ajustar directamente a los puntos de datos de conductividad para obtener la CMC ($CMC_{Al\text{-}S}$), s_1, s_2, r y $[S]_{libre\text{-}Al\text{-}S}$. La concentración de surfactante micelizado obtenido por Al-Soufi se calcula como la diferencia entre C y la concentración de surfactante monomérico que brinda el mismo método ($[S]_{mic\text{-}Al\text{-}S} = C - [S]_{libre\text{-}Al\text{-}S}$).

Se fabricó un electrodo selectivo de iones (ESI) en el que se incorporó una sal insoluble obtenida con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y dodecilsulfato de sodio (SDS). Este electrodo es sensible a iones surfactantes catiónicos no micelizados, es decir, tanto al ion surfactante del SP (SP^+) como al del TTAB (TTA^+). También se empleó un ESI sensible al ion bromuro libre ($[Br^-]_{libre}$).

El potencial de celda (E) se graficó en función de logaritmo de C, mostrando una buena respuesta Nernstiana a concentraciones menores que la CMC y quiebres en las CMC [24] (Figura 8.2).

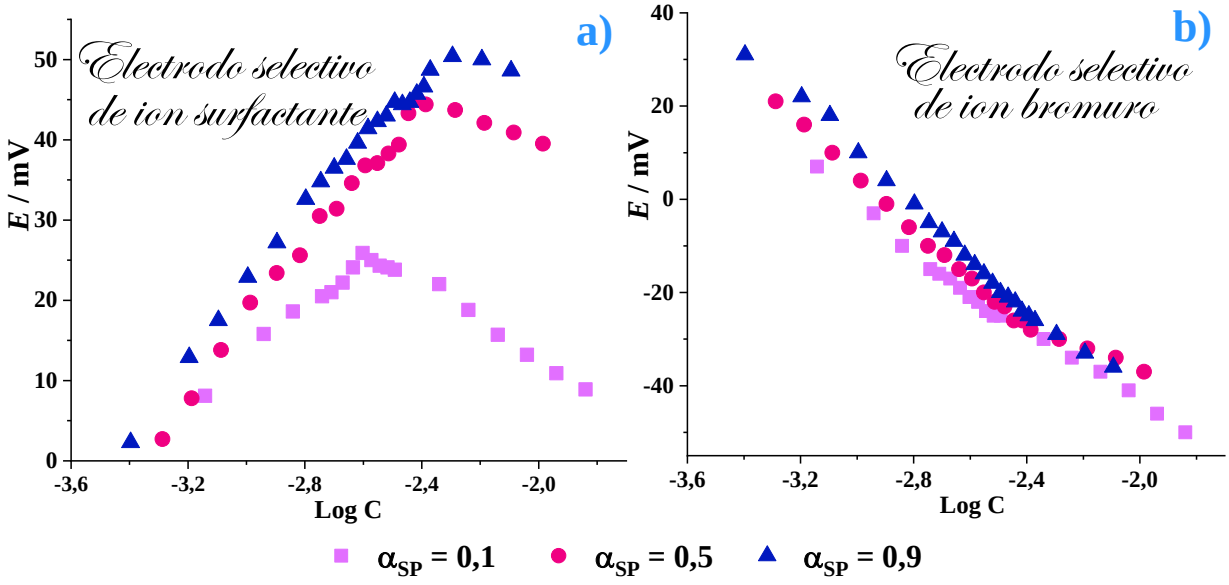


Figura 8.2: potencial (E) de electrodo selectivo de a) ion surfactante y b) bromuro vs. logaritmo de la concentración (Log C) para las mezclas con α_{PS} = 0,1; 0,5 y 0,9.

A concentraciones por debajo de la CMC, la concentración de monómeros libres es igual a la concentración total de surfactante, es decir, $[S^+]_{libre} = C = [SP^+]_{libre} + [TTA^+]_{libre}$. Cuando se forman agregados, la suma de la concentración de surfactantes libres y micelizados es igual a la concentración total, $C = [S^+]_{libre} + [S^+]_{mic}$. Para determinar $[S^+]_{libre}$ a cada C se emplea la ecuación de Nernst, es decir, se extrapola el valor de E correspondiente a la concentración total C a la recta de E vs. $Log\ C$ previa a la CMC obteniéndose el correspondiente valor de $[S^+]_{libre}$. La concentración de los iones surfactantes SP^+ y TTA^+ micelizados se calcula como $[S^+]_{mic} = C - [S^+]_{libre}$, y el despegue de $[S^+]_{mic}$ del cero indica el comienzo de la agregación.

Por debajo de la CMC, las soluciones de surfactante iónico se comportan como soluciones de electrolitos fuertes, por lo que la concentración total de Br^- libre ($[Br^-]_{libre}$) es igual a C. Por encima de la CMC, algunos de los iones bromuro son capturados por las micelas ($[Br^-]_{unido}$) debido a la alta densidad de carga superficial de los agregados. Dado que el ESI de Br^- determina $[Br^-]_{libre}$, se calcula $[Br^-]_{unido}$ como la diferencia entre C y $[Br^-]_{libre}$.

En la Figura 8.3 se muestra $[S^+]_{mic}$, $[S^+]_{libre}$, $[Br^-]_{unido}$ y $[Br^-]_{libre}$ obtenidas mediante ESI junto con las concentraciones de surfactante libre y micelizado calculados con el método de Al-Soufi y la segunda derivada de la concentración de monómero (representando el ancho de transición) en función de C para α_{SP} = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1. Para valores bajos de α_{SP} hay concordancia entre los resultados de ESI y el método de Al-Soufi. Por encima de α_{SP} = 0,5 las curvas $[S^+]_{libre}$ y $[Br^-]_{libre}$ reflejan dos estadios de agregación, los cuales indican cambios estructurales y son más notables cuando α_{SP} aumenta. El primero se evidencia como un pequeño cambio de pendiente que podría estar relacionado con la formación de pequeños agregados, completamente ionizados, a bajas concentraciones. El segundo se debe a la formación de micelas, ya que mediante ESI se observa un máximo típico de surfactantes catiónicos alrededor

de la CMC [24]. También se observa que al aumentar α_{SP}, el ancho de la curva Gaussiana crece, lo que sugiere que la transición se vuelve más gradual.

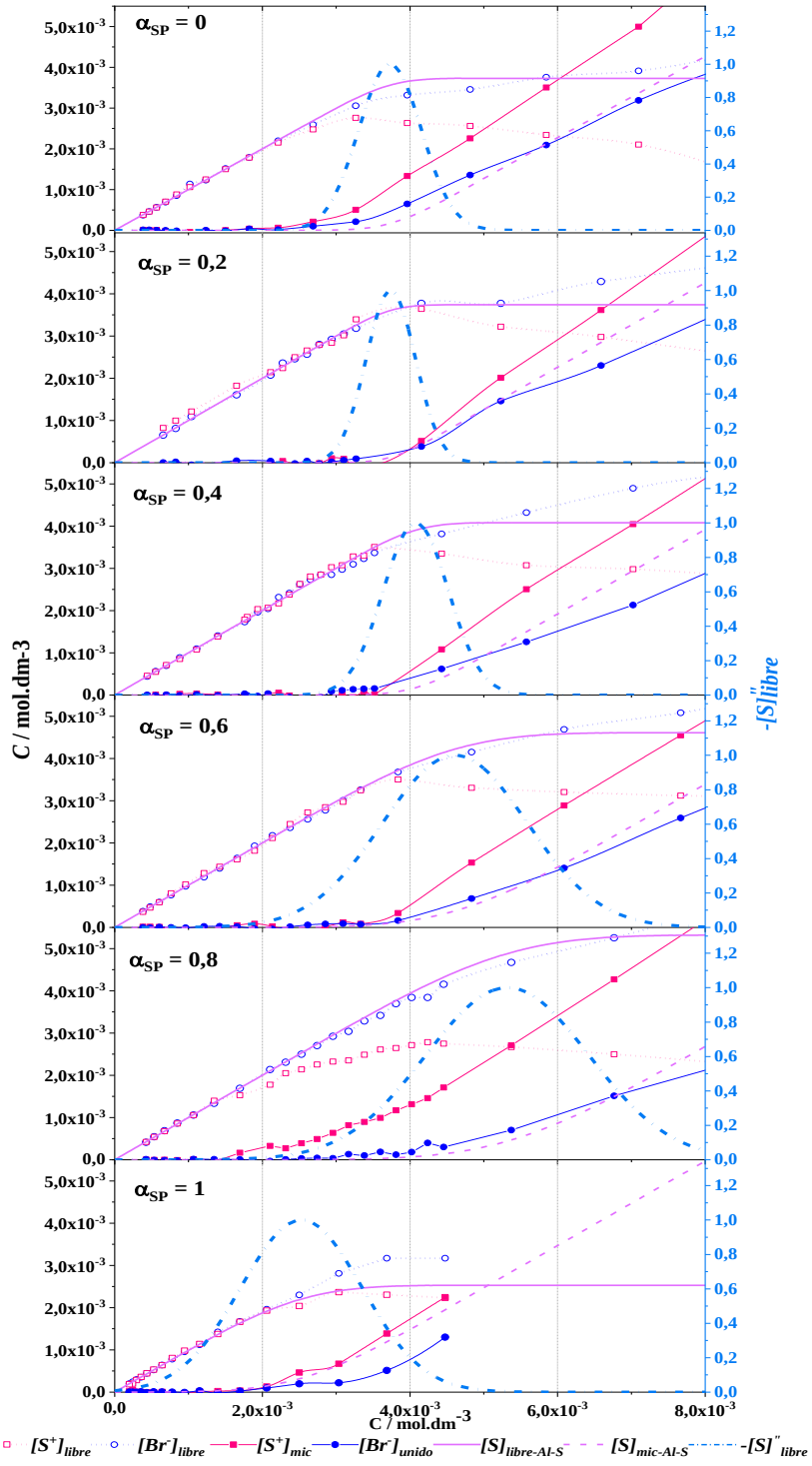


Figura 8.3: concentración total de monómeros PS Y TTAB ($[S^+]_{libre}$), concentración total de SP^+ y TTA^+ micelizados ($[S^+]_{mic}$), concentración total de Br^- libre ($[Br^-]_{libre}$) y concentración total de Br^- unido ($[Br^-]_{unido}$) determinadas con ESI, junto con la concentración de surfactante libre ($[S]_{free\text{-}Al\text{-}S}$), concentración de surfactante micelizado ($[S]_{mic\text{-}Al\text{-}S}$) y la segunda derivada de la concentración de monomero ($-[S]''_{libre}$) obtenidas con el procedimiento de Al-Soufi, vs. *C* para α_{SP} = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1.

Los espectros UV normalizados revelaron dos zonas: por debajo y por encima de 200 nm (Figura 8.4a). En la zona de alta energía se observaron picos que no cambian su forma a medida que aumenta la concentración de surfactante y corresponden a iones bromuro (λ = 194 - 198 nm) [25-26]. Por encima de λ = 200 nm se revelaron cuatro picos (206, 213, 218 y 223 nm) atribuibles al sistema π conjugado formado por grupos carbonilo y vinilo. Para altas concentraciones, el pico más importante es el de 223 nm, mientras que para las soluciones diluidas predomina el pico de 206 nm. Estos cambios pueden deberse a la variación de polaridad en los alrededores del grupo insaturado de SP por encima de CMC (debido a la concentración de cargas en la capa de Stern micelar, la constante dieléctrica local del agua es menor que en masa). Para analizar la variación del espectro de absorción del SP, ajustamos los espectros con seis curvas Gaussianas (Figura 8.4b) y comparamos la suma de las áreas atribuibles al SP (A_{3456}) con las del bromuro (A_{12}). La representación de la relación A_{3456} / A_{12} en función de C (Figura 8.4c) muestra una variación en la pendiente atribuible a un cambio en el entorno de los cromóforos, indicando la concentración a la que el SP se incorpora a los agregados y que podría usarse para determinar la CMC.

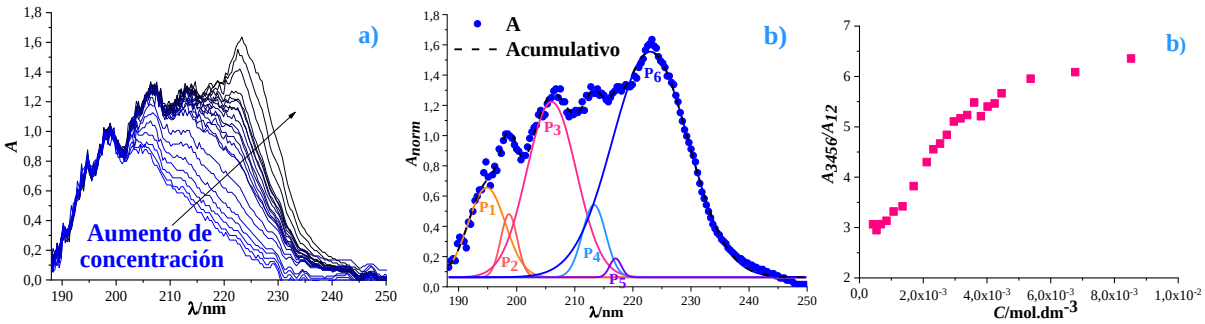


Figura 8.4: a) espectro UV normalizado; b) espectro UV ajustado para C = 8,52x10^{-3}mol.dm^{-3} y c) relación de áreas A_{3456} / A_{12} vs. concentración total de surfactante (C) para la mezcla con α_{PS} = 0,8.

En la Figura 8.5 se muestran las CMCs obtenidas mediante conductividad ($CMC_{\Delta\kappa}$), electrodo selectivo de ion surfactante ($CMC_{ESI\text{-}S}$) y electrodo selectivo de ion bromuro ($CMC_{ESI\text{-}}$

$_{Br}$), definidos como la intersección de los ajustes lineales por cuadrados mínimos antes y después de la CMC. Las concentraciones a las que el potencial del electrodo selectivo de iones comienza a desviarse de la linealidad pueden interpretarse como el comienzo de la agregación, y se representan en el gráfico como $CAC_{ESI\text{-}S}$. También se grafican las concentraciones a las que el SP comienza a incorporarse a los agregados ($CAC_{SP\text{-}UV}$), obtenidas a través de las relaciones de áreas de los espectros UV. Además, se muestra la CMC ideal calculada con la relación de Clint (CMC_{ideal}).

Cabe destacar que las CMC_S experimentales resultaron más altas que las ideales y el aumento de α_{SP} conduce a una mayor desviación de la idealidad. Considerando que las desviaciones positivas ocurren cuando hay repulsión entre los componentes de la mezcla, siendo máxima para $\alpha_{SP} = 0{,}9$, sospechamos que la formación de micelas mezcladas ricas en SP es energéticamente desfavorable ($G_{exc} > 0$).

Las CMCs obtenidas de literatura (CMC_{lit}) para los componentes puros también se representaron en Figura 8.5 [2, 27]. Para TTAB los valores son consistentes con los determinados en el presente trabajo, pero para SP existen discrepancias entre los diferentes autores, siendo nuestros resultados similares a los obtenidos por Gutiérrez-Hijar *et al.* [2].

La Figura 8.5 también reporta las CMCs obtenidas con las ecuaciones de Carpena y Al-Soufi (CMC_{Carp} y $CMC_{Al\text{-}S}$), junto con las regiones de transición indicadas como áreas sombreadas (ΔCMC y $rCMC$), obtenidas a partir de conductividad.

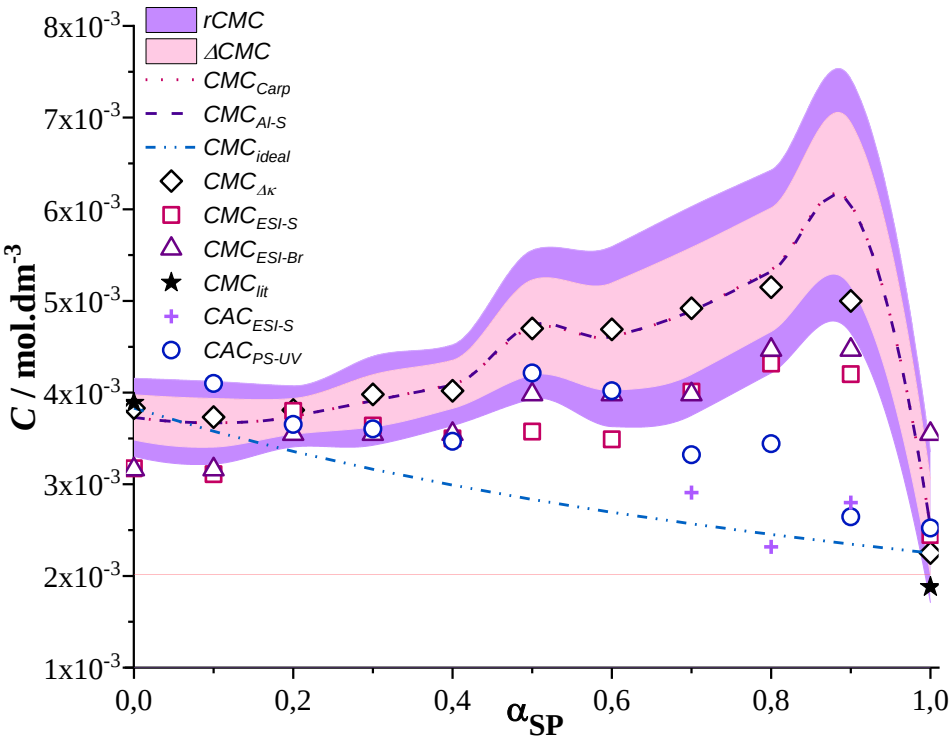


Figura 8.5: concentraciones micelares críticas de las mezclas obtenidas por conductividad en exceso ($CMC_{\Delta\kappa}$), electrodo selectivo de ion surfactante ($CMC_{ESI\text{-}S}$), electrodo selectivo de ion bromuro ($CMC_{ESI\text{-}Br}$), ecuaciones de Carpena y Al-Soufi (a partir de conductividad específica, CMC_{Carp} y $CMC_{Al\text{-}S}$ junto con sus respectivas regiones de transición indicadas como áreas sombreadas, *ΔCMC* y *rCMC*), relación de Clint (CMC_{ideal}), literatura (CMC_{lit}) y concentraciones a las que SP comienza a incorporarse a los agregados obtenidas con electrodo selectivo de surfactante ($CAC_{ESI\text{-}S}$) y espectroscopía UV ($CAC_{SP\text{-}UV}$). En la abscisa se expresa α_{SP}.

La Tabla 8.2 muestra el ancho relativo de transición obtenido con Carpena y Al-Soufi. Para las mezclas con $\alpha_{SP} \leq 0{,}4$ se obtuvieron valores de *r* entre 0,09 y 0,12 resultando similares a los valores reportados por Al-Soufi utilizando otras técnicas y otros surfactantes (*r* = 0,07-0,11 para dodecilsulfato de sodio (SDS); *r* = 0,16 para bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) y *r* = 0,11-0,15 para triton x100 (TX100)). Por otro lado, al aumentar α_{SP}, el ancho de la transición aumenta gradualmente, con *r* entre 0,17 y 0,33. Estos valores están por debajo de los valores reportados para otros compuestos (*r* = 0,48 para la sal sódica una mezcla compleja de ácidos alquilbencensulfónicos (LAS)) [21,28,29]. Nuestros criterios de búsqueda de CMCs concuerdan con los ajustes de los modelos de Al-Soufi y Carpena salvo para $\alpha = 0{,}9$.

Tabla 8.2: ancho relativo de transición obtenido mediante el método de Carpena y Al-Soufi.

α_{PS}	Carpena	Al-Soufi
	ΔCMC	$r = \sigma/CMC$
0,0	0,066	0,114
0,1	0,072	0,123
0,2	0,052	0,089
0,3	0,073	0,124
0,4	0,064	0,108
0,5	0,110	0,171
0,6	0,127	0,213
0,7	0,142	0,233
0,8	0,126	0,208
0,9	0,147	0,229
1,0	0,204	0,325

En general, las CMCs obtenidas por ESI y $\Delta\kappa$ siguen la misma tendencia y están dentro del área de transición determinada con los métodos de Carpena y Al-Soufi. Las diferencias son las esperadas por los diferentes fenómenos detectados (conductividad, agregación de iones tensioactivos, agregación de contraiones) y a diferentes definiciones operacionales de la CMC (punto medio de ΔCMC, comienzo de la agregación, etc.).

Para $\alpha_{SP} \geq 0,7$ se evidenció mediante electrodo selectivo de iones surfactante la formación de pequeños agregados a concentraciones muy bajas ($CAC_{ISE\text{-}S}$), y se detectó SP micelizado mediante espectroscopía UV ($CAC_{SP\text{-}UV}$) para las mismas mezclas a concentraciones similares. Esto sugiere que los pequeños agregados están formados sólo por SP y que el TTAB se incorpora a concentraciones más altas.

Las CMCs para SP puro (cmc_{SP}) resultaron notablemente más bajas que las CMCs de las mezclas ricas en SP en todas las técnicas implementadas. Los valores de cmc_{SP} reportados en literatura son diversos (obtenidos por conductividad): $7,29\times10^{-3}$ mol/dm^{-3} [30]; $5,9\times10^{-3}$ mol/dm^{-3} [31]; $3,6\times10^{-3}$ mol/dm^{-3} [32] y $1,96\text{x}10^{-3}$ mol/dm^{-3} [2]. Las diferencias podrían deberse a que el SP forma pequeñas micelas, difíciles de detectar, con un número de agregación de 11 [33], por lo que los investigadores han interpretado erróneamente la transición de micelas esféricas a micelas cilíndricas ($6,94\times10^{-3}$ mol/dm^{-3}) como cmc_{SP} [2].

La incorporación de TTAB a la mezcla, incluso en cantidades muy pequeñas, provoca que las moléculas de SP se comporten de una manera muy diferente. De la búsqueda bibliográfica surge que ciertas características de su estructura podrían explicar este comportamiento. Algunos autores sostienen que el grupo polimerizable está asociado al núcleo de la micela, contribuyendo a su hidrofobicidad [32]. Para que esto suceda, la polaridad del sustituyente éster debe reducirse y su interacción con la interfaz acuosa debe inhibirse. También sugieren que la interacción intramolecular entre el grupo carbonilo y el átomo de nitrógeno a través de una estructura cíclica de seis átomos puede satisfacer ambos requisitos (Figura inserta en Tabla 8.1). Esto también puede reducir la densidad de carga del grupo cabeza estimulando la micelización a bajas concentraciones. Otros autores [2] afirman que, si se forma la estructura cíclica, hay una pérdida de polaridad del grupo de cabeza causada por una estabilización de carga intramolecular, resultando una CMC aproximadamente un 45% más baja de la esperada.

Cuando el componente mayoritario en la solución es el SP, las mediciones de UV muestran que en la primera etapa del proceso de agregación se miceliza sólo el SP. Estos primeros agregados deben ser pequeños ya que las representaciones de conductividad específica no exhiben un quiebre visible, y las concentraciones en donde esto ocurre son cercanas a donde aparecen los máximos de Λ_{dif}. Se podría pensar entonces que el TTAB no participaría en esta primera etapa de agregación debido a su baja concentración y a que la concentración de SP es similar a cmc_{SP}. Luego, cuando aumenta en la solución la concentración de la mezcla de surfactantes, y consecuentemente la de TTAB, los agregados capturan moléculas de TTAB, generando micelas mezcladas. Estas micelas se forman a una concentración considerablemente superior a la ideal, lo que indica que son muy inestables debido a la repulsión entre los surfactantes que componen el sistema.

Se obtuvieron los grados de ionización micelar (*GI*) mediante la ecuación de Evans (ver Capítulo 1: 1.2 proceso de agregación micelar) y se muestran en la Tabla 8.3 junto con la

relación de pendientes antes y después de la CMC (s_2/s_1) obtenidas de las curvas de conductividad específica.

Tabla 8.3: grado de ionización (*GI*).

α_{SP}	*Grado de ionización* (*GI*)	
	Evans Ajuste lineal	s_2 / s_1 Ajuste lineal
0	0,293	0,259
0,1	0,297	0,239
0,2	0,265	0,217
0,3	0,278	0,234
0,4	0,328	0,284
0,5	0,287	0,259
0,6	0,307	0,255
0,7	0,333	0,302
0,8	0,377	0,352
0,9	0,386	0,386
1	0,635	0,877

Para el cálculo de *GI*, se utilizó un número de agregación (N_{ag}) de 70, que es el valor informado para TTAB [34] y es un valor razonable para micelas esféricas típicas (entre 50 y 100), con la excepción de las micelas puras de PS, con N_{ag} = 11 [33]. La reducción de N_{ag} de 70 a 11 causa un aumento de *GI* de 0,617 a 0,635. Los valores obtenidos para $\alpha_{SP} \leq 0,5$ son consistentes con los valores informados frecuentemente en la literatura para micelas catiónicas [35]. Para α_{SP} = 0,5–1 hay un aumento gradual de *GI* hasta α_{SP} = 0,9. Finalmente, para α_{SP} = 1 *GI* aumenta repentinamente a 0,6 – 0,8, dependiendo del método de cálculo. Teniendo en cuenta que el número de agregación de SP es bajo (N_{ag} = 11), se puede asumir que los agregados son tan pequeños que el potencial superficial es insuficiente para capturar muchos contraiones, estando altamente ionizados.

A continuación, se analiza en detalle la agregación a bajas concentraciones que se produce en mezclas ricas en SP. En la Figura 8.6 se muestra la concentración de surfactantes PS y TTAB libres ($[S^+]_{libre}$), de iones Br^- libres ($[Br^-]_{libre}$) y el exceso de conductividad específica ($\Delta\kappa$), en función de la concentración total de surfactantes (*C*) en la mezcla para α_{SP}

= 0,7. La notable reducción en la pendiente de la curva de $[S^+]_{libre}$ en la concentración C_1 indica el comienzo de la agregación. El cambio en la curva de Br^- libres es muy sutil, como se espera de estos pequeños agregados incapaces de capturar contraiones, es decir, están casi completamente ionizados ($GI \approx 1$). A concentraciones cercanas a C_1 hay un pequeño quiebre en $\Delta\kappa$ que confirma el inicio del proceso de agregación. Este cambio no es notable en la curva de κ pero se manifiesta en Λ_{dif} como un pequeño máximo y en Λ como un quiebre sutil (Figura 8.1). A una concentración más alta (C_2), hay una ruptura en la curva de $[Br^-]_{libre}$ sugiriendo que los agregados crecieron hasta el punto en que son capaces de capturar contraiones. Finalmente, la $CMC_{ISE\text{-}S,}$ calculada como la intersección de las tendencias lineales, proporciona valores mayores que C_2. Comportamientos similares se observaron para las mezclas con α_{PS} = 0,5; 0,8 y 0,9.

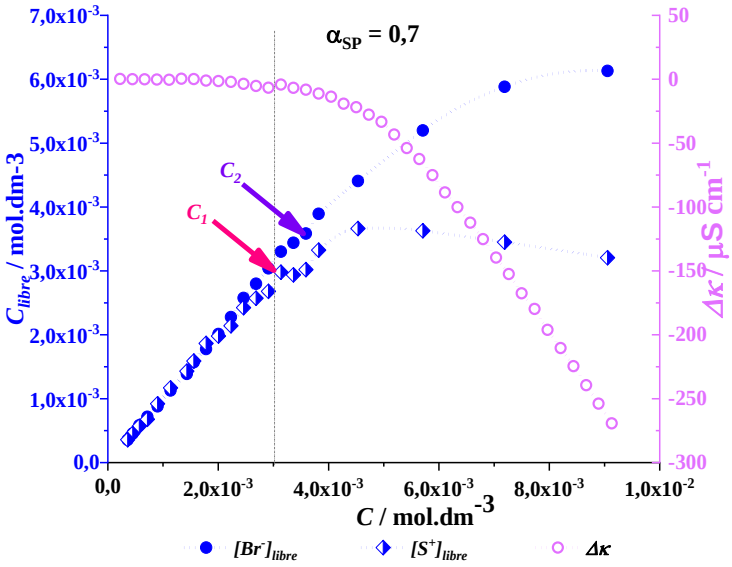


Figura 8.6: concentración total de monómeros PS y TTAB ($[S^+]_{libre}$), concentración total de iones bromuro libres ($[Br^-]_{libre}$) y conductividad específica en exceso ($\Delta\kappa$) en función de C para la mezcla con α_{SP} = 0,7.

La determinación de la composición de las micelas mezcladas con el modelo TSR resultó factible solo para las mezclas con α_{SP} = 0,1 – 0,4. Aunque el modelo no obedece la aplicabilidad de la relación Gibbs-Duhem, puede satisfacerse si se obtiene un valor único del parámetro de interacción intramicelar (β) para todo el intervalo de composiciones. Para el

sistema SP-TTAB los únicos valores obtenidos de β muestran una tendencia creciente, por lo que no es apropiado hacer un promedio (con valores de β desde 0,34 para α_{SP} = 0,1 hasta 1,19 para α_{SP} = 0,4) (Tabla 8.4).

Tabla 8.4: fracción molar de SP en las micelas mezcladas (x_{PS}) y parámetro de interacción intramicelar (β) obtenidos con el modelo TSR.

α_{SP}	x_{SP}	β
0,1	0,128	0,34
0,2	0,231	0,64
0,3	0,356	0,96
0,4	0,577	1,19

En la Figura 8.7 se graficó $G_{exc}/RTx_{SP}\,x_{TTAB}$ en función de x_{SP} (x_{SP} y x_{TTAB} fracciones molares de SP y TTAB en las micelas) obtenida con EOMMM, mostrando que el sistema es muy asimétrico, tal como era de esperar. La energía de introducir una molécula de SP en una micela pura de TTAB es $W_{SP\text{-}TTAB}/RT$ = - 1,51, es decir, el valor negativo indica interacción atractiva. Sin embargo, existe una interacción repulsiva al introducir una molécula de TTAB en una micela pura de PS ($W_{TTAB\text{-}PS}/RT$ = +6,87), tal como se dedujo previamente a partir de la desviación positiva de las CMCs experimentales respecto de la idealidad.

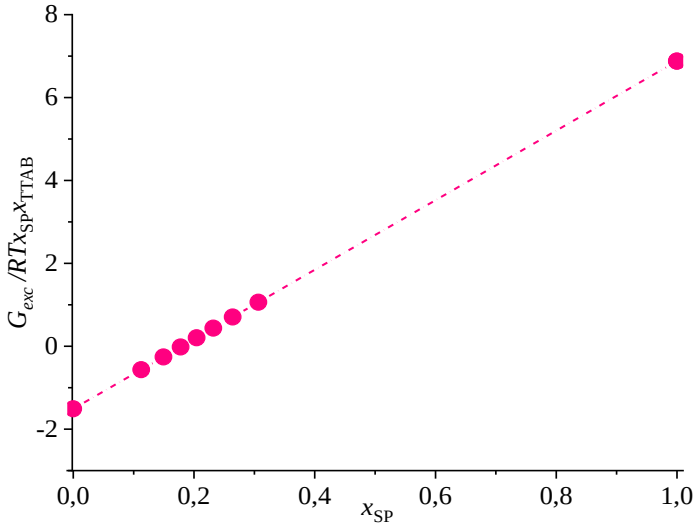


Figura 8.7: energía libre en exceso ($G_{exc}/RTx_{SP}\,x_{TTAB}$) vs. fracción molar de SP en las micelas (x_{SP}) obtenida con EOMMM.

La composición de las micelas se determinó mediante tres procedimientos: EOMMM, Motomura y Letellier (Figura 8.8), obteniéndose resultados consistentes con tendencias similares. Podemos observar que para valores de α_{SP} bajos las micelas son ricas en TTAB. Por encima de $\alpha_{SP} \approx 0{,}7$ hay un aumento abrupto de x_{SP}, lo cual es lógico ya que el valor positivo de $W_{TTAB\text{-}SP}/RT$ (+6,87) indica que la incorporación de moléculas de TTAB en las micelas de SP es energéticamente desfavorable.

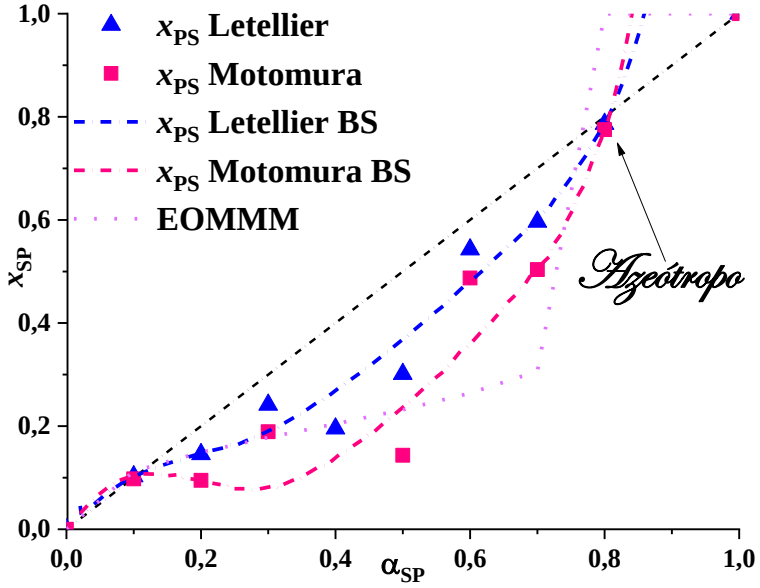


Figura 8.8: fracciones molares de SP en las micelas (x_{SP}) vs. α_{SP} obtenidas con los métodos EOMMM, Letellier y Motomura. x_{PS} Letellier BS y x_{PS} Motomura BS fueron obtenidos con B-splines.

Método de Motomura

Este modelo es un tratamiento termodinámico para la formación de micelas que intenta subsanar las limitaciones de la TSR y mejora sustancialmente las predicciones del modelo de separación de fases [36]. Para un sistema compuesto por los surfactantes 1 y 2, que se disocian en los iones ν_1 ($\nu_{1,a}$ y $\nu_{1,c}$) y ν_2 ($\nu_{2,b}$ y $\nu_{2,d}$) respectivamente, la CMC y la fracción molar total de los componentes en el sistema (α_1 y α_2) se expresan como:

$$CMC = (\nu_1\alpha_1 + \nu_2\alpha_2) \quad (8.8)$$

$$\alpha_1 = \frac{\nu_1\alpha_1}{(\nu_1\alpha_1 + \nu_2\alpha_2)} \quad (8.9)$$

$$\alpha_2 = \frac{\nu_2\alpha_2}{(\nu_1\alpha_1 + \nu_2\alpha_2)} \quad (8.10)$$

El modelo de Motomura tiene en cuenta el tipo de surfactantes y contraiones presentes en la mezcla. Para una mezcla de dos surfactantes iónicos que tienen el mismo contraión (SP y TTAB), la composición de las micelas mezcladas es determinada mediante la ecuación:

$$x_2 = \alpha_2 - \frac{2\alpha_1\alpha_2}{CMC}\left(\frac{\partial CMC}{\partial \alpha_2}\right) \quad (8.11)$$

Este modelo depende en gran medida de la precisión de las derivadas, por lo que también se requiere un gran conjunto de valores experimentales distribuidos uniformemente para tener una buena precisión.

Además, en la Figura 8.8 se observa un azeótropo (punto en el que la composición de las micelas es la misma que la de la solución) en $\alpha_{SP} \approx 0{,}75\text{-}0{,}8$. Pareciera haber otro en $\alpha_{SP} \approx 0{,}1$ pero se carece de puntos experimentales en el entorno como para asegurar su existencia. En los sistemas con antagonismo entre sus componentes, se puede encontrar un azeótropo cerca de la composición donde la CMC tiene un máximo [37], por ejemplo, en los sistemas LiFOS (perfluorooctanosulfonato de litio) - LiTS (tetradecilsulfato de litio) y LiFOS –LiDS (dodecilsulfato de litio) [38], y en el sistema TX100-TX165 (ver Capítulo 6) [39].

En la Figura 8.9 se muestran la concentración del componente más hidrofóbico en la CMC ($[SP]_{CMC} = \alpha_{SP} \cdot CMC_{\Delta\kappa}$), la CMC_{ideal}, la $CMC_{\Delta\kappa}$ y las CMC de los surfactantes puros (cmc_{SP} y cmc_{TTAB}) en función de α_{SP}. Es muy notable que para $\alpha_{SP} \geq 0{,}5$, $[SP]_{CMC}$ es siempre mayor que cmc_{SP} debido a las interacciones repulsivas entre los componentes de las micelas. La desviación positiva respecto a la idealidad para valores altos de α_{SP} indica que las moléculas de SP y TTAB tienden a excluirse mutuamente. Además, las estimaciones con EOMMM de x_{SP} para $\alpha_{SP} = 0{,}8$ y 0,9 son cercanas a la unidad, con $W_{TTAB\text{-}SP}/RT > 0$ indicando que la inclusión de TTAB en las micelas de SP es muy desfavorable.

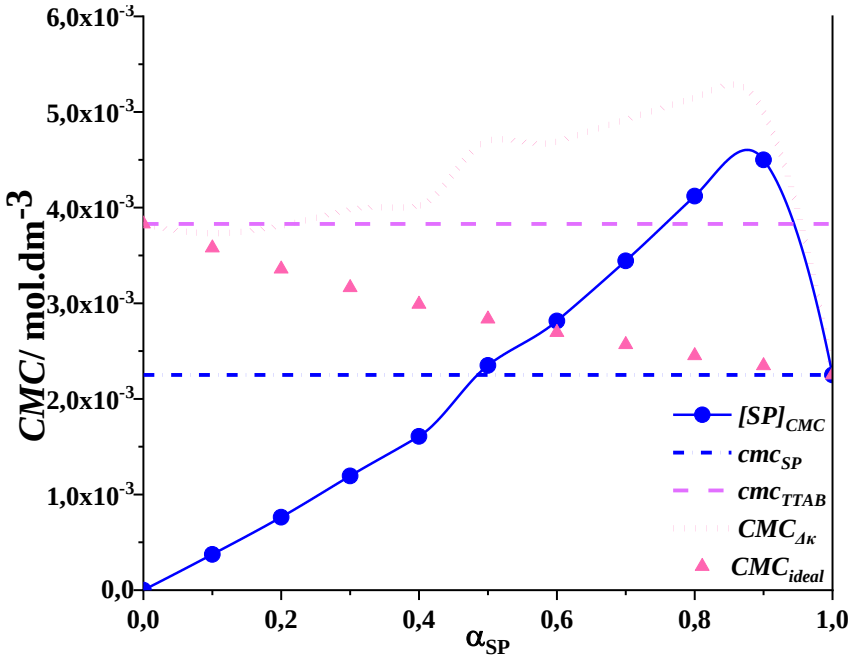


Figura 8.9: concentración micelar crítica de las mezclas ($CMC_{\Delta\kappa}$), de los componentes puros (cmc_{SP} y cmc_{TTAB}) e ideales según relación de Clint (CMC_{ideal}), junto con concentración de SP en la CMC ($[SP]_{CMC}$) vs. α_{SP}.

8.3 Conclusiones

En este capítulo no sólo se focalizó en aspectos que no son frecuentemente abordados en literatura, como ser el ancho de transición del proceso de micelización, sino que se emplearon métodos para determinar las CMCs que permiten minimizar la dependencia en el criterio del investigador. Se utilizó una combinación de técnicas experimentales que permitió obtener una visión detallada del proceso de agregación. El sistema tiene características particulares que lo diferencian de los sistemas anteriormente estudiados: para $\alpha_{SP} \geq 0{,}7$ se forman pequeños agregados compuestos sólo por SP a bajas concentraciones, mientras que el TTAB se incorpora a concentraciones mayores. Este sistema no sólo tiene un comportamiento termodinámico asimétrico, sino que la introducción de una molécula de TTAB en una micela pura de SP es desfavorable energéticamente debido a las interacciones repulsivas entre los componentes a valores altos de α_{SP} ($W_{TTAB\text{-}PS}/RT$ tiene un valor positivo mucho mayor que el valor absoluto del $W_{PS\text{-}TTAB}/RT$ que es negativo). En las mezclas ricas en SP el proceso de agregación es menos cooperativo. Tal como ocurre en muchos sistemas con antagonismo entre los componentes, se evidenció un azeótropo a concentraciones cercanas al máximo de la CMC.

Bibliografía

[1] R. Pereyra, M. D. Fernández Leyes, G. F. Silbestri, G. A. Durand, P. C. Schulz, H. A. Ritacco, E. P. Schulz, Experimental and thermodynamic analysis of mixed micelles formed by dodecylethylmethacrylatedimethylammonium bromide and tetradecyltrimethylammonium bromide, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 614 (2021) 126118.

[2] D.P. del J. Gutiérrez-Hijar, F. Becerra, J.E. Puig, J.F.A. Soltero-Martínez, M. B. Sierra, P.C. Schulz, Properties of two polymerizable surfactants aqueous solutions: dodecylethylmethacrylatedimethylammonium bromide and hexadecylethylmethacrylatedimethylammonium bromide. I. Critical micelle concentration, Colloid Polym. Sci. 283 (2004) 74–83.

[3] J.E. Puig, S. Corona-Galván, A. Maldonado, P.C. Schulz, B.E. Rodriguez y E. W. Kaler, "Microemulsion Copolymerization of Styrene and Acrylic Acid", J. of Colloid Interface Science. 137 (1990) 308-310.

[4] S. Corona Galván, A. Martínez Gómez, J. Castañeda Pérez, J.E. Puig, P.C.Schulz y J. M. Domínguez, Effect of the Emulsifier Type on the Copolymerization of Styrene and Acrylic Acid, Polym. Eng. & Sci., 31(6), 404-409 (1991).

[5] F. Becerra, J.F.A. Soltero, J.E. Puig, P.C. Schulz, J. Esquena, C. Solans, Free Radical Polymerization of Styrene in Worm-Like Micelles, Colloid and Polymer Science 282(2), (2003)103-109.

[6] J. L. Rodríguez, P. C. Schulz, O. Pieroni, B. Vuano, The polymerisation of Aqueous Sodium Undecenoate Mesophases, Colloid and Polymer Science 282 (7) (2004) 734-739.

[7] A.S. Senchukova, M.E. Mikhailova, A.S. Gubarev, A.A. Lezov, E. V Lebedeva, I.A. Makarov, I.M. Zorin, N. V Tsvetkov, Molecular characteristics of polymerized surfactants: influence of introduced crosslinking agent and monomer concentration, Polym. Int. 69 (2020) 100–109.

[8] C.P. Palmer, J.P. McCarney, Recent progress in the use of soluble ionic polymers as pseudostationary phases for electrokinetic chromatography, Electrophoresis. 25 (2004) 4086–4094.

[9] C. Fujimoto, Y. Fujise, S. Kawaguchi, Macromolecular surfactant as a pseudo-stationary phase in micellar electrokinetic capillary chromatography, J. Chromatogr. A. 871 (2000) 415–425.

[10] L. Tian, L. Yam, J. Wang, H. Tat, K.E. Uhrich, Core crosslinkable polymeric micelles from PEG-lipid amphiphiles as drug carriers, J. Mater. Chem. 14 (2004) 2317–2324.

[11] A. Leydet, V. Barragan, B. Boyer, J.L. Montéro, J.P. Roque, M. Witvrouw, J. Este, R. Snoeck, G. Andrei, E. De Clercq, Polyanion inhibitors of human immunodeficiency virus and other viruses. 5. Telomerized anionic surfactants derived from amino acids, J. Med. Chem. 40 (1997) 342–349.

[12] F. Yan, J. Texter, Capturing nanoscopic length scales and structures by polymerization in microemulsions, Soft Matter. 2 (2006) 109–118.

[13] M.J. Gerber, L.M. Walker, Controlling dimensions of polymerized micelles: Micelle template versus reaction conditions, Langmuir. 22 (2006) 941–948.

[14] J.H. Lee, D. Danino, S.R. Raghavan, Polymerizable vesicles based on a single-tailed fatty acid surfactant: A simple route to robust nanocontainers, Langmuir. 25 (2009) 1566–1571.

[15] W. Wang, J. Lin, C. Cai, S. Lin, Optical properties of amphiphilic copolymer-based self-assemblies, Eur. Polym. J. 65 (2015) 112–131.

[16] H. Pulikkalparambil, S. Siengchin, J. Parameswaranpillai, Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers, Nano-Structures and Nano-Objects. 16 (2018) 381–395.

[17] A.B. Mirgorodskaya, R.A. Kushnazarova, A. V. Nikitina, I.I. Semina, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, V. V. Khutoryanskiy, L.Y. Zakharova, O.G. Sinyashin, Polyelectrolyte nanocontainers: Controlled binding and release of indomethacin, J. Mol. Liq. 272 (2018) 982–989.

[18] M. Summers, J. Eastoe, Applications of polymerizable surfactants, Adv. Colloid Interface Sci. 100–102 (2003) 137–152.

[19] K. Tajima, T. Aida, Controlled polymerizations with constrained geometries, Chem. Commun. (2000) 2399–2412.

[20] P. Carpena, J. Aguiar, P. Bernaola-Galvan, C. Carnero Ruiz, Problems associated with the treatment of conductivity-concentration data in surfactant solutions: simulations and experiments, Langmuir 18 (2002) 6054–6058.

[21] W. Al-Soufi, L. Piñeiro, M. Novo, A model for monomer and micellar concentrations in surfactant solutions: application to conductivity, NMR, diffusion, and surface tension data, J. Colloid Interface Sci. 370 (2012) 102–110.

[22] P.C.Schulz, M.E. Hernández Vargas y J.E. Puig, Do Micelles Contribute to the Total Conductivity of Ionic Micellar Systems? Latin American Applied Research, 25 (1995) 153-159.

[23] I. Garcia-Mateos, M.M. Velazquez, L.J. Rodriguez, Critical micelle concentration determination in binary mixtures of ionic surfactants by deconvolution of conductivity/concentration curves, Langmuir 6 (1990) 1078–1083.

[24] K.M. Kale, E.L. Cussler, D.F. Evans, Characterization of micellar solutions using surfactant ion electrodes, J. Phys. Chem. 84 (1980) 593–598.

[25] K.S. Johnson, L.J. Coletti, In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean, Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap. 49 (2002) 1291–1305.

[26] R.J. Williams, Determination of inorganic anions by ion chromatography with ultraviolet absorbance detection, Anal. Chem. 55 (1983) 851–854.

[27] C. Carnero Ruiz, Thermodynamics of micellization of tetradecyltrimethylammonium bromide in ethylene glycol-water binary mixtures, Colloid Polym. Sci. 277 (1999) 701–707.

[28] L. Piñeiro, S. Freire, J. Bordello, M. Novo, W. Al-Soufi, Dye exchange in micellar solutions. Quantitative analysis of bulk and single molecule fluorescence titrations, Soft Matter 9 (2013) 10779–10790.

[29] L. Piñeiro, M. Novo, W. Al-Soufi, Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions, Adv. Colloid Interface Sci. 215 (2015) 1–12.

[30] K.M. McGrath, C.J. Drummond, Polymerisation of liquid crystalline phases in binary surfactant/water systems: part 1. allyldodecyldimethylammonium bromide and allyldidodecylmethylammonium bromide, Colloid Polym. Sci. 274 (1996) 316–333.

[31] K. Nagai, Y. Ohishi, H. Inaba, S. Kudo, Polymerization of surface-active monomers. I. Micellization and polymerization of higher alkyl salts of dimethylaminoethyl methacrylate, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 23 (1985) 1221–1230.

[32] S.M. Hamid, D.C. Sherrington, Novel quaternary ammonium amphiphilic (meth) acrylates: 1. Synthesis, melting and interfacial behaviour, Polymer (Guildf) 28 (1987) 325–331.

[33] G. Nika, C.M. Paleos, P. Dais, A. Xenakis, A. Malliaris, Aggregational behavior of polymeric micelles of methacrylate functionalized quaternary ammonium salts, in: C. Helm, M. Losche, H. Mohwald (Eds.), Trends Colloid Interface Sci. VI, Steinkopff, Darmstadt, (1992) 122–124.

[34] D.F. Evans, M. Allen, B.W. Ninham, A. Fouda, Critical micelle concentrations for alkyltrimethylammonium bromides in water from 25 to 160 ◦C, J. Solution Chem. 13 (1984) 87–101.

[35] P.C. Schulz, J.L. Rodríguez, R.M. Minardi, M.B. Sierra, M.A. Morini, Are the mixtures of homologous surfactants ideal? J. Colloid Interface Sci. 303 (2006) 264–271.

[36] K. Motomura, M. Yamanaka, M. Aratono, Thermodynamic consideration of the mixed micelle of surfactants, Colloid Polym. Sci. 262 (1984) 948–955.

[37] N. Funasaki, Coexistence of two kinds of mixed micelles of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants, in: K. Ogino, M. Abe (Eds.), Mix. Surfactant Syst., Marcel Dekker, Inc., New York, (1993) 145–187.

[38] E. Kissa, Fluorinated Surfactants and Repellents, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, (2001).

[39] R.B. Pereyra, G.A. Durand, M. Fernández Leyes, H. Ritacco, E.P. Schulz, Homologous mixed micellar systems with non-ideal and asymmetric thermodynamic behavior, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 594 (2020), 124626.

9

Conclusiones y trabajos futuros

9.1 Contribuciones y conclusiones

En este punto me permito hacer una apreciación personal, quizás un tanto subjetiva, al decir que resulta muy satisfactorio haber logrado una visión bastante completa de los procesos microscópicos de micelización en los sistemas estudiados a partir de la combinación de modelos termodinámicos y técnicas experimentales, algunas de ellas muy sencillas y conocidas, como ser conductividad. Este sentimiento se refuerza si se piensa en que esto fue posible a partir de una propiedad medible macroscópicamente, como es la CMC, y un modelo termodinámico desarrollado en nuestro grupo de investigación, EOMMM.

Los sistemas estudiados presentaron distintas causas de no idealidad y particularidades en sus procesos de agregación. Sin temor a ser redundante con lo expuesto en cada capítulo, se puede asegurar que se obtuvieron conclusiones muy interesantes gracias a la metodología empleada.

Hemos encontrado sistemas que a pesar de mostrarse casi ideales de acuerdo a la relación de Clint, tienen comportamiento termodinámico muy asimétrico (sistema TX100-DTAB, Capítulo 6; o sistemas C_8SE-C_{10}SE y C_{14}TAB-C_{16}TAB, Capítulo 8).

En algunos sistemas se encontraron energías libres de exceso de micelización positivas, indicando micelas menos estables que las ideales debido a interacciones repulsivas entre los componentes. Sin embargo, el proceso de agregación ocurre, tal como lo manifiestan las energías libres totales de micelización negativas ($G_{total} = G_{exc} + G_{ideal}$).

Entre los hallazgos interesantes podemos mencionar los puntos azeotrópicos (donde la composición de las micelas es la misma que la de la solución). Estos puntos han sido encontrados en sistemas muy sinérgicos (TX100-TX165, Capítulo 7) o muy antagónicos (SP-TTAB, Capítulo 8).

A partir de los datos experimentales de muchos sistemas de surfactantes homólogos (Capítulo 7), es decir, sin utilizar modelos teóricos, se pudieron identificar dos tipos de

comportamiento en los procesos de micelizacion. La *micelización en un paso*, en la que ambos componentes se agregan en proporciones similares incluso en fracciones molares totales bajas del componente más hidrofílico de la mezcla (TX100-TX165, Capítulo 7) y la *micelización en dos pasos*, en la que la agregación del componente más hidrofílico sólo es considerable cuando su proporción en la composición total de la mezcla es alta (C_{10}TAB-C_{18}TAB, Capítulo 7). Posteriormente, en el Capítulo 8 se identificó y caracterizó un sistema con micelización gradual (SP-TTAB).

Dado que el comportamiento termodinámico asimétrico en el proceso de micelización está dado por la diferencia energética en los extremos de composición de las mezclas de surfactantes, estamos en condiciones de afirmar que un proceso de *micelización en dos pasos* es necesariamente asimétrico. Sin embargo, un proceso de micelización asimétrico, no implica *micelización en dos pasos*.

A partir del estudio comparativo de sistemas compuestos por surfactantes homólogos, no sólo pudimos corroborar, una vez más, que no se comportan idealmente como se ha asumido por largo tiempo, sino que se revelaron patrones de comportamiento que incluso podrían permitir la predicción del comportamiento de otras mezclas homólogas. Cuando las series homólogas difieren en la longitud de las cadenas hidrocarbonadas, las micelas son más ricas en el componente más largo. Más aun, cuanto más larga es la cadena del surfactante más largo (a mayor Δn_C), más rica es la micela en este componente.

La mayor parte de las conclusiones de interés que surgieron en los trabajos de la presente tesis se deben a la utilización de un modelo que no asume simetría, sino que la contempla como una situación particular de la asimetría. Asumir un tratamiento de las no idealidades basado en simetría en un sistema que es asimétrico, tal como hace el modelo de Rubingh (TSR), enmascara o hace inasequibles estos aportes, conduciendo a conclusiones erróneas (Capítulo 4).

Los resultados obtenidos con EOMMM han sido consistentes y complementarios a la evidencia experimental. EOMMM ha mostrado ser una herramienta adaptable a sistemas de variada naturaleza, al contemplar la posibilidad de disociación de los surfactantes, y complejidad, al no estar limitada por el número de componentes (Capítulo 5).

9.2 Trabajos futuros

Estamos en condiciones de decir que a partir de la experiencia con la metodología de trabajo empleada en la presente tesis doctoral, y haciendo uso de los conocimientos que surgieron de la misma, podemos avanzar en el estudio de sistemas de micelas mezcladas de mayor complejidad, como por ejemplo, sistemas compuestos por drogas farmacológicas.

El interés futuro también contempla profundizar el análisis de sistemas con interacciones repulsivas que pueden incluso llevar a la separación de fases. Por ejemplo, son de interés los sistemas de surfactantes hidrocarbonados y fluorocarbonados, cuyas interacciones intramicelares pueden ser diferentes a cuando los hidrocarburos y fluorocarburos mezclados se encuentran en estado líquido, debido a las restricciones estéricas impuestas por la estructura micelar.

Queda pendiente también el estudio de sistemas compuestos por un mismo ion anfifílico y diferentes contraiones, lo cual resulta interesante debido a que el tipo de contraión puede afectar la estructura de la capa de Stern de las micelas, pudiendo afectar tanto la CMC, como el número de agregación y la estructura micelar.

Es casi evidente en este punto que los sistemas a estudiar pueden ser muchos y muy variados, y que se esperan hallazgos interesantes. Es por ello que, una de las mayores ambiciones del grupo es que EOMMM sea accesible a la comunidad científica y a los tecnólogos de las industrias relacionadas con las múltiples aplicaciones de los surfactantes. Por ese motivo, está dentro de los planes futuros convertir a EOMMM en una herramienta

amigable y accesible a través de programas de optimización de código libre, mediante un sitio institucional o mediante el uso de gráficos generalizados.

Publicaciones y congresos

El desarrollo de la presente tesis ha permitido las siguientes publicaciones y participaciones en congresos.

Publicaciones en revistas con referato

- **Romina Belén Pereyra**, Erica P. Schulz, Guillermo A. Durand, Hernán Ritacco, Pablo C. Schulz. "Thermodynamic Analysis of an Asymmetric System: Aqueous Sodium Dehydrocholate-Hexadecyltrimethylammonium Bromide Mixed Micelles". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 509 (2016) 675-683.

- **Romina Belén Pereyra**, Erica P. Schulz, Guillermo A. Durand, Jose Rodriguez, Rosana Minardi, Hernán Ritacco, Pablo C. Schulz. "Equation oriented mixed micellization modeling of a subregular ternary surfactant system with potential medical applications." Industrial & Engineering Chemistry Research. 56 (39) (2017) 10972–10980.

- Patricio Serafini, Marcos Fernández Leyes, Jhon Sánchez M., **Romina Belén Pereyra**, Erica P. Schulz, Gillermo A. Durand, Pablo C. Schulz and Hernán A. Ritacco. "The aqueous Triton X-100 - Dodecyltrimethylammonium bromide micellar mixed system. Experimental results and thermodynamic analysis." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 559 (2018) 127-135.

- **Romina Belén Pereyra**, Guillermo A. Durand, Marcos Fernández Leyes, Hernán Ritacco and Erica P. Schulz. "Homologous mixed micellar systems with non-ideal and asymmetric thermodynamic behavior." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 594 (2020) 124626.

- **Romina Belén Pereyra**, Marcos D. Fernández Leyes, Gustavo F. Silbestri, Guillermo A. Durand, Pablo C. Schulz, Hernán A. Ritacco and Erica P. Schulz. "Experimental and thermodynamic analysis of mixed micelles formed by dodecylethylmethacrylatedimethylammonium bromide and tetradecyltrimethylammonium bromide." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 614 (2021) 126118.

Congresos

- **Romina Belén Pereyra**, Erica P. Schulz, Guillermo A. Durand, Hernán Ritacco, Pablo C. Schulz. "Advantages of the Equation Oriented Mixed Micellization Modeling" VI Encuentro Argentino de Materia Blanda (6EAMaB) (2016) Póster 43.

- Marcos Fernández Leyes, Patricio Serafini, **Romina Belén Pereyra**, Erica Schulz, Hernán Ritacco. "Composición de micelas mezcladas de DTAB-TX100: comparación de modelos teóricos y resultados experimentales" VI Encuentro Argentino de Materia Blanda (6EAMaB) (2016) Póster 25.

- **Romina Belén Pereyra**, Erica P. Schulz, Hernán Ritacco, Guillermo A. Durand, Pablo C. Schulz. "Aplicabilidad de modelo de termodinámica de micelización basado en optimización orientada a ecuaciones (EOMMM)" XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química inorgánica (XXCAFQI) (2017) Presentación oral. Página 72.

- **Romina Belén Pereyra**, Erica P. Schulz, Hernán Ritacco, Guillermo A. Durand, Pablo C. Schulz. "Modelo de termodinámica de micelización basado en optimización orientada a ecuaciones (EOMMM)" IX Congreso Argentino de Ingeniería Química (IX CAIQ2017) (2017) Artículo breve y Poster.

Glosario

CMC: concentración micelar crítica

DLS: dispersión de luz dinámica

DTAB: bromuro de dodeciltrimetilamonio

EOMMM: modelo de micelización orientado a ecuaciones (Equation Oriented Mixed Micellization Model)

ESI: electrodo selectivo de iones surfactante

HTAB: bromuro de hexadeciltrimetilamonio

NaDHC: dehidrocolato de sodio

PS: bromuro de dodeciletilmetacrildimetilamonio

SDD: dodecanoato de sodio

SLS: dispersión de luz estática

SUD: 10-undecenoato de sodio

TSR: modelo de Rubingh o teoría de soluciones regulares

TSRM: modelo de Rubingh o teoría de soluciones regulares extendida a multicomponentes

TTAB: bromuro de tetradeciltrimentilamonio

TX100: triton X-100

TX165: triton X-165

Variables y Símbolos

$[Br^-]_{libre}$: concentración de bromuro libre

$[Br^-]_{unido}$: concentración de bromuro unido

$-[S]''_{libre}$: segunda derivada de la concentración de surfactante libre obtenida con Al-Soufi

$[S]_{libre}$: concentración de surfactante libre

$[S]_{libre\text{-}Al\text{-}S}$: concentración de surfactante libre obtenida con el modelo de Al-Soufi

$[S]_{mic}$: concentración de surfactante micelizado

$[S]_{mic\text{-}Al\text{-}S}$: concentración de surfactante micelizado obtenida con el modelo de Al-Soufi

$[S]_{total}$: concentración de surfactante total

A_2: segundo coeficiente virial

C: concentración total de surfactante

$CAC_{ESI\text{-}S}$: concentración a la que el SP comienza a agregarse obtenida con electrodo selectivo de ion surfactante

$CAC_{SP\text{-}UV}$: concentración a la que el SP comienza a agregarse obtenida con UV

cmc_i: concentración micelar crítica del surfactante i puro

$CMC_{Al\text{-}S}$: concentración micelar crítica obtenida con el modelo de Al-Soufi

CMC_{Carp}: concentración micelar crítica obtenida con el modelo de Carpena

CMC_{EOMMM}: concentración micelar crítica obtenida con EOMMM

CMC_{exp}: concentración micelar crítica obtenida experimentalmente

CMC_{ideal}: concentración micelar crítica obtenida con la relación de Clint

$CMC_{ESI\text{-}Br}$: concentración micelar crítica obtenida con electrodo selectivo de ion bromuro

$CMC_{ESI\text{-}S}$: concentración micelar crítica obtenida con electrodo selectivo de ion surfactante

CMC_{lit}: concentración micelar crítica obtenida de literatura

CMC_{σ}: concentración micelar crítica obtenida con tensión superficial

CMC_{SLS}: concentración micelar crítica obtenida con dispersión de luz estática

CMC_{TSRM}: concentración micelar crítica obtenida con la teoría de soluciones regulares extendida a multicomponentes

$CMC_{\Delta\kappa}$: concentración micelar crítica obtenida con conductividad

CMC_2: segunda concentración micelar crítica

d_h: diámetro hidrodinámico

G_{exc}: energía libre de micelización en exceso

G_{ideal}: energía libre ideal

G_{total}: energía libre total

GI: grado de ionización micelar

M: masa de la micela

N_{ag}: número de agregación

E: potencial

r: ancho de transición relativo

rCMC: región de transición de CMC obtenida con el modelo de Al-Soufi

u: movilidad electroforética

W_{ij}: coeficiente de Margules binario

W_{ijk}: coeficiente de Margules ternario

α_i: fracción molar total del componente i en la solución

γ_i: coeficiente de actividad del surfactante i

ΔCMC: región de transición de CMC obtenida con el modelo de Carpena

ΔnC: variación en el número de átomos de carbono

$\Delta\kappa$: conductividad específica en exceso

Λ: conductividad molar

Λ_{dif}: conductividad diferencial

β: parámetro de interacción intramicelar

κ: conductividad específica

ζ: potencial zeta

$[i]_{CMC}$: concentración del surfactante i en la CMC

x_i: fracción molar del surfactante i en las micelas

a_i: actividad del surfactante i

s_1: pendiente antes de la concentración micelar crítica

s_2: pendiente después de la concentración micelar crítica

σ: tensión superficial