ELECTROQUÍMICA EN SISTEMAS CON ANFIFILOS

CURSO DE POSGRADO

Pablo C. Schulz
Erica P. Schulz
Guillermo A. Durand

-2025-

Departamento de Química
Departamento de Ingeniería Química

INTRODUCCION

Este trabajo está basado en un curso de posgrado en el Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur en 1998, que fue compilado para introducir a tesistas en el uso de técnicas electroquímicas en sistemas con surfactantes. También fue dictado en la Université de Technologie de Compiègne (Francia) y la Euskal Herria Universitatea (España). Antes de publicarlo ahora, fue sometido a una revisión y actualización. Que sepamos, no hay un tratado específico de este tema en la literatura. El auge de nuevas técnicas e instrumentación ha relegado estas técnicas, de las cuales, sin embargo, se puede sacar mucha información, si se sabe cómo hacerlo. Las técnicas son bastante antiguas, y mucho del equipamiento es ahora standard en los laboratorios, lo que ha variado es la tecnología de la instrumentación. Y los tratamientos de los datos están dispersos en bibliografía en general bastante antigua, por lo que los nuevos experimentadores muchas veces ignoran hasta su existencia, debido a un cierto esnobismo que hace que los noveles investigadores no consulten los artículos relativamente antiguos, y a la fascinación que ejercen nuevas y sofisticadas (y caras) técnicas.

El trabajo está principalmente basado en los artículos originales y en la experiencia de los autores. Como es un apunte para enseñanza, en él se encontrarán partes resaltadas para llamar la atención sobre ellas, repeticiones para evitar tener que ir a otra página a consultar algo que se vio quizás uno o dos capítulos antes, y recordatorios. Y muchas ilustraciones, pues una buena ilustración vale por mil palabras, y transmite mucha información de una sola mirada. También hay ejemplos detallados de algunas investigaciones y procedimientos, pues se supone que el lector es un aspirante a investigador y parte de su aprendizaje es ver cómo lo hicieron otros.

Debido a que mucha información ha sido compilada durante décadas y de diversas fuentes, y algunos modos de citación han ido evolucionando con el tiempo, el formato de las citas bibliográficas no es homogéneo. Uniformarlo hubiera sido un trabajo formidable, y desde el punto de vista de encontrar una cita, innecesario, ya que en todos los casos la información es suficiente como para ubicar el trabajo original referenciado. Se solicita la indulgencia del lector a este respecto.

La notación numérica sigue la norma europea, vigente en Argentina, *i.e.*, se usa la coma para indicar decimal (10^{-1} = 0,1) y el punto para miles, millones, etc. (10^{6} = 1.000.000). Esta aclaración es necesaria porque algunos países hispanohablantes, como México, usan la convención anglosajona. No obstante, advertimos que en algún lugar puede haberse deslizado desapercibido un punto en lugar de la coma, y que en algunas figuras puede usarse la convención anglosajona. Sin embargo, prestando atención no hay peligro de confusión.

En lo posible, se ha tratado de evitar el uso de extranjerismos prefiriendo los términos en castellano, a pesar de lo cual, algunos términos de origen foráneo se han adoptado en el *jargon* (jerga) profesional, y se han empleado aclarando su significado, p. ej., *batch*, *plateau*, etc. De acuerdo con las reglas habituales, se escriben en itálica.

Muchas siglas, en especial de técnicas, se usan corrientemente por sus denominaciones en inglés, como DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*), SCE (*Saturated Calomel Electrode*), etc., Como son de uso habitual, se han mantenido en el texto para evitar confusiones, dado el carácter de éste, destinado a alumnos de pñosgradoy no a especialistas. Por la misma razón, muchas veces se indica la traducción inglesa de algunos términos técnicos, a fin de facilitar al alumno la interpretación cuando vaya a consultar la literatura, predominantemente en inglés.

La deducción de muchas de las ecuaciones presentadas se ha omitido, ya sea porque son ecuaciones harto conocidas, porque no presentan interés teórico o porque alargarían mucho el texto. Se han incluido las que, a criterio de los autores, proporcionaban conocimiento extra o tenían interés didáctico. En todo caso, el interesado es remitido al trabajo original (si tiene suerte de encontrarlo, algunos son bastante viejos, porque muchos temas fundamentales perdieron interés - aunque no importancia - frente a los temas más novedosos).

Para evitar confusiones, los números de ecuaciones se indican entre paréntesis (#), mientras que las citas se indican entre corchetes [#], y las notas al pie de página con letras.

Este apunte se construyó actualizando un apunte de un curso dictado bastante tiempo atrás (1998), por lo que al introducir los agregados se han modificado los números de figuras, ecuaciones y tablas. Para evitar confusiones y facilitar la lectura, dichos números fueron revisados y corregidos. No obstante, al introducir nuevas citas, actualizar su numeración hubiera significado un trabajo ímprobo e innecesario, ya que al no ordenar las citas no se pierde información. Por ello, en varios casos, la numeración de las citas no sigue estrictamente el orden de aparición en el texto. Asimismo, tampoco se hizo un esfuerzo por uniformar el estilo de las citas, que refleja diferentes usos de las fuentes y los tiempos, y puede aparecer alguna que otra repetida. Sepa el, lector disculpar indulgentemente esta desprolijidad.

Los autores agradecen la importante y desinteresada ayuda prestada por el Dr. J. Félix Armado Soltero Martínez, del Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Universitario de Ciencias e Ingenierías (CUCEI), Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México.

Esperamos que este trabajo sea útil a aquéllos que quieran dedicarse a sistemas con anfifilos, no sólo como objeto principal.

Mayo de 2025

Dr. Pablo C. Schulz

Dra. Erica P. Schulz

Dr. Guillermo A. Durand

ELECTROQUIMICA EN SISTEMAS CON TENSIOACTIVOS
PROGRAMA ANALÍTICO

Introducción. **(pp.2-3)**

Programa Analítico **(pp. 4-7*)***

1.-*Sistemas con anfifilos* (pp. 8-80). Anfifilos. Clasificación de los anfifilos. Clasificación por la solubilidad. Estructura química de los anfifilos. Anfifilos iónicos. Anfifilos aniónicos. Acidos carboxilicos y sus sales (jabones), Esteres del ácido sulfurico, Acidos sulfónicos, Esteres del acido fosfórico y polifosfórico, Anfifilos anionicos perfluorados, Anfifilos catiónicos. Compuestos de nitrogeno alifático, Anfifilos con nitrogeno heterocíclico, Anfifilos anfóteros. Betainas, Alquilimidazolinas (cicloimidinios), Alquilpeptidos, Lipoaminoacidos, Anfifilos zwitteriónicos, Anfifilos no iónicos. Esteres de glicoles, Esteres del glicerol, Esteres de polioxietilenglicol, Esteres de sacarosa, Sucrogliceridos, Esteres de sorbitan, Esteres polioxietilenicos del sorbitan (polisorbatos), No ionicos con union eter-oxido, Alquilfenoles polioxietilenicos, Alcoholes polioxietilenicos, No ionicos amidicos, Copolimeros de oxidos de alquilenos, Derivados iónicos de tensioactivos no iónicos. Compuestos de origen biológico. Colorantes. Diagramas de fases de los sistemas anfifilo-agua. Descripción general. Gel y coagel. Coagel, Gel, Cristales. Distintos tipos de cristales líquidos que aparecen en los sistemas con surfactantes. Fases que aparecen al calentar anfifilos anhidros. Fases de cintas, Fases de discos, Fases laminares lábiles, Liquido isotrópico, Efecto de los contraiones, Mesofases que aparecen en los sistemas anfifilo-agua. Mesofases laminares, Mesofases laminar monomolecular, Fases Intermedias, Fase middle deformada, Fase hexagonal compleja, Fase cubica, Mesofases de discos, Fase hexagonal normal (fase middle), Estado del agua . Soluciones micelares. Micelas cilíndricas. Micelas esféricas. Micelas discoidales, Estructura del cuerpo hidrocarbonado. Penetración de agua en el núcleo hidrocarbonado, Estructura del cuerpo hidrocarbonado, La capa iónica micelar. Estructura y propiedades de la doble capa eléctrica, Adsorción iónica, El pH superficial, Consideraciones generales sobre las micelas. Micelas inversas. La concentración micelar critica. Dimerización y asociación premicelar. Punto de Krafft. Estructura química y capacidad de formar micelas. Punto de enturbiamiento. Otras estructuras en sistemas con anfifilos. Espumas y películas espumosas. Producción de espumas. Destrucción de las espumas. Películas negras. Variación del espesor de las películas. Estabilidad de las películas y presión de acuñamiento. Variación del grado de dispersión de las espumas. Variación de la altura de la capa de espuma. Emulsiones y películas de emulsión. Obtención de emulsiones. Efecto de la estructura química de los emulgentes. Regla de Bancroft. Estabilización con polvos. Barrera mecánico-estructural. Destrucción de emulsiones. Membranas celulares, vesículasd y liposomas. Suspensiones y soles, Estabilidad de soles y suspensiones, El proceso de coagulación, Suspensiones floculadas y defloculadas, Estabilidad de agregación, Bibliografía.

2.-*Conductividad de surfactantes I*. (pp. 81-102) Surfactantes no micelizados y determinación de la concentración micelar critica. Conductividad de soluciones micelares y submicelares de anfifilos puros. Propiedades eléctricas de los sistemas dispersos libres. Algunas relaciones de conductividad. La conductividad molar y equivalente. Variación de la conductividad con la concentración para la sal completa.Dependencia de κ con la frecuencia. Algunos resultados de conductividad equivalente de iones tensioactivos. Determinación de la concentración micelar critica (cmc). Formulación de Gonick de la zona alrededor del mínimo. Influencia de la micelización de los contraiones. La abruptez de la caída de la conductividad equivalente. Otras formas de graficar datos de conductividad. Conductividad de soluciones pre-cmc y agregación premicelar. Conductividad y agregación premicelar, cuando hay disociación completa de las moléculas de surfactante a baja concentración. Determinación de conductividad equivalente límite y constante de formación de pares de iones por conductividad cuando hay disociación incompleta de las moléculas de surfactante a baja concentración. Efecto de la agregación premicelar (con n-meros, n>2) sobre la conductividad pre-cmc. Producto de Walden. Bibliografia.

3.-*Conductividad de surfactantes II*. (pp. 103-135). Micelas y parámetros de micelización. Determinación de propiedades de micelización por conductividad. Medición de la conductividad micelar. Conductividad e intercambio de contraiones entre las micelas. Calculo del grado de ionización micelar por conductividad. Tratamiento de conductividad micelar de Gaillon y Gaboriaud. Estimación de parámetros de micelización a partir de datos de conductividad, método de Shanks y Franses. El método de Moroi y Yoshida. Otros tratamientos. Un método alternativo de tratamiento de datos: conductividad equivalente diferencial. Una variante del método de la conductividad diferencial. El cambio de estructura micelar. Anisotropía de conductividad bajo flujo y forma de las micelas. Procedimiento. Estabilidad. Deteminación de la forma. Deteminación del tamaño. Relajación del efecto de anisotropía. Tamaño y distribución de tamaños. Algunos otros fenómenos relacionados con micelas. Intercambio H-Na en micelas. Unión de contraiones a micelas

zwittreriónicas. La asociación por pasos. Interacción de dehidrocolato de sodio (NaDHC) con gelatina. Bibliografia.

4.-*Conductividad de emulsiones y suspensiones*. (**pp. 136-142**). Conductividad eléctrica de emulsiones y suspensiones. Diversos tratamientos (Wagner, Hanai, Bruggeman). Conductividad eléctrica de sistemas muy concentrados. Superconductividad capilar. Otros efectos eléctricos en sistemas dispersos. Corriente de sedimentación. Potencial de sedimentación. Efecto de suspensión. Corriente de flujo. Potencial de flujo. Bibliografía.

5.-***Conductividad de espumas*.(pp. 143- 148).** Conductividad de láminas aisladas**.** Espumas multicelulares**.** Contenido de agua de las espumas. Medición de estabilidad de espumas. Bibliografía.

6.- ***Conductividad en cristales líquidos*.** (**pp. 149-162**). Soluciones de micelas cilíndricas. Conductividad de mesofases de jabones a alta temperatura y concentración. Cambios en conductividad debido al desplazamiento del equilibrio de solución micelar a cristal líquido. Sistemas de agua-surfactante. La fase gel. La mesofase laminar. La mesofase hexagonal. El sistema N,N,N-trimetilaminododecanoimida-agua. Cristales líquidos nemáticos discoidales. Bibliografía.

7.-*Conductividad de microemulsiones*. (**pp. 163-191).** Conductividad de microemulsiones. La conductividad de las microemulsiones w/o de partículas conductoras aisladas. Estabilidad de iones en líquidos no polares. Conductividad de soluciones no acuosas. La transformación de iones sueltos hidratados a microgotas. Algunas relaciones útiles. El fenómeno de percolación. Percoladción. Coeficiente de temperatura de conductividad de percolacion y adsorción de surfactantes en las interfases de las microgotas. Modelos de percolación. Temperatura de percolación. Efecto del tamaño de las gotas sobre la conductividad. Efecto del solvente apolar sobre la conductividad de microemulsiones w/o. Efecto de la rigidez de la membrana de surfactante. Las leyes de conducción en la percolación (leyes de escalado). Distinción ente percolación y transformación en mesofase laminar. La resistencia de los racimos en la percolación. Bibliografia.

8.-***Aplicaciones varias de conductividad*. (pp. 192-201).** Determinación punto de Krafft por conductividad. Determinación de la aparición de cristalilos en soluciones superenfriadas de surfactantes. Interacción entre surfactantes y aditivos determinadas mediante conductividad. Interacción entre surfactante y polímero. Estudios de los efectos de alcanoles en micelas. Contenido de Vesículas analizado por conductividad. Estudio de agregados vesiculares de DDAB. Bibliografia

9.- ***Mediciones de constante dieléctrica*. (pp. 202-262).** Introducción. Conceptos fundamentales. Constante dieléctrica compleja. Explicación de la dispersión dieléctrica debida a la polarización interfasial. Constante dieléctrica compleja de un sistema disperso. Partículas conductoras en un medio no conductor. Partículas conductoras en un medio conductor. Inclusiones conductoras en un medio no conductor. Efecto de la conductividad superficial sobre los fenómenos dieléctricos. Proceso de difusión fuera de la doble capa y dispersión dieléctrica de baja frecuencia. Suspensiones de esferas no conductoras con baja carga en agua. El proceso de relajación de baja frecuencia. Las diversas dependencias con la frecuencia de la constante dieléctrica. Interpretación del gráfico de Cole-Cole. El gráfico de Robert Cole. Otros tipos de dependencia con la frecuencia de las constantes dieléctricas. Regla del arco semicircular para un sistema con relajación única. Regla del arco circular para una distribución de tiempos de relajación. Regla del arco sesgado para la distribución de tiempos de relajación. La regla de la m-ésima potencia para la distribución de tiempos de relajación. Métodos de medición. Emulsiones diluidas. Constante dieléctrica de emulsiones. Constante dieléctrica de emulsiones o/w. Comportamiento dieléctrico de emulsiones w/o. Análisis de la polarización interfasial de emulsiones w/o. Emulsiones concentradas. Grandes flóculos secundarios. Suspensiones. Comportamiento dieléctrico de suspensiones bajo flujo. Vesículas y liposomas. Comportamiento dieléctrico de células biológicas, vesículas y liposomas en suspensión. Microemulsiones y micelas inversas. Sistemas solubilizados. Mezclas de líquidos. Sistemas con jabones de metales pesados. Momentos dipolares de micelas inversas de jabones metálicos. Constante dieléctrica y estado del agua en microemulsiones inversas. Otros estudios en microemulsiones inversas. Microemulsiones y micelas directas. Micelas directas varillares. Análisis teórico de la constante dieléctrica de micelas directas. Bicapas. Bibliografía.

10.- ***Métodos polarográficos y voltamétricos*. (pp. 263-298).** Difusión micelar. Coeficiente de difusión. Tipos de coeficientes de difusión. Relación entre la forma y tamaño de las partículas y el coeficiente de difusión. Aplicaciones. Metodos polarográficos y voltamétricos. Polarografia. Polarografía de corriente continua: ecuación de Ilkovič. Voltametría. Voltametría de disco rotante: ecuación de Levich. Voltametría cíclica o voltametría de barrido lineal: ecuación de Randles – Sevcik. Microelectrodos. Determinación del coeficiente de

difusion D. Probetas. Mediciones en micelas en las que el contraión es electroactivo. Mediciones en las que el ión tensoactivo es electroactivo. Desoxigenación. Electrolito soporte. Adsorcion del surfactante en la superficie del electrodo. Potencial de media onda. Efecto del reparto de la probeta entre las micelas y la solución intermicelar. Efecto de la concentración sobre los coeficientes de difusión medido. Dependencia de D con la concentración. Interacciones intermicelares - análisis potencial. Resultados del modelo termodinámico. Otras expresiones del potencial intermicelar. Cálculo de las dimensiones micelares a partir de coeficientes de difusión. Medicion de la concentración micelar crítica. Valores de coeficientes de difusión. Dodecilsulfato de sodio. Micelas mezcladas. Bibliografía.

11.- ***Tensametría de sistemas con surfactantes*****. (pp. 299-336).** Estudio electroquímico de la adsorción de surfactants a superficies. Fenómenos electrocapilares. Isotermas de adsorción. Cinética de adsorción. Cambio en la capacidad de la doble capa por el proceso de adsorción. Mediciones de capacitancia diferencial. Máximos de desorción en la curva de capacitancia. Mediciones dev cronoculombimetría. La formación de micelas superficiales. Estructura de las micelas superficiales. Reorientación de las moléculas adsorbidas. Adsorción e impedancia compleja de la doble capa eléctrica. Efectos de los surfactantes sobre las reacciones de electrodos. La supresión de máximos polarográficos. Técnicas de medición tensamétricas. Técnicas de corriente alterna. Polarografía de corriente alterna con selectividad de fase. Polarografía de corriente continua de segunda armónica. Mediciones de frecuencia de resonancia. Espectroscopia de impedancia electroquímica. Técnicas de pulso. Polarografía de pulso normal. Polarografía de pulso diferencial. Polarografía de Kalousek. Polarografía de barrido normal y de doble pulso en escalera. Polarografía de onda cuadrada. Detección sincrónica digital. Tecnicas tensametricas indirectas. Detectores tensamétricos de flujo en HPLC y FIA. Titulaciones tensamétricas. Tensametría con acumulación sobre el electrodo de gota pendiente de mercurio. Aspectos prácticos en la elección de una técnica apropiada para uso analítico. Aplicaciones analíticas. Control de calidad rutinario. Determinación a nivel de uso. Determinaciones en el medio ambiente. Mediciones relacionadas con la fisicoquímica de los surfactantes. Determinación de la concentración micelar crítica (cmc). Bibliografía.

12.- ***empleo de electrodos selectivos para iones en el estudio de sistemas con surfactantes.*** **(pp. 337-381).** Electrodos selectivos para iones. Definiciones previas. Determinación de coeficientes de selectividad. Método de las soluciones mezcladas. Límites de respuesta. Estimación del potencial de equilibrio. Electrodos de referencia . Electrodo de calomel o calomelanos. Electrodo de Ag/AgCl/Cl^-. Potenciales de unión líquida. Efecto de suspensión. Electrodos selectivos para los contraiones. Electrodos de vidrio. Electrodos de estado sólido. Electrodos de membrana líquida. Evolucion de los electrodos selectivos de anfifilos. Principio de funcionamiento de electrodos de membrana líquida. Algunos electrodos de membrana líquida. Electrodo de membrana líquida para determinación de sales biliares. Electrodos de membrana sólida. Algunos detalles de construcción de electrodos. Tipo de cable y conector. Materiales para el cuerpo del electrodo. Sellado. Conexión a la membrana. Electrodo de referencia interna. Preparación de electrodos surfactante-selectivos. Preparación de los portadores. Preparación de electrodos de membrana sólida. Membranas de goma siliconada. Fabricación de la membrana de PVC. Membranas de polietileno. Armado del electrodo. Efecto del mediador-solvente de membrana. Otros electrodos. Electrodos de membranas intercambiadoras de iones. Electrodos de grafito o metal revestido. Interpretación de los resultados. Uso de los electrodos para determinación de actividades y concentraciones en condiciones comunes. Fuentes de error. El milivioltímetro y pH-metro. Concentraciones, actividades y la ionización micelar. Coeficientes de actividad micelares. Coeficientes de actividad experimentales. Modelos de micelización. Resultados experimentales. Aplicaciones del uso de electrodos selectivos en sistemas con surfactantes. Titulación potenciométrica de surfactantes. Análisis de micelas mezcladas. Estudio de las capas de adsorción. Estudio de surfactantes débilmente disociados. Bibliografía.

13.- ***Mediciones de pH en sistemas con surfactantes.*** **(pp. 382-405).** El tratamiento de Stainsby y Alexander. Algunos casos experimentales. Hidrólisis en medio hidroalcohólico. El tratamiento de Cook y la relación con la composición superficial. El tratamiento de Lucassen y la región premicelar. El comportamiento de hidrólisis de los jabones. Bibliografía.

14.- ***Electroforesis.*** **(pp. 406-469).** El potencial zeta. Electroforesis. Tratamientos teóricos para convertir la movilidad electroforética en potencial zeta en condiciones de polarización. Influencia de la forma geométrica de las partículas. Influencia de la concentración de las partículas. El número de transporte. Métodos Electroforéticos. El método de Hittorf. El método del límite móvil. Electroforesis de trazadores. Electroforesis microscópica. Dispersión de luz electroforética. Resultados experimentales. Micelas. Vesículas y Liposomas. Emulsiones. Otros fenómenos electrocinéticos que permiten la determinación del potencial zeta. Corriente de sedimentación. Potencial de sedimentación. Particularidades de las propiedades eléctricas y de filtración de los sistemas dispersos ligados (diafragmas y membranas porosos). Características

de filtración de los sistemas dispersos ligados. Fenómenos electrocinéticos en diafragmas y membranas porosos. Conductividad superficial. Elerctroósmosis. Ascenso electroosmótico. Potencial y corriente de flujo. Corriente de flujo. Potencial de flujo. El modelo de la celda sándwich. Aplicaciones a sistemas con surfactantes. Burbujas. Potencial de flujo. Bibliografia.

15.-***Número de transporte.*** **(pp. 470-476).** Dependencia del númerom de transporte con la concentración. Combinación de números de transferencia, conductividad y electrodos selectivos de iones para calcular parámetros micelares. Algunos números de transporte de surfactantes.Bibliografía

-01-
SISTEMAS CON ANFIFILOS

ANFIFILOS

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

La familia de las moléculas anfifílicas comprende a las sustancias cuya estructura consta de un cuerpo hidrocarbonado, fluorcarbonado o silano, y por consiguiente hidrofóbico, unido a uno o varios grupos polares (que se pueden disociar en iones o no) y que por consiguiente son hidrofílicos. Esta descripción incluye entonces muchas sustancias de origen biológico, como las proteínas, los fosfolípidos y las sales biliares, de gran importancia en los procesos fisiológicos, así como sustancias artificiales, como los detergentes sintéticos.

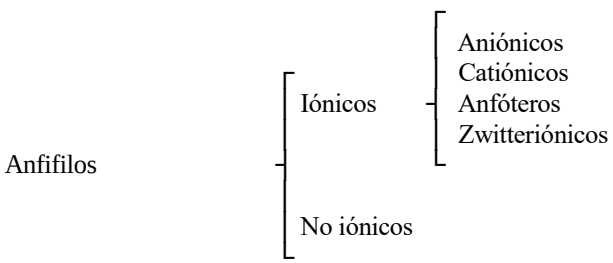
La parte hidrofóbica se denomina a veces ***"cuerpo hidrofóbico***", "***cadena"*** o ***"cola***", y al grupo polar, "***cabeza polar***", "***cabeza iónica"*** (cuando lo sea) o simplemente "***cabeza".*** Estas denominaciones están aceptadas en la literatura especializada.

Los usos de los anfifilos son numerosísimos: se emplean en la industria de la alimentación, farmacéutica, en cosmética, teñido, agricultura, ganadería, metalurgia, minería, lubricación, en la producción de plásticos y resinas, extracción del petróleo, pinturas asfálticas, control de la evaporación de espejos de agua, control de la polución del mar, y en muchos otros casos. Hasta sirven para lavar...

Las palabras ***"anfifilo"*** y la menos usada ***"anfipático"*** son las denominaciones más generales, ya que hacen uso de la única característica común a toda la amplia gama de sustancias comprendidas en esta categoría. Otras palabras, usadas a veces como sinónimos, son más restrictivas. Por ejemplo, "***agentes tensoactivos***" (en inglés ***"surfactants",*** apócope de "***surf****ace* ***act****ive* ***a****g****ents***", que se ha castellanizado en ***"surfactantes")*** implica una fuerte actividad superficial, y hay algunas de estas sustancias con poca. En realidad, Laughlin define a un ***surfactante como un anfifilo (especificamente con partes hidrofobicas e hidrofílicas), que abate la tensión superficial y que, además, forma agregados coloidales, ya sean cristales liquidos o micelas en presencia de cantidades variables de agua***. De esta definición se descartan como surfactantes a los alcoholes, aminas y otros anfifilos simples, ya que, aunque estas sustancias son adsorbidas en interfases aire/agua y agua/aceite, y abaten la tensión interfasial, no forman micelas ni cristales liquidos. "***Detergentes"*** es una palabra aún peor, porque hay anfifilos con poca o ninguna utilidad en el lavado. Peor aún es ***"jabones",*** que estrictamente hablando, se refiere solamente a las sales de los ácidos grasos. ***"Electrolitos coloidales"*** implica solamente a los iónicos, y no a todos, sino sólo a los que forman micelas.

La estructura "clásica" de los anfifilos (porque es la mas utilizada en los estudios teóricos y experimentales) comprende una cadena hidrocarbonada lineal, generalmente saturada (puede ser, en algunos casos, halocarbonada) con un grupo polar en un extremo. Según la naturaleza del grupo polar, se dividen en iónicos y no iónicos, y a su vez los iónicos se subdividen en aniónicos, catiónicos, anfóteros y zwitteriónicos, dependiendo de la naturaleza del grupo polar unido al cuerpo hidrofóbico (al cual se lo suele llamar ***"cola hidrocarbonada"*** o simplemente ***"cola",*** mientras que al grupo polar se lo llama ***"cabeza").***

Clasificación de los anfifilos



Existen otros anfifilos sin esta configuración clásica: así, algunos tienen dos cadenas hidrocarbonadas, o éstas pueden estar ramificadas o ser no saturadas, o con núcleos bencénicos o estructuras más complejas.

También pueden tener dos o más grupos polares, y éstos pueden estar situados en posiciones distintas de los extremos de la cadena.

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

Los hechos distintivos de las soluciones de anfifilos son:
moderadamente máxima concentración de especies dispersadas molecularmente,
la depresión de la tensión superficial e interfacial en soluciones muy diluidas, debida a la adsorción y orientación de las moléculas en la interfase,
formación de micelas encima de una cierta concentración, la cual se llama ***"concentración micelar crítica" (cmc o CMC),*** debido al decrecimiento de energía libre de Gibbs (entalpía libre) del sistema, y
solubilización de sustancias insolubles en agua.

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

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

Clasificacion por la solubilidad

Existen dos tipos de anfifilos, los que tienen una solubilidad en agua tan alta que se excede la concentración a la cual se empiezan a formar agregados de tamaño coloidal denominados micelas (la concentración micelar crítica o cmc), que son típicos coloides de asociación, y los que tienen una solubilidad tan baja en agua que no alcanzan la cmc, pero pueden tomar agua mientras se hinchan (anfifilos hinchables). En ambos tipos, las moléculas de agua se unen a los grupos polares. Ejemplos de los primeros son los jabones y alcano fosfonatos de metales alcalinos y sales biliares, y de los segundos, algunos fosfolípidos y lipo-proteínas. Mientras las moléculas de los coloides de asociación están separadas unas de otras y dispersadas en el agua, en los hinchables la dispersión es evitada por una fuerte unión hidrofóbica entre moléculas, es decir, tienen un equilibrio hidrófilo-lipófilo (***HLB: hidrophile-lipophile balance***) fuertemente dirigido hacia la región lipofílica.

El límite entre estos tipos no es fijo. En algunos casos, un incremento de la temperatura desplaza el carácter hacia uno u otro lado, mientras que en otros casos no hay corrimiento. Los homólogos inferiores de una serie pueden ser coloides de asociación típicos, mientras que los miembros más altos se comportan como hinchables típicos. También pueden existir formas intermedias, que exhiben propiedades características de ambos tipos.

. ***Estructura quimica de los anfifilos***

Los anfifilos tienen estructuras muy variadas. Se tratará aquí de dar una idea general de los más comunes.

La relación entre la constitución y las propiedades de los anfifilos puede ser resumida como sigue: el efecto detergente de una sustancia orgánica depende de la presencia de una larga cadena hidrofóbica no ramificada con un grupo hidrofílico terminal. El núcleo bencénico en los sulfonatos de alquilarilo funciona como un alargamiento de la cadena en 3 o 4 átomos de carbono. Si la cadena es corta, o si una cadena larga es quebrada por un grupo hidrofílico interpuesto, y no tiene un grupo hidrofílico terminal, la sustancia tendrá débiles propiedades detergentes pero muy buenas propiedades de mojado. Generalmente, la ramificación del grupo alquílico reducirá la acción detergente, pero refuerza la actividad superficial y la capacidad de mojado de un compuesto [**2**].

ANFIFILOS IONICOS

ANFIFILOS ANIONICOS

Acidos carboxilicos y sus sales (jabones)

Los jabones son los más conocidos y los fabricados desde más tiempo. Su fórmula general es:

$CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}COO^- M^+$

donde M^+ es un ión metálico u otro catión. Los jabones alcalinos eran conocidos ya en el Egipto faraónico, pero su significación comercial ha disminuido en los años recientes.

Los buenos jabones, desde el punto de vista comercial, para su uso en lavado, tienen ácidos grasos con cadenas de 12 a 18 átomos de carbono y el grupo hidrofílico está en un extremo de la cadena hidrocarbonada hidrofóbica. Esta posición del grupo carboxilo es la que hace al jabón un buen detergente [**2**]. Sin embargo, el jabón es sensible a las aguas duras: se combina con iones Ca^{+2} o Mg^{+2} (en realidad, con cualquier catión polivalente) formando sales insolubles, y es estable sólo en medios alcalinos. Esto hizo que en la antigüedad se pensara que la limpieza se debía al medio alcalino. Estos inconvenientes son debidos a la presencia del grupo carboxilato. Cuando tienen menos de 10 átomos de carbono, su solubilidad en agua es demasiada para una buena actividad superficial, mientras que cuando tienen más de 20, son demasiado insolubles en agua, pero pueden usarse en medios no acuosos, tales como grasas y aceites lubricantes. En general los jabones comerciales son mezclas de sales de diversos ácidos grasos que ocurren en forma natural. Además de los cationes pesados o polivalentes, el agregado de sales, como NaCl, también insolubiliza a los jabones. Estos también son inestables a pH inferior a 7, por formación de ácidos grasos insolubles en agua.

Algunos jabones insolubles en agua, como los de calcio, son emulsionantes agua en aceite (W/O: *water in oil*), es decir, favorecen la formación de una emulsión de gotículas de agua en un medio hidrocarbonado.

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

$$(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_3\overset{H}{N^+}$$

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

Algunos jabones de aluminio se usan en lubricantes de hélices de aviación, por ser hidrófugos. El triestearato de aluminio tiene la propiedad de producir la gelatinización de naftas, lo que se emplea en la fabricación de bombas NAPALM.

Esteres del acido sulfurico

$R\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}SO_3H$

Se producen por esterificación de un alcohol o por adición de ácido sulfúrico a un doble enlace.

Los sulfatos de alcoholes grasos son los primeros detergentes sintéticos producidos en masa. Las materias primas son los alcoholes grasos superiores obtenidos por oxidación de parafinas. Los sulfatos de alcoholes grasos son producidos por esterificación de los alcoholes con ácido sulfúrico concentrado o ácido clorosulfónico. Tienen un grupo solubilizante en el extremo de la cadena hidrocarbonada:

$CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}O\text{-}SO_3^- Na^+$

Las sales de sodio de estos sulfatos de n-alquilo son hidrosolubles, neutras, con propiedades detergentes similares a las de los jabones. Puesto que las sales de calcio son solubles, no son afectados por el agua dura [**2**].

Son fácilmente fabricables a partir de alcohol (derivado de aceite de coco o de aceite resinoso), con excelentes propiedades espumantes. Los derivados de aceite de coco se pueden usar en alimentos o productos farmacéuticos. Como desventaja, son fácilmente hidrolizables en medio ácido caliente. Las sales sódicas son las mas comunes.

Como ejemplos, puede indicarse el dodecilsulfato de sodio (lauril sulfato de sodio, frecuentemente indicado SDS: *sodium dodecyl sulphat*e), con propiedades mojantes y emulsionantes, muy usado en cosmética. También se usa en agua fría para lavado de telas delicadas, en pastas dentífricas, en emulsión de alimentos y en dispersión de colorantes en medio acuoso. El dodecil sulfato de magnesio se emplea cuando se requiere un polvo menos higroscópico, además, tiene mayor solublilidad que la sal de sodio en agua dura y mayor tolerancia a los álcalis. Los dodecilsulfatos de amonio o de etanolamina tienen los mismos usos, pero son menos irritantes de la piel, por lo que se los emplea en champúes y cosméticos.

Los alcoholes primarios sulfatados de 16 a 20 átomos de carbono son usados junto con los detergentes alquilbencén sulfonados lineales en algunos detergentes caseros con elevada producción de espuma.

Los alquilétersulfatos, como el dodecil éter sulfato de sodio:

CH_3-$(CH_2)_{11}$-O-$(CH_2$-CH_2-$O)_x$-SO_3^- Na^+

son derivados iónicos de tensoactivos no iónicos. Son mejor tolerados que el SDS en la piel y los ojos y se suelen usar, por ejemplo, en champúes para bebés, especialmente la sal de amonio que produce una solución muy viscosa. Tienen mayor solubilidad en agua que los alcoholes sulfatados no oxietilados, así como mayor resistencia a los electrolitos. Son mucho mejores dispersantes que los detergentes carbonatados, su espuma es mas resistente al agua dura.

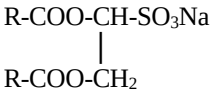
Otro conjunto importante de anfifilos de la familia son los alquilsulfatos secundarios. Las materias primas son olefinas superiores producidas cuando se craquea destilado del petróleo con alto contenido de parafina. Las n-parafinas son separadas de los hidrocarburos ramificados, y luego tratadas con ácido sulfúrico, obteniéndose alquilsulfatos secundarios cuyas sales sódicas tienen amplia aplicación como detergentes baratos [**2**].

Acidos sulfonicos

Son anfifilos en los cuales el radical alquílico está directamente unido al átomo de azufre:

R-SO_3H

por ejemplo, los dialquilsulfosuccinatos (aerosoles):



de los cuales uno muy conocido es el dioctilsulfosuccinato de sodio (Aerosol OT), un agente humectante muy potente [**3**], soluble en agua y en solventes orgánicos y usado en lavados en seco. Son hidrolizables por soluciones ácidas y alcalinas calientes, pero pueden producirse libres de electrolitos, por lo que son completamente solubles en solventes orgánicos en donde deben evitarse los electrolitos. Se usan principalmente como agentes humectantes para pinturas, tintas de impresión, textiles, emulsiones agrícolas, etc.

Actualmente, tienen una menor significación como detergentes. Algunos de los detergentes más ampliamente producidos son los sulfonatos de alquilbenceno:

CH_3-$(CH_2)_n$-C_6H_4 -$SO_3^-Na^+$

con 10 a 14 átomos de carbono en el resto alquílico. Los más comunes son con 12 átomos de carbono. Las sales sódicas son útiles detergentes. Son resistentes a la hidrólisis en ácidos y bases calientes y relativamente baratas, aunque en su preparación se necesitan equipos resistentes a los ácidos. Los sulfonatos de sodio son insolubles en medios orgánicos. Son completamente ionizables y su solubilidad no es afectada por el pH. Las sales de Ca^{+2} y Mg^{+2} son solubles en agua y por consiguiente no son afectados por el agua dura. Las sales sódicas son lo suficientemente solubles en presencia de electrolitos para muchos usos, pero no son solubles en medios orgánicos.

Las sales sódicas son ampliamente usadas como surfactantes en detergentes industriales y en cosméticos, y son altamente espumantes. Las sales de trietanolamina se usan en detergentes líquidos y en cosmética. Las sales de isopropilamina se usan en limpieza en seco, por ser liposolubles, y las sales de dietilamina se emplean en emulsiones para agricultura y en solventes para limpieza en seco (para solubilizar el agua utilizada para remover manchas solubles en agua). Los de cadenas alquílicas más largas que 12 átomos de carbono al ser más liposolubles que los de 12 o menos, se emplean como aditivos en grasas y aceites lubricantes.

Los bencén, toluén, xilen y cumenosulfonatos están emparentados con los mencionados arriba. Principalmente, el xilenosulfonato de sodio se emplea en aumentar la solubilidad de los alquilbencénsulfonatos lineales en soluciones acuosas. Espesa geles jabonosos y detergentes y solubiliza compuestos polares hidroinsolubles como fenoles en las formulaciones acuosas.

También hay sulfonatos de alquilnafltaleno. Entre ellos, el dibutil naftalén sulfonato de sodio es un agente humectante en frío universalmente aplicado, fácilmente soluble, no afectado por aguas duras, estable a los ácidos [**2**]. Los alquilnaftalénsulfonatos se pueden obtener como un polvo no higroscópico para mezclas en formulaciones en polvo. Su uso es similar al de los ligninsulfonatos (ver abajo), con la ventaja de tener un color menos oscuro y producir aún menos espuma. Se usan como agentes humectantes para formulaciones en polvo y en pinturas.

Los ligninsulfonatos se usan como agentes dispersantes de sólidos y estabilizantes de emulsiones de aceite en agua (O/W). Reducen la viscosidad y estabilizan soluciones acuosas de colorantes, pesticidas y cementos. Son poco espumantes. Se presentan con un color muy oscuro. Son solubles en agua, pero no en solventes orgánicos, incluso alcohol. Tienen poca actividad superficial. Industrialmente se presentan como polímeros sulfonados de masa molar entre 1000 y 20.000 D, con estructura compleja que contiene grupos fenólicos libres, carboxilatos, e hidroxilos alcohólicos primarios y secundarios. Es un subproducto de la manufactura del papel.

Los sulfonatos del petróleo son baratos, pero de color oscuro y contienen hidrocarburos no sulfonados. Se producen al refinar fracciones seleccionadas de petróleo con ácido sulfúrico concentrado en la producción de aceites claros, y son sales alcalinas o amónicas de hidrocarburos complejos cicloalifáticos. Se utilizan en la recuperación terciaria del petróleo. Las sales de menor masa molar (entre 435 y 450 D) se usan como agentes emulsificantes O/W en aceites para máquinas herramientas de corte de metales, agentes de flotación en recuperación de minerales y en jabones para limpieza en seco. Los de masa mayor (465-500 D) se usan como antioxidantes y dispersantes de pigmentos en solventes orgánicos. Las sales de amonio se usan como antioxidantes que no producen cenizas y como dispersantes de humedad en combustibles líquidos. Las sales de magnesio, calcio y bario se usan como dispersantes de agua e inhibidores de la corrosión en lubricantes Diesel.

Esteres del acido fosfórico y polifosfórico

Son principalmente fenoles y alcoholes de cadena larga fosfatados y polioxietilenados.

$$R\text{-}O\text{-}PO_3^- M^+$$

Los derivados del ácido fosfórico se usan en polimerización, limpieza en seco de telas, procesado de textiles y dispersión de pesticidas. Los ácidos libres tienen buena solubilidad en agua y en disolventes orgánicos, incluyendo algunos hidrocarburos. Producen poca espuma. No son hidrolizables por álcalis calientes. Los materiales polioxietilenados tienen buena resistencia al agua dura y a electrolitos concentrados.

Tienen moderada actividad superficial como humectantes, espumantes o detergentes. Son un poco más caros que los sulfonados. Las sales de sodio no son solubles en disolventes hidrocarbonados. Se usan principalmente como emulsificantes en emulsiones agrícolas (insecticidas, herbicidas) y en detergentes de lavado en seco.

Las lecitinas son ésteres de ácido fosfórico anfóteros, de importante papel como agentes tensoactivos en procesos biológicos. La molécula de lecitina consiste en dos residuos de ácido graso esterificado con glicerol, un fosfato eléctricamente cargado y un grupo colina. Otros ésteres de ácido fosfórico, disponibles comercialmente, son mezclas complejas de di y triésteres obtenidos tratando anfifilos no iónicos con pentóxido de difósforo. Cada vez adquieren mas aplicación en la industria.

Los fosfonatos

$R\text{-}PO_3^{2-}\ 2M^+$ y $R\text{-}PO_3H^-\ M^+$

tienen la propiedad de poder variar su carga de 0 a -2, lo que permite interesantes estudios teóricos. Tienen múltiples aplicaciones industriales en prevención de la corrosión, como secuestrantes, etc.

Anfifilos anionicos perfluorados

Los ácidos perfluorcarboxílicos se ionizan mucho más que los ácidos grasos y entonces no son afectados en solución acuosa por ácidos y cationes polivalentes. Estos surfactantes muestran una buena resistencia a bases y ácidos fuertes, agentes oxidantes y reductores, y calor (arriba de 315 °C en algunos casos). Tienen mucho mayor actividad superficial que los ácidos carboxílicos correspondientes y pueden reducir la tensión superficial del agua a valores mucho más pequeños que los que se producen con otros surfactantes que contienen grupos hidrocarbonados. También muestran actividad superficial en solventes orgánicos. Los perfluoralquilsulfonados también tienen una estabilidad química y térmica asombrosa.

Se usan como emulsificantes de látex acuosos de monómeros fluorados y para la suspensión de neblinas de ácido crómico en cromadoras. Forma superficies que son a la vez hidrofobicas y oleofóbicas en telas, papel y piel. Inhibe la evaporación de disolventes orgánicos volátiles.

Son mucho más caros que otros tipos de surfactantes y son resistentes a la biodegradación, aún los surfactantes de cadena lineal.

ANFIFILOS CATIONICOS

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

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

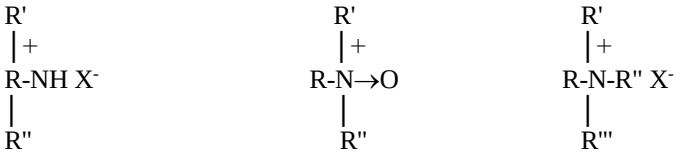
Su tendencia a unirse a las superficies negativas de las fibras naturales los hace útiles como suavizantes de telas. Su principal ventaja es que pueden ser aplicados por agotamiento del baño y consecuentemente son muy económicos. La misma propiedad los hace útiles como antiestáticos en formulaciones de detergentes, que cubre de una fina película conductora a las fibras, y por la misma razón son particularmente útiles en la manufactura industrial de textiles. Se pueden emplear allí como agentes de igualación y retardantes en coloreado de fibras acrílicas con colorantes básicos. Su uso más importante en teñido es facilitar el mojado de colorantes sustantivos. En usos industriales e institucionales, los compuestos de amonio cuaternario también tienen uso debido a sus propiedades germicidas, bacteriostáticos y lubricantes [**5**].

Su tendencia a unirse a las superficies negativas de las fibras naturales, como las queratínicas de los cabellos, hace que se los use mucho en champúes, en los que permite neutralizar trazas de detergentes aniónicos sobre los cabellos y les da a éstos un aspecto más vistoso. Debido a su poder germicida, se los usa en champúes y dentífricos antisépticos. Son compatibles con surfactantes no iónicos y zwittreriónicos, pero usualmente no son compatibles con los surfactantes aniónicos (los óxidos de aminas son la excepción). Generalmente son mas caros que los surfactantes aniónicos o no iónicos. Tienen poco poder detergente y son malos agentes de suspensión para carbón.

Se clasifican en:

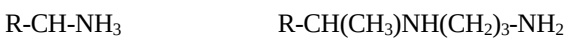
Compuestos de nitrogeno alifatico

En éstos, el resto hidrofóbico puede ser de origen animal o vegetal. Son sales de aminas, de N-óxidos de aminas y principalmente de amonio cuaternario:



Sales de aminas Oxidos de aminas Sales de amonio cuaternario

Como ejemplos, pueden mencionarse los cloruros y bromuros de alquiltrimetilamonio (ARQUAD, CETAVLON, CETRIMIDE), cloruros y bromuros de dialquilbencil dimetilamonio, más conocidos por los cloruros, bajo el nombre de cloruros de benzalconio (ZEPHIROL, HYEMINE, CEQUARTYL, GENAMINA), cuya cadena, en parte de doce y en parte de catorce átomos de carbono, se obtiene de los ácidos saturados de aceite de coco. También, R puede provenir de productos del petróleo. Pueden prepararse a partir de ácidos grasos naturales o más comúnmente de parafinas u olefinas. Comprenden aminas primarias con carbono secundario, diaminas primarias en carbono secundario, sales de amonio cuaternarias y productos etoxilados, que tienden a hacerse no iónicos cuando aumenta mucho el número de grupos oxietileno (OE: $-CH_2-CH_2-O-$):



Amina primaria en carbono secundario Diaminas con carbono secundario



Sales de amonio cuaternario Productos etoxilados

Las aminas derivadas del petróleo, a diferencia de las de origen vegetal o animal, son ricas en productos de número impar de átomos de carbono, y por ello son generalmente más fluidas y solubles.

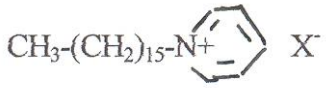
Los anfifilos a base de aminas tienen su mayor aplicación en la industria como agentes de flotación de minerales, inhibidores de la corrosión, agentes dispersantes, agentes humectantes para emulsiones de asfaltos y de alquitrán, y como intermediarios en la fabricación de compuestos más complejos [**5**].

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

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

Anfifilos con nitrogeno heterociclico

Hay muchos productos descriptos, pero pocos son obtenibles comercialmente. La mayoría son derivados de la piridina y de la isoquinoleína, como por ejemplo el bromuro o el cloruro de cetilpiridinio:



ANFIFILOS ANFOTEROS

No tienen mucha importancia comercial. Son empleados generalmente cuando son necesarias la propiedades de detergentes catiónicos, pero éstos no pueden emplearse porque implicarían la pérdida de estabilidad del baño. Pueden ser catiónicos o aniónicos, dependiendo del pH del medio. En las proximidades de su punto isoeléctrico se comportan como zwitteriónicos y exhiben mínima formación de espuma, asi como mínimo mojado y detergencia. Las proteínas y aminoácidos entran dentro de esta clasificación.

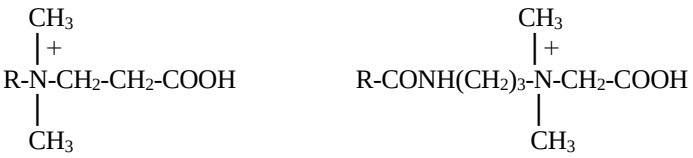
Son compatibles con todos los otros tipos de surfactantes, producen menor irritación de piel y ojos comparados con otros tipos. Pueden ser adsorbidos por superficies cargadas negativa o positivamente sin formar una película hidrofóbica.

A menudo son insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos, incluido el etanol.

Algunos tipos son:

Betainas

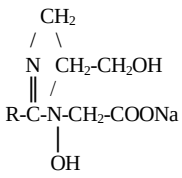
Tienen por grupo básico un nitrógeno cuaternario y por grupo ácido un carboxilo. Son buenos detergentes, utilizados en champúes:



N alquil betaínas alquilamido betaínas

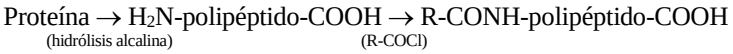
Alquilimidazolinas (cicloimidinios)

Poseen propiedades espumantes y antisépticas, usándose en champúes y desodorantes, lociones y geles dermatológicos. Como muchos de los anfifilos anfóteros, son bien tolerados por la piel:



Alquilpeptidos

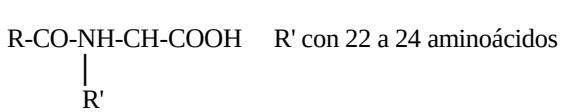
Se obtienen por acción de cloruros de ácidos sobre hidrolizados de proteínas, especialmente de pieles:



son buenos humectantes, detergentes, emulsionantes y espumantes, y debido a su origen, son protectores de la piel y el cabello.

Lipoaminoacidos

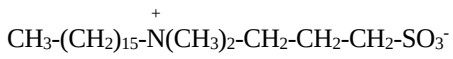
También son llamados lipácidos o lipoproteoles:



Son productos en los cuales la cadena R está ligada directamente a la proteína natural de partida. Son parecidos a los lipoaminoácidos presentes en la epidermis. Pueden considerarse como verdaderos tensoactivos fisiológicos.

Anfifilos zwitterionicos

Tienen centros positivos y negativos que son balanceados internamente y funcionan como los no iónicos. La molécula entera actúa como un anfifilo. Un ejemplo de esta clase es el 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio) propano sulfonato [**4**]:



ANFIFLOS NO IONICOS

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



Esta reacción produce una mezcla de compuestos poliméricos homólogos, por lo que los productos comerciales contienen una gama de moléculas con un contenido variable de grupos oxietileno (OE). Varias investigaciones revelaron que la composición sigue una distribución de Poisson, como puede verse en la **Figura 1**, donde se muestra la distribución en peso de los distintos polímeros de la mezcla obtenida al hacer reaccionar, en el primer caso, seis moles de OE con uno de nonilfenol, y en el otro diez de OE con uno de etilénglicol [**2**].

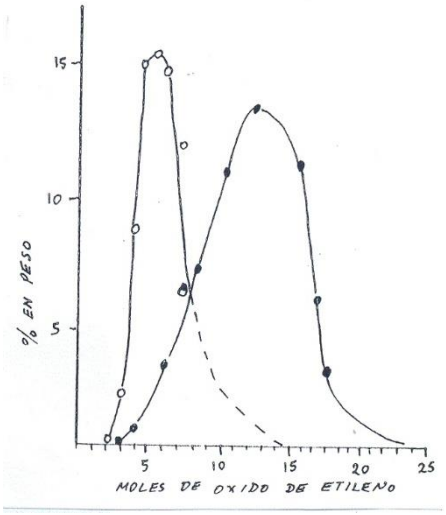


Figura 1: Distribución de composición de mezclas comerciales de compuestos polioxietilénicos. o: Nonilfenol con seis moles de óxido de etileno, •: etilénglicol con 10 moles de óxido de etileno.

Son compatibles con todos los otros tipos de surfactantes. Generalmente se consiguen como 100 % de material activo libre de electrolitos. Pueden ser resistentes al agua dura, cationes metálicos polivalentes y elevadas concentraciones de electrolitos. Son solubles en agua y en disolventes orgánicos incluyendo hidrocarburos. Los surfactantes no iónicos polioxietilenados generalmente son excelentes agentes dispersantes para carbón.

Son productos líquidos o en pastas. Raramente en forma de sólidos que no se pegan. Son poco espumantes (esto puede ser ventajoso en algunas ocasiones); no tienen efecto eléctricos, por lo que no exhiben fuerte adsorción sobre superficies cargadas. Los derivados de óxido de etileno muestran efectos de inversión con la temperatura en su solubilidad en agua, por lo que puede volverse insoluble en agua al calentar la solución.

Algunos tipos característicos son:

Esteres de glicoles

Los productos comerciales son mezclas conteniendo a la vez mono y diésteres. Los principales son los estearatos de etilénglicol, de propilénglicol y de dietilénglicol. Se emplean principalmente como emulsionantes W/O:

$R\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$

Monoestearato de etilénglicol.

$R\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$

Monoestearato de propilénglicol.

$R\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$

Monoestearato de dietilénglicol.

Esteres del glicerol

$R\text{-}COOCH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$

Los productos comerciales son mezclas de mono, di y triésteres. El monoestearato es también un buen emulsionante W/O.

Esteres de polioxietilenglicol

Son mezclas de mono y diésteres obtenidos por acción del óxido de etileno sobre un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos.

$R\text{-}COO(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n\text{-}H$

La mayor parte contiene un número elevado de grupos de óxido de etileno. Son entonces muy hidrofílicos y se usan como emulsionantes O/W.

Esteres de sacarosa

Se obtienen por transesterificación entre la sacarosa y el éster metílico de un ácido graso o una mezcla de éstos:

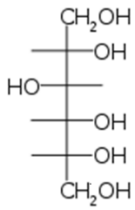
Presentan interesantes propiedades emulsionantes y solubilizantes. Son muy tolerables por la piel y rápidamente biodegradables, pero su comercialización es limitada por su elevado costo.

Sucrogliceridos

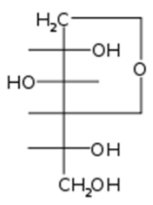
Son mezclas complejas obtenidas por transesterificación entre la sacarosa y triglicéridos (constituidos frecuentemente por aceites vegetales). Tienen las mismas propiedades y ventajas que los ésteres de sacarosa.

Esteres de sorbitan

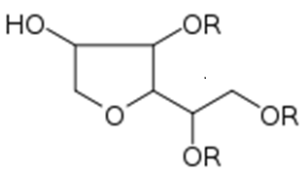
Son mono y poliésteres de un ácido graso y sorbitán, que es una mezcla de varios anhidridos provenientes de la deshidratación del sorbitol:



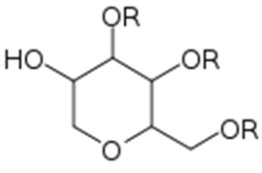
D-sorbitol



1-4 dehidrosorbitán

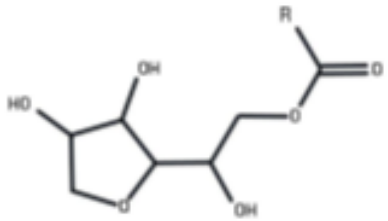


Forma furanosa



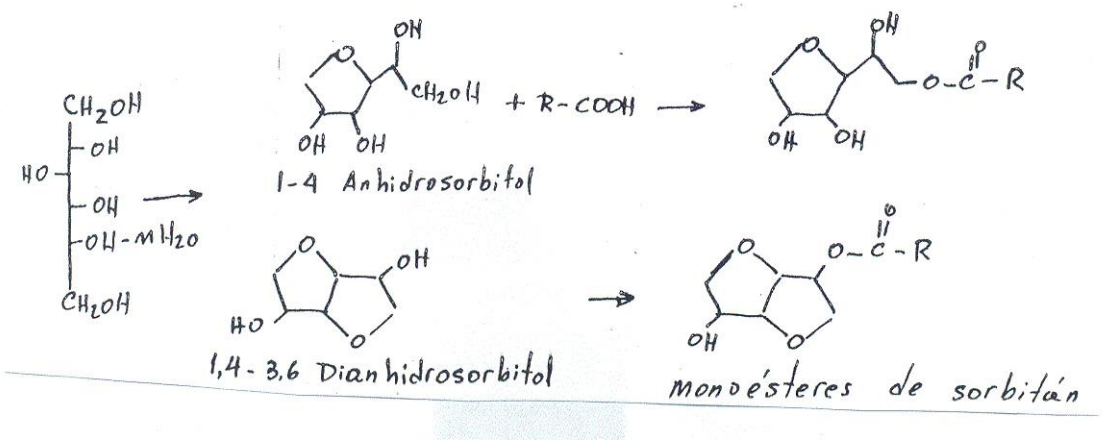
Forma piranosa

La línea ALKEST® L, ALKEST® E, ALKEST® O, se compone de ésteres de sorbitán derivados de la reacción de sorbitol con ácidos grasos. La línea ALKEST® L, ALKEST® E, ALKEST® O se puede representar por la siguiente fórmula general:



donde R es un grupo alquilo

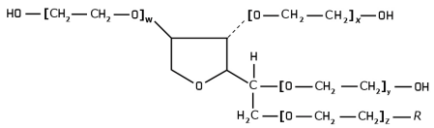
La línea ALKEST® TW se compone de ésteres de sorbitán etoxilados. La línea ALKEST® TW puede representarse por la siguiente fórmula general:



Todos tienen un HLB pequeño y son emulsionantes del tipo W/O (SPAN, ARLACEL, CRILL).

Esteres polioxietilenicos del sorbitan (polisorbatos)

Son ésteres de sorbitán sobre los cuales se condensa un número más o menos grande de grupos óxido de etileno para aumentar su hidrofilicidad:



en donde: R = grupo alquilo y w + x + y + z = número medio de moles de óxido de etileno

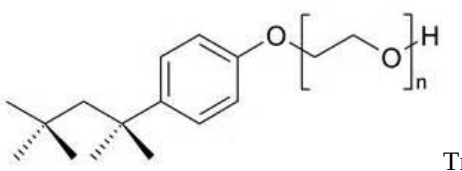
Nombres comerciales: TWEEN, CRILLEX, SIMUSOL.

Todos tienen un HLB relativamente elevado y son emulsionantes del tipo O/W. También son humectantes y excelentes solubilizantes.

No ionicos con union eter-oxido

Alquilfenoles polioxietilenicos

Se obtienen por condensación de un número grande de moléculas de óxido de etileno sobre un alquilfenol:



Triton X 100

Nombres comerciales: IGEPAL, TRITON X-100, SIMUSOL, CEMUSOL.

Los más importantes comercialmente son los derivados del nonilfenol, de los cuales hay doce diferentes tipos disponibles comercialmente, que van de materiales cerosos, liposolubles, conteniendo solamente 1,5 moles de OE por mol, a uno fácilmente soluble en agua con 100 OE por molécula. Un grupo similar de materiales comerciales se basa en el octilfenol. Los surfactantes de este tipo tienen de 8 a 10 unidades de OE por molécula.

Son buenos humectantes, moderados espumantes. Si carácter biodegradable es discutido y son menos tolerados por la piel que los no iónicos con unión éster. Son solubles en una amplia zona de pH.

Alcoholes polioxietilenicos

Se obtienen por condensación de un número más o menos grande de moléculas de óxido de etileno sobre un alcohol superior:

$R\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_nH$

(VOLPO, BRIJ)

Las propiedades de estos anfifilos dependen del valor de n (o n_{OE}, tenor de OE), es decir, de su HLB. Los que tienen bajo HLB son emulsionantes W/O, los de HLB elevado son emulsionantes O/W y solubilizantes. Si la cadena R no es ramificada, son rápidamente biodegradables.

No ionicos amidicos

A este grupo pertenecen las monoetanolamidas:

$R\text{-}CONHCH_2OH$

(COMPERLAN, FIMIDE), las dietanolamidas (COMPERLAN STEINAMID):

$R\text{-}CON(CH_2\text{-}CH_2OH)_2$

y amidas polioxietilénicas (STEINAPAL):

$R\text{-}CONH(CH_2\text{-}CH_2O)_xH$

$$R\text{-}CON\text{-}\begin{matrix}(CH_2\text{-}CH_2O)_xH\\ /\\ (CH_2\text{-}CH_2O)_yH\end{matrix}$$

Son buenos espumantes y estabilizan la espuma proveniente de otros surfactantes, así como buenos detergentes y potencializantes de la detergencia de otros anfifilos, y buenos espumantes.

Copolimeros de oxidos de alquilenos

Se obtienen por adición a una sustancia llamada iniciatriz de un número variable de moléculas de al menos dos óxidos de alquilenos diferentes, que generalmente son el óxido de etileno (OE) y el de propileno (OP) (TERGITOL, GENAPOL, PLURONIC). Los pluronic se fabrican con propilén glicol como molécula iniciatriz y tienen la fórmula general:

$HO(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_2H_4O)_cH$

Hay una treintena de éstos, que difieren entre si por el número de grupos de óxido de propileno (parte lipofílica) y de óxido de etileno (parte hidrofílica). La masa molar es de 900 o más. Sus propiedades varían con su hidrofilicidad. Algunos de ellos, con elevado HLB, son buenos solubilizantes y detergentes, que no forman espumas.

Derivados ionicos de tensoactivos no ionicos

Generalmente se obtienen esterificando anfifilos polioxietilénicos en su hidroxilo terminal por ácido sulfúrico o fosfórico:

$R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}SO_3Na$

Sulfatos de monoglicéridos

$R\text{-}\Phi\text{ -}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n\text{-}SO_3Na$

Sulfatos de alquilfenoles polioxietilénicos

$R\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n\text{-}SO_3Na$

Sulfatos de alcoholes plioxietilénicos (GENAPOL)

$R\text{-}CONH\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n\text{-}SO_3Na$

Sulfatos de amidas polioxietilénicas (HOSTAPON)

La mayoría de los ésteres sulfúricos tienen alto poder humectante.

$R\text{-}\Phi\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n\text{-}PO_3Na_2$

Fosfatos de fenoles polioxietilénicos

$R\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}o)_n\text{-}PO_3Na_2$

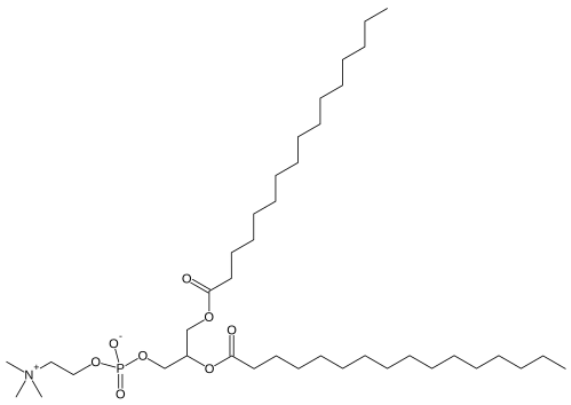
Fosfatos de alcoholes polioxietilénicos.

(HOSTAPHAT, STEINAPHAT, CRODAFOS, TENSAGAT).

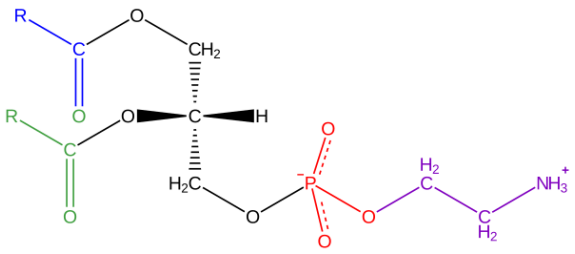
Son bien tolerados por vía cutánea y son buenos emulsionantes. Su poder humectante es inferior al de los ésteres sulfúricos, pero superior a los de los no iónicos de los cuales provienen.

Compuestos de origen biologico

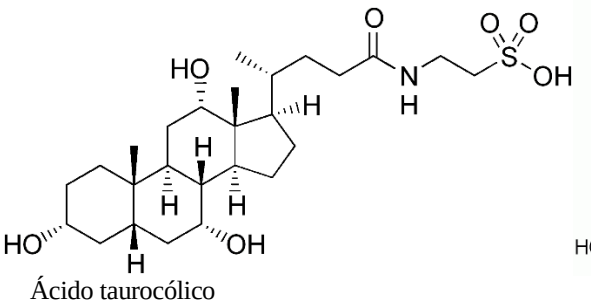
Muchos compuestos de origen biológico tienen propiedades de anfifilos. Algunos ejemplos son: lecitina, sales biliares, lisolecitina , cefalina.



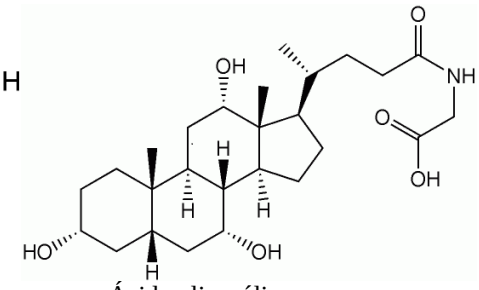
Dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC), también conocido como dipalmitoil-lecitina es un fosfolípido y el componente principal del surfactante pulmonar. También es conocido como factor surfactante y es producido por las células epiteliales alveolares tipo II (neumocito tipo II).



La fosfatidiletanolamina (PE) o cefalina es un fosfolípido presente en las membranas celulares, uno de los más abundantes en los tejidos humanos. Está compuesta por un glicerol esterificado en los hidroxilos 1 y 2 por dos ácidos grasos, y en el hidroxilo 3 con un grupo fosfato que, a su vez, se esterifica con el aminoalcohol etanolamina, un derivado del etanol.



Ácido taurocólico

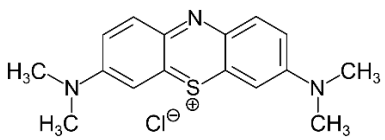


Ácido glicocólico

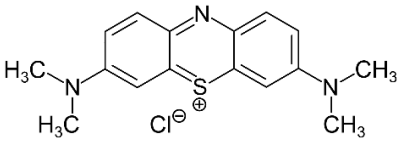
Las sales biliares son las sales de los ácidos biliares, pueden ser sales de sodio o de potasio. Los ácidos modificados taurocólico y glicocólico sdon dos ejemplos. Las sales biliares son la forma en que el cuerpo guarda los ácidos biliares en la vesícula biliar y son secretados al intestino para la digestión de lípidos, que son emulsificados para facilitar el contacto entre enzima y sustrato, lo que permite la metabolización de los lípidos y su absorción en la pared intestinal.

Colorantes

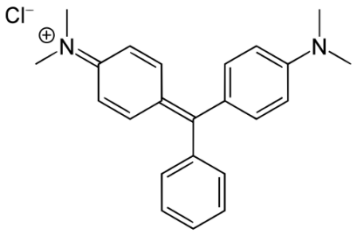
En general, los colorantes también son anfililos, aunque su comportamiento es menos regular que el de los anfifilos de cadena larga, debido a su más variada estructura. Usualmente, los colorantes son clasificados como básicos y ácidos, correspondientes a los anfifilos catiónicos o aniónicos, de acuerdo con que el ión lleve una carga positiva o negativa.



Azul de metileno



Rojo Congo



Verde malaquita

Colorantes sintéticos.

DIAGRAMAS DE FASES DE LOS SISTEMAS ANFIFILO-AGUA

Descripcion general

Los primeros estudios sobre el tema fueron realizados por McBain [**6-9**]. El diagrama de fases mostrado en la **Figura 2**, construido sobre la base del sistema miristrato de sodio[a]-agua, es similar al de otros sistemas de jabones homólogos-agua, y al de otros tipos de anfifilos, con las modificaciones que se verán más adelante.

[a] El ácido mirístico (nombre IUPAC : ácido tetradecanoico) tiene la fórmula molecular $CH_3(CH_2)_{12}COOH$. Estos nombres deantiguos son aun usados a pesar de las recomendaciones de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*: Unión Internacional de Química Pura y Aplicadas)

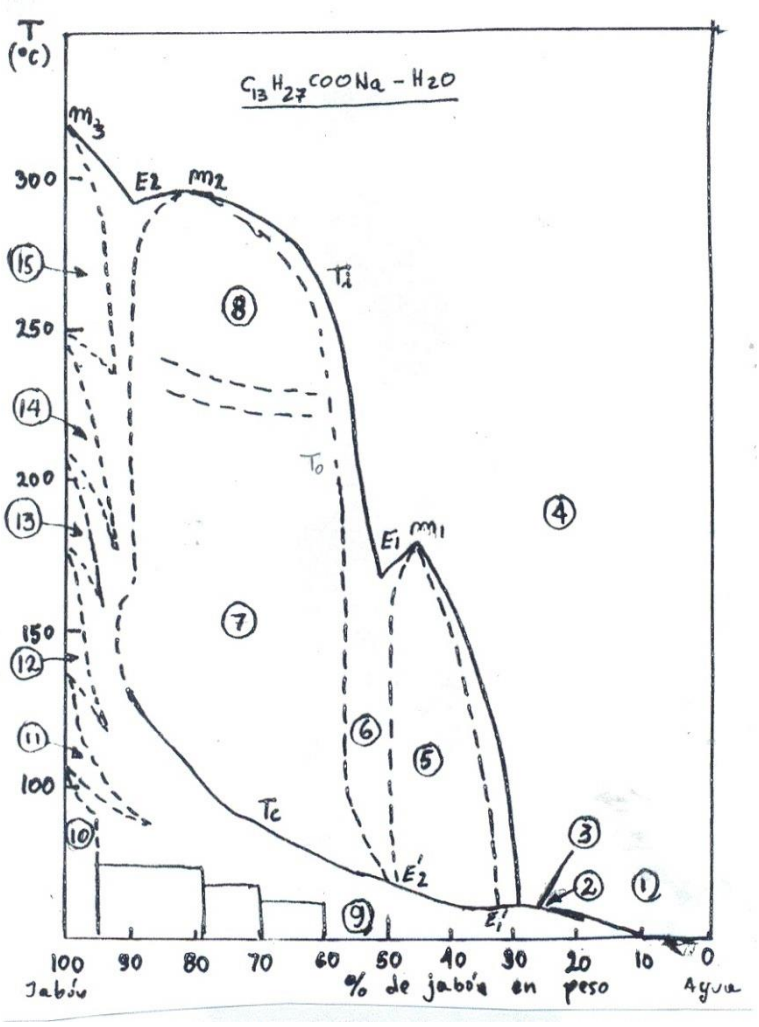


Figura 2: Sistema miristrato (tetradecanoato) de sodio-agua [**7,9,15**] T_c: temperatura de fusión del sólido, T_i: temperatura de desaparición de la anisotropía óptica. T_o: temperatura de aparición de fase isotrópica al calentar. Las curvas límites llenas han sido determinadas con certeza, las punteadas son menos definidas. 1: solución molecular, 2: punto de Krafft, 3: dependencia de la cmc con la temperatura, 4: solución micelar isotrópica, 5: mesofase hexagonal o *"middle soap"*[b], 6: mesofases intermedias, 7: mesofase laminar o "*neat",* 8: mesofase *superneat*, 9, coagel, 10: supercoagel, 10: fase subcerosa o *"subwaxy*", 12: cerosa o "*waxy",* 13: supercerosa o "*superwaxy*", 14: sublisa o "*subneat*", 15: *neat* anhidra o laminar lábil.

Al agregar jabón al agua, se tiene inicialmente una solución isotrópica de moléculas o iones sueltos, en estado cristaloide. Al aumentar la concentración, a bajas temperaturas se llega a la saturación (curva T_c), mientras que a temperaturas mayores se llega a una concentración, variable con la temperatura, que se denomina ***"concentración micelar crítica"*** (abreviada ***cmc o CMC***) por encima de la cual el exceso de anfifilo se agrupa en conglomerados pequeños, formados por unas 100 moléculas o iones, a veces menos, denominados ***"micelas",*** que también forman una solución isotrópica (simbolizada por algunos autores por S o I). Puede verse que hay un solo cuerpo de solución isotrópica, la cual a suficientemente alta temperatura involucra a todas las proporciones de jabón y agua, ya que son completamente miscibles por encima del punto de fusión verdadero del anfifilo [**10**]. La cmc es un valor siempre pequeño (alrededor del 5 % en peso del anfifilo en agua [**11]**), y en ella cambian bruscamente las propiedades físicas de la solución isotrópica, en especial las ligadas con el número de partículas en solución, que son afectadas por la asociación (presión osmótica, conductividad, tensión superficial, volumen específico, viscosidad, índice de refracción, etc.). La solubilización de sustancias inorgánicas insolubles en agua comienza a esta concentración para luego crecer regularmente. El dominio micelar es isótropo en reposo, pero puede tener actividad óptica cuando está fluyendo.

Un aumento de concentración conduce a la región de soluciones cristalinas liquidas, limitada arriba y a la derecha por la curva T_i, que indica la temperatura a la cual aparece la anisotropía óptica al enfriar la solución isotrópica; por debajo está limitada por la curva T_c, que indica los puntos de fusión de las distintas mezclas sólidas anfifilo-agua, determinada por la temperatura a la cual desaparece toda traza de sólido opaco al calentar. la inflexión de la curva T_c, que la hace prácticamente horizontal, coincide con la intersección con la curva que representa la dependencia de la cmc con la temperatura, y el llamado ***"punto de Krafft***". Presenta un rápido incremento de la solubilidad para un pequeño aumento de la temperatura. Para los jabones, es una temperatura muy cercana al punto de fusión del ácido graso correspondiente [**11].**

[b] Aunque ahora casi han desaparecido de la literatura actual, en trabajos no demasiado antiguos todavía aparecen los nombres primitiovos de las fases cristalinas líquidas, que se les dieron por no conocer su estructura, basados en su posición en el diagrama de fases ("*middle*", central, su apariencia ("*waxy*", cerosa) o su comportamiento reológico ("*neat*", suave). Por esa razón, en este trabajo se siguen indicando, a fin de facilitar la lectura de trabajos más antiguos – pero no por eso obsoletos-.

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

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

Otra interpretación de la curva T_c es como la representación de la depresión del punto de fusión del anfifilo por el agua. Para composiciones a temperaturas mayores que T_c, la red cristalina sólida del jabón ha sido enteramente destruída, y se transforma en líquido o cristal líquido. Debajo de T_c el jabón retiene, al menos en parte, su orden cristalino [**12**]. Por otro lado, la curva T_i indica la temperatura a la cual, para cada composición, se produce la ruptura del orden a gran distancia que existe en las mesofases, a causa de la agitación térmica, produciéndose la solución isotrópica [**12**].

La primera fase cristalina liquida que se encuentra, en la región de baja concentración del jabón, es la denominada por McBain ***"middle phase"*** o fase media, por estar situada aproximadamente en la mitad del diagrama de fases. Esta fase cristalina líquida se denomina actualmente ***"hexagonal"*** por su estructura. Siguen luego algunas fases cristalinas liquidas intermedias, que se transforman en la fase lisa, suave ***o "neat phase",*** actualmente ***"laminar".*** Tradicionalmente se conservan los nombres ingleses atribuidos a las distintas fases, y que evocan diversos aspectos físicos macroscópicos [**9**]. Sin embargo, actualmente se tiende a sustituir estos nombres por los relacionados con su estructura. La *middle* es hexagonal, y la *neat* laminar. La situación se complica porque cada autor importante propuso sus propias denominaciones, de modo que actualmente hay bastante anarquía.

La fase *neat* o laminar tiene propiedades algo distintas en la parte superior de su dominio de existencia, por lo que se la denomina superlisa o *superneat* o simplemente laminar de alta temperatura. La parte inferior se conoce , en literatura antigua, como ***"jabón suave de la marmita de saponificación" (soap boiler's neat soap)*** por ser la forma como se obtienen el jabón durante el proceso de fabricación, en la caldera de saponificación.

Los anfifilos electrolíticos de mayor carácter hidrofílico son, a igualdad de otras condiciones, las sales alcalinas de los ácidos grasos saturados lineales con el grupo polar en un extremo de la cadena [**13**]. Este tipo de molécula permite el mayor número de grupos polares por unidad de área de la superficie hidrofílica de las micelas. Soluciones moderadamente diluidas de sales con 16 a 18 átomos de carbono corresponden a la solución isotrópica con micelas pequeñas y son líquidos móviles, isotrópicos y ópticamente claros. Incrementando la concentración o la masa molar, se obtienen dispersiones de mesofases en la fase isotrópica y luego las mesofases. Esto está bien ilustrado en la **Figura 3**, mostrando la solubilidad de las sales de los n-alquil sulfonatos [**14].**

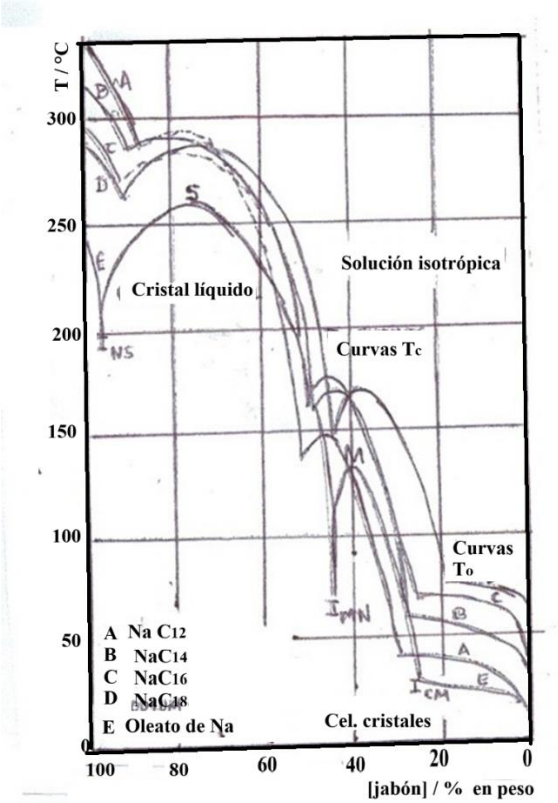


Figura 3: Límites de existencia de la solución isotrópica en varios sistemas de jabón sódico-agua: A: dodecanoato, B:Tetradecanoato, C: Hexadecanoato, D: Octadecanoato, E: oleato [15].

Las terminaciones superiores de las curvas corresponden a la formación de emulsiones viscosas, parcialmente líquidos cristalinos, los cuales han devenido intratables a la manipulación. Se ve claramente que al aumentar la masa molar disminuye la concentración a la cual aparece la mesofase.

La reducción de la interacción entre el solvente y la sal anfifílica, que conducen a la producción de la mesofase, es ocasionada en la sustancia mencionada por el crecimiento de la masa molar y /o la concentración, pero puede también ser producida por un cambio en la configuración molecular [**13**]. Así, en la serie de los n-tetradecano sulfatos de sodio, a una concentración del 20 % en peso, las soluciones del compuesto con un grupo polar en la posición 1 a 5 son isotrópicas, el compuesto con grupo polar en 6 da una mezcla de dos fases conjugadas, una isotrópica y otra anisotrópica, el compuesto -7 forma una única mesofase, la cual por dilución da una mezcla de solución isotrópica y mesofase.

Enfriando, la solución mesomórfica de tetradecano-7 sulfato de sodio 20 % da una solución lechosa móvil. Las emulsiones descriptas por Hartley en el caso de los sulfonatos de ésteres dialquílicos aproximadamente siméticos de resorcinol pueden ser de carácter similar, es decir, una mezcla de solución isotrópica y anisotrópica.

La formación de una mesofases a partir de una solución isotrópica de un jabón puede obtenerse con la disminución de la temperatura, el aumento de la concentración, o la sustitución de un metal alcalino por un catión más lipofílico, o la adición de una sal inorgánica.

La operación gradual de cualquiera de estos procesos resulta en la formación de una mezcla de solución isotrópica y anisotrópica. En algunos casos, las fases en equilibrio se separan bastante fácilmente, como en las soluciones de los -6 y -7 tetradecano sulfatos, pero en otros casos parece probable que se formen emulsiones estables. Las fases en esas emulsiones, aunque difieren ligeramente en densidad, tienen prácticamente el mismo índice de refracción, por lo que aparecen claras o sólo ligeramente turbias. Las propiedades reológicas de estas emulsiones dependerán de las tensiones interfasiales (usualmente muy bajas), de la relación de cantidades de cada fase, de la distribución de tamaños de las partículas, de la forma de la emulsión (fase isotropa en anisótropa o viceversa) y de la viscosidad de las fases, particularmente la continua. Estas emulsiones son probablemente las ***"soluciones viscoelásticas de jabón"*** discutidas por Hartley [**16**]. La solución viscoelástica de oleato de amonio (1,5 mL de ácido oléico, 50 mL de amoníaco (p. esp. 0,88) y 950 mL de agua), es decir, 0,0048 M de oleato de amonio con 0,9 M de amoníaco en exceso, fue estudiada con un viscosímetro de Couette [**17**]. Se halló que aparentemente el proceso de flujo generado por rotación del cilindro interno da lugar a una estructura gelatinosa mucho más viscosa que la solución quieta y que desaparece dejando reposar. Esto sugiere una dispersión fina de solución isotrópica en anisótropa al agitar, que vuelve luego a una dispersión más gruesa cuando se deja en reposo.

Las soluciones de oleato de sodio diluidas, que es más hidrofílico, son isótropas, pero se tornan viscoelásticas cuando se le agregan sales solubles de potasio [**13].** Inversamente, el agregado de KOH a la solución de oleato de amonio, que es viscoelástica, la vuelve isótropa, al reemplazar al ión amonio por el potasio.

Las soluciones viscoelásticas tienen una viscosidad baja, cercana a la del agua cuando comienza a fluír, pero luego de un corto tiempo de iniciado el flujo, la viscosidad crece mucho reduciendo la velocidad de flujo. Si se invierte la dirección del flujo, simplemente se invierte el flujo lento, sin pasar por la etapa de baja viscosidad. Aumentando mucho el gradiente de presión, por encima de un valor crítico, se genera un flujo rápido permanente [**18-21**].

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

Todos los puntos de transición son disminuídos por el agua, dando una serie de curvas de transición del tipo de la **Figura 2**. Aún la forma de más baja temperatura, la forma ***gel y coagel*** (en la nomenclatura antigua, fibras de coágulo o "*curd fibers*") contienen agua. Su dominio de existencia es debajo de la curva T_c (la región del gel y coagel en el cual el sistema no está en equilibrio [**22**]).

La curva T_i muestra los puntos de fusión máximos (m_1, m_2 y m_3). En m_1 y m_2, la fase mesomorfa correspondiente tiene la misma composición que el líquido isotrópico. Consecuentemente hay varios puntos eutécticos (E_1, E_2). Aparecen también puntos de unión de tres fases condensadas, E'_1 y E'_2, puntos $_i$nvariantes del tipo eutectoide.

Los máximos m_1 y m_2 no parecen tener significado estequiométrico, y no está bien establecido si son o no dependientes de la presión y temperatura. Tienen la misma naturaleza que el punto máximo de tangencia de una curva sólido-líquido común [**23**].

Normalmente, el jabón es usado en soluciones muy diluidas en agua, por lo que desde el punto de vista del usuario, la región más interesante del diagrama es la del agua [**9**].

Los distintos tipos de anfifilo pueden tener todas estas fases, o sólo algunas de ellas, así como fases intermedias entre la *middle* y *neat*, de diverso tipo.

Según McBain y col. [**10,24**], la regla de las fases es completamente aplicable en su forma usual a los sistemas aquí estudiados, cuando están termodinámicamente estables en equilibrio verdadero, ya que las fases no son homogéneas en escala atómica o molecular, y es frecuentemente hallado que la dificultad en la definición de

fases se acentúa cuando hay presentes partículas coloidales. Büchner [**25**] dió una respuesta satisfactoria a esto apuntando que la heterogeneidad tiene sólo un significado relativo y no absoluto y que un sistema heterogéneo no necesariamente es de dos fases. Así sistemas ópticamente heterogéneos devienen homogéneos en el sentido de Gibbs si el volumen elemental seleccionado es grande comparado con las micelas en lugar de las moléculas.

Un coloide es termodinámicamente una única fase si sus propiedades externas tales como presión de vapor, punto de fusión, razón de distribución, etc., está definidos solamente por la presión, la temperatura y la composición. Aunque los efectos de capilaridad son explícitamente excluidos en la deducción de la regla de las fases [**26**], aun cuando la temperatura, presión y composición de un sistema coloidal estable reversible determinan el estado capilar del sistema, no hay efecto sobre la aplicación de la regla de las fases a equilibrios externos.

Gel y coagel

El enfriamiento de las mesofases muchas veces no produce la separación del anfifilo cristalino sino de unas fases llamadas ***"gel"*** y ***"coagel",*** que por posterior enfriamiento o por envejecimiento dan sólidos cristalinos. Su formación depende de diversas circunstancias: la naturaleza del anfifilo, el método de enfriamiento y la falta de gérmenes de nucleación, son algunas. El tipo de contraión también influye: así, los jabones de potasio presentan fase gel, y también los de rubidio y cesio, pero no los de sodio y litio. También presenta fase gel el bromuro de hexadeciltrimatilamonio (CTAB) y los ácidos n-alcano fosfónicos [**27**].

Es una jalea traslúcida, muy rigida, meataestable. Sin embargo, en algunos casos puede ser una fase completamente estable, que por ejemplo puede aparecer en forma espontánea al mezclar a temperatura ambiente agua y jabón [**28]**. Conserva las propiedades de la solución, excepto la fluidez (gel) [**29]**, y en otros casos se forma una masa opaca (coagel).

Coagel

La difracción de rayos X de coagel da líneas características de jabón sólido, independientemente del contenido de agua del sistema [**30]** y se puede considerar como una dispersión de jabón sólido hidratado [**31]**. Secado, da un polvo granular blanco que parece como formado por haces de fibras al microscopio, aún el electrónico [**32,33]**. Son fibras blancas, a veces de varios centímetros de largo, usualmente formadas por fibras que son ultramicroscópicas excepto en su longitud, que forman un fieltro blanco opaco. Pueden ser anhidras, pero usualmente contienen agua [**34-36]** y a veces su apariencia macroscópica es granular más que fibrosa, aunque las fibras persisten a nivel microscópico. Se lo llamó antiguamente también ***"coágulo fibroso" (curd fibers)*** **[32,33] (Figura 2-19).** Es estable a temperatura ambiente [**37]**. En el caso de los jabones de sodio, los difractogramas de rayos X indican la existencia de cuatro formas polimórficas [**38]** y los jabones blandos consisten en un ordenamiento aleatorio de cristalillos utramicroscópicos [**39]** de coagel mezclados con solución acuosa diluída [**40]**. Esta es la forma en que se encuentran frecuentemente los productos de jabonería industrial, y la velocidad de disolución y propiedades detergentes de estos productos están relacionadas con su estructura.

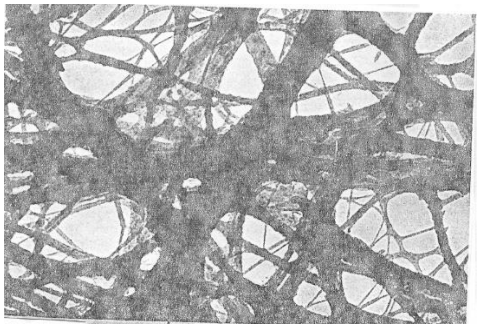


Figura 4: Microfotografía electrónica de coagel de dodecanoato de sodio **[**433].

Algo de agua presente en el coagel está libre, retenida por capilaridad en los poros entre las fibrillas [**41]** y algo está integrado a la estructura. La cantidad depende de la humedad relativa [**41]**. Por ejemplo, en palmitato de sodio, parece que es estable la estructura decahidratada $NaP.10H_2O$ [**42]**. El radio promedio de los capilares en el fieltro de fibrillas es, para palmitato de sodio, de 1,1 a 2,5 mm [**43]**.

La cantidad de agua "libre" depende del jabón, por ejemplo, para palmitato de sodio, es libre el agua que excede el 40 % en peso, mientras que, para el oleato de sodio, es la que excede del 60 %. Esta agua "libre" funde a 273.16 K, mientras que el resto lo hace a temperaturas inferiores. En muestras con menos del 6 % de agua, no

se forma hielo ni siquiera a -30 °C, y el hielo que se separa cuando el contenido de agua es mayor, no deseca a las fibras más que a lo sumo, hasta dejarle un 6 % de agua.

Es particularmente estable un hemihidrato del tipo $2MA.H_2O$ [**44-46]**.

Gel

El gel presenta difractogramas muy diferentes de los que presenta el coagel [**47]**.

La mejor manera de diferenciar al gel de la fase mesomorfa es por difracción de rayos X [**48]**.

Debido a la rigidez del gel, la cristalización es muy lenta y parcial, de modo que el coagel de hecho es un conglomerado de fibras cristalinas impregnadas de gel. La obtención de un gel rigurosamente excento de cristales depende de la naturaleza del catión y de la proporción agua/jabón en la mezcla [**49]**.

Visto en el microscopio de luz polarizada, el gel presenta texturas distintas de las de las mesofases de las cuales proviene, con zonas fuertemente birrefringentes en forma de bastoncillos (***bâtonnets***), rodeados de zonas difusas.

La estructura del gel es laminar, formada por un apilamiento de hojas planas, paralelas y equidistantes, y de gran extensión comparada con el espesor. El espesor es el de una molécula de anfifilo completamente estirada [**48]** (ver **Figura 5**). El difractorama muestra una banda difusa alrededor de los 0,3 nm, que indica que el agua contenida en el sistema es líquida, y otra a 0,41 nm, que refleja la organización de las moléculas de jabón en una simetría muy elevada. Este espaciado es igual al medido para la forma hexagonal de las parafinas [**50]**. Las cadenas parafínicas son entonces rígidas y paralelas, aunque con un alto desorden rotacional y probablemente también un bastante alto desorden traslacional paralelamente a las cadenas.

Consecuentemente, las moléculas están dispuestas normalmente a la superficie de la lámina, con las cabezas polares alternadas, en cada cara de la lámina (ver **Figura 5)** y las cadenas dispuestas en un arreglo hexagonal bidimensional, vistas desde una de las caras [**27,48]** (ver **Figura 6**). Esta estructura es la de los geles de jabones de potasio y cesio, mientras que los de rubidio presentan dos rayas a 0,41 y 0,38 nm, que indican que la disposición de las cadenas es ortorrómbica. Se trata de una distribución bidimensional rectangular centrada, como la que se muestra en La **Figura 7 [28]**.

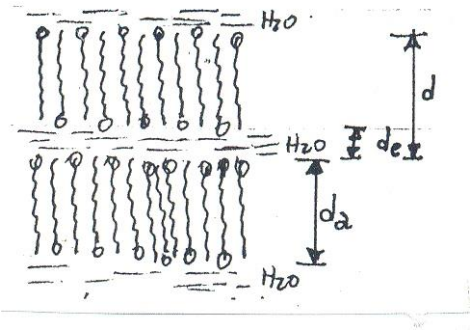
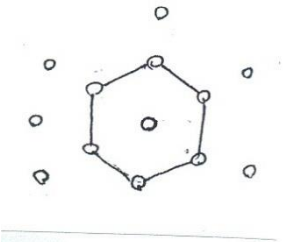


Figura : Estructura del gel.

La longitud d_a (**Figura 4**) crece regularmente en 0,215 nm cada átomo de carbono agregado a la cadena, en perfecto acuerdo con lo previsible, mientras que d_e, a una temperatura dada, es independiente del jabón considerado, disminuye ligeramente al aumentar la temperatura y crece continuamente al aumentar el tenor de agua. Su valor mínimo es de 0,8 nm para estearato de rubidio y 0,74 nm para palmitato de rubidio, lo que corresponde a aproximadamente 5 moles de agua por mol de jabón. Para estearato de cesio, el valor de d_e mínimo es de 0,68, correspondiendo a cuatro moléculas de agua por molécula de jabón.

Figura 6: Representación esquemática del ensamble de las cadenas hidrocarbonadas vistas desde arriba de la lámina, en arreglo hexagonal bidimensional.



Según el tipo de jabón, el gel existe entre la temperatura ambiente y unos -5 a -6 °C. Para temperaturas menores, el agua cristaliza y fija al sistema en su estado "gel" [**28]**.

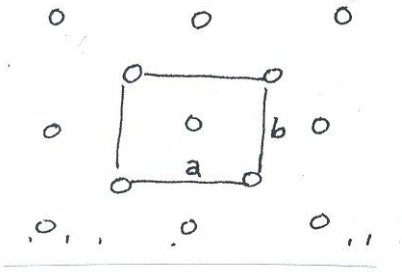


Figura 7: Distribución esquemática de las cadenas hidrocarbonadas en un arreglo rectangular centrado.

La formación del gel es una solución de compromiso al conflicto entre la tendencia a separarse de los grupos polares ionizados y la tendencia a cristalizar de las cadenas hidrocarbonadas, que están por debajo de su punto de fusión.

Para tenores de agua elevados, el gel deja de ser transparente y homogéneo, y se comporta como un tactoide, ya no es una fase simple. Un fenómeno parecido se observa en geles acuosos de virus del mosaico del tabaco [**51]** . El sistema resulta en este caso una mezcla de una fase coloidal concentrada y una solución diluída finamente dispersadas una en la

otra. Las hojuelas pierden su equidistancia, y el agua adicional no se reparte más uniformemente entre ellas, sino que se forman "bolsas" cuyo volumen aumenta con el agregado de agua, produciendo finalmente la disolución completa de la estructura laminar [**48]**, pudiendo finalmente dar una solución micelar (si se está por encima del punto de Krafft) [**52]**.

Cristales

Con la sucesiva eliminación del medio de dispersión el gel se transforma en fase macroscópica sólida: cristal (hidrato cristalino) de surfactante que, como demuestra el análisis de rayos X, tiene una estructura laminar característica (V. **Figuras 8 y 9**). De este modo, el sistema sustancia tensoactiva-agua, al variar el contenido de componentes, puede transformarse en diferentes estados desde un sistema homogéneo (solución molecular de sustancia tensoactiva), pasando por la etapa de un sistema coloidal liófilo, hasta un sistema macroheterogéneo (cristales de surfactante en agua). En estas condiciones, a los diferentes estados del sistema corresponde un determinado equilibrio termodinámico:

Solución verdadera → Micelas esféricas → micelas anisométricas → gel → cristales → solución verdadera

← ← ← ← ←

solución coloidal

En igual medida, se puede considerar también la transición inversa desde un sistema macroheterogéneo (cristales de sustancia tensoactiva en agua), pasando por la etapa de formación de un gel y de su dispersión espontánea, hacia la aparición de sistemas micelares a las temperaturas superiores al punto de Krafft. En este caso, a la aparición de la disolución coloidal precede el hinchamiento de los cristales de surfactante a medida que el agua penetra entre los planos formados por los grupos polares (que se someten a una fuerte hidratación).



Figura 8: Cristales de n-dodecano fosfonato disódico tetrahidratado [434].

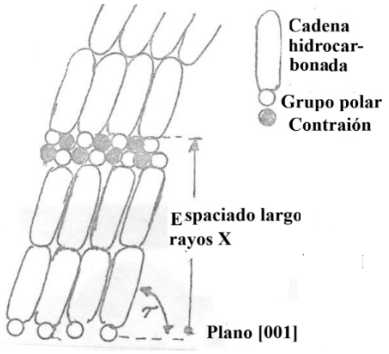


Figura 9: Esquema de la disposición de los iones en un cristal de anfifilo.

DISTINTOS TIPOS DE CRISTALES LIQUIDOS QUE APARECEN EN LOS SISTEMAS CON SURFACTANTES

FASES QUE APARECEN AL CALENTAR ANFIFILOS ANHIDROS

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

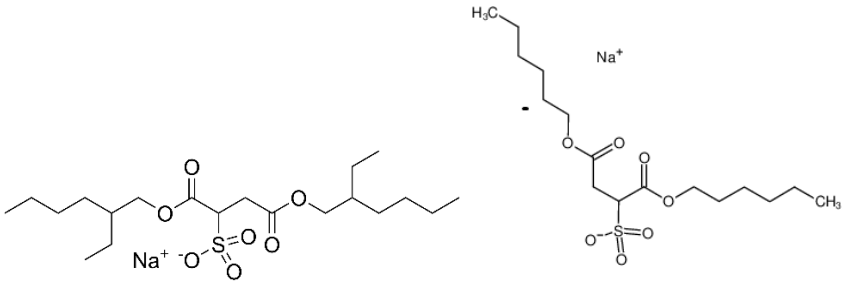
Quienes demostraron primero la existencia de estas fases fueron Vold y Vold (**53, 54**), que estudiaron miristrato (tetradecanoato) de sodio anhidro y encontraron las fases denominadas por ellos subcerosa (*subwaxy*), cerosa (*waxy*), supercerosa (*superwaxy*), subnítida (*subneat*) y nítida (*neat*). Esta última no debe confundirse con el "*neat soap*", mesofase que aparece en los sistemas anfifilo-agua. Las transiciones, para el anfifilo mencionado, aparecen a las temperaturas siguientes:

$$\text{sólido cristalino} \xrightarrow{113^\circ C} \textit{subwaxy} \xrightarrow{135^\circ C} \textit{waxy} \xrightarrow{176^\circ C} \textit{superwaxy} \xrightarrow{204^\circ C} \textit{subneat} \xrightarrow{257^\circ C} \textit{neat} \xrightarrow{312^\circ C} \text{líquido isotrópico}$$

Posteriormente se hicieron numerosos trabajos que confirman la existencia de estas mesofases y en algunos casos han agregado alguna otra. No todos los anfifilos presentan la totalidad de estas fases. Algunas están presentes y otras no, dependiendo de la naturaleza del grupo cabeza, del contraión y de la longitud de la cadena hidrocarbonada (**55**).

La nomenclatura actual es más bien caótica. Luego de la nomenclatura dada por Vold y Vold, basada en la posición en el diagrama de fases y el aspecto macroscópico externo, se han propuesto otras, basadas en la estructura cristalina, como "***estructura laminar lábil", "estructura de discos", "estructura de cintas",*** etc. Las transiciones entre estas fases son perfectamente reversibles (**56**).

En algunos casos, la estructura mesomórfica ocurre a temperatura ambiente, como en el caso del Aerosol OT (di-2-etilhexil sulfosuccinato de sodio), que existe en la fase cristalina líquida laminar bidimensional a 20 °C, fase que es estable hasta los 160 °C (**57**), o el Aerosol MA (di-2-etilhexil acetato de sodio) y otros, en los que la falta de cristalinidad sólida obviamente se debe a la ramificación de las cadenas.



Aerosol OT (AOT). Dioctilsulfosuccinato de sodio. Aerosol MA: di-n-hjexilsulfosuccinato de sodio.

Fases de cintas

Las fases *subwaxy*, *waxy* y *subneat*, son estructuras de cintas, indistinguibles a simple vista. Son considerablemente traslúcidas. Con luz polarizada son levemente iridiscentes, algo granulares, predominantemente doradas. En cambio, la fase *subneat* tiene un color limón muy pálido y es más plástica que la fase *waxy*. La estructura vista al microscopio polarizante es más gruesa, con colores de polarización de variados matices brillantes (**53**).

El estudio infrarrojo indica (**58**) que las cadenas hidrocarbonadas comienzan a flexionarse y retorcerse, cuando se produce la transición cristal → *subwaxy*. Ya en la región *subwaxy*, hay muchos grupos metileno rotando libremente alrededor de los enlaces C-C. La transición *subwaxy* → *waxy* ocurre con la destrucción de la estructura cristalina de la parte apolar del compuesto, apareciendo en estado "líquido". Consecuentemente, el anfifilo está protegido en este momento de la fusión completa por la estructura cristalina de la parte polar.

En la observación de los difractogramas de rayos X, los espaciados largos aparecen nítidos, pero los cortos son difusos (**59**). Su interpretación correcta fué realizada principalmente por Skoulios y col. (**55, 56, 60-65**). Todas estas fases muestran una estructura de mallas elementales prismáticas ortorrómbicas de longitud indefinida, ensambladas según una red bidimensional rectangular centrada (**Figura 10**).

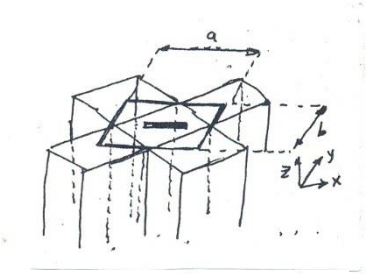


Figura 10: Forma de ensamblaje de las cintas en la malla prismática ortorrómbica (**62**).

Los grupos carboxílicos de las moléculas de jabón están localizadas en doble capa, en una región polar de ancho finito y longitud indefinida (**Figura 8**), en forma de cintas que contienen al núcleo de las mallas prismáticas ortorrómbicas, mientras que las cadenas prafínicas "líquidas" llenan el espacio entre bandas (**Figuras 11 y 12**).

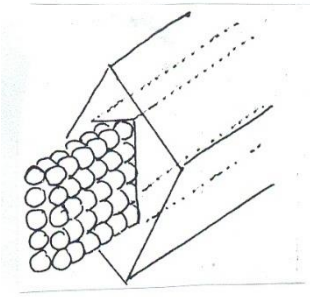


Figura 11: Disposición de los grupos polares en las cintas (**62**).

Las distintas fases se diferencian entre si por el ancho de las bandas y los parámetros cristalográficos a y b. Para tener una idea del ancho de las cintas, en los jabones de litio, es del orden de 3,1 nm para el estearato (C_{18}) y de 3,6 a 3.1 nm para el palmitato (C_{16}), en las mesofases de menor temperatura (**65**). Para el oleato de sodio, por ejemplo, a = 3,08 nm y b = 5,86 nm a 175 °C (**66**).

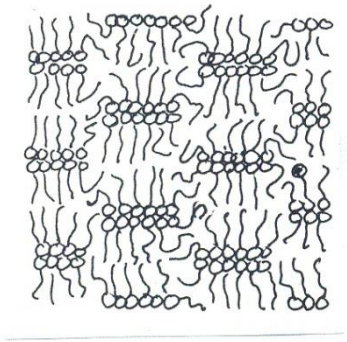


Figura 12
9: Configuración esquemática de las moléculas en un plano xy perpendicular al eje de las cintas (**62**).

A medida que aumenta la temperatura, el ancho de las cintas disminuye. Los grupos polares en las cintas están colocados en un arreglo compacto, análogo al que existe en los cristales.

La afirmación de que las cadenas están "líquidas" requiere una aclaración. En cada cadena, un extremo está firmemente anclado a la malla iónica, mientras que a medida que se aleja de ésta, crece el desorden y la separación entre ellas, abriéndose en abanico, o como una gavilla de trigo (**Figura 13**). Las cadenas son móviles sólo en el extremo libre.

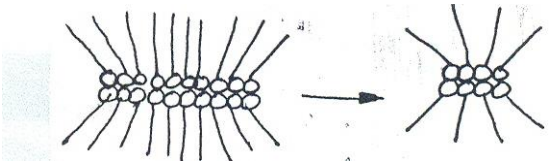


Figura 13: Configuración media en gavilla de las colas, y efecto del aumento de la temperatura. Estructura de cintas (**62**).

En algunos casos las mallas elementales son oblicuas o hexagonales, como en los jabones de potasio. Los jabones de cesio no presentan fases de cintas (**55**).

Gallot y Skoulios (**66**) determinaron a altas temperaturas y en jabones de estroncio, una fase de cilindros, en cierto modo relacionada con la de cintas, que también aparece en jabones de metales alcalinotérreos (**67-69**). Los grupos polares se arraciman en forma de varillas, todas idénticas y cristalográficamente equivalentes, rodeadas de cadenas parafínicas desordenadas. Estas varillas generalmente están empaquetadas en un arreglo bidimensional hexagonal (**57**).

Por ejemplo, los jabones de estroncio tienen 4,96 iones Sr^{+2} por nm de longitud de la varilla, y en los jabones de calcio hay en la misma longitud 5,32 iones Ca^{+2}. Estos valores son invariantes con la temperatura y la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Fases de discos

Algunos jabones presentan una estructura de discos. Se han encontrado en miristrato de potasio, pero no en otros jabones de potasio (**64**), en jabones de rubidio (**70**), estroncio (**60**) y algunos de sodio (**55, 62, 71**). Ocurre a temperatura menor que las fases de cintas, por ejemplo, entre 200 y 215 °C para dodecanoato de potasio (**62**) y entre 119,5 y 143,5 para oleato de sodio anhidro (**72**). Salvo para el laurato (C_{12}) de potasio, que entre cuatro fases de cintas exhibe una fase de discos, no se ha encontrado que otros jabones presenten simultáneamente estructuras de cintas y de discos.

La estructura está formada por discos planos (v. **Figura 14**), dispuestos en los nudos de una red de Bravais ortorrómbica de caras centradas, paralelamente a las caras a y b de la malla. Las cadenas parafínicas desorganizadas llenan el espacio entre los discos. Por ejemplo, para el laurato de potasio, los parámetros de la red son a = 5,55 nm, b = 2,83 nm y c = 3,27 nm (**62**).

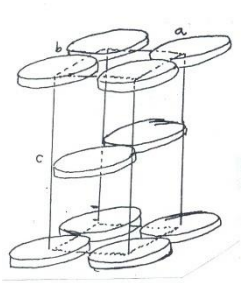


Figura 14: Disposición de los discos en la malla ortorrómbica de fases B centradas (**64**).

El número de moléculas de jabón por disco varía con la temperatura. Así, para miristrato de potasio va de 210 entre 195 y 218 °C, hasta 74 entre 244 y 270 °C (**64**), aunque en los jabones de calcio y el miristrato y el estearato de estroncio este número no depende de la temperatura (12 y 14 para los dos jabones de estroncio, respectivamente (**60**)). La superficie disponible por grupo polar, 0,279 – 0,318 nm^2, es cercana a la que poseen en la estructura laminar cristalina (0,246 nm^2), más que a la que existe en la mesofase de alta temperatura, laminar lábil, que es de 0,40 nm^2, lo que indica que los grupos polares están ensamblados en los discos en forma compacta. A medida que aumenta la temperatura, aumenta el desorden de las cadenas parafínicas y la gavilla se abre, como puede verse en la **Figura 13**.

La elevación de la temperatura produce también una débil dilatación de los lados a y b y una ligera contracción del lado c, lo que está relacionado con lo anterior: al abrirse las cadenas en forma de gavilla, disminuye el largo efectivo, relacionado con c, y aumenta la separación lateral entre discos, relacionados con a y b.

Cuando crece la cadena, es menor el intervalo de temperatura en el cual existe la fase de discos. Ello sucede porque a medida que aumenta la temperatura, se hace estable la fase laminar lábil. La fusión de las cadenas hidrocarbonadas se hace completa a una temperatura que depende de n_C. Para las más largas, esto ocurre a unos 270 °C, temperatura a la cual aparece la fase laminar lábil. Por ejemplo, para jabones de sodio, esto ocurre con n_C = 13 (tetradecanoato de sodio) (**71, 73**).

Fases laminares labiles

Un aumento de la temperatura, generalmente por encima de los 240 °C, conduce de la fase de cintas o la de discos a una fase en la cual tanto los grupos hidrocarbonados cuanto los polares están desordenados, adoptando una configuración laminar (v. **Figura 15**). Esta fase, llamada *neat*, es muy fluida. Las uniones entre grupos polares son bastante débiles, permitiendo el deslizamiento de unas laminillas sobre las otras. Las propiedades ópticas son las características de los cristales liquidos esmécticos.

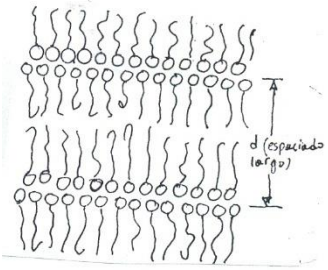


Figura 15: Estructura laminar lábil (*neat soap*).

Los grupos polares se localizan en dobles capas, en hojas de tamaño indefinido, paralelas y equidistantes, separadas por las cadenas parafínicas en estado líquido (v. **Figura 12**). las hojas pueden deslizarse libremente unas sobre las otras, en su plano. El espesor de las hojuelas disminuye fuertemente cuando la temperatura se eleva. La superficie disponible por grupo polar, S, es del orden de 0,40 nm^2, mucho mayor que en las otras fases mesomórficas y cristalinas, lo que apoya la interpretación de estructura "fundida" de la zona iónica (**62**). La conductividad se debe principalmente a los contraiones, ya que los grupos polares están aún sujetos a la estructura general (**74**).

Según Luzzati y col. (**67**) todas las estructuras vistas pueden ser consideradas como del tipo laminar. La laminar lábil tendría dos dimensiones de las láminas de tamaño indefinido, las cintas tendrían una sola dimensión de tamaño indefinido y la otra limitada, y los discos tendrían las dos dimensiones limitadas.

Liquido isotropico

El pasaje a liquido isotrópico constituye la fusión completa del jabón anhidro, que frecuentemente ocurre con degradación del jabón (**60, 75**). Ocurre a unos 300-350 °C. Requiere una energía muy pequeña porque probablemente el líquido aún permanece muy organizado (**72**). El examen de rayos X indica que posiblemente se haya producido la ruptura de las láminas de tamaño indefinido de la fase *neat* en laminillas más pequeñas, "micelas". Esto ocurre hasta unos 20 °C por encima de la temperatura de fusión.

Efecto de los contraiones

Bajo el efecto del aumento de la temperatura, las cadenas parafínicas tienden al desorden en forma más o menos independiente de la longitud de la cadena. La resistencia a este desorden es ofrecida por los grupos polares, y esta resistencia depende de su ensamblaje más o menos compacto, que depende del ión metálico, lo que explica que el número de formas polimórficas que aparecen es más grande cuanto más pesado es el ión metálico. Así, los jabones de zinc (**76**) pasan directamente, a aproximadamente 130 °C, del estado cristalino al fundido, no siendo aparentemente la cohesión del grupo polar lo suficientemente fuerte como para permitir la existencia de una mesofase. Los jabones de magnesio y cadmio (**77, 78**) no presentan más que una o dos fases mesomorfas de cintas, que subsisten hasta más de 350 °C. Estas fases también aparecen en los jabones de estaño (**60**) y de bario (**76**), en los que también aparece una organización cúbica centrada. Esta misma estructura aparece en un jabón de calcio con cadena no lineal: 7 etilfenil-ω-undecanoato de calcio.

MESOFASES QUE APARECEN EN LOS SISTEMAS ANFIFILO-AGUA

Cuando se agrega agua a un anfifilo, en función de la concentración y de la temperatura, aparecen diversas fases cristalinas liquidas. En lo que sigue se dará una imagen de éstas en el orden en que aparecen cuando se va disminuyendo la concentración.

Mesofases laminares

La mesofase laminar más común es la que McBain llamó "*neat soap*". Aparece a contenidos de anfifilo bastante altos, 70-90 % en peso. Muchos anfifilos dan esta fase a relativamente bajos contenidos de agua, mientras que otros, como los ácidos n-alcano fosfónicos, la presentan ya en sistemas muy diluídos [**79]**.

La fase *"neat*" puede estar en equilibrio, vía zonas bi- o trifásicas, con casi cualquier otra fase que aparece en los sistemas acuosos de anfifilos. Presenta una consistencia semiliquida y mucosa a través de su región de existencia, independientemente de su composición. Se han medido viscosidades entre 10 y 100 Pa.s (1 a 10 poise). La sustancia es ligeramente traslúcida y ópticamente anisotrópica. El examen microscópico entre polaroides cruzados muestra texturas en mosaico como planares [**80]**. En algunos casos aparecen numerosas unidades esféricas, principalmente ópticamente positivas, y estrías aceitosas. Estas texturas son todas típicas de fases esmécticas **[81, 82].** Cuando el sistema es heterogéneo, los islotes de "*neat*" aparecen como bastoncillos. Se puede orientar por frotamiento entre porta y cubreobjetos [**83]**, presentando grandes zonas uniaxiales [**83]**. En este caso, las laminillas tienden a orientarse paralelas a la superficie (v. **Figura 16**), por ejemplo, del portaobjetos, de las burbujas, etc. y miradas con luz paralela, normal a las laminillas, aparece como no birrefringente[c].

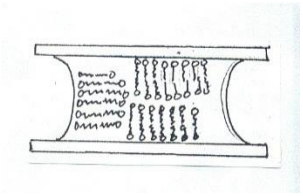


Figura 16: Orientación de las laminillas de fase neat por las superficies.

Aunque las cadenas dentro de las laminillas poseen un arreglo esencialmente fluido, este carácter liquido es restringido por el anclaje terminal de las cadenas hidrocarbonadas por los grupos polares en las caras hidrofilicas de las laminillas bimoleculares. Esta restricción es posiblemente la principal fuente de birrefringencia de la fase neat. Otra posible fuente de birrefringencia es la orientación de los grupos polares y/o las moléculas de agua en la interfase hidrocarburo-agua. Con anfifilos n-alquílicos, es de esperar que la orientación predominante de las cadenas sea perpendicular al plano de las laminillas, y consecuentemente forma un cristal líquido con el eje óptico normal a los planos de las laminillas [**84]**.

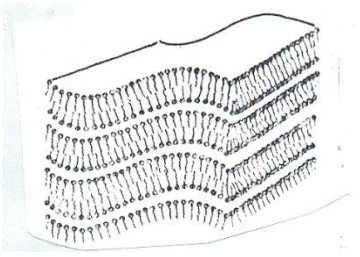


Figura 17: Estructura de la fase laminar (L).

Los pocos anfifilos que existen en mesofase laminar en estado anhidro, como el caso del undecano-3 sulfato de sodio, se transforman en forma continua en la fase *neat* cuando se les agrega agua.

En los anfifilos cristalinos, para que se forme la fase laminar debe haber una cantidad mínima de agua, más o menos la necesaria para que se hidraten completamente los contraiones, es decir, 2-3 moles de agua por mol de jabón, en los de potasio, 5 a 6 en los de sodio y 7 u 8 para los de litio [**85-89]**. Cuando crece la temperatura, el requerimiento mínimo decrece ligeramente, paralelamente al decrecimiento de la hidratación de los iones. Los anfifilos

[c] El examen con microscopio de luz polarizada de esta y las otras fases presentadas por anfifilos excede el objetivo de este curso. El lector interesado es referido al curso: P.C. Schulz y E. P. Schulz, "Micrioscopia de luz polarizada en sistemas con anfifilos" (2025), disponible libremente en INTERNET en el repositorio digital de la Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur.

catiónicos requieren menor cantidad de agua, variando de uno a otro, por ejemplo, para los cloruros de alquil amonio primario y secundario, oscila en 1,3 – 1,9, para los cloruros de alquiltrimetilamonio, entre 0,5 y 0,881.

Existen dos tipos de comportamiento con el agregado de agua, el "expansivo" y el "no expansivo". En los sistemas "expansivos" el agua agregada se acumula en las capas de agua entre las laminillas, produciendo un aumento del espaciado entre éstas, es decir, un hinchamiento monodireccional. En este tipo, el espesor de la capa hidrocarbonada y el área disponible por grupo polar no dependen del contenido de agua, es decir, no se incorpora agua entre las moléculas de anfifilo. Se ha encontrado este efecto en muchos anfifilos hinchables, como varios monoglicéridos, monolaurato de etilénglicol y los dialquilsulfosuccinatos Aerosol OT y MA.

El tipo "no expansivo" se encuentra primariamente entre los anfifilos iónicos (jabones de sodio, potasio, rubidio, cesio, alquilsulfatos y sulfonatos de sodio y varias sales de alquilamonio). En estas fases *neat*, la incorporación del agua resulta en un marcado aumento del área disponible por cabeza polar, S, y una pequeña reducción del espesor de la capa hidrocarbonada. Por ejemplo, para el oleato de potasio a 20 °C, el área crece de 0,33 a 0,40 nm^2 y el espesor decrece aproximadamente de 3,1 a 2,7 nm. Las moléculas de agua entran entre las moléculas de anfifilo, las apartan, con lo que el espesor de la capa disminuye y compensa el aumento del espesor de la capa de agua. Esto se debe obviamente a la hidratación de los grupos cabeza, ya que parece, por ejemplo, el aumento del área depende de la naturaleza de éste y la temperatura, pero no de n_C **[90-92]**. También depende del tamaño del contraión. El máximo valor de S hallado en fase laminar de jabones alcalinos es de 0,40 a 0,45 nm^2 (comparar con 0,28-0,30 nm^2 de una monocapa de ácido graso densamente empaquetada sobre solución 3 M de NaCl y pH = 10-12, o 0,184-0,22 nm^2 a pH menor que 9).

Las colas hidrocarbonadas están empaquetadas muy densamente [**80]**.

Algunos anfifilos no iónicos también dan la fase *neat*, como los del tipo éter de polioxietilén glicol.

Cuando S es aproximadamente dos veces la sección de la cadena hidrocarbonada, el área se hace incompatible con esta estructura, y entonces un nuevo agregado de agua conduce a la formación de nuevas fases.

Mesofases laminar monomolecular

Esta mesofase, denominada por Ekwall D, es un caso más bien raro, en que la capa tiene una sola molécula de espesor (Ver **Figura 18**). Se ha determinado en un sistema ternario compuesto por caprilato (octanoato) de sodio, n-octano 1-8 diol y agua. El alcohol bifuncional produce la estructura en cuestión que puede verse en la **Figura 18** Esta estructura también aparece en sistemas binarios con anfifilos α-ω disustituídos (llamados bolaanfifilos, por su parecido a las boleadoras), por ejemplo, los α-ω alcanodiolatos [**90, 93, 94]**, como puede verse en la **Figura 19.**

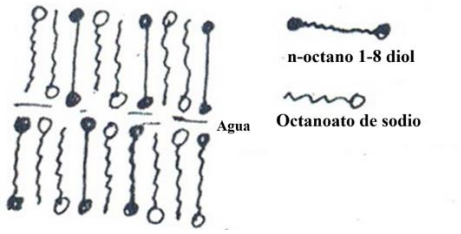


Figura 18: Mesofase laminar monomolecular.

La apariencia y consistencia de esta capa es similar a la fase neat común.

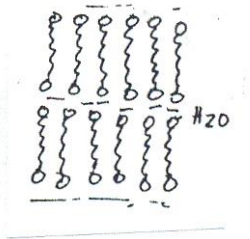


Figura 19: Mesofase laminar monomolecular de α-ω alcanodiolato.

En el sistema ternario el espesor de la monocapa está regulado por el dialcohol, y se considera con los grupos polares del jabón están orientados hacia las interfases opuestas. El valor de S en promedio es de 0,26 a 0,29 nm^2, ligeramente mayor que en la fase neat ordinaria en sistemas ternarios de jabones y monoalcoholes. Las cadenas hidrocarbonadas están estrechamente empaquetadas. La relación jabón/dialcohol varía en esta fase entre 2 y 3. Solo los dialcoholes α-ω de cadena larga dan estas estructuras.

Las sales de potasio y rubidio de diácidos grasos α-ω 1-22 se han estudiado en sistemas acuosos **[90, 94**], y aparece solo una mesofase monocapa entre la región acuosa isotrópica y el jabón cristalino. La cantidad de agua en esta fase va de 50 a 70 %. La estructura es la de la **Figura 19** con las cadenas hidrocarbonadas en estado líquido. A bajo contenido de agua, el espesor de las capas de anfifilo es algo menor que la longitud de la cadena de jabón extendida y decrece algo cuando aumenta el contenido de agua, incrementándose a la vez el área interfacial por cabeza polar, llegando a ser tan grande como 0,32-0,49 nm^2, lo que indica que mucho del agua está localizada entre los grupos polares.

Variaciones de este tipo se han hallado en sistemas de lípidos biológicos con bajo contenido de agua [**95]**.

Fases Intermedias

Aumentando la cantidad de agua, se produce una serie de fases intermedias, entre la laminar y la "*middle*" de cilindros arreglados hexagonalmente. Algunas de estas fases son isotrópicas. Antiguamente se creia **[96**] que en esta región intermedia había una mezcla de *neat* y *middle*. Algunas son de varillas y otras de discos. Aparecen en algunos anfifilos y no en otros, y no todas en el mismo sistema.

Fase middle deformada

Tiene una textura parecida a la *middle*, siendo indiferenciable de ésta por observación con luz polarizada [**97]**, pero es más viscosa. La disposición de las moléculas es en forma de cilindros de sección elíptica dispuestas en una red bidimesional ortorrómbica, en vez de hexagonal como en la *middle* verdadera [**80, 98]**, como se ve en la **Figura 20**.

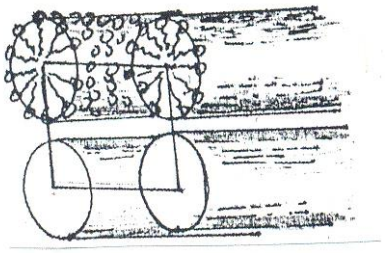


Figura 20: Fase middle deformada

Fase rectangular

También es de elementos cilíndricos. La red bidimensional tiene dimensiones distintas en las dos direcciones perpendiculares a los ejes de los cilindros. La red compatible con los datos de difracción de rayos X es la formada por cilindros paralelos de sección transversal rectangular en un arreglo bidimensional ortorrómbico (**Figura 21**). El contenido de agua es muy bajo, y mucha de ella debe estar encerrada con los grupos polares, pero es suficiente para formar una capa continua alrededor de los cilindros [**80, 97, 99-101]**. El sistema oleato de potasio- agua a 20 °C tiene una región de existencia de esta fase que va del 60 al 66 % de jabón. Está en equilibrio con la fase *middle* en la dirección de mayor contenido acuoso y con la *neat* en la de mayor concentración de jabón. El área interfasial calculada por grupo hidrofílico, S, está entre 0,54 y 0,56 nm^2.

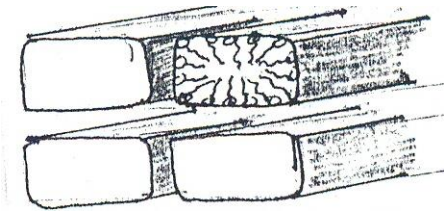


Figura 21: Fase rectangular.

Fase hexagonal compleja

Esta fase, según Luzzatti y col. [**97, 99-101]**, sería una forma de transición de la estructura laminar, compuesta de tubos huecos (como *spaghetti*) ordenados en una red bidimensional hexagonal (V. **Figura 22**), aunque otros autores [**86, 89]** no pudieron aislarla, encontrando en su lugar una mezcla de fase rectangular y *neat*.

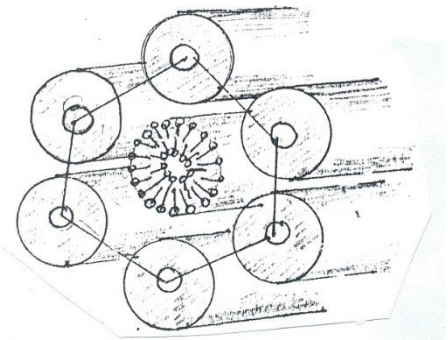


Figura 22: Fase hexagonal compleja según Luzzatti y col.

Personalmente PCS cree muy improbable la estructura tubular, concepto compartido por otros autores [**102**], y esta estructura no concuerda con los resultados de RMN de ^{23}Na.

Una propuesta alternativa es que sea una estructura hexagonal deformada, de modo que los cilindros se reparten sobre una red en forma de paralelogramo, como muestra la **Figura 23**.

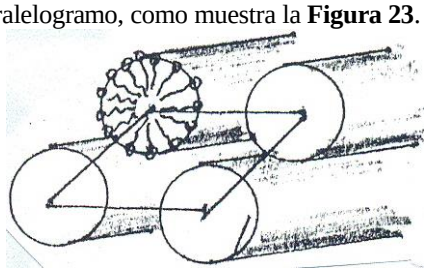


Figura 23: Estructura hexagonal compleja.

Los cilindros tendrían un sección elíptica de baja excentricidad.

En todos los casos, las varillas se mantienen ordenadas por las repulsiones electrostáticas entre las cabezas polares, en los anfifilos iónicos, y por las capas de hidratación en los no iónicos, y paralelos entre si por fuerzas de van der Waals.

Dada la baja concentración de agua, debe tener ingerencia en la estabilización de la estructura la formación enlaces de hidrógeno que unen varillas vecinas, lo que reduce la repulsión entre éstas y las tiende a acercar.

Por ejemplo, con dodecil sulfato de sodio, en esta fase en la que el 60 % es anfifilo, toda el agua está asociada de una forma u otra con el surfactante, ya que se calcula que cada molécula de anfifilo se une aproximadaemnte a 8-9 moléculas de agua (incluyendo la hidratación del ión sodio).

Los enlaces de hidrógeno entre varillas pueden mirarse como provenientes de la interacción de las capas de hidratación de las mismas, causando un ajuste que compensa en parte la repulsión electrostática [**103]**. Obviamente, esta interacción es dinámica, y posiblemente sólo el 10 % del agua esté al mismo tiempo involucrada en ella [**103]**.

Esta contribución adicional de los enlaces de hidrógeno explica por qué esta forma intermedia tiene mayor resistencia a fluír que la hexagonal común. Esta última fluye fácilmente a lo largo del director, llevando a las varillas a deslizarse unas sobre otras.

A diferencia de la *middle*, que tiende a alinear unas varillas paralelamenta a la superficie de vidrio en el microscopio óptico, la fase hexagonal compleja no lo hace, sugiriendo que la energia libre de interacción varilla-varilla es menor que la interacción varilla-superficie, lo que puede deberse a los enlaces de hidrógeno intervarillares.

***Fase cubica* [80, 104, 105**]

La existencia de esta mesofase con simetria cúbica parece muy dependiente de n_C y de la naturaleza del contraión. Por ejemplo, se ha encontrado con cloruro de alquiltrimetilamonio-agua con n_C = 8, 10 y 12, pero no con otros valores de de n_C u otros contraiones. También se detectó en sistemas terciarios.

La mesofase cúbica es isotrópica. Ha sido detectada también en forma invertida (es decir, con la fase hidrocarbonada continua, con los grupos polares y el agua hacia adentro y las colas hidrocarbonadas hacia afuera como un pompón). Entre polaroides cruzados, aparece en forma de zonas negras, ocupando a veces toda la preparación. Su dominio de existencia es por lo general más bien limitado. La razón molar agua/anfifilo parece caer entre limites muy estrechos.

Son geles extremadamente rigidos, claros y transparentes, y no muestran birrefringencia. El análisis de difracción de rayos X indica que poseen simetría cúbica, pero no se ha determinado aún si son de caras centradas, cuerpo centrado o cúbica primitiva [**83, 100, 106-110]**, aunque en algunos casos se ha aceptado como más probable la centrada en el cuerpo [**95,108, 111**].

La arista de la celda es de 5,56 nm para C_{11}COOK, 6,41 nm para C_{13}COOK y 7,04 nm para C_{15}COOK [**112**], y 6,98-6,66 nm para bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) [**100**].

Luzzatti y col. [**112]** sostienen que está formada por micelas esféricas estrechamente empaquetadas, en un medio continuo de agua, la cual, por otro lado, estaria completamente unida al anfifilo formando capas de hidratación de los grupos polares. Estas esferas estarian algo aplastadas en la zona de contacto con las otras, dando dodecaedros. Las esferas se tocan unas con otras [**106**], como se ve en la **Figura 24,** junto con otras estructuras propuestas.

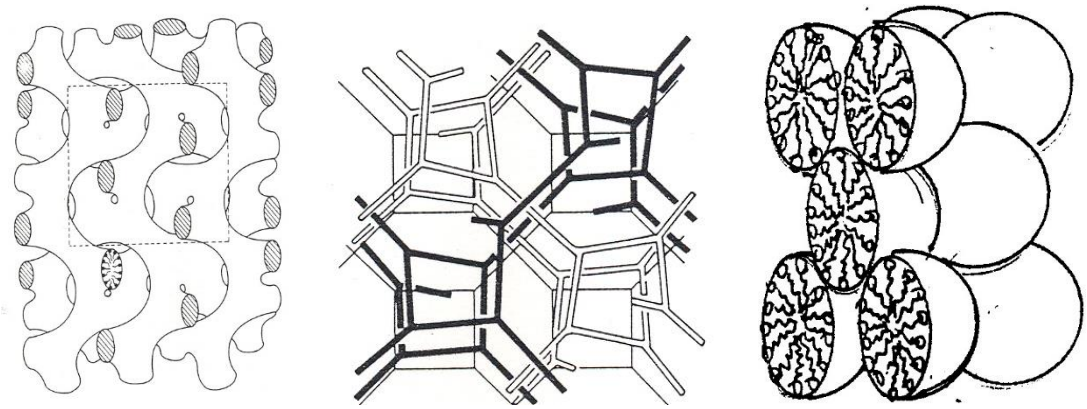


Figura 24: Estructuras propuestas para la mesofase cúbica.

Hay algunas variantes de la fase cúbica. El valor de S cae entre 0,50 y 0,51 nm^2 para bromuros de amonio cuaternario y 0,41 nm^2 para los cloruros.

***Mesofases de discos* [80, 113]**

La primera mesofase de discos fue observada en dodecanoato (laurato) de potasio anhidro [**114**] y es estable entre 200 y 215 °C, y ya fue dicutida anteriormente.

El decilsulfato de sodio produce micelas discoidales normales, de aproximadamente 3,8 nm de espesor y más de 100 nm de diámetro, en un medio acuoso continuo, separadas entre sí unos 9-10 nm (v. **Figura 25**). No fue detectado orden posicional importante entre las micelas [**115, 116**], aunque hay un cierto orden posicional que depende del tamaño y naturaleza del recipiente que contiene las muestras.

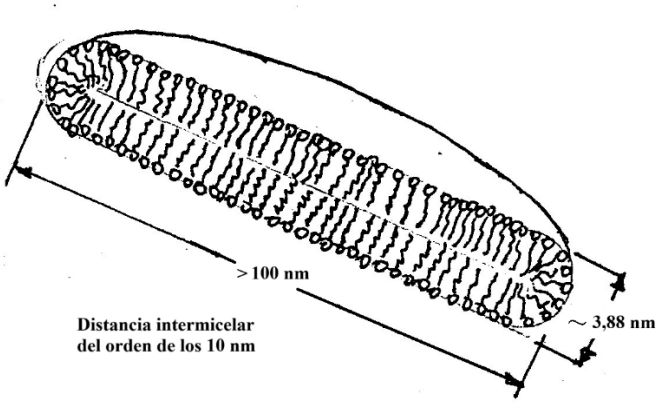


Figura 25: Mesofase de discos.

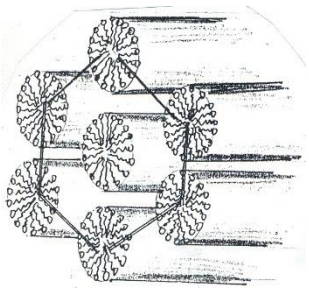
El diámetro de los discos crece con el aumento de la concentración del electrolito. También depende de la composición del medio. Así, el agregado de 1-decanol a la mesofase de discos de dodecanoato de potasio hace que crezca el diámetro medio de los discos. También, al aumentar el contenido de agua, se reduce el diámetro de los discos. Cuando se llega al punto en que la fase de discos está en equilibrio con la fase isotrópica, el diámetro medio es del orden de 53 nm, mientras que en el medio de la región de existencia el diámetro medio es del orden de los 90 nm.

Fase hexagonal normal (fase middle)

La mesofase llamada "*middle*" por su descubridor, McBain, aparece a tremperaturas y concentraciones apropiadas justo encima del límite superior de la región de la solución micelar. Es un cristal líquido anisotrópico, birrefringente, inmiscible en laminar y de más bajo contenido de anfifilo. A altos contenidos de agua, está en equilibrio con la solución acuosa micelar en zonas bi o trifásicas. A mayores concentraciones de anfifilo, está en equilibrio con sólido cristalino, con *neat* o con alguna fase intermedia, dependiendo de la temperatura y de la naturaleza del anfifilo [**80]**.

La fase middle es un gel rígido, con viscosidades de hasta 200-450 Pa.s (20-45 Poise), casi plástica, conseva su estado viscoso hasta la temperatura a la cual se transforma en solución isotrópica [**83**]. Esta viscosidad hace que el estado "*middle soap*" sea cuidadosamente evitado durante la fabricación de jabón, por la dificultad que implica su manipuleo [**117**]. Es una mesofase del tipo nemático [**113]**, semitransparente, anisótropa, birrefringente, que bajo observación con microscopio de luz polarizada muestra una textura angular o en forma de abanico. A veces se observan formaciones nebulosas, frecuentemente combinadas con estrías finas [**83, 119**]. La estructura, analizada por difracción de rayos X, indica la existencia de largas varillas cilíndricas, de longitud indeterminada, dispuestas en un arreglo hexagonal centrado bidimensional (v. **Figura 26**). Al diluir, las varillas se van separando [**119**]. Esta es una fase uniaxial, cuyo eje óptico cae a lo largo de los cilindros [**97, 99, 100, 120-122]**.

Figura 26: Fase hexagonal normal.



El interior de los cilindros es fluido (se presenta la banda típica de los hidrocarburos líquidos a 0,45 nm en los difractogramas de rayos X), con moléculas dispuestas radialmente. Los cilindros suelen alinearse entre porta y cubreobjetos, paralelos a las superfices vítreas. Están separados por un medio continuo acuoso.

El diámetro de las fibrillas es algo menor que el doble de la longitud de la molécula de anfifilo y disminuye con la dilución, como consecuencia de la creciente separación entre grupos polares.

Hay una clara relación entre el dominio de existencia de la región *middle* y la estructura molecular del anfifilo. En una serie de sistemas binarios anfifilo-agua, con anfifilos de cadena lineal y el mismo grupo polar, la región de existencia de la fase se traslada a mayores contenidos de agua al aumentar n_C.

Cuando se pasa a la solución micelar, los agregados son prácticamente idénticos a los de la fase middle, sólo que más cortos [**85, 87, 123, 124]**. La transición middle-solución micelar ocurre cuando la fracción en

volumen de la sustancia hidratada desciende de un cierto valor critico [**80]**, más chico cuanto más asimétrica es la molécula [**125-129]**. Para jabones de n_C entre 6 y 12, cuando crece n_C, la región superior de existencia de micelas se desplaza de 2,8 a 1,7 m, mientras que la fracción en volumen de anfifilo hidratado va de 0,85 a 0,70 [**129]**. Por ejemplo, para jabones de sodio, el límite mas bajo de existencia de la fase hexagonal es: C_{11}COONA: 1,42 m; C_{13}COONa: 1,2 m; C_{15}COONa: 0,95 m y C_{17}COONa 0,69 m a 100 °C.

El tipo de hidratación diferente de los haluros de alquilamonio cuaternario, con respecto a los anfifilos aniónicos - debido a la formación de estructuras del tipo "clatrato" en el grupo amonio cuaternario, que producen una fuerte hidratación, en la cual los iones pueden unirse a las moléculas de agua- promueve una fácil formación de estructuras cilíndricas. Además, la carga eléctrica más difusa permite una mayor aproximación de las cabezas polares. Consecuentemente, los anfifilos catiónicos forman micelas cilíndricas a concentraciones más bajas que los aniónicos. Sin embargo, la transición a la fase "*middle*" depende solamente de la fracción en volumen del material micelar hidratado.

El contenido de agua de la fase middle varía entre límites amplios, dependiendo de la composición del sistema y de la estructura del anfifilo. Es normalmente tan alto que permite que los cilindros tengan sección perfectamente circular. Cuando crece la concentración y la fracción en volumen de sustancia agregada hidratada llega a 0,91, la sección transversal de las varillas tiende a hacerse hexagonal. En algunos sistemas con anfifilos con cadenas relativamente cortas, la fase middle está realmente en ese estado, en el límite con la región laminar o *neat* [**86, 89, 124]**.

La densidad superficial de carga es relativamente baja, una unidad e cada 0,4-0,5 nm^2 en la hexagonal de caprilato de sodio-agua a 20 °C. La conductividad de la fase indica iones sodio móviles, aunque están unidos a la capa de carboxilato [**85, 130]**. Para los jabones de cadena larga, la densidad superficial de carga es menor, del orden de e cada 0,6 nm^2, lo que indica que la unión de contraiones es firme. Lo mismo es válido para anfifilos catiónicos [**90, 131]**.

Estado del agua

Las propiedades del agua en las mesofases dependen de la concentración. En los sistemas con mayor contenido de agua, compatibles con las fases cristalinas liquidas, el espesor de la capa de agua pasa de los 0,3 nm, lo que permite que se comporte como un medio continuo, pues la extracción de parte de ella no perturba al sistema. En esos casos, las dimensiones de las regiones parafínicas son independientes de la concentración, hasta que el espesor de la capa de agua se hace del orden de 0,1 nm. Una reducción posterior del tenor acuoso produce modificaciones de fases, pasando a las intermedias y luego a la laminar (*neat*), y dentro de ésta, el cambio de cantidad de agua también modifica la estructura de las laminillas. Entre otros, estos fenómenos dependen de la organización de corto alcance del agua líquida y de la estructura de la capa de hidratación de los iones. Los diversos tipos de interacción (dipolo-dipolo, ión-dipolo, enlace de hidrógeno) tienen gran importancia [**100]**. Como resultado de ésto, algo del agua, frecuentemente toda ella, está ligada a los agregados y debe ser mirada como formando parte de éstos [**80]**.

El agua no ligada directamente a los agregados puede sufrir también modificaciones en su estructura por influencia de los primeros.

La presencia de agua es fundamental. Así, por ejemplo, los jabones alcalinos sólo se disuelven en alcoholes líquidos superiores en presencia de agua, y la cantidad mínima de agua requerida para esto es la necesaria para la hidratación de los iones alcalinos [**80, 85, 106, 126, 128, 130, 132-134]**. Es decir, para la disolución de los jabones, los iones alcalinos deben estar hidratados. Aún los iones alcalinos unidos a las micelas o a las estructuras de mesofases en solución acuosa están hidratados [**128-130, 135-138]**. Sin embargo, tanto las micelas cuanto los agregados en las mesofases pueden unir considerablemente más agua que la necesaria para la hidratación de los iones alcalinos, debido a que los grupos polares se hidratan por interacción ión-dipolo y enlace de hidrógeno [**106, 126, 130, 139, 140]**. Algunas fases existen solamente cuando el contenido de agua es suficiente para hidratar los contraiones y los grupos cabeza, y algunas sufren cambios cuando la cantidad mencionada es excedida [**106, 128, 129, 133, 139, 141-143]**. Así, el bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB) sólo comienza a formar una fase cristalina liquida laminar a temperatura ambiente cuando la cantidad de agua presente alcanza para hidratar al ión bromuro (2 moléculas de agua por cada molécula de anfifilo). El agregado de agua hasta esa concentración produce la reducción de la temperatura de fusión de las cadenas hidrocarbonadas y de los grupos polares, y no aparece en los termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) un pico de fusión del agua. Cuando se rebasa esa cantidad, el agua en exceso tiene un comportamiento similar al del agua pura, ocupando un lugar entre las lamelas de anfifilo. Cuando el sistema se transforma en gel, el agua en exceso sobre la de hidratación solidifica en forma de hielo libre. El punto de fusión de las cadenas hidrocarbonadas se estabiliza, y la fusión de los grupos polares desaparece, una vez que aparece agua "libre" [**144]**.

Por otro lado, anfifilos con grupos polares aniónicos, como el Aerosol OT y los fosfolípidos, presentan tres tipos distintos de comportamiento del agua: alrededor de 6 moléculas de agua por molécula de anfifilo, correspondientes a la hidratación del ión sodio, poseen una muy baja presión de vapor y tienen un

comportamiento térmico muy diferente al del agua libre. Otro tipo de agua presente, en cantidad de unas 2 moléculas por molécula de anfifilo, es agua "interfasial", probablemente unida a los grupos polares del anfifilo, cuyo comportamiento es intermedio. Finalmente, el exceso de agua se comporta como "libre", similarmente al agua pura, y evidentemente está entre las estructuras formadas por las moléculas de anfifilo sin asociarse en forma notable con éstas [**145-152]**. Esta diferencia entre el estado del agua en mesofases de anfifilos catiónicos y aniónicos se debe a la diferente hidratación de los grupos polares y contraiones [**144, 151]**.

En sistemas de anfifilos mezclados, puede haber interacciones entre los grupos cabeza, por enlace de hidrógeno, atracciones y repulsiones iónicas, etc. que explican la estructura de ciertas fases [**80]**. Una interacción interesante entre jabones y ácidos grasos da compuestos estequiométricos definidos cristalinos (2MA.HA; MA.HA; MA.2HA, etc. donde MA es un jabón y HA un ácido graso) [**153]**, llamados "jabones ácidos", que también pueden formar micelas y mesofases [**80, 126, 128, 139, 143 ,153, 154-157]**. Estos "jabones ácidos" son verdaderos compuestos moleculares que persisten en forma hidratada, explicados por la formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo carboxilato no ionizado y el ionizado y por moléculas de agua unidas a esos grupos por enlaces de hidrógeno.

Se han hallado interacciones similares entre ácidos grasos y otros anfifilos, por ejemplo, alquilsulfosuccinatos de sodio, monoglicéridos de ácidos grasos y alquilpolioxietilénglicoles [**158, 159**].

También se forman compuestos de este tipo entre anfifilos y alcoholes de cadena larga, dando un ligero incremento de la solubilidad de éstos últimos, aún debajo de la cmc (concentración micelar critica) [**80]**. Encima de la cmc estos agregados integran las micelas, y el agregado de grandes cantidades de alcoholes da lugar a varios tipos de mesofases [**80]**. Esta interacción alcohol-anfifilo ocurre en cuanto la concentración de agua alcanza para hidratar los contraiones [**1, 160-162]**.

En resumen, las condiciones en que aparecen las fases en sistemas que contienen anfifilos están gobernadas por la interacción entre grupos polares de los anfifilos (incluyendo el tipo de contraión), grupos polares de aditivos y las moléculas de agua.

SOLUCIONES MICELARES

Micelas cilindricas

Aumentando la concentración de agua en el sistema concentrado, las varillas de longitud indefinida de la fase hexagonal se acortan lo suficiente como para que la solución ya no actúe como un cristal líquido. Se tiene ahora lo que se llama una solución micelar isotrópica, con agregados en forma de cilindros de longitud relativamente reducida, distribuidos en un medio continuo acuoso en el cual hay iones o moléculas sueltos (***"monoméricos")*** de anfifilo y contraiones (además de las sales u otros aditivos hidrosolubles que se hayan agregado). Ver **Figura 27**.

El núcleo hidrocarbonado de la micela es líquido, aunque se diferencia del estado líquido de la fase en volumen del hidrocarburo correspondiernte, por ejemplo, de las gotas de emulsión. El núcleo se encuentra en estado semejante a líquido. Apoyan lo dicho la formación de micelas mixtas con diferentes aditivos (incluso para diferencias considerables en las dimensiones de las moléculas que forman tales micelas), así como la disolución de hidrocarburos líquidos insolubles en agua en los núcleos hidrófobos de la micelas, o sea, el fenómeno de solubilización.

Estas micelas varillares también se forman a concentraciones menores, si se agrega un electrolito soporte a concentración apropiada. A altas concentraciones de sal y/o de anfifilo, las varillas son largas y flexibles, y se superponen y enroscan entre sí [**163-172**]. Su flexibilidad se ha comparado con la de una oruga. La longitud persistente, por ejemplo, de micelas varillares de cloruro de dodecil dimetil amonio se estimó entre 30 y 82 nm, según los autores [**163, 168, 172**]. La flexibilidad, determinada por la dependencia del radio de giro con la masa micelar, es comparable estrechamente a la de un polímero lineal, dispuesto en madejas al azar, en un buen solvente.

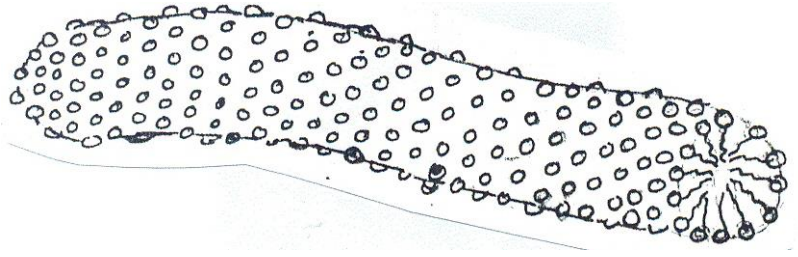


Figura 27: Representación de una micela en forma de varilla.

El tamaño del grupo cabeza determina el empaquetamiento de las moléculas tensoactivas en una micela en forma de varilla. La longitud de la molécula influye en el radio y el tipo de contraión altera su densidad superficial de carga. Cuando el empaquetamiento de las cadenas es más flojo, el radio de las varillas menor y la densidad de carga superficial

menor, las micelas cilíndricas se hacen más flexibles. También un aumento de temperatura puede incrementar la flexibilidad de las micelas cilíndricas.

Descendiendo en la concentración las micelas se van acortando y se llega a una concentración umbral por debajo de la cual las micelas son demasiado cortas y están demasiado alejadas para superponerse y enredarse. Esta concentración umbral es del orden de 1-2x10^{-3} g.cm^{-3}, dependiendo del surfactante y la concentración de electrolitos soporte, que corresponde al máximo de disimetría o el máximo del gráfico de Debye (**164**). Además, hay una longitud crítica, del orden de 100 nm, con una masa micelar del orden de 10^6 [**164**], por debajo de la cual las varillas se vuelven prácticamente rígidas.

La concentración de transición varilla-esfera depende de la concentración salina, la naturaleza del ion anfifilo, del contraión y de la temperatura. El tamaño de las varillas crece al aumentar la concentración salina.

La transición no es directa entre micelas esféricas y varillares. A medida que crece el contenido de surfactante en la solución, para c_o > cmc, además de aumentar la concentración de las micelas esféricas tiene lugar, paulatinamente, un cambio de su forma; las micelas esféricas se transforman en anisométricas elipsoidales y cilíndricas, y, después, en micelas en forma de bastón, en forma de cinta y discoidales con asimetría bien marcada; en estas micelas las cadenas hidrocarbonadas se disponen de modo cada vez más ordenado (paralelamente entre si). En este caso, a cada valor de la concentración corresponde el equilibrio termodinámico:

micelas	→	micelas	→	micelas
esféricas	←	anisométricas	←	en forma de cilindros

La aparición de partículas coloidales anisométricas en la solución, cuya existencia sugirió por primera vez McBain, se registra experimentalmente por una serie de métodos: ópticos, röntgenográficos y reológicos. Así, por ejemplo, durante el flujo de soluciones de sustancias tensoactivas que contienen *micelas de MeBain* se observan desviaciones con respecto a la ecuación de Newton. La estructura de las micelas discoidales formadas por las moléculas de surfactante empaquetadas paralelamente, es idéntica a la de una capa bimolecular.

El número de agregación n (número de iones anfifílicos por micela) crítico en la transición varilla-esfera depende de n_C. Es el mismo para cloruro y para bromuro de tetradeciltrimetilamonio, 97, independientemente de la naturaleza del contraión, aunque en dodecildimetilamonio es de 108 para el cloruro y 90,5 para el bromuro [**164, 170, 173**].

Micelas esféricas

En un amplio intervalo de concentraciones por encima de la concentración micelar crítica (cmc) las moléculas de sustancias tensoactivas se agregan en micelas esféricas: las llamadas *micelas de Hartley.* (V. **Figura 28)**

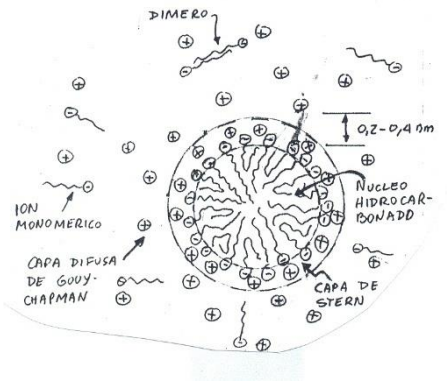


Figura 28: Micela esférica.

Su región de existencia es limitada, a concentraciones superiores, por la solución isotrópica de micelas cilíndricas, y a concentraciones inferiores, por la solución molecular. Esta última contiene al anfifilo disuelto en forma de moléculas o iones sueltos, sin agregarse ***("monoméricos***"). Cuando la concentración de éstos es suficiente, se produce la agregación en micelas esféricas. Esta concentración es llamada "***concentración micelar crítica***" (**cmc o CMC**) y depende del solvente, el anfifilo y la temperatura.

Las micelas esféricas están inmersas en un medio acuoso continuo, que contiene contraiones e iones tensoactivos monoméricos, y sales y aditivos hidrosolubles agregados. Existe considerable información de esta zona, porque tradicionalmente ha sido la más estudiada.

El tamaño de las micelas está determinado por el equilibrio entre dos fuerzas, la de atracción de las colas hidrocarbonadas entre sí, que en realidad es debida a las moléculas de agua, que tienden a expulsar a las moléculas hidrofóbicas de su contacto, por el fenómeno denominado ***unión hidrofóbica***, y la repulsión electrostática de las cabezas polares, junto con impedimentos estéricos y de hidratación. Estos dos últimos efectos son de fundamental importancia en la formación de micelas de surfactantes no iónicos. En este último caso el efecto repulsivo es la interacción estérica de los grupos hidrofílicos, voluminosos y fuertemente hidratados.

Las micelas esféricas son agrupaciones de 30 a 100 moléculas, con una masa micelar entre 3000 y 100.000, y sus dimensiones son del orden de los 10 nm, cayendo totalmente en la clasificación de soluciones coloidales. Esta es la razón por la cual se suele llamar a los anfifilos ***"electrolitos coloidales***" o "***coloides de agregación***". Debe notarse que las micelas son entes totalmente hidrofílicos, perfectamente solubles en agua.

Aunque hay muchos modelos de micelas, el clásico de Hartley, con algunas modificaciones, es el más firmemente asentado y el que mejor encaja en la evidencia experimental.

Se han hecho estudios de difracción de neutrones a bajo ángulo que proporcionan evidencia directa de la estructura micelar [**174-177**]. Esta comprende un núcleo hidrocarbonado, una capa iónica de Stern que contiene los grupos cabeza y cierta cantidad de contraiones, con un espesor de 0,2 a 0,4 nm, y una capa difusa de Gouy-Chapman. La cuestión acerca de si hay o no penetración de agua en el interior hidrocarbonado de la micela todavía está abierta a la discusión. Parece que depende del tipo de grupo polar: los aniónicos permitirían la penetración, mientras que los catiónicos más hidrofóbicos no lo harían [**175-183**].

Micelas discoidales

Aunque el modelo termodinámico de micelización de Tanford [203] predice como más probable para la reducción del área hidrocarbonada de las micelas expuesta al agua una forma micelar discoidal en lugar de esferas o cilindros, el efecto de la repulsión electrostática o estérica entre los grupos polares causa que haya muy escasos ejemplos de micelas de forma discoidal.

El hecho de que raramente se han informado micelas discoidales se debe a la tensión lineal que surge de la dificultad de estabilizar el perímetro de la micela discoidal lo que frecuentemente causa el crecimiento del agregado dando lugar a la formación de grandes láminas bicapa que pueden plegarse formando vesículas [435]

Las micelas discoidales (*Disk-like micelles*, también llamadas bicelas (*bicelles)*) de fosfolípidos fueron predichas a partir de consideraciones energéticas como intermediarios en la formación de vesículas [436, 437, 438]. La formación de tales estructuras fue descrita en la literatura estudiando micelas de sales biliares y lecitina [439]] Puesto que las vesículas son estructuras de mesofase laminar, la existencia de micelas discoidales cerca de un dominio de existencia de cristal líquido laminar es una posibilidad cierta.

Se forman micelas discoidales como estructuras intermedias con una técnica denominada “agotamiento de detergente” (*detergent depletion*) que usa micelas mezcladas de fosfolípidos no cargados y surfactantes convencionales [440-443]. Esas estructuras intermedias se transforman en vesículas al remover el surfactante convencional. Las micelas discoidales son estabilizadas por la acumulación del surfactante convencional (que tienen un parámetro de empaquetamiento IMN < 1) en los bordes, y entonces, eliminando esas moléculas se causa la desestabilización por exponer los bordes hidrocarbonados de la micela al agua. Esto a su vez causa el crecimiento de las micelas discoidales que devienen grandes bicapas, que a continuación sellan sus bordes hidrofóbicos expuestos plegándose y formando vesículas.

Una generalización de este modelo postula que las micelas discoidales pueden ser formadas en algunos casos sin la presencia de otro anfifilo, como “copos” de corta vida o fragmentos de bicapas [444], que forman vesículas cuando son sonicadas o forzadas a pasar a través de un filtro. La existencia de las estructuras de transición es difícil de estudiar debido a su inestabilidad y su pequeño dominio de existencia [444]

Algunos surfactantes distintos de fosfolípidos han mostrado micelas discoidales. Así, el decilsulfato de sodio produce micelas discoidales normales, de aproximadamente 3,8 nm de espesor y más de 100 nm de diámetro, en un medio acuoso continuo, separadas entre sí unos 9-10 nm (v. **Figura 33.6**). No fue detectado orden posicional importante entre las micelas [445, 446] aunque hay un cierto orden posicional que depende del tamaño y naturaleza del recipiente que contiene las muestras.

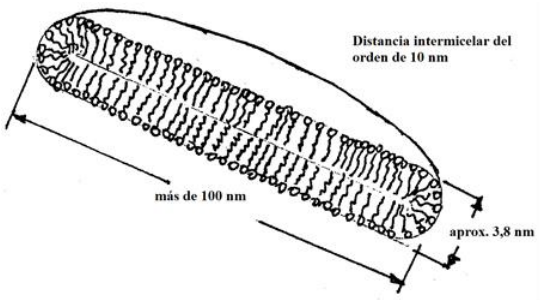


Figura 29: Micelas discoidales de SDS. [445],

El diámetro de los discos crece con el aumento de la concentración del electrolito. También depende de la composición del medio. Así, el agregado de 1-decanol a la mesofase de discos de dodecanoato de potasio hace que crezca el diámetro medio de los discos. También, al aumentar el contenido de agua, se reduce el diámetro de los discos. Cuando se llega al punto en que la fase de discos está en equilibrio con la fase isotrópica, el diámetro medio es del orden de 53 nm, mientras que en el medio de la región de existencia el diámetro medio es del orden de los 90 nm.

Se han informado micelas discoidales en medio acuoso para dodecilsulfato de sodio (SDS) [447-449] Tienen alrededor de 3,8 nm de espesor y 90 nm de diámetro en agua. El tamaño de las micelas depende de la composición del medio (presencia de electrolitos o alcoholes), y el diámetro disminuye cuando aumenta el contenido de agua. Se han informado micelas discoidales normales de SDS en medio acuoso [447].También la adición del contraión hidrofóbico clorhidrato de p-toluidina a SDS causa la transformación de micelas cilíndricas a discoidales [450]]. El sistema formado por SDS, cocamidopropil betaína y ácido dodecanoico propduce micelas discoidales [451]. Los dos últimos sistemas pueden existir muy concentrados y pueden formar cristales líquidos nemáticos discóticos.

Se informaron grandes micelas discoidales compuestas de lípidos biológicas y drogas, termodinámicamente estables, como un medio novedoso de distribución de drogas [452].

El ácido n-decano fosfónico [DPA: CH_3-$(CH_2)_9$-PO_3H_2] desarrolla figuras de mielina, vesículas y cristal líquido laminar en contacto directo con agua [453, 454] **(Figura 30)** lo que sugería la posibilidad de que se formaran micelas discoidales.

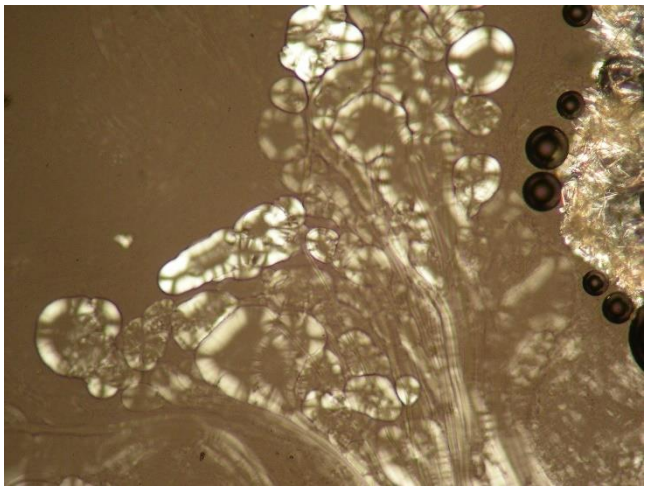


Figure 30: Fotomicrografía de dilución periférica con agua de cristalillos de ácido n-decano fosfónico. Arriba a la derecha: cristales, centro: figuras de mielina, vesículas y esferulitas negativas, izquierda: solución isotrópica. Polaroides cruzados, X 100. [455].

La **Figura 31** muestra la estructura de agregados con 150 moléculas de DPA, generada por MDS[d], viéndose claramente que es una micela discoidal. Debajo de 90 moléculas de DPA los agregados son aproximadamente esféricos, pero no tan compactos como para representar micelas suficientemente estables, que pueden ser interpretadas como premicelas como las representadas en simulaciones de literatura [456].

[d] *Molecular Dynamics Simulation*: simulación dinámica molecular.

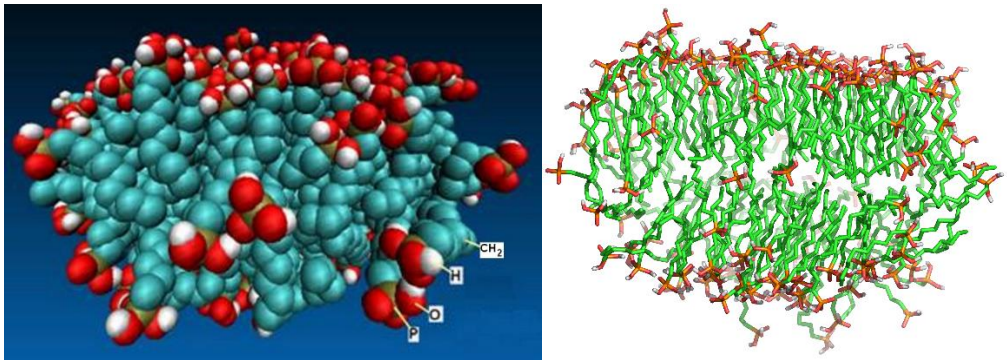


Figura 31: Izquierda: representación gráfica de una micela discoidal formada por 150 moléculas de DPA. Derecha: instantánea correspondiente a la sección transversal lateral de una micela discoidal de ácido n-decano fosfónico, obtenida tras una simulación dinámica molecular de 100 ns.[455].

Modelo del cuerpo hidrocarbonado

En soluciones de baja fuerza iónica, y en la concentración micelar crítica, las micelas son isométricas [**184-186**], por lo que puede suponerse que, a bajas concentraciones, el cuerpo hidrocarbonado es esférico [**187**], de carácter líquido, formado por cadenas alquílicas asociadas, con los grupos cabeza proyectándose hacia afuera en el agua [**188**].

Penetración de agua en el núcleo hidrocarbonado

No hay concordancia actualmente acerca de si el núcleo hidrocarbonado sufre una penetración de agua. Stigter [**189**] afirma, basado en consideraciones termodinámicas, que no existe agua dentro del núcleo hidrocarbonado, el cual comprendería al átomo de carbono α y aún partes suficientemente hidrofóbicas del grupo polar. Sin embargo, otros autores dicen que hay agua en las proximidades de los primeros grupos metileno, como Corkill y col. [**190**], Clifford [**191**] y otros [**192-195**]. Algunos sostienen que la cantidad de agua en todo caso no es mucha, menos del 20 % en el caso del dodecil sulfato de sodio [**196**], entre seis y diez moléculas de agua por molécula de anfifilo micelada para jabones de sodio, cuatro para los de litio y cinco para los de potasio [**197, 198**], seis para dodecilsulfato de sodio y entre tres y cuatro para cloruros de alquil trimetil amonio [**199**], y que puede explicarse bastante aceptablemente por la hidratación de los contraiones y grupos cabeza [**199,200**], aunque Muller y col. [**192,194**] trabajando con anfifilos fluorcarbonados con resonancia nuclear magnética, concluyeron que el agua entra apreciablemente dentro del cuerpo lipofílico. Sin embargo, los datos obtenidos por estos autores admiten otra explicación [**189**]. Hayter [**185**], por medio de mediciones de dispersión de neutrones por soluciones de micelas de dodecil sulfato de sodio, a concentraciones hasta 0,8 M con NaCl 0,2 M, determinó que la penetración de agua llegaría hasta unos 0,4 nm dentro del núcleo hidrocarbonado, es decir, la distancia que abarcan unos tres grupos metileno.

Otros autores sostienen que las cadenas parafínicas forman un núcleo hidrocarbonado compacto sin penetración de agua, como se concluye de los bajos números de hidratación [**189, 201-203**] y que tampoco existe invaginación de agua dentro del núcleo [**201**], como parece haberse encontrado para dodecil sulfato de litio [**179, 181, 182**] y cloruro de dodeciltrimetilamonio [**176**]. En cambio, las micelas de p-(1-pentilhexil)bencén sulfonato de sodio son rugosas con considerable penetración de agua, lo que puede deberse a la polarizabilidad del anillo bencénico [**183**]. Aparentemente, la penetración o no del agua sufre una fuerte dependencia de la naturaleza del grupo polar, los aniónicos son más fácilmente penetrados que los catiónicos, más]. hidrofóbicos [**175].**

Por estudio del cambio de volumen específico y del tiempo de relajación de protones, medidos como función de la longitud de la cadena, se deduce que el número de grupos metileno mojados es de cuatro [**190, 191**]. En otros casos se afirma que son dos o tres [**189, 204-209**]. Sin embargo, la asignación de esos grupos metileno a los cuatro primeros después del grupo cabeza no puede ser deducido de esos datos [**210, 211**]. Las mediciones de RMN con marcado con flúor, carbonilo y nitrito parecen indicar que las cadenas parafínicas son mojadas a lo largo de todos los grupos metileno. Los datos, sin embargo, no indican la localización del mojado con respecto a la geometría de la micela ni discriminan entre mojado permanente y transitorio [**210**]. El contacto lateral entre cadenas hidrocarbonadas y agua e iones ocurre a escala de tiempo de fluorerscencia y de RMN.

Parece bien establecido que el átomo de carbono α está mojado pemanentemente, como se deduce de la velocidad de hidrólisis de sulfatos [**212-227**].

Estructura del cuerpo hidrocarbonado:

El radio del cuerpo esférico es aproximadamente la longitud de la cadena completamente extendida [**184, 186, 187**]. En algunos casos, el radio medio es algo mayor, 1,2 veces la longitud de la cadena hidrocarbonada **[228-230**]. Esto puede deberse a asignar forma esférica a micelas que en realidad son ligeramente elipsoidales. Utilizando un modelo de micela varillar de radio r y longitud L, terminado en semiesferas de radio r, cuando L/r = 1,485, el volumen es igual al de una esfera de radio 1.2r. Este tipo de micelas se denominan "***globulares***".

La forma esférica se debe a que la repulsión de los grupos cabeza superficiales es equivalente a una presión negativa en el núcleo micelar [**231**], que tiende a expandir la micela. La máxima expansión, sin huecos internos, corresponde a una esfera de radio igual a la longitud de la cadena hidrocarbonada. Sin embargo, esto se debería alcanzar sólo en condiciones extremas, ya que al ser el núcleo hidrocarbonado de carácter líquido [**190, 232-238**], es necesaria una cierta flexibilidad y rotación alrededor de los enlaces C-C, de modo que las cadenas hidrocarbonadas no están en la forma todo trans como en los cristales [**174, 228, 239-242**].

La estructura de las micelas esféricas, antes de alcanzar la extensión máxima, debe ser la propuesta en el trabajo de Bendendouch y Chen [**243**], en la cual hay algunas cadenas casi completamente extendidas y otras plegadas, propuesto sobre la base de mediciones de dispersión de neutrones a bajo ángulo. Otros trabajos más recientes de dispersión de neutrones a bajo ángulo confirman el modelo [**174, 176, 244**].

Algunos autores asignan compacidad constante a este modelo por un apropiado plegado de las cadenas parafínicas y deformación elipsoidal de la esfera [**228, 229, 245**], pero en realidad, no es estrictamente necesario que la esfera sea totalmente isotrópica con respecto a la densidad, ya que en el interior de esta se está trabajando con volúmenes en los cuales las fluctuaciones estadísticas de densidad pueden hacerse notables.

A semejanza de los hidrocarburos líquidos lineales, las cadenas pueden estar en configuración trans o gauche por sectores, según su posición instantánea en el núcleo, necesitando en consecuencia una energía relativamente baja de conformación, a diferencia de la alta energía de conformación necesaria para presionar las cadenas hidrocarbonadas en un arreglo radial. Se ha determinado que el número de conformaciones *gauche* se reduce al producirse la micelización [**246-249**], lo que no es incompatible con la imagen anterior.

Ni siquiera la micela de tamaño crítico para la transformación de esfera a varilla, cuyo radio es igual a la longitud de la molécula totalmente extendida, tiene todas las moléculas estiradas. Sólo algunas lo están, las otras se pliegan y repliegan para llenar los huecos, habiendo un equilibrio dinámico entre todas ellas. Esto está de acuerdo con lo informado por varios autores, de que las cadenas hidrocarbonadas están extendidas en la micelización [**246, 248, 249**], aunque no necesariamente todas deban estarlo. Además, las cadenas plegadas cerca de la superficie eventualmente contactan con el agua o los iones, mojándose en cualquiera de los grupos metileno.

Como la longitud de la molécula es el radio máximo alcanzable sin huecos y sin inmersión de las cabezas polares en el núcleo, cuando el número de agregación n crece, la micela se deforma, tomando forma elipsoidal prolata, y luego crece en forma de varillas. En jabones, la micela puede crecer esféricamente algo más, debido a la solubilización de moléculas de ácido graso en el núcleo hidrocabonado, producidas por hidrólisis. Estas moléculas pueden en principio sumergirse totalmente [**250**].

Cuando el número de agregación crece lo suficiente como para hacerse incompatible con la forma esférica, se ha comprobado que las micelas adoptan forma de varillas [**164, 251-261**].

Las moléculas pueden moverse lateralmente más o menos libremente, aproximadamente como en un cristal líquido. Se trata de un movimiento de difusión bidimensional, cuya constante de tiempo cae en el rango del picosegundo [**262**]. También pueden rotar alrededor de su eje con cierta libertad, con una distribución trans-*gauche* bastante libre a lo largo de la cadena. Obviamente, la microviscosidad es mayor que la de los hidrocarburos líquidos, debido a que uno de los extremos de la molécula está anclado a la superficie [**237, 261**], a semejanza de las bicapas lipídicas [**263-265**].

La movilidad segmental incrementada hacia el extremo no polar de la cadena, observada a partir de mediciones de relajamiento T_1 de ^{13}C [**262, 266-268**] es obvia, ya que este extremo está libre, mientras que el extremo polar está firmemente anclado en la superficie, pudiéndose mover solo lateralmente.

Evidentemente, hay un orden parcial a cortas distancias, como en un hidrocarburo líquido, aunque más rígido que en uno verdadero, debido a la fijación de los extremos polares a la superficie. Además, si bien los átomos de carbono α están permanentemente en contacto con la capa acuosa, en la capa de Stern, la probabilidad de que los primeros átomos de carbono estén en contacto con el agua es bastante grande. En realidad, los tres primeros grupos metileno deben estar incluídos en la hidratación del grupo polar. En principio, cualquier grupo metileno de la cadena, y aún el metilo terminal, pueden estar en contacto en algún momento con el agua, si la cadena a la cual pertenece se acerca a la superficie del núcleo hidrocarbonado.

La rugosidad superficial del núcleo hidrocarbonado no debe ser muy grande, ya que eso aumentaría la interfase hidrocarburo-agua, despegando cadenas de la masa hidrocarbonada, como fue determinado experimentalmente [**163, 170, 178**]. Las micelas cilíndricas chicas (hasta una longitud total de aproximadamente 100 nm, que corresponden a $n \approx 3300$ son rígidas [**164**], mientras que cuando son más largas se flexibilizan [**215, 219, 221, 223, 224**].

La capa ionica micelar

El estudio general de interacciones electrostáticas en sistemas coloidales es similar al que se hace en soluciones acuosas salinas [**268**]. La principal diferencia es que en soluciones salinas el tamaño y la carga de los distintos iones no difiere grandemente, mientras que en soluciones coloidales las particulas coloidales son mucho mas grandes y frecuentemente llevan una carga eléctrica mucho mayor que los iones pequeños remanentes del sistema. La falta de simetria en sistemas coloidales conduce a [**269**]:
distintas condiciones de frontera en modelos teóricos para el cálculo de interacciones electrostáticas.
nuevos efectos de la fuerza iónica y de la carga del coloide sobre las propiedades de la solución.
una necesidad de una especificación más elaborada de las pertículas coloidales en términos de su tamaño, carga y composición.

La carga de un coloide es compensada por una atmósfera iónica de cargas distribuidas en la solución adyacente a la superficie de la partícula coloidal, formando una doble capa eléctrica [**270**].

Una doble capa ecléctica es una región heterogénea microscópica donde las cantidades termodinámicas y eléctricas varían de un punto a otro. Por ejemplo, la densidad en volumen de energía libre de Gibbs, el potencial eléctrico y la intensidad del campo, la constante dieléctrica, la presión, la concentración de cada componente, iones y moléculas neutras, varían de un punto a otro de la doble capa eléctrica.

La atmósfera iónica pantallea la carga del coloide del resto de la solución.

Estructura y propiedades de la doble capa eléctrica:

Es de suma importancia conocer la estructura de las dobles capas electricas para entender varias interacciones electrostáticas en soluciones coloidales, aunque es verdad que en sistemas acuosos los efectos electrostáticos frecuentemente están combinados con fuerzas de van der Waals-London, interacciones hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno y quizás algunos otros modos de interacción. Sin embargo, aún en sistemas complejos, es frecuentemente posible reconocer interacciones electrostáticas por su dependencia con respecto al pH y a la fuerza iónica. Por ejemplo, si la carga del coloide tiene su origen en la ionización de grupos polares superficiales básicos o ácidos débiles, entonces la carga neta dependerá del pH. En general, acrecentando la concentración salina se comprimirá la atmósfera iónica, que por consiguiente pantalleará más efectivamente la carga del coloide, esto es, de una parte mayor de la solución.

Las interacciones electrostáticas se manifiestan en muchos sistemas de interés biológico y tecnológico.

La doble capa iónica se supone compuesta de una capa interna de Stern y una capa externa de Gouy-Chapman (**271**). La capa de Stern se define como la capa entre la interfase hidrocarburo-agua y la superficie hidrodinámica de deslizamiento de la micela. Stigtrer (**188**) sitúa a la superficie de la interfase hidrocarburo-agua a una distancia de 0,08 ± 0,04 nm del centro del átomo de carbono α, lo que es aproximadamente el radio covalente del átomo de carbono. Esta superficie no es en realidad tan bien definida.

La capa de Stern puede ser estudiada por medición de propiedades de transporte. Para dodecil sulfato de sodio, Stigter (**272**) halló que la superficie de deslizamiento de las micelas coincide con la superficie que envuelve los grupos cabeza hidratados, de modo que el espesor de la capa de Stern es aproximadamente igual al doble del radio de la cabeza iónica hidratada.

Diversas mediciones indican que algo más de la mitad de la contracarga está dentro de la capa de Stern (**188, 273-275**), llegando a ser del orden de 70 % (**273, 274**). Los contraiones hidratados están concentrados entre los grupos cabeza hidratados (**205, 270, 276, 277**). Los contraiones remanentes están en la capa difusa de Gouy-Chapman, neutralizando la carga remenente de la micela. Las **Figuras 32 y 33** muestran una imagen desde arriba y en corte de la capa de Stern para dodecil sulfato de sodio (SDS) según Stigter (**278**). Las zonas cuadriculadas son las disponibles para los centros de los iones sodio.

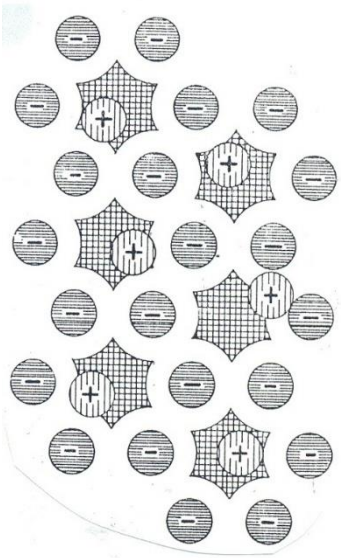


Figura 32: Vista superior de la capa de Stern de micelas de dodecil sulfato de sodio en el nivel de los centros de los grupos sulfato fijos. Las secciones cuadriculadas están disponibles para los centros de los iones sodio (**277**).

Una fuente de incerteza es la no uniformidad de la constante dieléctrica en la fase acuosa. La capa superficial de una micela semeja una solución concentrada de electrolito, con una constante dieléctrica más baja que la del agua pura (**279, 280**). Esto ocurre por saturación dielectrica (**281**), alta concentración de iones (**282**) y la proximidad del núcleo hidrocarbonado de la micela. Una interpretación de los espectros de transferencia de carga de micelas de ionduro de dodecil piridinio, en comparación con los espectros de pares de iones en varios solventes, condujo a Mukerjee a estimar la constante dielectrica del medio en la zona del potencial zeta (fuera de la capa de Stern) en 36 (**280**). Presumiblemente, dentro de la capa de Stern el valor es de aproximadamente 6, lo que corresponde a moléculas de agua totalmente orientadas (**283**).

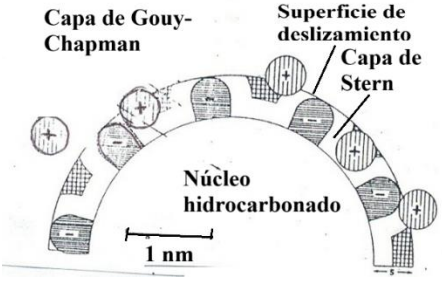


Figura 33: Sección transversal parcial de una micela de dodecil sulfato de sodio. Las áreas cuadriculadas están disponibles para los centros de los iones sodio (**277**).

El agua involucrada en la capa de Stern no está muy rígidamente unida en los sistemas micelares a diferencia de lo que sucede en la capa de Stern de la superficie de un electrodo de mercurio, que bajo ciertas condiciones está en forma semejante al hielo (**289**). Sin embargo, de estudios de capacidad (**284, 285**) es necesario atribuir a la capa de Stern una constante dieléctrica menor que la de la solución en masa, y un cierto grado de rigidez y estructuración.

La estructura del agua de hidratación de los contraiones no es muy afectada por la adsorción dentro de la capa de Stern, aunque quizás lo sea su simetría (**286**) por efecto de los grupos cabeza. Así, Robb (**286**), por medición de RMN sobre dodecil sulfatos, detectó que el tiempo de vida del agua de hidratación de los iones Mg^{+2} no es alterado por su pasaje del seno de la solución intermicelar al interior de la capa de Stern, y la velocidad de rotación de los iones Na^{+} hidratados no se altera más de un 35 % en el mismo proceso. Tampoco se produce deshidratación apreciable (**199, 231, 287, 288**) y se altera muy poco la movilidad de los contraiones al integrar la capa de Stern (**286, 289**). Sin embargo, mediciones del ancho de señal de iones bromuro en soluciones de bromhidrato de octilamina (**290**) parecen indicar que este ión está deshidratado en la micela, lo que explicaría el bajo valor de hidratación de los halohidratos de alquilaminas (**291**).

Se acepta que la distribución de contraiones entre la capa de Stern y la de Gouy-Chapman, y dentro de cada una de ellas, está principalmente gobernada por factores electrostáticos y dimensionales (**231**), con una adsorción específica insignificante (**189, 231, 292**). Así, por ejemplo, hay alguna evidencia de que los iones de los metales alcalinos exhiben principalmente interacciones electrostáticas (**293**), aunque en el caso de los ioduros de alquilpiridinio hay evidencia de que las interacciones de transferencia de carga entre el piridinio y el ioduro en la superficie micelar explican la mayor estabilidad observada de micelas de ioduro, comparadas con las de cloruro (**294**). En el caso de los iones tretraalquilamonio, hay posiblemente una adsorción específica hidrofóbica entre la superficie del núcleo y la del contraión (**293**). Si el contraión tetraalquilamonio es asimétrico, la cadena más larga podría disolverse en el núcleo hidrocarbonado (**292, 294**), aunque probablemente los simétricos, especialmente los menores, sean adsorbidos sobre la micela debido a su afinidad residual con el agua por su carga (**292**). Robb

(**286**), sin embargo, halló que la fuerza de la unión del contraión a la capa de Stern de micelas de dodecilsulfato es proporcional a la habilidad de formar pares de iones. Por ejemplo, el Gd^{+2}, que tiene tendencia a formar pares de iones, fue más fuertemente unido que el Mn^{+2} o el Cu^{+2}.

La formación de micelas se ve facilitada cuando la doble capa de Stern viene a ser más compacta, lo que corresponde a una reducción de la carga efectiva por molécula micelada, α, definida como la parte de la carga del grupo cabeza no neutralizada por los contraiones de la capa de Stern, en promedio.

La distancia de más estrecha aproximación entre grupos cabeza y contraiones estará limitada por la capa de hidratación más estrechamente unida a los grupos polares, si la hay. Esta capa primaria (**295**) está fuertemente unida a los iones y es prácticamente estable hasta los 100 °C, manteniéndose los dipolos orientados. Una segunda capa es parcialmente descompuesta al aumentar la temperatura. Entre ambas capas, pueden sumar 8 o más moléculas de agua. Estas capas no son rígidas ni impenetrables, ya que el tiempo requerido para la orientación y desorientación de las moléculas de agua en las capas de hidratación es comparable con el tiempo normal del cambio de posición de las partículas en fluidos (**296**). Este movimiento va acompañado de la formación y destrucción continua de las capas de hidratación, por lo que las capas de iones de carga opuesta pueden interpenetrarse, compartiendo ambos iones la misma molécula de agua, que, interpuesta entre cargas de distinto signo, está situada favorablemente para pertenecer a ambas capas (**297**). Esto hace que el límite más bajo del espesor de la atmósfera iónica sea un valor menor que el diámetro del contraión hidratado. En cambio, para iones del mismo signo, las capas de hidratación se deben repeler como si fueran rígidas e impenetrables (**297**).

Los iones más fuertemente hidratados pueden unirse menos estrechamente a la superficie micelar, y por consiguiente es más fácil formar micelas con iones menos hidratados, cuyo radio total es menor. La facilidad va creciendo en el orden $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$, etc. (**294**).

Como una medida de los radios de hidratación, se pueden usar los radios deducidos por la ley de Stoekes, aplicada a la conductividad equivalente límite de los iones, la cual es una medida precisa, aunque no lineal del verdadero radio de la unidad cinética (**239**).

Lindman y Danielsson (**289**) hallaron que la región encima de la cmc no muestra apreciable variación de la unión de contraiones en micelas de hexanoato de rubidio y de octanoato del mismo metal, excepto a muy altas concentraciones. Esto significa que α no debe variar mucho. Lo mismo sucede con micelas de bromuros de alquilamonio (**286**).

Al agregar iones polivalentes a sales tensoactivas de sodio, usualmente se reduce marcadamente la cmc (**298-304**) y los iones anfifílicos polivalentes pueden reducir la cmc en varios órdenes de magnitud y conducir a la formación de micelas gigantes (**305-308**). Estos efectos pueden ser correlacionados con el bien conocido rol de los iones polivalentes en la doble capa eléctrica o con la incorporación de los contraiones dentro de la micela para dar micelas casi descargadas (**292**).

Las micelas de los surfactantes iónicos son considerablemente estabilizadas por adición de sal neutra y son por lo general considerablemente más chicas que las de los anfifilos no iónicos. Todo esto claramente argumenta en favor de la existencia de un mecanismo electrostático limitante del tamaño del agregado micelar, que se hace importante en tamaños micelares suficientemente pequeños como para que los factores que limitan el tamaño de las micelas no iónicas aún no hayan comenzado a actuar. Un simple cálculo geométrico confirma esto: usando valores experimentales del número de agregación n (número de moléculas del anfifilo que componen una micela) y los radios micelares, es fácil demostrar que hay suficiente espacio sobre la superficie micelar como para acomodar holgadamente los grupos cargados. Salvo casos especiales, los factores estéricos no pueden ser importantes, excepto para valores de n mucho más grandes que los hallados en micelas iónicas, al menos en bajas fuerzas iónicas. Puede suponerse entonces que la repulsión electrostática de las cabezas iónicas de las moléculas de anfifilo es el factor que limita en número de agregación (**309**). Esto está de acuerdo con el hecho de que el aumento de la fuerza iónica produce el aumento, en principio ilimitado, del tamaño micelar (**202**), aunque se observan casos de saturación con cierta estequiometría estricta, especialmente para agentes tensoactivos con grupos cabeza voluminosos como los amonios cuaternarios (**204, 205**). El incremento del número de agregación con la fuerza iónica es relativamente pequeño.

Debido a la adsorción negativa de los coiones (iones del mismo signo que los tensoactivos) (**203, 310, 311**), la naturaleza de éstos no debe influenciar mayormente a las micelas, lo cual ha sido observado con muchos anfifilos (**201, 312-317**). Sin embargo, hay algunos casos de excepciones, aunque son sistemas muy particulares (**201, 318, 319**). Consecuentemente, parece apropiado, en los cálculos de los efectos electrostáticos, utilizar la concentración y valencia de los contraiones, prescindiendo de los coiones.

Adsorción iónica

Una partícula cargada inmersa en una solución iónica atrae los iones pequeños de carga opuesta (contraiones) y repele los de carga del mismo signo (coiones). El efecto de la ley de Coulomb es moderado por la difusión iónica que tiende a uniformar la concentración de iones pequeños. El equilibrio resultante conduce a

la doble capa difusa. El número de partículas positivas (n+) y el de negativas (n-) por unidad de volumen, en las cercanías de la superficie de la micela cargada negativamente es:

$$n+ = n_0+ \exp(-z_+ e\psi/k_B T) \qquad (1)$$

$$n- = n_0- \exp(z_- e\psi/k_B T) \qquad (2)$$

donde $n_0 i$ es el número de partículas i en la región no perturbada de la solución, por unidad de volumen, z_i su carga y ψ el potencial producido por la micela en el lugar que se considera. Las ecuaciones anteriores indican que se producirá un incremento de concentración de contraiones y un decremento de concentración de coiones, con respecto a la solución no saturada, en las cercanías de la micela cargada (**320**).

El tratamiento de Debye-Hückel de la atmósfera iónica, para hallar la expresión de ψ en función de la distancia a la superficie micelar, especialmente la linealización de la ecuación de Poisson-Boltzmann, no es apropiado porque se basa en que $e\psi/k_B T < 1$, mientras que el potencial superficial (potencial zeta, ζ) es alto, llegando fácilmente a los 100 mV, es decir, a temperatura ambiente $e\psi/k_B T \approx 4$. Esto impide el desarrollo de ecuaciones generales, debiendo limitarse a soluciones para casos particulares de tamaño y forma de las dobles capas. Se cuenta con soluciones numéricas obtenidas con ordenadores, para una serie de casos (**321-323**).

En general, para micelas esféricas de radio *a*, el valor del potencial en la capa de Stern, equivalente al potencial zeta, es (**323**):

$$\psi_0 = \frac{n\alpha e}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 a(2 + \kappa a)} \qquad (3)$$

donde κ es la inversa de la distancia de Debye:

$$\kappa^2 = \frac{e^2 n_0}{2\pi\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} \qquad (4)$$

El pH superficial.

La existencia de la adsorción preferencial conduce a la conclusión de que, en la superficie micelar, el pH no debe ser el mismo que en la solución intermicelar no perturbada. Una micela positiva debe atraer los iones OH^- y repeler H^+, lo que conduce a un pH superficial mayor que en el medio, y lo inverso ocurrirá con una micela negativa, dando una acidez mayor en la superficie (**321**).

La extensión de la unión de iones H^+ a micelas de dodecil sulfato de sodio puede ser medida potenciométricamente usando un electrodo de vidrio o conductimétricamente, o usando un indicador hidrofílico (**324, 325**) y muchas velocidades de reacción parecen depender de esta cantidad y no de la concentración de hidrogeniones en la fase continua acuosa. Infortunadamente, el método conductimétrico y el potenciométrico no parecen ser satisfactorios para la determinación de la unión de oxhidrilo a micelas catiónicas (**325**).

El estudio del pH superficial con colorantes indicadores solubilizados en las micelas fue originalmente sugerido por Hartley y Roe (**325, 326**). Los métodos electroforéticos son aplicables para determinar constantes aparentes de indicador (K), frecuentemente dentro del 1-2 %, correspondiendo a una variación de pH o pK aparente (pK_a) de 0,005 a 0,01. Una variación de 0,01 de pK_a corresponde a una variación de potencial superficial de 0,6 mV (**277**).

Los valores de pK_a son calculados en términos de concentración total de hidrogeniones. La concentración de H^+ en la superficie es distinta debido a la diferencia de potencial eléctrico de la superficie micelar con respecto al liquido intermicelar. La interpretación de los valores de pK_a de un indicador (aparente) involucra la ecuación (a 25 °C)(**326, 327**):

$$pK_a = PK_{i(s)} - \psi(mV)/58{,}16 \qquad (5)$$

donde $pK_{i(s)}$ es el pK del indicador intrínseco en la superficie, en el estado solubilizado, y ψ es el potencial en mV, para el plano en el que están los grupos disociables del indicador, suponiendo que la concentración de ión H^+ sigue la distribución de Boltzmann. $pK_{i(s)}$ y ψ no se pueden determinar independientemente.

La suposición básica es que la presencia del indicador en la micela no altera sus propiedades superficiales y el indicador puede ser usado para medir esas propiedades.

Otro problema es que debido a la diferencia de constante dieléctrica en la capa iónica con respecto a la solución intermicelar, es de esperar que el pK_i sea distinto en ambas. Efectivamente, cuando disminuye la constante dieléctrica es más difícil separar los iones de carga opuesta y consecuentemente la constante de

disociación se reducirá, aumentando pK_i, lo que se ha observado para ácidos débiles (**263**). Así, a tres fuerzas iónicas diferentes, el pK_i en la superficie micelar, para verde de bromo cresol y azul de bromo fenol en bromuro de hexadecil trimetil amonio (CTAB) fue mayor que el pK_i en la solución intermicelar en 1,30 ± 0,03 (**277**).

El cambio en protonación de un indicador agregado a una micela iónica dependerá no solamente de la disponibilidad de iones H^+ en la superficie micelar, sino también de la distribución del indicador en forma básica y ácida conjugada entre el agua y la micela, y de la interacción de las especies. Es relativamente fácil usar indicadores hidrofóbicos que se incorporan a la micela totalmente, pero no es fácil controlar los otros factores (**275**).

Un efecto que también debe tenerse en cuenta es que la constante de autodisociación del agua puede ser afectada por las micelas, lo cual puede afectar los cálculos realizados en catálisis micelar básica, que se hacen sin considerar este factor (**329-331**).

Se ha demostrado que la presencia de micelas catiónicas incrementa la concentración de H^+ en la solución intermicelar, debido a la adsorción negativa, y se incrementa la concentración de OH^- en la atmósfera iónica, debido a la adsorción positiva (**320**).

Aparentemente, las micelas de dodecil sulfato de sodio no reconocen entre iones H^+ y Na^+. El número de iones H^+ en la capa de Stern, por ión dodecil sulfato micelizado, está dado por:

$$m^s_{H+} = 0{,}82 \frac{[H^+]}{[H^+] + [Na^+]} \qquad (6)$$

donde $[H^+]$ y $[Na^+]$ son las concentraciones molares totales de esos iones en la solución (**325**).

El pH en la región superficial, debido a lo antedicho, puede diferir del existente en el seno de la solución en aproximadamete dos unidades (**332, 333**).

Consideraciones generales sobre las micelas

Las micelas están en equilibrio dinámico con la fase continua intermicelar (**334).** El proceso básico de intercambio que ocurre entre la micela, el solvente, otras micelas, monómeros, dímeros, etc., ocurre en una escala de tiempo de entre un microsegundo y un milisegundo, y la renovación total de una micela entera por este proceso ocurre en tiempos que van de milisegundos a segundos.

Para sistemas bien purificados no se han observado fenómenos de histéresis en soluciones acuosas de coloides de asociación. La observación ocasional de lentas rupturas de micelas (**335, 336**) puede probablemente ser adscripta a impurezas o aditivos. Peper y Taylor (**337**) hallaron que las soluciones de nitrato de nonil octadecil dimetil amonio puro muestran efectos de tiempo del orden de horas en viscosidad, difusión de la luz y conductividad. Los experimentos fueron efectuados, sin embargo, agregando un sólido a agua, cuando se forma un sistema altamente viscoso, el cual decrece su viscosidad y turbidez con el tiempo, a la vez que crece su conductividad.

Las micelas de anfifilos iónicos son influenciadas por la presencia de alcoholes (**338, 339**). Los alcoholes más hidrofóbicos son buenos estabilizantes de micelas, disminuyendo la cmc. Los alcoholes menores son los mejores desestabilizantes de micelas, aumentando la cmc. El efecto puede ser explicado por la capacidad de los alcoholes superiores de formar micelas mezcladas con los surfactantes, que son más estables. El efecto crece con la hidrofobicidad del alcohol.

Se han hecho considerables aplicaciones de las micelas como modelo de coloide para estudiar fenómenos de superficie en general. Las razones primarias son la estabilidad termodinámica y la reproductibilidad de varios sistemas micelares y la simplicidad de la estructura de las micelas y de su composición superficial. Las micelas iónicas han probado ser especialmente atractivas para estudiar interacciones eléctricas. Las micelas compuestas permiten un examen detallado de muchas teorías del comportamiento de coloides esféricos. Debido a su pequeño radio, el espesor característico de la doble capa de Debye es frecuentemente del mismo orden que el tamaño de la micela, así que las interacciones eléctricas se extienden sobre grandes volúmenes. Para dar unos pocos ejemplos, las micelas han sido usadas para relativamente amplios estudios de propiedades electrostáticas (**340-342**) y electrocinéticas (**343- 345**), de la especificidad de interacciones interiónicas en superficies altamente cargadas (**346**), efectos de carga en la difusión de la luz (**347-349**), efectos electroviscosos (**350, 351**), densidad (**352**), hidratación (**353**) y en la interacción entre partículas de coloides cargados en fenómenos de equilibrio (**342, 354, 355**) y no equilibrio (**353**).

Una aplicación de interés de las micelas reside en el uso de la interfase micela-solución como un modelo para las interfases en masa, y en particular, para investigar la velocidad y equilibrio de reacciones químicas en las interfases (**356-358**). Como las micelas son sistemas en equilibrio, la composición interfasial no puede ser variado intencionalmente tanto como en el caso de monocapas esparcidas o disueltas. La curvatura de la superficie de la micela introduce más complicaciones. Estas dificultades son más que compensadas, sin embargo, por la reproducibilidad de los sistemas, la posible aplicación de técnicas altamente desarrolladas para estudiar

velocidades de equilibrios en el seno de la solución y la pureza obtenible de la interfase. Una solución relativamente diluida de micelas, 0,001 equivalentes por litro, 0,02-0,03 % en peso, corresponde a unos 3600 cm^2 de superficie micelar en un centímetro cúbico de solución. (calculada sobre la base de 60 $Å^2$ por grupo polar en la micela). Debido a esta gran área disponible, las impurezas tensoactivas, las cuales causan severos problemas para muchos experimentos con superficies en cuerpos macroscópicos, son frecuentemente lo suficientemente diluidas como para hacerse inocuas. En tales estudios, la micela puede actuar como un modelo para muchas proteínas y también enzimas.

Como están disponibles una variedad de grupos cabeza iónicos, no iónicos y zwitteriónicos, debe ser posible tener micelas "hechas a medida" de diversos tipos para estudiar efectos de los alrededores sobre las velocidades de equilibrios de muchos sistemas químicos (**359**).

Micelas inversas

Cuando se disuelven sustancias tensoactivas en un solvente apolar, en presencia de pequeñas cantidades de agua, los grupos polares y contraiones se orientan juntos en una vesícula central de agua, en la cual están hidratados, y las colas hidrocarbonadas extendidas hacia afuera en contacto con el solvente apolar (**360**), como se ve en la **Figura 34.** Este sistema se llama "***micela invertida"*** o "***micela inversa***" y fecuentemente es más compleja y menos comprendida que los sistemas micelares normales. A bajas concentraciones acuosas, las moleculas de agua están en las capas de hidratación de los grupos polares y contraiones, de modo que las sustancias hidrosolubles solubilizadas en ella encuentran un medio más viscoso y menos polar que en el agua común. A mayores contenidos acuosos, hay más moléculas de agua libre, el micromedio es más polar y menos viscoso y puede llegar a ser similar al agua libre en masa.

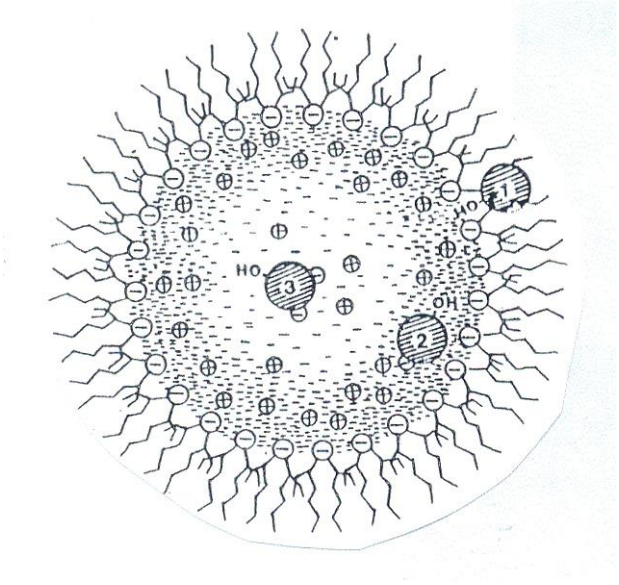


Figura 34: Estructura de una micela inversa estabilizada con Aerosol OT.

Estos sistemas están caracterizados por valores de cmc, números de agregación y una cantidad R, definida como la razón de la concentración molar de agua dividida por la del agente tensoactivo, que cae entre 3 y 60. Sin embargo, la cmc frecuentemente no está bien definida para micelas inversas, con apreciable asociación pre-cmc entre monómeros, dímeros y sustancias no anfifílicas.

La forma y tamaño de las micelas inversas puede ser considerada aproximadamente igual a las de las micelas normales, pero dependen de la cantidad de agua solubilizada en el núcleo acuoso, el tipo de anfifilo y su concentración. Cuando crece la concentración de agua, la solución micelar inversa isotrópica se transforma en una microemulsión de agua en aceite (W/O).

Las micelas inversas están caracterizadas por una dinámica de asociación monómero-micela que ocurre en un tiempo característico del orden del milisegundo.

En el caso de las micelas inversas de Aerosol OT (bis-etilhexil sulfosuccinato de sodio) en isooctano a temperatura ambiente, se ha determinado por espectrometria Raman que las cadenas hidrocarbonadas del surfactante permanecen en una conformación todo trans, ya que no existen impedimentos estructurales que obliguen a abandonar esta conformación de baja energía (**361**).

LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRITICA

En 1913 Mc Bain sugirió que los anfifilos forman agregados de tamaño coloidal, llamados micelas (**362**). La presencia de estas micelas se hace notable al alcanzarse una determinada concentración llamada ***"concentración micelar crítica",*** abreviada ***cmc o CMC***, que es característica de cada sistema anfifilo-solvente-aditivos-temperatura. Incidentelmente, Menger (**363**) informa que esta sugestión de McBain, durante un informe ante la Royal Society of London, provocó el siguiente comentario de un sobresaliente fisicoquímico que presidía la sesión: *"Nonsense, McBain"* (Pamplinas, McBain). Las pamplinas de McBain están ahora asentadas sobre solidísimas pruebas cientificas. Por eso, no hay que dejarse amilanar por las críticas.

Ligeramente por debajo de la cmc no se detectan micelas. Consecuentemente, la cmc es una buena medida de la facilidad con la cual se forman las micelas del anfifilo (**364**). Sin embargo, a concentraciones

menores que la cmc no sólo se hallan presentes iones anfifílicos monoméricos o moléculas anfifílicas monoméricas (ya sea que el surfactante sea iónico o no iónico), sino que en algunos surfactantes hay evidencia de la presencia de pequeñas asociaciones premicelares (**365-371**) que ocurren debido a uniones hidrofóbicas y en algunos casos, también a asociación de grupos polares. A veces tienen contraiones unidos. Estos agregados pueden ser dímeros o agrupaciones más numerosas (**372).** Tales agregados premicelares de baja masa pueden representar precursores de verdaderas micelas y pueden jugar un rol en la cinética de micelización (**373**). Los trabajos más antiguos sobre agregados premicelares fueron resumidos por Fisher y Oakenfull (**374**).

Casi todas las propiedades físicas de las soluciones de anfifilos cambian más o menos bruscamente en la cmc, y este cambio ha sido utilizado por Phillips (**375**) para definir a la cmc como la concentración a la cual ocurre el máximo cambio de pendiente en la curva en que se representa una propiedad coligativa ideal Φ en función de la concentración total del anfifilo, c_T, es decir, la concentración a la cual:

$$(d^3\Phi/dc_T^3)_{CT=cmc} = 0 \qquad (7)$$

Hay un problema si se usa esta definición acríticamente para detectar la CMC mediante un sistema automatizado, por ejemplo, un titulador con detección de conductividad. Porque a veces una propiedad fisicoquímica muestra no uno sino varios quiebres con la concenmtración, de los cuales uno es la CMC y el sistema puede ignorarlo y tomar otro, que en realidad responde a un fenómeno distinto de la CMC, incluso puede ser un artefacto.

Generalmente se halla la cmc por la intersección de dos curvas extrapoladas, una de la cuales representa una determinada propiedad física de la solución en el intervalo de concentraciones inferiores a la cmc, y la otra la misma propiedad a concentraciones superiores a la cmc (ver **Figura 34).**

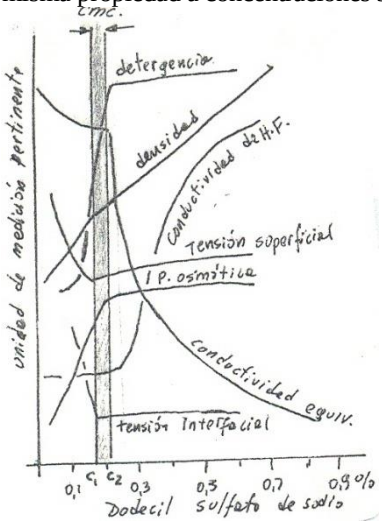


Figura 34: Variación de algunas propiedades de las soluciones de dodecil sulfato de sodio con la concentración. La zona sombreada es el intervalo de concentraciones que comprende a la cmc.

La cmc depende del anfifilo, la presión, la temperatura, la composición del solvente y la presencia de sustancias solubilizadas.

Se observa que los valores de la cmc hallados a partir de la variación de distintas propiedades son algo distintas. Esto se debe a que en realidad no existe estrictamente una cmc, sino un intervalo micelar crítico (c_1,c_2) (**376**). Si la concentración total de un anfifilo c_T es inferior al límite inferior del intervalo, un agregado Δc_T de anfifilo aumentará la concentración de iones monoméricos en la misma cantidad (si no se tiene en cuenta la posible formación de agregados premicelares). El mismo agregado, cuando c_T es mayor que c_2 se traducirá en un aumento en la concentración de anfifilo micelizado, y si se agrega dentro del intervalo (c_1,c_2), una fracción *f* de las moléculas agregadas formará micelas y el resto quedará en forma monomérica. Cuando c_T es cercano a c_1, *f* será pequeño, y tenderá a la unidad a medida que c_T se acerque a c_2.

El intervalo (c_1,c_2) será más amplio cuanto mayor sea c_1 (**376**).

Evidentemente, la existencia de este intervalo crítico crea la indefinición de la cmc. Algunos autores toman la cmc igual a c_1, otros, la concentración de iones monoméricos cuando se alcanzó c_2 y otros (**377**) adoptan como cmc a la concentración de surfactante en la cual las micelas tendrían concentración nula si su concentración continuara cambiando en la misma forma como lo hace a altas concentraciones totales de anfifilo.

Esto lleva además a desconfiar de valores de cmc presentados con un gran número de cifras significativas o un estrecho intervalo de confianza. Diseñar un método para hallar la cmc con una precisión, digamos . del 0,01 % puede ser un buen ejercicio de diseño, pero carece totalmente de significado físico. Un dato con un intervalo de confianza de un 5-10 % ya es un logro creíble[e].

La micelización ha sido tratada como un proceso regido por la ley de acción de masas (MAM : modelo de acción de masas) (**378-380**), siguiendo el equilibrio:

$$nP \overset{z_p}{} + mX \overset{z_x}{} \leftrightarrow (P_nX_m)_{(micela)} \overset{z_M}{}$$

[e] Conocí un colega que medía las cmc con un sistema computarizado pretendiendo tener un error de menos del 1 %, controlando además la temperatura al 0,01 °C. un alarde de diseño, pero totalmente sin sentido, por lo expuesto y porque la CMC no es muy sensible a la temperatura. Una diferencia de 5 °C causaría una cambio de la cmc que caería dentro del error experimental y de la incerteza intrínseca de la misma CMC. PCS.

donde P y X son los iones tensoactivos y los contraiones, respectivamente, y Z_i la carga de la especie i. El MAM postula que la condición de equilibrio es:

$$K_M = \frac{a_M}{(a_p)^n (a_x)^m} \qquad (8)$$

donde a_M, a_p y a_x son las actividades de las micelas, los iones anfifílicos monoméricos y los contraiones no unidos a las micelas ("libres"), respectivamente.

Un modelo alternativo considera a las micelas como una fase separada. El modelo de separación de fases (MSF) se describe como la separación de una "microfase cargada", que constituye a las micelas, y la condición de equilibrio es (**375, 381-390**):

$$K_M^{-1} = (a_p)^n (a_x)^m \qquad (9)$$

ya que a_M es en este modelo una constante.

Tanto uno como otro modelo predicen que la aparición de micelas no es abrupta sino gradual, aunque al aumentar la concentración total, la pendiente de la curva de concentración de micelas es mayor cuanto mayor es el número de agregación n.

En general se tiene que hasta la cmc, la concentración de micelas $c_M = 0$, mientras que c_x y c_p aumentan linealmente. Luego de la cmc, la concentración de iones tensoactivos monoméricos c_p en general tiende a bajar algo, mientras que la de contraiones no unidos a micelas, c_x, tiende a aumentar, debido a la parcial ionización de las micelas, mientras que la concentración media $c_\pm = (c_p c_x)^{1/2}$ es aproximadamente constante, como se ve en la **Figura 35** (**381, 388, 391-395**). Hay excepciones a este comportamiento, como en el caso del n-decano fosfonato disódico, que aumenta algo c_p luego de la cmc (también lo hace c_x) (**396**), y algunos otros anfifilos de cadena corta. La variación total con la concentración, en el caso del n-decano fosfonato disódico, puede verse en la **Figura 36**. Este comportamiento indica que el tamaño y la carga micelares son fuertemente dependientes de la concentración total (**397, 398**), mientras que en el caso de la **Figura 36**, tanto n como z_M varían poco con la concentración total.

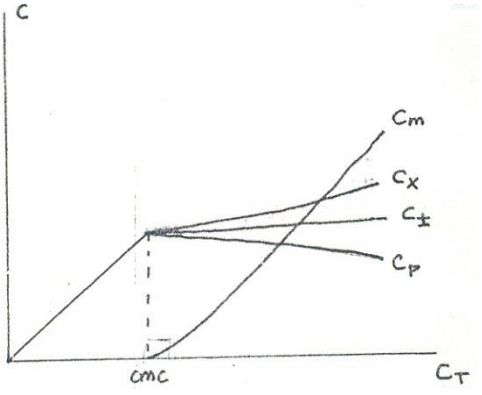


Figura 35: Variación de la concentración de micelas (c_M), iones tensoactivos (c_P), contraiones (c_x) y concentración media ($c_\pm$) con la concentración total (c_T), en soluciones de anfifilos en las cercanías de la cmc.

La detección abrupta de la presencia de micelas es consecuencia solamente de la incapacidad de los métodos empleados para detectar micelas más abajo de cierto umbral (**399**), por lo que la cmc dependerá de la propiedad medida y de la sensibilidad del método usado en la medición.

Puesto que las mediciones efectuadas dentro del intervalo crítico (c_1,c_2) no están relacionadas en forma sencilla con la concentración, conviene no usarlas en la determinación de la cmc (**376**). Por ello es usual medir la propiedad en cuestión a concentraciones mayores que c_2 e inferiores a c_1, y hallar la cmc por la intersección de la extrapolación de ambas curvas representativas de la propiedad medida en función de c_T. Obviamente, las mejores determinaciones de la cmc se obtendrán cuando las propiedades medidas proporcionen relaciones lineales y pendientes bastante diferentes.

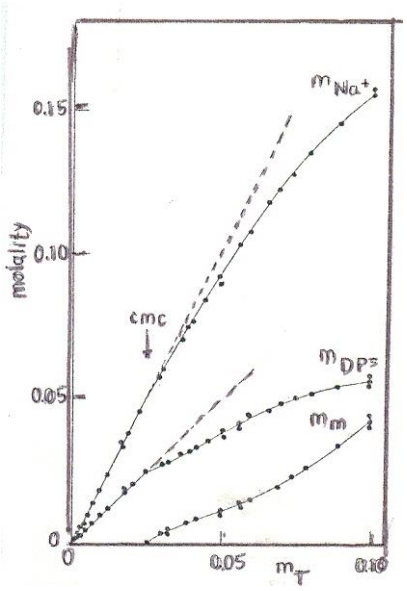


Figura 36: variación de la concentración de las distintas especies presentes con la concentración total, en soluciones de n-decano fosfonato disódico (**396**).

Si la propiedad medida depende de la concentración y tamaño de las micelas (como lo es por ejemplo la difusión de la luz), puede presentarse otra causa de variabilidad en la determinación de la cmc: la polidispersidad de las micelas, es decir, la coexistencia simultánea de micelas de distinto tamaño en la misma solución, que puede complicar la extrapolación de la línea representativa de la propiedad en estudio (**376**). Aunque hay alguna polémica en ello, se suele aceptar que al menos en la zona de micelas esféricas, el sistema es aproximadamente monodisperso.

Usando esencialmente la misma información experimental pero distintos tratamientos de la misma, pueden obtenerse valores ligeramente diferentes de la cmc. Por ejemplo, con los mismos datos de conductividad, el gráfico de conductividad específica vs. c_T da una cmc que es un 3 % mayor que la obtenida de gráficos de conductividad equivalente en función de $\sqrt{c_T}$ (**400, 401**).

La distinción entre diferentes métodos puede hacerse muy pronunciada para algunos casos en que se forman micelas muy grandes y probablemente altamente polidispersas (**402**). Para tales sistemas, particularmente si la cmc es baja, el método de tensión superficial, dependiendo del monómero, puede dar una cmc mucho más baja que la estimación directa a partir de la extrapolación de datos de turbidez **(402**). Esto es presumiblemente debido a que la turbidez, en el intervalo accesible de concentraciones, muestra una fuerte dependencia de la variación del tamaño promedio de las micelas con la concentración y efectos de no idealidad. Para tales sistemas, es preferencial el método de tensión superficial, aunque para cmc muy bajas, la extremadamente pronunciada dependencia con el tiempo de la tensión superficial, la cual puede alcanzar valores de equilibrio sólo luego de varias horas (**403**), puede introducir incertezas causadas por la evaporación desde las superficies y la formación de capas estancantes (**404**).

Para el trabajo preciso, es deseable reconocer explícitamente que la cmc no es una única concentración, y para alguna cmc operacionalmente obtenida, debe hacerse un intento de estimar la concentración de micelas en ese punto. Tales estimas pueden hacerse si son obtenidos datos en la región misma de la cmc (**405**).

La cmc decrece con el aumento de n_C y es relativamente insensible al signo de la carga del agente tensoactivo iónico (**406**). Además, los valores de la cmc dependen críticamente de la presencia de solutos agregados. Por ejemplo, las sales agregadas generalmente inducen la micelización de anfifilos iónicos por producir una reducción de la repulsión culómbica entre grupos polares, y los solutos apolares hidrofóbicos pueden ser incorporados dentro de las micelas y las estabilizan. Por esta razón, los valores de cmc determinados por solubilización de colorantes son generalmente más bajos que los determinados en ausencia de soluto agregado (**407**).

Los valores de la cmc medidos en agua no pueden ser utilizados sin crítica a las condiciones de cinética o análisis en los cuales puede haber solutos reactivos y no reactivos presentes. Por ejemplo, el agregado de electrolitos como reguladores de pH o para mantener la fuerza iónica decrecerá la cmc de los anfifilos iónicos, igual que los reactivos no iónicos hidrofóbicos. Otras sustancias agregadas, como alcoholes de bajo peso molecular, dioxano, urea o acetonitrilo, rompen las micelas (**374, 407-409**), probablemente rompiendo la estructura del agua, pero en general es aceptado que, a bajas concentraciones, tienen poco efecto sobre las estructuras micelares debido a que estas sustancias son demasiado hidrofílicas para penetrar en las estructuras de las micelas. Esta suposición en algunos casos es equivocada, ya que estudios de resonancia magnética nuclear sugieren que aún el metanol penetra en micelas catiónicas (**410**).

DIMERIZACION Y ASOCIACION PREMICELAR

Comparada con los cambios espectaculares que ocurren en la cmc, la región por debajo de ella no muestra frecuentemente anormalidades chocantes. Por lo general se supone que las sustancias tensoactivas están en solución como moléculas o iones sueltos totalmente ionizados. Sin embargo, la posibilidad de asociación previa a la cmc, en agregados pequeños como dímeros o trímeros, ya fue descutida por Stauff (**411**), McBain (**412, 413**) y otros (**414**) muchos años atrás. Esta asociación, aparte de su interés intrínseco, es de gran importancia en todos los estudios cuantitativos que involucran coloides de asociación debido a que cuando ocurre tal asociación, la concentración de monómero no se puede igualar a la concentración total estequiométrica y todos los cálculos basados en esta suposición son probablemente erróneos.

Hay evidencia de dimerización premicelar en soluciones de dodecil sulfato de sodio (**415, 416**), que ocurre según el proceso:

$$2P^- \leftrightarrow P_2^{-2} \qquad (10)$$

con una constante de equilibrio del orden de 100-350 cuando las concentraciones se expresan en molaridad.

La estructura del dímero se visualiza como un entrelazamiento entre cadenas hidrocarbonadas (**Figura 32**), con el máximo posible de contacto hidrocarburo-hidrocarburo, ya que la unión hidrofóbica es la fuerza directora para la dimerización, y con las cabezas polares en lugares opuestos. Los contraiones alcalinos no pueden participar en la asociación por debajo de la cmc.

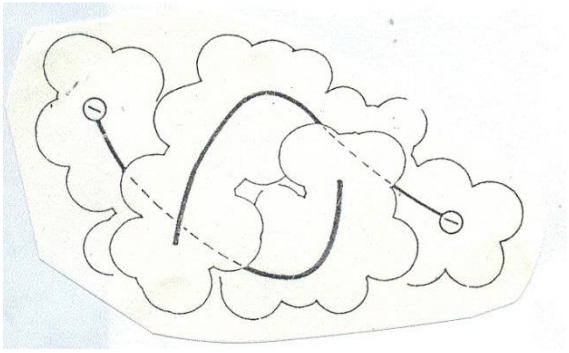


Figura 37: Una de las posibles estructuras del dímero del ión dodecil sulfato, mostrando cabezas separadas y contacto íntimo de las cadenas hidrocarbonadas (**416**).

También se han detectado dimerización en soluciones de ácido dodecil sulfónico (**417)** y sales de alquiltrimetilamonio de n_C entre 16 y 18 (**418-422**).

Las sales tensoactivas en las cuales tanto el anión como el catión son orgánicos, como dodecil sulfato de tetrametil, tetraetil o tetrapropilamonio, la dimerización es balanceada por la formación de pares iónicos, lo cual la hace indetectable por mediciones de conductividad (**423, 424**).

No se ha detectado formación apreciable de agregados premicelares en soluciones de decil sulfato de sodio **(425, 426**).

El problema del estudio cuantitativo de la asociación premicelar surge del valor bajo de la cmc misma, en moléculas con cadena larga. Para altos valores de n_C, la cmc puede ser tan baja como 10^{-6} M para coloides no iónicos. Pocos tratamientos experimentales son útiles a tales concentraciones.

A veces, también se forma un jabón ácido, del tipo:

$$HP + P^- \leftrightarrow HP_2^- \qquad (11)$$

El aumento de la constante de dimerización K_D con la longitud de la cadena (ver **Tabla I**) sugiere la influencia de la flexibilidad incrementada de la cadena del monómero con la longitud, lo cual permite un contacto mejor y más íntimo de las cadenas en el dímero, y menor repulsión entre las cargas.

Tabla I

Constante de dimerización de aniones de ácidos grasos a 23 °C y fuerza iónica 0,16 M (**427**).

Anión	K_D
decanoato	40
dodecanoato	650
miristrato	$2,5x10^4$
palmitato	$7,0x10^6$
estearato	$1,3x10^7$
oleato	$7,2x10^6$
linoleato	$4 x10^6$

Los altos valores de K_D para compuestos de cadena larga implican que por ejemplo los iones palmitato están en solución aún a concentraciones tan bajas como 10^{-6} M predominantemente como dímeros. La pérdida de energía libre de Gibbs standard, por la dimerización del palmitato es del orden de $-19,7k_BT$ en una escala de fracción molar, que toma en cuenta la pérdida de entropía traslacional de una molécula cuando pasa a formar parte de un dímero. Calculando la influencia de la repulsión entre cargas, la contribución de la unión hidrofóbica es del orden de $-21k_BT$, que corresponde a aproximadamente $-0.7k_BT$ por grupo metileno en el dímero de palmitato de sodio. Esto es bastante menor que la contribución por grupo metileno en una asociación micelar completa, que es de $-1.4k_BT$, lo que indica que aún hay un considerable contacto hidrocarburo-agua

(aproximadamente la mitad). Además, al llegar a $n_C \approx 15\text{-}17$, aparece una meseta en la dependencia de K_D con n_C (**318**).

La formación de trímeros y agregados mayores aparentemente no ocurre, o lo hace muy poco, debido a la estabilidad mucho mayor de las micelas. Parece que la repulsión extra de la carga entre trímeros iónicos es indudablemente un factor importante, así como que la flexibilidad de las cadenas no es tan útil cuando se deben formar agregados mayores. El dimero de la **Figura 37** es relativamente rígido, y su interacción con un tercer ión anfifílico para formar un trimero probablemente resulta en una comparativamente pequeña cantidad de unión hidrofóbica, comparada con la micelización.

Punto de Krafft

Las investigaciones de las dispersiones acuosas de surfactantes demostraron que la formación de micelas tanto por agregación de las moléculas en micelas, como por dispersión de la fase macroscópica puede efectuarse tan sólo por encima de cierta temperatura T_k que lleva el nombre *de punto de Krafft* [457- 459] (**Figura 38**)[f].

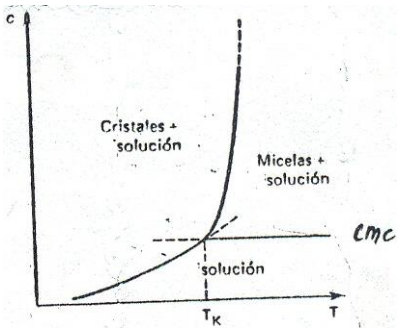


Figura 38.- Diagrama de estado de un sistema agua-surfactante en las inmediaciones del punto de Krafft.

Por debajo de la temperatura T_k la solubilidad de las sustancias tensoactivas es pequeña y resulta menor que la cmc. En esta región de temperaturas existe un equilibrio entre los cristales (hidratos cristalinos) de jabón y la solución verdadera de sustancia tensoactiva cuya concentración aumenta a medida que se eleva la temperatura. Esta es la razón de que en las soluciones de sustancias tensoactivas para las cuales el punto de Krafft se encuentra en la zona de temperaturas elevadas (por encima de 50 - 80 ºC) en condiciones ordinarias no se observa la formación de micelas.

Como resultado de la formación de micelas la concentración total de las sustancias tensoactivas se acrecienta bruscamente. Puesto que la solubilidad verdadera (molecular) de las sustancias tensoactivas es determinada por el valor de la concentración micelar crítica (cmc) que prácticamente no varía, el aumento del contenido de sustancia tensoactiva en la disolución, como se ha visto, se debe al incremento del número de micelas. En este caso, la solubilidad micelar aumenta bruscamente con la temperatura. Por esta causa, cerca del punto de Krafft es posible una transición continua desde el solvente puro y la solución verdadera hacia la micelar y, pasando por el sistema micelar, hacia sistemas cristalinos líquidos de distinto tipo y los cristales hinchados de sustancias tensoactivas.

Al igual que para las sustancias tensoactivas comunes, con el alargamiento de la cadena hidrocarbonada en un grupo CH_2 la solubilidad molecular de los surfactantes disminuye, mientras que su actividad superficial aumenta de 3 a 3,5 veces. Puesto que en las cercanías del punto de Krafft el valor de la concentración micelar crítica se diferencia poco de la solubilidad molecular, en una serie homóloga dada la cmc disminuye también de 3 a 3,5 veces, aproximadamente, al pasar a cada homólogo siguiente. Para los surfactantes, al igual que para las sustancias tensoactivas comunes, la máxima disminución posible de la tensión superficial solución acuosa - aire dentro de una serie homóloga dada resulta prácticamente constante.

Estructura química y capacidad de formar micelas

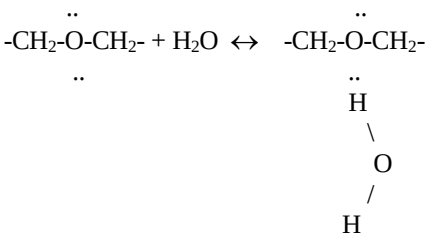
Poseen la capacidad de formar micelas las sustancias tensoactivas que, a la par de un radical hidrófobo bien desarrollado, tienen un fuerte grupo polar o varios grupos polares susceptibles de apantallar el núcleo hidrocarbonado en un área S o a_{gp} lo suficientemente grande. En este sentido, son fuertes los grupos polares de las sustancias tensoactivas iónicas, por ejemplo, tales como $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-O-SO_3^-$ $-NH_3^+$, que debido a su fuerte capacidad de hidratación poseen también una gran capacidad de apantallamiento. Entre las sustancias tensoactivas no iónicas son propensas a la formación de micelas aquéllas cuyas moléculas contienen un número considerable de grupos polares (sustancias polioxietiladas, derivados de los sacáridos, glucósidos, etc.). Las sustancias tensoactivas no iónicas con un pequeño grupo polar -alcoholes de la serie grasa- son incapaces de formar dispersiones micelares. Las pequeñas dimensiones del grupo -OH y su capacidad de hidratación relativamente débil hacen imposible el apantallamiento necesario de la superficie del núcleo hidrocarbonado, y como resultado los alcoholes son incapaces de formar micelas.

Punto de enturbiamiento

[f] En honor de Friedrich Krafft (21 de febrero de 1852 en Bonn – 3 de junio de 1923 en Heidelberg)

Para muchas sustancias tensoactivas no iónicas que son líquidos, no existe el punto de Krafft. Para éstas es más característico otro límite de temperatura***: el punto de enturbiamiento o punto de nube.*** Aquí aparece un enturbiamiento intenso al aumentar la temperatura, que está relacionado con el aumento del tamaño de las micelas y con la estratificación del sistema en dos fases debido a la deshidratación de los grupos polares de las micelas a temperaturas elevadas.

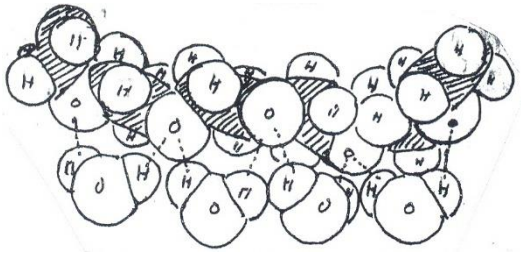
La solubilidad en agua de los derivados de polioxietileno (poliOE) es determinada por la capacidad del oxígeno en el grupo éter de formar un enlace de H débil con el agua:



Se forma entonces un hidrato primario en el cual luego participan más moléculas de agua, resultando en la formación de una voluminosa vaina de hidrato con veinte o treinta moléculas de agua por cada átomo de oxígeno etéreo. Los hidratos secundarios de este tipo, que se forman alrededor de los anfifilos no iónicos en su parte hidrofílica, se denominan "***icebergs***".

Parece que, en las moléculas polifuncionales, en particular, aquéllas de importancia biológica, más bien que una alternación de sitios opuestos de la cadena como se puede esperar si se quiere asegurar una máxima separación de sitios de carga, la unión hidrofóbica fuerza una segregación de los sitios de carga hidrofílicos de un lado y los sitios hidrofóbicos del otro lado de la molécula (**429**). En el caso de los poliOE, (**Figura 39**), esto resulta en una configuración tal que el agua de hidratación puede fácilmente unir dos átomos de oxígeno etéreos con una misma molécula (**430**). Esto ca<usa que las cadenas poliOE en agua adopten una configuración helicoidal.

Figura 39: Modelo de hidratación de polioxietilenos (**431**).



Las regiones polares y sitios de carga serán rodeados por la misma hidratación culómbica que rodea a los iones en solución, mientras que los segmentos no polares estarán afectados por la misma hidratación hidrofóbica que se asocia a solutos no polares e interfases neutras. La hidratación culómbica y la hidrofóbica son antagónicas, tratando de excluírse mutuamente.

El proceso de solubilización, dependiente de la adición de moléculas de agua al poliéter, es reversible. La aplicación de calor resulta en la destrucción de la vaina de hidratación secundaria, la cual progresa hasta que parte del agregado se separa como un hidrato primario. Este agregado de bajo contenido de agua es una segunda fase y puede ser un dihidrato. En el dihidrato, la cadena poliOE tiene forma ondulada, como se ve en la **Figura 40**.

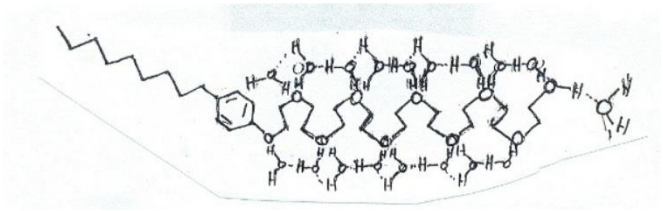


Figura 40: Estructura de un dihidrato de poliOE.

La separación en dos fases con el calentamiento de la solución es acompañada por el enturbiamiento de la solución. El enfriamiento hace que el poliéter se vuelva a hidratar, reconstruyéndose la capa secundaria de hidratación y redisolviéndose la segunda fase. La determinación del punto de turbidez (***"cloud point")*** sirve consecuentemente como la indicación de la solubilidad de los aductos a altas temperaturas. En la **Figura 41** se muestran los puntos de turbidez de aductos de nonilfenol. La importancia del punto de turbidez en medio acuoso es grande en el teñido y acabado de telas, porque, por ejemplo, los agentes niveladores deben ser solubles en líquidos hirvientes mientras que los suavizadores, aplicados en baños fríos, no necesitan ser tan altamente hidrofílicos. El punto de turbidez de una sustancia sirve como una medida conveniente de su hidrosolubilidad.

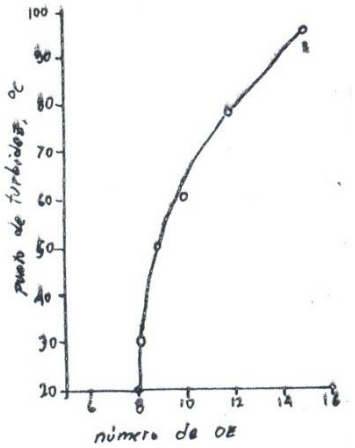


Figura 41: Puntos de turbidez de poliOE nonilfenoles.

En el diagrama de fases, el punto de enturbiamiento está separado de la zona de cristales líquidos por una zona de líquido isotrópico micelar (v**. Figura 42**)

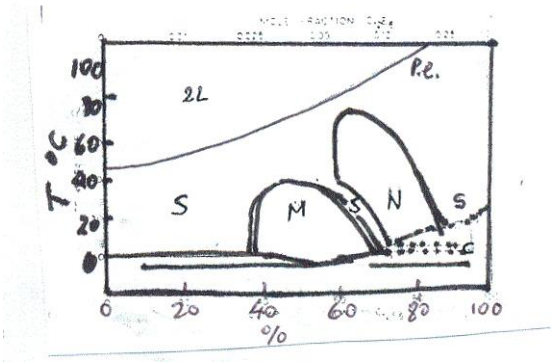
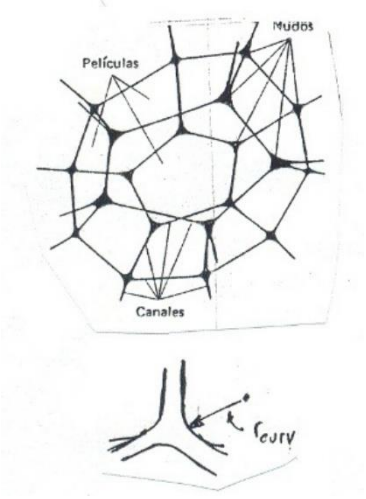


Figura 42: Diagrama de fases del sistema hexaoxaetilénglicol monododeciléter - agua: 2L: dos soluciones isotrópicas, p.e.: curva de los puntos de enturbiamiento, S: solución isotrópica, M: fase hexagonal, N: fase laminar, C: cristales [**432**]

OTRAS ESTRUCTURAS EN SISTEMAS CON ANFIFILOS

ESPUMAS Y PELÍCULAS ESPUMOSAS

Una espuma es una dispersión del gas (con mayor frecuencia, del aíre) en un medio de dispersión líquido, y representa un sistema liófobo tipico. Se distinguen dispersiones diluidas del gas en el líquido, que debido a su parecido a las emulsiones diluidas suelen denominarse emulsiones gaseosas, y espumas propiamente dichas con un contenido de fase gaseosa que supera el 70 % del volumen. Como característica de concentración de la espuma se utiliza, con frecuencia, la relación del volumen de la espuma al volumen del líquido contenido en dicha espuma; esta magnitud lleva el nombre de coeficiente de multiplicidad de la espuma K. A raíz de la inestabilidad de sedimentación de la mayoría de las emulsiones gaseosas, cuando las burbujas emergen (sedimentación inversa) por encima se forma una capa de espuma concentrada y precisamente en ésta se desarrollan después los procesos de destrucción del sistema.



En las espumas, las células llenas de gas están separadas por películas del medio de dispersión. Una figura característica ideal de las células de las espumas es un dodecaedro pentagonal (sólido de doce caras que son pentágonos y que tiene treinta aristas y veinte vértices; (**Figura 43**). Sin embargo, estas figuras no pueden llenar continuamente el espacio, y en la espuma real el número medio de películas que rodean la célula es próximo a 14.

Figura 43.-Estructura de una célula de espuma y corte transversal de un canal de Gibbs-Plateau.

Las aristas de la célula de espuma son los ***canales de Gibbs – Ptateau***. Plateau demostró que en un canal pueden converger solamente tres películas dispuestas formando ángulos de 120°. La superficie del canal tiene forma cóncava complicada definida por la condición de constancia de sumas de dos curvaturas principales; la presión capilar bajo la superficie cóncava genera la presión reducida en el canal de Gibbs - Plateau.

En espumas con un alto coeficiente de multiplicidad, la superficie del canal de Gibbs - Plateau es aproximadamente cilíndrica, es decir, tiene sección constante en forma de "triángulo con paredes cóncavas", y la presión en éste se ve reducida, en comparación con la presión en las células de espuma, en la magnitud ($1/r_{curv}$,

donde r_{curv} es el radio de curvatura de la superficie del canal, según la ecuación de Laplace[g] [460]

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \sigma(1/r_1 + 1/r_2) \qquad (12)$$

donde σ es la tensión interfasial, r_1 y r_2 son dos radios de curvatura normales entre sí, El el canal de Gibbs-Plateau uno de los radios de curvatura es infinito.

Los vértices de los dodecaedros pentagonales vecinos forman nudos en los cuales convergen, como demostró Plateau, cuatro canales; en este caso, cuatro vértices más cercanos al vértice dado forman un tetraedro (similarmente a la disposición de los átomos de la esfera de coordinación más próxima en la red del diamante). Los canales y los nudos forman un sistema ramificado único por el cual puede efectuarse la transferencia del medio de dispersión, en particular, su escurrimiento bajo la acción de la gravedad.

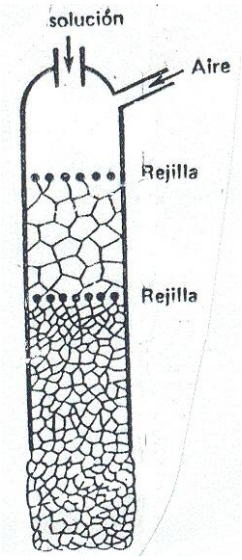
En las espumas con coeficiente de multiplicidad no muy alto (hasta un valor de 100 a 1000, dependiendo del grado de dispersión del sistema y el espesor de las películas) la parte fundamental del medio de dispersión está contenida en los canales y tan sólo una fracción insignificante entra en las películas; el contenido de líquido en los nudos es máximo cuando se trata de espumas con un coeficiente de multiplicidad muy bajo (para un coeficiente de multiplicidad que se aproxima a tres).

Por lo general, las espumas reales son polidispersas. Haciendo pasar gas a través de un único tubo capilar se puede obtener también espuma inicialmente monodispersa; más tarde, durante la ruptura de las películas, la misma se convierte en polidispersa. Esta circunstancia implica un cambio de forma de las células de las espumas. Sin embargo, en todos los casos se observa la regla de Plateau (tres películas forman un canal, cuatro canales forman un vértice). El grado de dispersión de la espuma puede caracterizarse por su superficie específica; con mayor frecuencia se miden ciertos valores medios de los parámetros gométricos de la célula**, por e**jemplo, el número medio de células en una unidad de volumen n o el radio equivalente medio r que está vinculado con n por medio de la relación $4\pi r^3 n/3 = 1$. El espesor de las películas h, el radio equivalente medio de las células r (o su número por unidad de volumen), el coeficiente de multiplicidad medio de la espuma h, así como la altura de la columna (capa) de la espuma H_m son los parámetros geométricos principales que en primera aproximación caracterizan la estructura de la espuma; en un análisis más completo conviene considerar la variación de los tres primeros parámetros a lo largo de la altura de la columna de espuma (véase más abajo).

Producción de espumas

Las espumas y las películas espumosas aisladas representan un medio adecuado para estudiar la naturaleza de la estabilidad relativa de los sistemas dispersos liófobos y de los mecanismos y su cinética de destrucción. Al mismo tiempo, las espumas se utilizan ampliamente en diferentes campos de la técnica moderna: en la extinción de incendios, en la flotación, en la producción de artículos de panadería y confitería (el pan es un ejemplo de espuma solidificada), de materiales termoaislantes (hormigones alveolares, plásticos de células cerradas, gomas microporosas, etc.). Por lo general, la obtención de espumas se realiza por medio de dispersión de aire (o, con menor frecuencia, de otro gas) en un líquido que contiene alguna sustancia tensoactiva llamado agente espumante o espumígeno; a veces se adiciona***n estabilizadores de espuma*** que también son sustancias tensoactivas que intensifican la acción del agente espumígeno.

[g] O ecuación de Young-Laplace-Gauss, debido a las contribuciones de los tres. Thomas Young desarrolló en 1804-1805 la explicación cualitativa del fenómeno en su *Ensayo sobre la cohesión de los fluidos* que Laplace justificaría matemática y cuantitativamente un año después de forma independiente en su *Mecánica celeste*. Para ello Laplace tomó la idea de una fuerza cohesiva que habían trabajado previamente Hauksbee y Segner. Carl Friedrich Gauss en 1830 unificó el trabajo de Young y de Laplace y desarrolló las ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno asociadas usando el principio de las potencias virtuales. Fue asimismo obra de Gauss la generalización del principio al caso de una interacción entre fluido y un sólido. Franz Ernst Neumann añadiría posteriormente detalles adicionales. Es un ejemplo de la construcción de una teoría mediante adiciones y perfeccionamientos por diversos científicos en distintos tiempos.



La dispersión del gas puede llevarse a cabo haciéndolo pasar a través de una capa de líquido (espumas de barbotaje) o valiéndose de agitadores en el volumen del líquido. También se aplican generadores de espuma de diferente estructura en muchos de los cuales la formación de espuma tiene lugar en una rejilla (**Figura 44**); en este caso, al prefijar los consumos de aire y de solución del agente espumígeno, es posible obtener espuma con el coeficiente de multiplicidad necesario. Para asegurar el grado de dispersión requerido de la espuma, en el camino del flujo espumoso se coloca una serie de rejillas en las cuales transcurre la dispersión de las células de la espuma. Tales generadores de espuma pueden garantizar una obtención rápida de grandes cantidades de espuma necesarias durante la extinción de los incendios, especialmente, de combustibles y de otros líquidos.

Figura 44.-Representación esquemática de un generador de espuma de rejilla.

Las espumas en las cuales tiene lugar la solidificación del medio de dispersión (pan, materiales celulares) se forman, de ordinario, por vía de condensación basada en el desprendimiento de algún gas, en la mayoría de los casos de $C0_2$, como resultado de una reacción química o de un proceso bioquímico.

Destruccion de las espumas

La destrucción de la espuma está acompañada de la variación en función del tiempo de los parámetros enumerados con anterioridad que caracterizan la estructura de la espuma, y está relacionada con el desarrollo de los procesos de adelgazamiento y de ruptura de la película, de destilación isotérmica del gas desde células pequeñas hacia más grandes, como asimismo de sinéresis, o sea, del escurrimiento del medio de dispersión desde los canales de Gibbs-Plateau por acción de la gravedad. Examinemos consecutivamente los métodos y los resultados principales del estudio de la cinética de variación de estos parámetros.

Películas negras

El adelgazamiento de las películas de espuma y de emulsión puede provocar la aparición de un estado de equilibrio metaestable que corresponde la condición presión de acuñamiento $\Pi = -p_\sigma$ (punto A en la **Figura 45**). En este caso, el espesor de la película depende de la concentración del electrólito: al aumentar la concentración del electrólito, cuando disminuye la componente electrostática de la presión de acuñamiento, tiene lugar una disminución del espesor de equilibrio de la película.

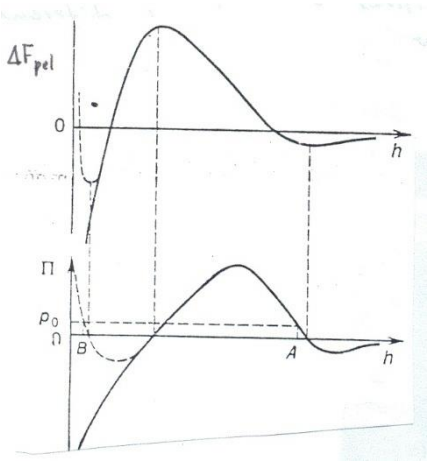


Figura 5iento (Π) en función del espesor de la película (h), en una película de espuma, según la teoría DLVO. $P_\sigma = -\sigma/r_{curv}$ es la diferencia de presión entre las lamelas y los canales de Gibbs-Plateau, y Π es la presión de acuñamiento, que tiende a separar (si es positiva) o a unir (si es negativa) dos interfases o límites separados por una fase diferente.

Mientras la película no es muy fina ($h \approx 1$ μm) ésta está coloreada por bandas de interferencia. Para altas concentraciones del electrólito tienen un espesor tan pequeño que pierden la capacidad de reflejar la luz; en este caso se crean las llamadas ***películas negras primarias (u ordinarias)*.** Además, con el crecimiento de la concentración del electrólito disminuye también la altura de la barrera energética que impide la salida de la pelicula de este estado de equilibrio metaestable, es decir, disminuye su estabilidad. Las oscilaciones térmicas de la superficie -la aparición en ésta de ondas de Mandelshtam - contribuyen a la superación de esta barrera de potencial. Si en estas circunstancias no están presentes otros factores de estabilización, tal superación (local) de la barrera energética conduce a la ruptura de la película.

En el caso de películas altamente estables, estabilizadas por capas de adsorción de sustancias tensoactivas, la superación de la barrera de potencial no conduce, sin embargo, a la ruptura de la película, sino provoca la aparición de un nuevo estado de equilibrio metaestable que corresponde al mínimo próximo (al punto B en la **Figura 45)**; en estas circunstancias se forman películas ***negras secundarias (o newtonianas)*** muy finas

y sumamente estables. El estudio de la naturaleza de la estabilidad de las películas negras es una de las tareas centrales de la química coloidal moderna; a pesar del gran número de trabajos realizados en este ámbito, aún no se ha elaborado un criterio único acerca de la naturaleza de las fuerzas que determinan la alta estabilidad de las películas negras.

Variación del espesor de las películas

El espesor de las películas espumosas y su variación en función del tiempo han sido estudiados por J. Perrin, K. Mysels, A.D. Sheludko, B.V. Deriaguin, H. Sonntag y otros autores. Estas investigaciones se realizan, habitualmente, en películas espumosas individuales, por ejemplo, en micropelículas, valiéndose de la celda elaborada por Sheludko y representada en la **Figura 46.**

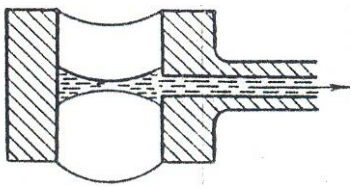


Figura 46:-Celda para el estudio de películas individuales.

Después de llenar la celda con la solución del agente espumígeno (hasta que en el lado inferior de la celda aparezca una gota) se procede a la succión de la solución con la ayuda de una microbomba conectada con la tubuladura lateral; en este caso, en la celda por arriba y por abajo se forman meniscos (véase **la Figura 46**) los cuales, a medida que se succiona el líquido, van acercándose paulatinamente. Al entrar los meniscos en contacto, en su centro se forma una película microscópica rodeada de un ancho canal de Gibbs-Plateau; la presión en este canal, en comparación con la presión atmosférica está reducida en la magnitud $2\sigma/r_o$, donde r_o es el radio del canal de la célula; una subsiguiente succión del medio de dispersión conduce al ensanchamiento de la película, al estrechamiento del canal, al aumento de la curvatura de su superficie y, por consiguiente, a la ulterior reducción de la presión en éste.

Para el estudio de la estructura de la película y la medición de su espesor se suelen utilizar métodos ópticos y, en primer lugar, los de interferometría. La intensidad de la luz reflejada por la película debido a la interferencia depende de modo complejo de la relación entre el espesor de la película y la longitud de onda luminosa incidente (**Figura 47).** Para las películas "gruesas", al iluminarlas con luz monocromática, se observan varios máximos de intensidad I; a éstos les corresponden los espesores de las películas determinados como $h = (n + 1/2)\lambda/2\eta$ (donde n (el orden de interferencia) es un número entero, y η, el índice de refracción de la sustancia de la película.

Observadas en la luz blanca tales películas parecen teñidas de diferentes colores, según sea su espesor. Las películas delgadas con espesor $h \leq \lambda/10$ en la luz reflejada parecen grises, y películas más finas aún, negras. Para las películas grises y negras la medición de la intensidad de la luz reflejada permite hallar su espesor, y el estudio de la intensidad de la luz reflejada en función del tiempo da la posibilidad de determinar la cinética del adelgazamiento.

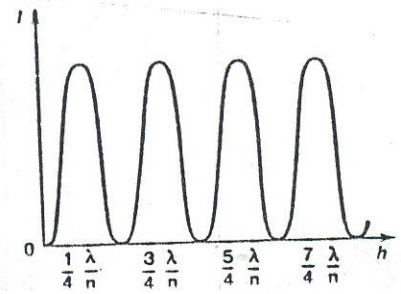


Figura 47.- intensidad I de la luz monocromática reflejada en función del espesor de una película.

Investigaciones detalladas en esta dirección fueron realizadas por las escuelas de Sheludko en Bulgaria y Mysels en los EE. UU. Estas demostraron (**Figura 48**) que el escurrimiento del líquido desde las películas está sujeto, fundamentalmente, a la ecuación de Reynolds:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\Delta P h^3}{3\eta r^2} \qquad (13)$$

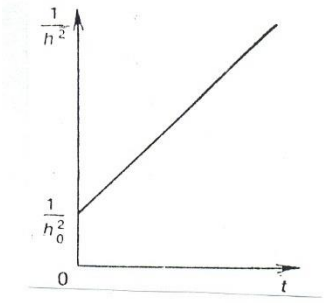


Figura 483.- Cinética de variación del espesor h de películas por escurrimiento del líquido en coordenadas $1/h^2$ vs. t.

Esto significa que la existencia en la superficie de la película de capas de adsorción de sustancias tensoactivas asegura la "***elasticidad***" de las superficies como consecuencia del efecto Marangoni-Gibbs. Al mismo tiempo puede haber también desviaciones con respecto al régimen de Reynolds de adelgazamiento de las películas. En algunos casos, estas desviaciones están relacionadas con la difusión en las surperficies y en el volumen de las moléculas de sustancias tensoactivas.

En otras ocasiones (especialmente, para películas de grandes dimensiones) puede observarse un adelgazamiento más rápido de las partes periféricas de las películas con el mantenimiento en su parte central de un sector de película más gruesa (el llamado "***dimple***" (hoyuelo); esta parte central, a continuación, puede confluir

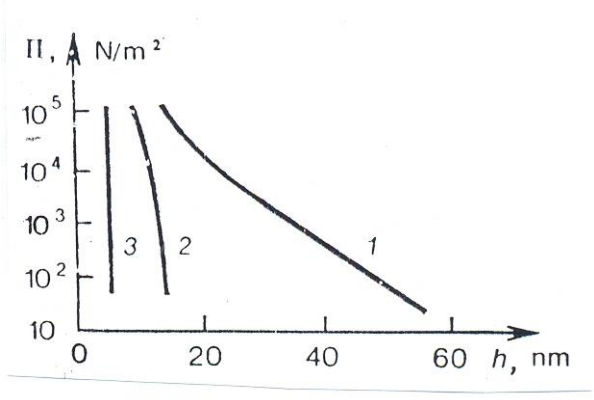
con el canal de Gibbs-Plateau.

Estabilidad de las películas y presión de acuñamiento

El adelgazamiento de las películas puede terminar con su ruptura o con el establecimiento de estado de equilibrio metaestable cuando la presión de acuñamiento en la película es igual a la presión capilar determinada por la curvatura de la superficie del menisco que rodea la película; este valor se puede cambiar succionando el líquido a partir del canal de Gibbs - Plateau. La aparición de una presión de acuñamiento positiva en las películas espumosas puede estar condicionada por la componente electrostática de dicha presión. En la zona de películas relativamente gruesas la presión de acuñamiento en la película es determinada por las componentes molecular y electrostática, por consiguiente:

$$P_\sigma + \Pi_{el} + \Pi_{moléc} = 0 \qquad (14)$$

A esto corresponde la disminución, observada en algunos casos, de los espesores de equilibrio de las películas, si al lado de sustancias tensoactivas, en la composición del medio de dispersión se introduce un electrólito: en este caso la magnitud de la componente electrostática de la presión de acuñamiento para el espesor dado de película disminuye y la condición (ec. (**14)**) corresponde al menor espesor de las películas. Como han demostrado diversas investigaciones, la variación del espesor de las películas espumosas con la concentración del electrólito en el medio de dispersión queda bien definida por la teoría DLVO (de Deriaguin, Landau, Verwey y Overbeek). Más aún, variando la presión capilar en el canal de Gibbs-Plateau y midiendo los espesores de las películas es posible, de acuerdo con la expresióin (**14)**, obtener la dependencia de la presión de acuñamiento con respecto al espesor de la película, siendo constante la concentración del electrólito.



En la **Figura 49** se representan las porciones de las isotermas de la presión de acuñamiento, obtenidas con la ayuda de este método por J. Jrístov, D. Eksérova y P.M. Kriigliakov, para películas "grises" (curva 1), negras primarias (curva 2) y negras newtonianas (curva 3) que se formaron a partir de una solución de dodecilsulfato de sodio (de concentración 10^{-3} mol.dm^{-3}) con adiciones de 10^{-3}; 0,1 y 0,4 mol/L de NaCl, respectivamente.

Figura 49.- Isotermas de presión de acuñamiento (vs. h para películas grises (curva 1) negras primarias (curva 2) y negras newtonianas (curva 3).

Variación del grado de dispersión de las espumas

La variación del grado de dispersión de la espuma en el tiempo puede relacionarse tanto con el transcurso del proceso isotérmico de transferencia del gas a través de las películas o lamelas, como con la ruptura de las propias películas. La medición del grado de dispersión de la espuma y de su variación en el tiempo se lleva a cabo, habitualmente, calculando el número de células que están en contacto con la pared del recipiente en el cual se encuentra la espuma (valiéndose de microfotografías). La transferencia isotérmica del gas desde células pequeñas con alta presión del aire hacia células grandes en las cuales la presión del aire es menor, es particularmente esencial para espumas polidispersas con alto grado de dispersión, es decir, en las etapas iniciales de su dispersión. Por cuanto el espesor de las películas en las espumas en estado próximo al metaestable de equilibrio no varía en el tiempo, resulta que la cinética de crecimiento de las células de las espumas durante la transferencia isotérmica del gas, como fue demostrado por de Vries, se define bien por la relación:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\sigma c_o D(V_m)^2}{\delta RT} = \text{constante} \qquad (15)$$

donde r es el radio medio de las burbujas, δ el espesor de la lamela, D el coeficiente de difusión del gas, c_o su solubilidad en el material de las lamelas y V_m su volumen molar.

La ruptura de las películas en las espumas reviste carácter aleatorio y, en este caso, la probabilidad de la ruptura de las películas y de la agregación de las células vecinas es proporcional al número de películas kn en el tiempo considerado:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{kn}{t_1} \qquad (16)$$

donde n es el número de células en la unidad de volumen de la espuma; t_1, el tiempo de vida media de una película unitaria, y el coeficiente k = 6 a 7 es determinado por el número medio de películas en una célula. Si la magnitud t_1 no depende de las dimensiones de las películas la integración de esta ecuación da

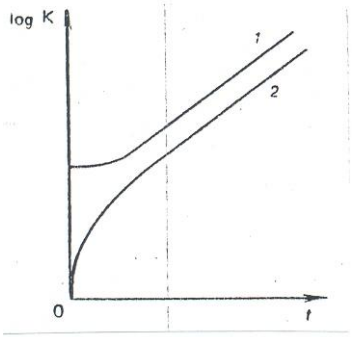
$$n = n_o \exp(-t/t_{1/e}) \qquad (17)$$

donde n_o es el número inicial de células en la unidad de volumen de la espuma y $t_{1/e} = t_1/k$, el tiempo en que el número de células disminuye e veces.

La variación en el tiempo del coeficiente de multiplicidad de espuma K, está relacionada con el drenaje del medio de dispersión por el sistema de canales de Gibbs - Plateau bajo la acción de la gravedad (sinéresis). A ello se opone la presión capilar en los canales de Gibbs - Plateau, de modo que puede crearse un estado de equilibrio hidrostátieo que corresponde a la condición $\rho gz + P_\sigma = \text{const.}$, es decir:

$$-\rho g = \frac{dP_\sigma}{dz} = \frac{d(-\sigma/r_{curv})}{dz} = \frac{\sigma \, dr_{curv}}{(r_{curv})^2 \, dz} \qquad (18)$$

donde r_{curv} es el radio de curvatura de los canales de Gibbs - Plateau, y z, la coordenada vertical. En el estado de equilibrio hidrostático característico para las espumas con alto coeficiente de multiplicidad, el radio de curvatura de los canales de Gibbs - Plateau, de acuerdo con la expresión (**18),** disminuye con el aumento de la altura z; debido a ello el coeficiente de multiplicidad de la espuma crece con la altura. En este caso, en una columna de espuma de altura dada H_m con determinadas dimensiones de las células, en condiciones de equilibrio, sólo puede contenerse una cantidad determinada de fase líquida a la cual corresponde cierto valor de equilibrio con un coeficiente de multiplicidad medio.



En espumas altamente dispersas con alto coeficiente de multiplicidad, el valor inicial de este coeficiente puede superar dicho valor; desde tales espumas, en los instantes iniciales no ocurre de ningún modo el escurrimiento de la fase líquida (**Figura 50,** curva 1) Por el contrario, estas espumas muy "***secas***" son capaces de succionar el líquido (a modo de papel secante).

Figura 50.-Variación del coeficiente de multiplicidad K en función del tiempo para espumas con K alto (curva 1) y bajo (curva 2).

La subsiguiente caída del grado de dispersión de la espuma llevará a la disminución de la cantidad de líquido que puede contenerse en la espuma, y a partir de ésta comienza a escurrir el medio de dispersión; consecuentemente aumenta el coeficiente de multiplicidad. En este caso, el aumento en el tiempo del coeficiente de multiplicidad de la espuma es definido enteramente por la caída de su grado de dispersión: la ruptura de las películas conduce a la disminución del número de canales por unidad de volumen de la espuma, mientras que la sección de los canales (para una altura prefijada) queda invariable. Por el contrario, en espumas con coeficiente de multiplicidad bajo, precisamente en los primeros instantes tiene lugar un escurrimiento rápido del medio de dispersión y un crecimiento del coeficiente de multiplicidad (**Figura 50,** curva 2), hasta alcanzar un estado próximo al de equilibrio hidrostático; en lo sucesivo, el curso de variación del coeficiente de multiplicidad resulta análogo al característico para las espumas con alto coeficiente de multiplicidad. Un método cómodo para determinar el coeficiente de multiplicidad de la espuma es la medición de su conductividad eléctrica, la cual está ligada con la concentración de la fase líquida en la espuma (magnitud inversa al coeficiente de multiplicidad) mediante la relación:

$$\kappa_V = kV_{rel}\kappa_o \qquad (19)$$

donde el coeficiente k toma en cuenta la geometría del sistema y vale, como máximo, 0,33, V_{rel} la fracción en volumen de las burbujas y κ_o la conductividad específica del medio de dispersión puro.

Variación de la altura de la capa de espuma

La variación en el tiempo de la altura de la capa de espuma (o de la altura de la columna de espuma en

el recipiente) está condicionada, en gran medida, por la alta velocidad de destrucción de las películas superiores de la espuma que entran en contacto con el medio exterior; este fenómeno puede guardar relación con la evaporación del medio de dispersión desde estas películas, de modo que la altura de la capa de espuma queda durante cierto lapso invariable, pero en ésta se forman cavidades cerca del hidrocarburo. Una destrucción particularmente rápida de la espuma ocurre por contacto con líquidos polares orgánicos, lo que es un problema serio si se quieren utilizar las espumas para la extinción de solventes polares inflamados (**Figura 51**).

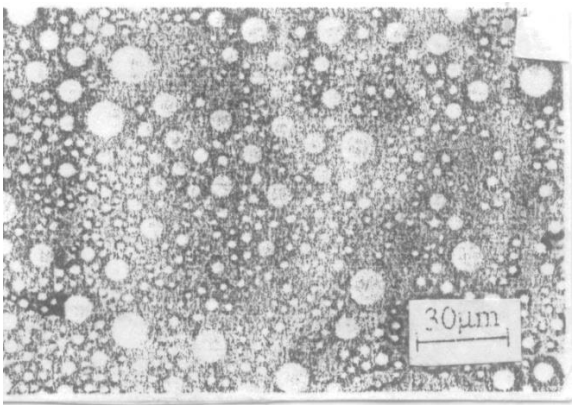


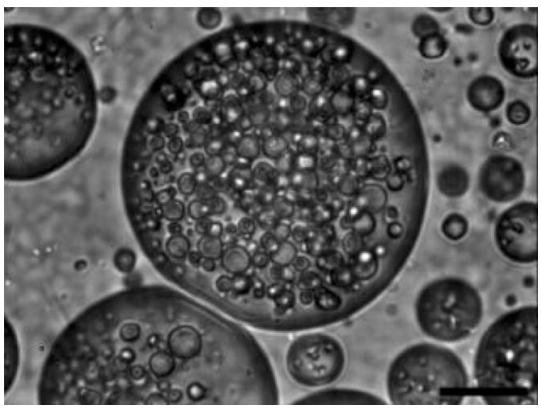
Figura 51: Espuma para la extinción de incendios.

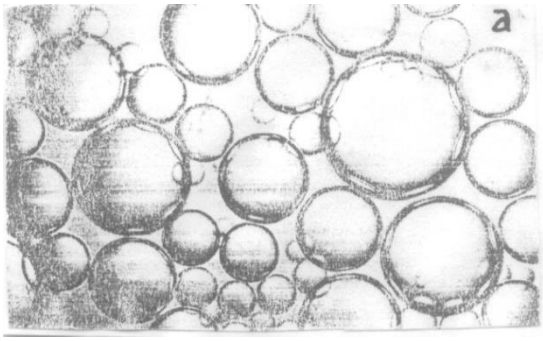
EMULSIONES Y PELÍCULAS DE EMULSIÓN

Las dispersiones de líquidos en medios de dispersión líquidos, llamadas ***emulsiones***, son similares, en muchos aspectos, a las espumas que se acaban de examinar, pero poseen también una serie de particularidades importantes. La diferencia más esencial entre las emulsiones y las espumas consiste en lo siguiente. La estabilización de las espumas con la ayuda de las sustancias tensoactivas no varía su naturaleza como sistemas dispersos liófobos. Por el contrario, las emulsiones pueden ser aproximadas a los sistemas coloidales liófilos en equilibrio termodinámico tanto como se quiera, y no siempre se logra trazar una línea divisoria nítida entre las emulsiones liófilas y liófobas.

Otro rasgo específico de las emulsiones es la posibilidad de formar emulsiones de dos tipos: ***la directa,*** u O/W (*oil in water*, aceite [disperso] en agua) en que el medio de dispersión es el líquido más polar (habitualmente, agua), *y* ***la inversa,*** o W/O (*water in oil*, agua en aceite) en que el líquido más polar forma la fase dispersa. Son posibles también las llamadas ***emulsiones múltiples***, en las cuales el medio de dispersión se ve a su vez dispersado parcialmente en las gotas de fase dispersa (W/O/W o O/W/O). (**Figuras 52, 9—11 y 9-12**)







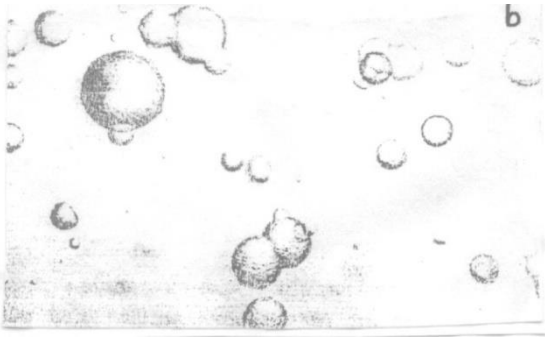


Figura 52: arriba, izquierda: Emulsión directa (O/W) de xileno en agua, estabilizada con 0,45 % de Tween 40 en la fase acuosa **[461].** Arriba, derecha: gotita de emulsión múltiple. Abajo: Microfotografías de emulsiones W/O. a) agua en dodecano, b) agua en aceite de girasol. Notar que las gotículas de agua permanecen separadas en decano, mientras que se atraen en aceite de girasol (monolinoleato de glicerol) **[462]**

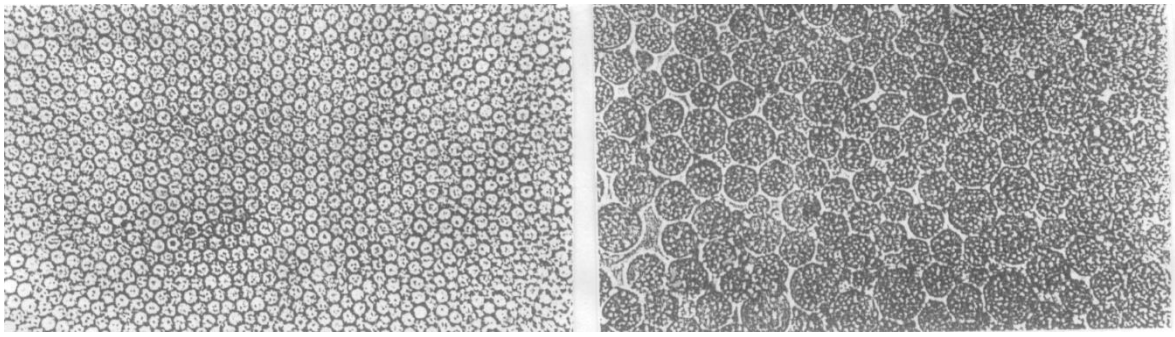


Figura 53: Microfotografías de emulsión W/O/W estabilizada con Abil-EM-90 y PHMS-PDMS-52% UPEG-45EO, a) X 200, b) X 500 [463].

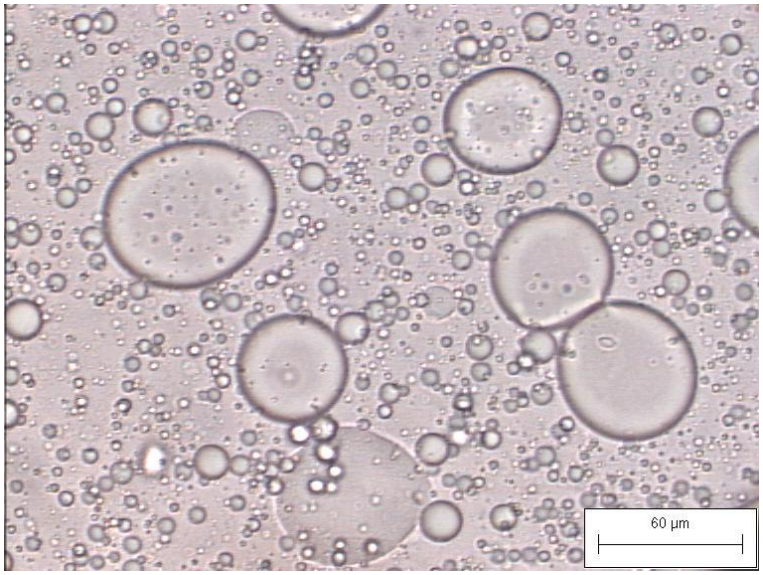


Figura 54: Emulsión principalmente O/W con algunas W/O/W estabilizada con un quitosano fosfonado [464]

En determinadas condiciones se observa la ***inversión de fase en las emulsiones*** cuando una emulsión de un dado tipo, por la introducción de cualquier reactivo o mediante un cambio de las condiciones, se transforma en emulsión del otro tipo. El tipo de emulsión se puede determinar, por ejemplo, basándose en su conductividad eléctrica (si el medio de dispersión es acuoso la conductividad eléctrica es muchos órdenes de magnitud mayor que la de las emulsiones inversas); así como por la capacidad de mezclarse con solventes polares y no polares o de disolver colorantes polares y no polares. También se diferencian emulsiones diluidas (hasta varios tantos por ciento de fase dispersa por el volumen) y emulsiones concentradas, incluyendo las de alta concentraciún (más del 70 % de fase dispersa). Estas últimas por su estructura y propiedades son próximas a las espumas, razón por la cual se denominan a veces ***emulsiones espumoides*** (semejantes a las espumas).

El estudio de la estabilidad de las emulsiones descubre las leyes generales de la influencia que la estructura de las moléculas de sustancias tensoactivas ejerce en su capacidad de estabilizar los sistemas directos e inversos. Las investigaciones de las películas aisladas de los sistemas de emulsión inversos (películas hidrocarbonadas en medio acuoso, estabilizadas por capas de adsorción de sustancias tensoactivas de distinta naturaleza) dieron la posibilidad de obtener en estos sistemas modelo, en los últimos años, muchos datos interesantes acerca de la estructura y los mecanismos de funcionamiento de membranas de diferentes estructuras celulares. Un representante importantísimo de las emulsiones inversas naturales es el petróleo crudo, que es una emulsión que contiene hasta 50 a 60 % de agua fuertemente salina y estabilizada en un grado muy intenso por

sustancias tensoactivas naturales y resinas; la destrucción de esta emulsión constituye la primera etapa -y bastante difícil- de refinación del petróleo.

Las emulsiones tienen una amplia aplicación en la técnica y en la tecnología química: se trata de los procesos de elaboración mecánica con empleo de líquidos emulsivos lubricantes enfriadores (emulsiones de corte de máquinas herramientas), de polimerización en emulsión, de transformación y obtención de productos alimenticios (leche, mantequilla, margarina) y de preparados farmacéuticos.

Obtención de emulsiones

Por regla general, la obtención de emulsiones liófobas se realiza por el método de dispersión (emulsificación) de un líquido en otro en presencia de sustancias tensoactivas que, en este caso, llevan el nombre de emulsificadores o emulgentes. Por vía de condensación se forman tan sólo algunas emulsiones, principalmente diluidas, por ejemplo, las emulsiones de aceites causantes de grandes inconvenientes en las aguas de las calderas de vapor. Para la emulsificación de los líquidos se utilizan diferentes dispositivos basados en la acción de la vibración y del ultrasonido, en la acción de grandes gradientes de velocidades de dislocación (en los llamados molinos coloidales), en la colisión de los chorros de dos líquidos que salen de orificios estrechos, etc.

En algunos casos que se acercan a las condiciones de formación de sistemas coloidales liófilos, puede tener lugar también la formación espontánea de emulsiones (autoemulsificación de los líquidos). Este fenómeno es posible, por ejemplo, si en la superficie divisoria de dos fases líquidas, durante la interacción de dos sustancias, cada una de las cuales es soluble en una de las fases en contacto, se forma un compuesto fuertemente tensoactivo. La adsorción de la sustancia en formación que se desarrolla en tales condiciones esencialmente de no equilibrio, es capaz de conducir a una disminución brusca de la tensión interfasial y a la dispersión espontánea. Después de consumarse la reacción química de formación de cantidades considerables de sustancia tensoactiva en la interfase, su adsorción disminuye a medida que el sistema se acerca a las condiciones de equilibrio, y la tensión interfasial puede volver a aumentar por encima del valor crítico σ_c.

La emulsificación espontánea, de naturaleza parecida, que constituye la base del método eficaz de obtención de emulsiones estables, puede realizarse si se utiliza una sustancia tensoactiva soluble en ambos líquidos en contacto: tanto en la fase dispersa, como en el medio de dispersión. Si la disolución de esta sustancia tensoactiva en la sustancia de la fase dispersa se mezcla, agitándola enérgicamente, con el medio dispersante puro, tiene lugar una transferencia de la sustancia tensoactiva a través de la interfase con baja tensión superficial **(Figura 55)**; esto provoca una turbulencia de la superficie, dando lugar a la aparición -junto con gotas mayores de emulsión- de una gran cantidad de gotitas muy pequeñas de microemulsión que ejercen una acción estabilizadora sobre el sistema.

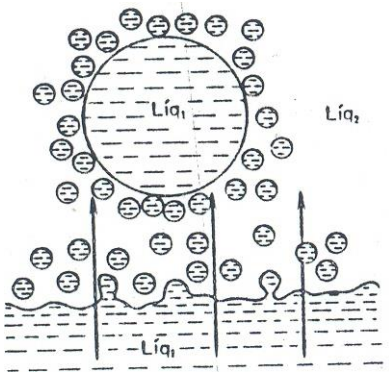


Figura 55.-Formación de microemulsiones y acción estabilizadora sobre emulsiones.

El tipo de emulsión que se produce durante la emulsificación mecánica depende en grado considerable de la relación de los volúmenes de los líquidos: el líquido que está presente en mayor cantidad comúnmente se convierte en el medio de dispersión. Si el contenido en volumen de dos líquidos es aproximadamente igual, entonces durante la dispersión suelen formarse ambas emulsiones: la directa y la inversa, y sobrevive aquella de las mismas que posee más alta estabilidad a la coalescencia de las gotas y a la subsiguiente estratificación. En este caso, la relación de la estabilidad de las emulsiones directa e inversa y, por consiguiente, también el tipo de emulsión que se forma durante el emulsionamiento se determinan por la naturaleza del estabilizador utilizado.

Efecto de la estructura química de los emulgentes

La capacidad del agente emulsionante de asegurar una alta estabilidad de la emulsión de uno u otro tipo es determinada por la estructura de las moléculas de sustancia tensoactiva y por la energía de su interacción con los medios polar y no polar. Uno de los primeros intentos cualitativos de explicar este carácter selectivo fue la "teoría de la cuña orientada", de acuerdo con la cual las emulsiones directas de aceite en agua se forman al introducir en el sistema moléculas de sustancia tensoactiva con el grupo polar fuertemente hidratado (voluminoso) y con la parte hidrófoba moderadamente desarrollada (por ejemplo, oleato de sodio). De acuerdo con estas ideas, las emulsiones inversas se estabilizan por moléculas de sustancia tensoactiva con el grupo polar débilmente hidratado ("pequeño") y con la parte hidrocarbonada fuertemente desarrollada y que contiene, de modo preferente, dos o tres cadenas hidrocarbonadas, como en el caso de los jabones de los metales polivalentes

(por ejemplo, oleato de calcio). Este papel que las relaciones de las dimensiones geométricas del grupo polar y de la parte hidrocarbonada de las moléculas de sustancia tensoactiva desempeñan en la capacidad para la estabilización de las emulsiones de uno u otro tipo es indiscutible; al mismo tiempo queda claro que semejante esquema "geométrico" reviste carácter sumamente simplificado **(Figura 56)**.

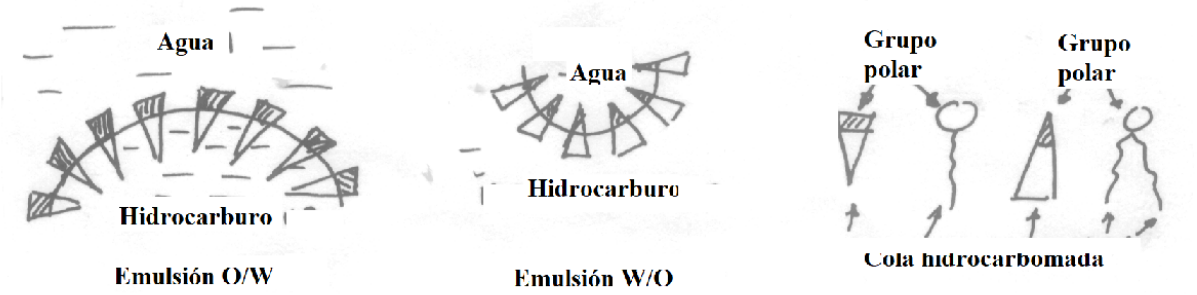


Figura 56 : Explicación de la teoría de la cuña orientada, de acuerdo con la cual las emulsiones directas de aceite en agua se forman al introducir en el sistema moléculas de sustancia tensioactiva con el grupo polar fuertemente hidratado (voluminoso) y con la parte hidrófoba moderadamente desarrollada (por ejemplo, oleato de sodio). De acuerdo con estas ideas, las emulsiones inversas se estabilizan por moléculas de sustancia tensioactiva con el grupo polar débilmente hidratado ("pequeño") y con la parte hidrocarbonada fuertemente desarrollada y que contiene, de modo preferente, dos o tres cadenas hidrocarbonadas, como en el caso de los jabones de los metales polivalentes y los surfactantes de dos colas.

Regla de Bancroft

El papel perteneciente a la energética de la interacción de las moléculas de sustancia tensoactiva con los líquidos encuentra su reflejo en la llamada ***regla de Bankroft***. De acuerdo con esta regla, durante la emulsificación se convierte en medio de dispersión aquel líquido en el cual son más solubles las moléculas de sustancia tensoactiva: las sustancias tensoactivas solubles en agua son estabilizadores de las emulsiones directas, y las poco solubles, de las emulsiones inversas.

Estabilización con polvos

La tendencia de la fase más afín a la sustancia estabilizadora a transformarse en medio de dispersión se manifiesta en forma evidente en las emulsiones estabilizadas con polvos de dispersión fina.

Esta estabilización es posible cuando la humectación selectiva del polvo está limitada, es decir, para un ángulo interfacial Θ finito, siendo éste mayor que 0, pero menor que 180º. En este caso, los polvos poseen la capacidad de estabilizar aquella fase cuya humectación selectiva de las partículas es peor, en tanto que la fase más afín resulta intervenir como medio de dispersión. Las causas de este fenómeno llegan a ser claras si se analiza la **Figura 57**.

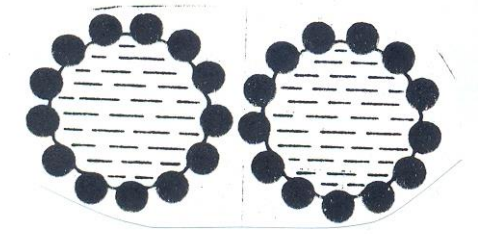


Figura 57.-Estabilización de emulsiones por polvos.

En el caso de gotas de agua cubiertas de polvo hidrófobo, por ejemplo, de carbón, en la fase de aceite, el agua es desalojada de las capas intercaladas entre las partículas debido al carácter hidrófobo del carbón, y al chocar las gotas de agua no pueden entrar en contacto directo. Por el contrario, un polvo hidrófilo (por ejemplo, la tiza) protege con una especie de "coraza" la fase de aceite, y no permite que las gotas de aceite entren en contacto en un medio de dispersión acuoso. La medida de la afinidad del polvo con respecto a la fase exterior puede tomarse como el ángulo interfasial en condiciones de humectación selectiva o la relación de los calores de humectación de la fase sólida dada por dos líquidos, por lo que estas magnitudes representan una analogía al HLB de las sustancias tensoactivas.V. también la **Figura 58.**

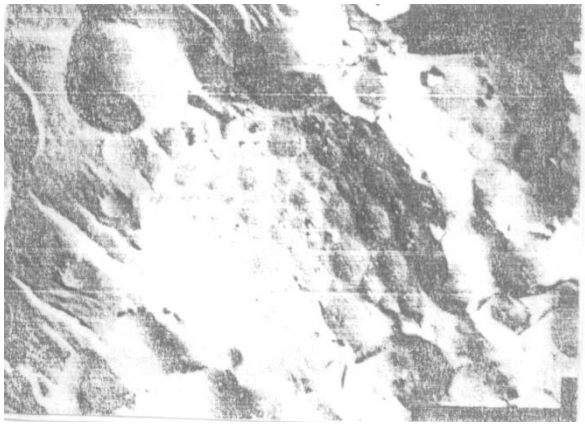


Figura 58: Microfotografía electrónica de una emulsión W/O estabilizada por partículas de grasa, situadas en la interfase. Amplificación original X 20000 **[465]**.

Barrera mecánico-estructural

La estabilización de las emulsiones por los polvos puede considerarse como un ejemplo elemental y muy evidente de barrera mecánico-estructural como factor sustancial de estabilización de las dispersiones.

Una naturaleza similar la tiene la estabilización de la superficie de gotas relativamente grandes de emulsión por medio de microemulsiones que, como se ha señalado antes, pueden formarse durante la transferencia de las moléculas de sustancias tensoactivas a través de la interfase con bajo valor de la tensión interfasial σ **(Figura 46)**. También las capas de adsorción de las sustancias tensoactivas, preferentemente de las macromoleculares, son capaces de crear una barrera mecánico-estructural estable en el límite de las fases de las emulsiones. Para las emulsiones directas intervienen como emulsionantes eficaces muchas sustancias macromoleculares naturales, por ejemplo, la gelatina, las proteínas, los polisacáridos y sus derivados. La capa estructurada geliforme que estas sustancias forman en la superficie de las gotas es capaz de prevenir, prácticamente por completo, la coalescencia de las gotas de emulsión. Como ilustración espectacular puede servir el conocido experimento propuesto por Rebínder y Wenstrem: si sobre la superficie de una capa de mercurio se vierte una capa de 0,5 a 1 mm de espesor de una solución de estabilizador capaz de formar una capa de adsorción estable (por ejemplo, de saponina), se logra "cortar" el mercurio con una varilla de vidrio, y este corte, a pesar de las tensiones hidrostáticas compresoras que en él existen, es capaz de mantenerse durante un lapso relativamente prolongado.

La utilización de las sustancias que, mediante la formación de una barrera mecánico-estructural, manifiestan una capacidad de estabilización extremadamente fuerte incluso de emulsiones concentradas, permite obtener muchas emulsiones prácticas empleadas, por ejemplo, en los procesos de polimerización en emulsión, como líquidos lubricantes enfriadores. Estas sustancias, especialmente de origen natural, encuentran amplia aplicación en la industria alimentaria, en el arte culinario, en la farmacia (estas sustancias tensoactivas se forman, por ejemplo, cuando las dextrinas y sus derivados que aparecen durante la descomposición térmica y la oxidación parcial del almidón reaccionan con los aceites).

Destrucción de emulsiones

Los procesos de destrucción o ruptura de emulsiones son cercanos por su naturaleza y los mecanismos de desarrollo a los procesos de destrucción de las espumas. En las emulsiones diluidas tiene lugar la ***sedimentación*** de las gotas: hacia arriba, para fase dispersa de menor densidad (formación de nata, o ***"cremación" o "cremado"*** característica para la mayor parte de las emulsiones directas) o hacia abajo en el caso contrario.

Para disminuir la velocidad de sedimentación es necesaria una dispersión lo mayor posible de las gotas, lo que se efectúa en aparatos de diferentes diseños llamados homogeneizadores; este proceso se utiliza para retardar la separación de la grasa de la leche. Debido a los valores relativamente bajos de la energía interfasial σ en las emulsiones, así como por la pequeña diferencia en las densidades de las fases, las emulsiones, por regla general, son mucho más estables que las espumas en lo que se refiere a la sedimentación.

Al proceso de sedimentación puede sobreponerse la agregación de las gotitas de emulsión, fenómeno que se denomina ***floculación;*** la floculación conduce al aumento del tamaño efectivo de los agregados que se sedimentan y, debido a ello, al crecimiento de la velocidad de su sedimentación. En los sistemas acuosos en los cuales el factor electrostático de estabilización juega un papel importante, las leyes generales de la floculación son próximas a las de la coagulación de los hidrosoles, y son descriptas por la teoría DLVO. La floculación en emulsiones diluidas altamente dispersas puede tener carácter reversible.

La floculación es especialmente característica para las emulsiones inversas, en las cuales las fuerzas de repulsión electrostática lejana son normalmente pequeñas debido a los pequeños valores de la carga de las gotas. Sin embargo, también para gotas cargadas en una emulsión inversa, si su concentración es suficiente, la repulsión electrostática puede no garantizar la estabilidad a la floculación; este fenómeno está relacionado con que, debido al bajo contenido de electrólitos en el sistema y el bajo valor de la constante dieléctrica del medio, el espesor de la atmósfera iónica puede ser muy grande (micrones y decenas de micrones), lo que es conmensurable con la distancia entre las gotas. Cabe recordar que la posición de la barrera energética de interacción de las partículas determinada por el equilibrio de las fuerzas de atracción molecular y de repulsión electrostática corresponde al espesor del huelgo cercano al doble del espesor de la atmósfera iónica; ésta es la razón de que las gotas en las emulsiones inversas suficientemente concentradas parecen como si desde el principio mismo estuvieran dispuestas a distancias correspondientes a la superación de la barrera energética. Es posible la estabilidad de las emulsiones inversas a la floculación con la existencia de una barrera mecánico-estructural que asegure un valor suficientemente pequeño de la energía de interacción de las gotas; en este caso, la repulsión electrostática puede contribuir a la disminución de las fuerzas de atracción de las partículas. El problema de estabilización de las emulsiones inversas contra la floculación de las gotas ha adquirido en los últimos tiempos gran importancia en relación con los intentos de utilizar tales sistemas en forma de emulsiones acuosas combustibles que contienen basta un 30 % de agua. La introducción de agua emulsificada en la gasolina y en otros combustibles, además de su utilización más eficaz, asegura también el aumento de su índice de octano y el mejoramiento de la composición de los gases de escape durante el trabajo del motor de combustión interna.

Los procesos de ***coalescencia*** son más característicos para las emulsiones concentradas, en las cuales éstos determinan, principalmente, el tiempo de existencia de las emulsiones hasta la estratificación de las fases. En emulsiones altamente dispersas (diluidas y concentradas) puede transcurrir, a velocidad considerable, el aumento del tamaño medio de las gotas como consecuencia del desarrollo de los procesos de ***destilación isotérmica.*** Siendo igual el grado de dispersión, la destilación isotérmica de las gotas de emulsión se desarrolla mucho más lentamente que la de las burbujas de espuma, debido a los valores pequeños de la energía interfasial y, por consiguiente, la pequeña diferencia de los potenciales químicos de la sustancia en las gotas de distinto tamaño, así como, con frecuencia, debido también a la menor solubilidad mutua de los líquidos en comparación con la solubilidad de los gases en el líquido.

Se presta gran atención a la elaboración de los métodos de destrucción de las emulsiones (desemulsionamiento). Una tarea de particular importancia y de gran envergadura es la destrucción eficaz y económica de las emulsiones de petróleo, en las cuales el contenido de agua fuertemente salina puede ser del 50 al 60 %. La presencia en el petróleo de sustancias tensoactivas macromoleculares solubles en aceites, como asfaltenos, porfirinas, etc., provoca la formación en la superficie de las gotas de agua de una capa de adsorción muy desarrollada: una barrera mecánico-estructural, que asegura una alta estabilidad de la emulsión de petróleo. Al mismo tiempo, es intolerable la penetración del agua emulsificada en los aparatos de transporte y de refinación del petróleo, por cuanto las sales y el sulfuro de hidrógeno que ésta contiene provocan una rápida corrosión de los aparatos. Para destruir estas y otras emulsiones se utilizan los más diversos métodos: la introducción de agentes desemulsionantes tensoactivos capaces de desalojar el estabilizador de la superficie de las gotas, la combinación química del estabilizador, el cambio del pH y de la composición electrolítica del medio para las emulsiones directas, la acción sobre las emulsiones de los campos eléctricos, de calor y de ultrasonido.

MEMBRANAS CELULARES, VESÍCULADX Y LIPOSOMAS

En los últimos años se convirtieron en objetivo importante de investigaciones las películas de emulsión aisladas, en particular, las de emulsiones inversas. Las películas de hidrocarburos en medio acuoso estabilizadas con sustancias tensoactivas representan el modelo elemental y al mismo tiempo de naturaleza más cercana de las membranas biológicas formadas por la mezcla de sustancias tensoactivas naturales solubles en agua y en aceites: proteínas y lípidos. En la **Figura 59** se ilustra uno de los esquemas más difundidos de estructura de biomembranas.

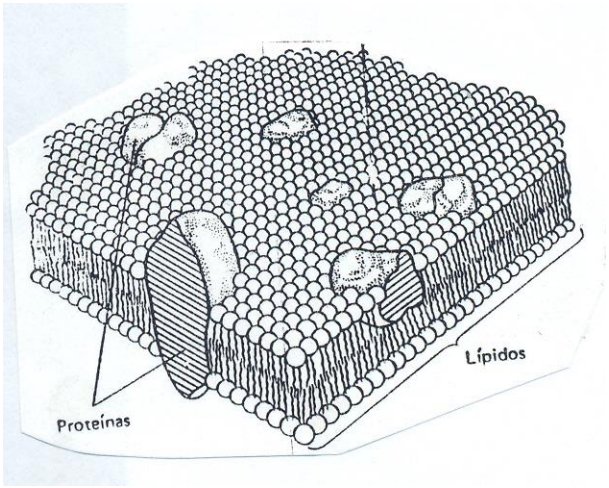


Figura 59.- Representación de la estructura de una biomembrana.

Resultados interesantes se han obtenido en el estudio del transporte iónico a través de tales membranas y de la conductividad eléctrica de las películas elementales de emulsiones inversas estabilizadas con sustancias tensoactivas naturales y sintéticas de distinta naturaleza. En particular, se ha esclarecido que la conductividad eléctrica de estas membranas se eleva bruscamente al añadir algunas sustancias tensoactivas y biológicamente activas. Por ejemplo, la introducción en el medio acuoso exterior de una membrana lipídica de cantidades ínfimas del antibiótico valinomicina conduce al aumento de la conductividad eléctrica de la membrana en cinco órdenes de magnitud; al mismo tiempo, la membrana llega a ser permeable para los iones potasio e hidrógeno, pero no deja pasar a través de ella los iones sodio. Una disminución brusca de la resistencia eléctrica de las membranas artificiales puede observarse también al introducir en su composición proteínas, así como enzimas, añadiendo al sistema el substrato correspondiente. El estudio de las propiedades de estas membranas permite simular una serie de importantes procesos biológicos, por ejemplo, el paso del impulso nervioso, la formación de una célula fotosensible, etc.

Un nuevo paso en la simulación de las membranas celulares fue dado después del descubrimiento y la elaboración de los métodos de obtención de ***liposomas y vesículas****:* partículas coloidales *sui géneris* que son membranas cerradas de capas dobles o múltiples y que separan los volúmenes interior y exterior de la fase líquida. Los liposomas y las vesículas pertenecen a aquellos sisemas químico-coloidales que acaparan la atención de los investigadores de una serie de campos de la ciencia, en primer lugar, de la biología, bioquímica, medicina y farmacología. Estos sistemas permiten reproducir una serie de procesos de intercambio de las células con el medio exterior; los mismos pueden asegurar el transporte dirigido de las sustancias medicamentosas encerradas en los liposomas hacia el órgano afectado por la enfermedad, intensificando la acción selectiva de los preparados farmacológicos.

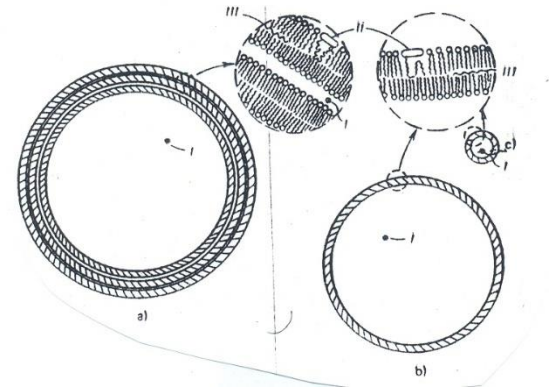


Figura 60.-Representación esquemática de la estructura de los liposomas y de inclusión en éstos de moléculas: I: polares (iones), II: anfifílicas, III no polares. a: liposoma multilamelar, b: macrovesícula, d: fragmento de emvoltura del liposoma multilamelar, e: fragmento de una membrana de vesícula.

Los liposomas y las vesículas pueden obtenerse mediante diferentes procedimientos: por tratamiento con ultrasonido de una suspensión de lípido, por el método de sustitución del solvente, por eliminación mediante diálisis de las sustancias tensoactivas a partir de micelas mixtas que solubilizan el lípido, y hasta recurriendo a un procedimiento tan simple como el sacudimiento de la fase acuosa en un matraz cuyas paredes están cubiertas de lípido.

Dependiendo de las condiciones de obtención, los liposomas tienen diferentes dimensiones y estructura. De ordinario, los liposomas se subdividen en ***multilameares*** **(Figura 60a**) cuyas membranas constan de varias capas dobles de lípido (**Figura 61),** y en ***monolamelares*** **(Figura 60 a y c)**, con membrana de una capa doble de lípido. Los liposomas multilamelares, habitualmente, tienen un diámetro de varios micrómetros. Los liposomas monolamelares se clasifican en ***microvesículas*** (siendo el diámetro de las partículas de 25 a 100 nm) y en ***macrovesiculas*** (con el diámetro de 0,2 a 2μm).

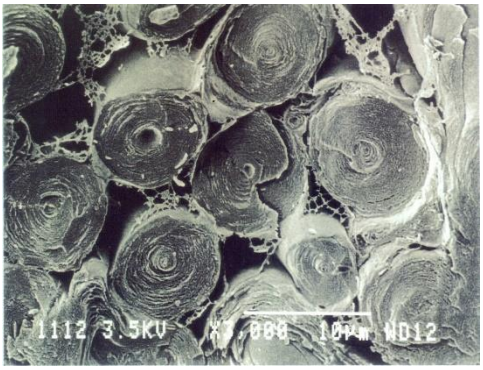


Figura 61: Microfotografía electrónica de liposomas de cristal líquido laminar.

La formación de los liposomas a partir de una solución acuosa de composición compleja puede acompañarse de la inclusión en éstos de componentes de la disolución. Las sustancias tensoinactivas solubles en agua (electrólitos inorgánicos) se incluyen de forma pasiva en el volumen interior de los liposomas y en el espacio entre las capas de los liposomas multilamelares (en las posiciones I en la **Figura 60 a y b)**. El grado de su captura es determinado por el volumen del medio de dispersión (solución acuosa) inmovilizado por los liposomas. Las moléculas anfifílicas, incluyendo también las proteínas, además de insertarse en el volumen interior, son capaces de introducirse en las bicapas (posición II en la **Figura 60e**; compárese con la **Figura 59**); debido a esta circunstancia puede tener lugar su concentración en los liposomas.

La capacidad de los liposomas de retener en su seno la sustancia insertada durante el transporte en el interior de un organismo depende de la permeabilidad de sus membranas con respecto a la sustancia que se transporta, así como de la capacidad de las membranas de conservarse durante la acción de diferentes sustancias en el organismo (por ejemplo, de los ácidos cólicos y de sus derivados en el tubo digestivo). Asi, por ejemplo, las membranas de los liposomas son relativamente bien permeables para el agua (cada minuto puede transportarse una parte considerable del volumen del liposoma); ésta es la razón de que durante el cambio de la composición electrolítica del medio exterior es posible el desarrollo de los fenómenos osmóticos hasta el "shock osmótico", o sea, la ruptura de la membrana cuando el liposoma absorbe un exceso de agua.

La permeabilidad de las membranas depende del estado de fase del lípido en la bicapa: las membranas formadas por lípidos fácilmente fusibles, que contienen en las cadenas hidrocarbonadas dobles enlaces, tienen una permeabilidad más alta. Esta circunstancia es aprovechada por los microorganismos para mantener en un nivel constante la permeabilidad de las membranas, que determina su actividad vital cuando varía la temperatura del medio: el microorganismo reacciona a la disminución de la temperatura aumentando el contenido de lípidos no saturados en la membrana, y si la temperatura se eleva comienza a producir, preferentemente, lípidos saturados.

Uno de los problemas más importantes en la investigación de los liposomas, relacionado con una serie de cuestiones cardinales de la biología teórica, es el estudio de la interacción de los liposomas con las células: su adhesión a la superficie de las células, la interacción de los membranas celulares y de las de los liposomas, los mecanismos de transporte de la sustancia desde los liposomas hacia las células y las estructuras celulares. Por cuanto los propios liposomas se consideran como modelos de células, tales investigaciones no solamente pueden señalar el camino para regular la interacción de los liposomas con los diversos tipos de células de los distintos órganos, sino que abren también la posibilidad de estudiar las leyes generales de las acciones intercelulares la alteración de cuya regulación conduce, en particular, al crecimiento incontrolable de los neoplasmas tisulares.

SUSPENSIONES Y SOLES

Los sistemas dispersos con la fase dispersa sólida y el medio de dispersión líquido se denominan ***soles***, si la sustancia de la fase dispersa tiene un grado de dispersión coloidal, y ***suspensiones***, en el caso de dispersión más gruesa y de sedimentación inestable. Las suspensiones muy concentradas llevan el nombre de ***pastas* o *barros***. Las suspensiones son objeto de procesos de producción tanto en la tecnología química (en la producción de abonos, catalizadores, colorantes, etc.), como en otras muchas ramas industriales (en la producción de materiales de construcción, de herramientas de carburos y con punta de diamante, en la industria cerámica, en la industria alimentaria, etc.). En muchas ocasiones, la obtención de materiales con las propiedades necesarias incluye como procesos tecnológicos la formación (por vía de dispersión o de condensación) de partículas de una fase dispersa y su coagulación en un medio de dispersión líquido. Por otra parte, la coagulación y la precipitación de las suspensiones representa una de las etapas de los procesos de depuración del agua; esto se refiere no sólo a las suspensiones nocivas: desperdicios de la vida cotidiana

o los residuos de diferentes procesos tecnológicos, sino también los soles especialmente obtenidos de hidróxidos de metales que se introducen en el agua para captar las impurezas de sustancias tensoactivas y de iones de metales pesados. Los métodos de gobierno de estos procesos se basan en la aplicación a sistemas concretos de las leyes generales de formación y destrucción de los sistemas dispersos en combinación con el estudio de sus propiedades específicas, en particular, de la capacidad para formar estructuras dispersas espaciales con propiedades mecánicas características.
Las suspensiones de sólidos en líquidos, particularmente las concentradas, tienen gran importancia en la industria, como por ejemplo pinturas, tinturas, tintas de imprenta, cosméticos, productos alimenticios, farmacéuticos y de agricultura, pesticidas, etc. En ellos juegan roles importantes los surfactantes, tanto iónicos como no iónicos.
En estos sistemas el tamaño de las partículas cubre un intervalo muy amplio, desde las suspensiones coloidales (diámetro de 1 a 1000 nm) hasta dispersiones gruesas, (> 1μm, hasta cientos de micrómetros). Ambos tipos de suspensiones pueden sufrir un número de cambios físicos durante su almacenamiento, que conducen a la formación de unidades secundarias a partir de las partículas primarias.
Se pueden formar varios tipos de agregados, que se clasifican en racimos apretados (partículas fuertemente unidas por fuerzas de van der Waals), estructuras lábiles metaestables, usualmente llamadas flóculos, y aglomerados. (**Figura 62**).

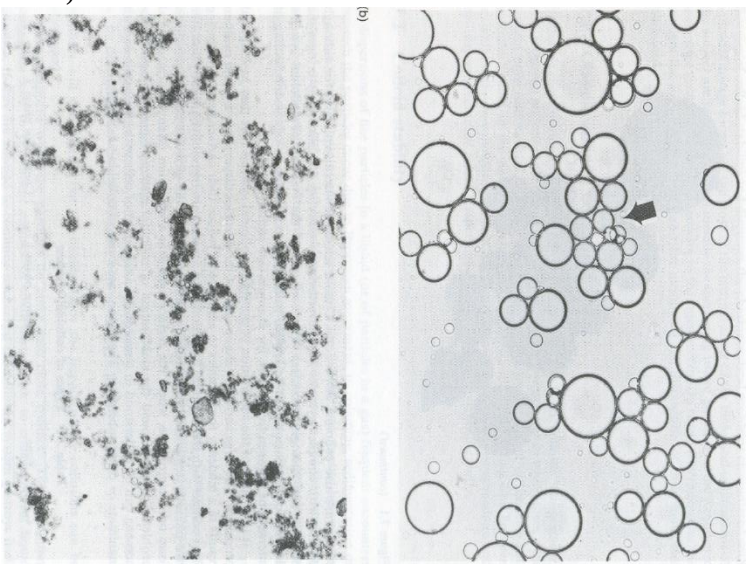


Figura 62: Suspensión (izquierda) y emulsión (derecha) con partículas floculadas

Por otro lado, las suspensiones que se mantienen estables en el sentido coloidal (como resultado de fuerzas repulsivas fuertes entre partículas), pueden sedimentar formando capas compactas (“tortas” o “arcillas”) cuando las partículas son más densas que el medio de dispersión y tienen tamaños fuera del intervalo coloidal. El mantenimiento de las partículas en suspensión como unidades primarias o su combinación en agregados, aglomerados o flóculos depende de las fuerzas de interacción. También el proceso de sedimentación bajo gravedad depende de las fuerzas interpartículas, en lo que hace al estado final del sedimento (flojo o compacto). Las fuerzas interpartícula dependen en una gran extensión de la naturaleza de las partículas y de sus superficies, por lo que los surfactantes juegan un rol importante en el control de esas interacciones.

Estabilidad de soles y suspensiones

La naturaleza de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos con partículas sólidas de fase dispersa y medio de dispersión líquido es determinada - a la par del carácter de estas fases - también por el grado de dispersión y la concentración de las partículas, La estabilidad de los hidrosoles con una pequeña concentración de electrólitos en el sistema, está habitualmente relacionada con la componente electrostática de la interacción interpartículas debida al solapado de las partes difusas de las dobles capas eléctricas. La aplicación del análisis de la relación entre la repulsión electrostática y la atracción molecular a la descripción cuantitativa de la estabilidad de los soles hidrófobos y de la influencia de los electrólitos sobre su estabilidad está contemplada en la Teoría DLVO[h] y su consecuencia, la Regla de Schulze-Hardy.

[h] Derjaguin- Landau-Vewey -Overbeeck.

Al mismo tiempo, la estabilidad de agregación de los soles puede tener también naturaleza termodinámica. El sistema disperso -el sol- tiene estabilidad termodinámica si la profundidad del mínimo de potencial característico para las partículas del sistema disperso, condicionada por las propiedades de la interfase, resulta menor que la ganancia de energía libre del sistema por la incorporación de las partículas al movimiento térmico.
Dependiendo de la naturaleza del medio de dispersión, la profundidad del mínimo de potencial primario varía en un intervalo muy amplio de valores: desde unos $100k_B$T para un sistema inestable típicamente liófobo (partículas metiladas en agua y en etilénglicol) hasta fracciones de k_BT (partículas metiladas en alcohol propílico y en el heptano), lo que corresponde a sistemas seudoliófilos termodinámicamente estables.
La protección de máxima eficiencia de un sistema, sobre todo de un sistema concentrado, contra el desarrollo de los procesos de coagulación, incluyendo los casos de introducción de electrólitos, se asegura mediante la aplicación de sustancias tensoactivas: tanto las de bajo peso molecular que forman micelas (surfactantes) como de los llamados "coloides protectores" que son macromoleculares. La adsorción de estos estabilizadores altamente eficaces da lugar a la creación en la superficie de las partículas de una barrera mecánico-estructural que previene, por completo, la coagulación de las partículas y la aparición entre éstas de un contacto directo cuyo desarrollo puede provocar el cambio irreversible de las propiedades de los sistemas. Al igual que en el caso de las emulsiones, el papel perteneciente a la barrera mecánico-estructural es particularmente grande en la estabilización de los sistemas "inversos", o sea, de las suspensiones y de los soles de sustancias polares en medios no polares en los cuales, por regla general, la repulsión electrostática no es importante. La prevención total de la adhesión de las partículas debido a la formación de una capa protectora de sustancias tensoactivas puede tener lugar no solamente en soles diluidos, sino también en pastas concentradas; en este último caso, la sustancia tensoactiva sirve ***de agente plastificante*** que asegura la fácil movilidad del sistema. La elección de sustancias tensoactivas para la estabilización de las suspensiones y los soles de diferentes clases es parecida a la elección de dichas sustancias con el fin de estabilizar emulsiones directas e inversas, con altos valores del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) para la estabilización de las suspensiones y los soles en medios polares, y con valores bajos del HLB (sustancias tensoactivas solubles en aceites) en medios no polares.
La homogeneidad de una suspensión es un factor importante en la estabilidad. En un estudio sobre cuán homogénea es una suspensión homogénea mantenida por repulsión electrostática, una muestra de látec puesta en una cubeta de cuarzo se iluminó transversalmente con un láser de argón, mostrando que la muestra bien desionizada, con carga por partícula de -3.10^4e tenía dos regiones con diferente capacidad de dispersión (Figura 9.29). la existencia de estas regiones fue inicialmente inferida de resultados de dispersión de rayos X de bajo ángulo sobre -uspensiones de látex de polímeros iónicos [66] y luego -bsevada microscópicamente [466]

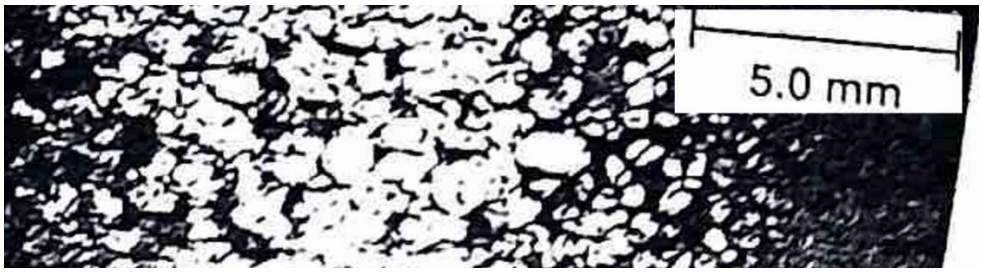


Figura 63: fotografía transversal mediante un haz laser de Ar mostrando regiones ordenadas y desordenadas en una muestra macroscópicamente homogpenea de un látex acuoso. El diámetro de las partículas ersa 0,16 μm, fracción en volumen Φ = 0,050, El haz sufre una dispersión aleatoria mayor en la región desordenada que en la ordenada, Imagen adaptada de Ise *et a*l. [467] quienes la tomaron de [468]

El proceso de coagulación

La coagulación de los soles diluidos, si su estabilización no es lo suficientemente eficaz (o si se introducen electrólitos en un sistema estabilizado tan sólo electrostáticamente), conduce habitualmente, cuando se trata de partículas isométricas, a la aparición de agregados individuales. Como resultado, el sistema pierde su estabilidad de sedimentación y se forma un precipitado más o menos ***friable*** (= que se puede desmenuzar). Por el contrario, en sistemas con partículas marcadamente anisométricas y en sistemas concentrados, la coagulación puede provocar la formación de una malla espacial de partículas de la fase dispersa sin que se pierda la estabilidad de sedimentación, el sistema pasa del estado disperso libre, sol, al disperso ligado, ***gel***.

La influencia de la forma de las partículas en la coagulación fué investigada por varios científicos [469, 470]. Se estudió la aglomeración de partículas de soles de pentóxido de vanadio y de benzopurpurina. Ambos soles tienen partículas en forma de varilla. La velocidad de aglomeración fue mayor que para los esferocoloides. Para los soles añejados de pentóxido de vanadio, los cuales contienen partículas largas en forma de varilla, los valores de la razón largo/radio (L/r) que se encontraron fueron de 80-100. Esto indica que, a igualdad de las otras condiciones, las partículas asimétricas tienen mayor probabilidad de chocar entre sí que las esféricas. Encontraron además que, durante el transcurso de la aglomeración, los valores de L/r disminuían con el tiempo, lo que significa que la asimetría de los aglomerados debe disminuir con el tiempo, es decir, con el tiempo las varillas se juntan en haces con sus ejes paralelos, lo que difiere de la agregación de los soles de pentóxido de vanadio frescos. Por otro lado, esta aglomeración se puede seguir mediante medidas de viscosidad: si las partículas se agregan en haces paralelos, la viscosidad debe disminuir, mientras que, si lo hacen de extremo a extremo formando varillas más largas, la viscosidad debe aumentar. La aglomeración de extremo a extremo puede ocurrir también en esferocoloides con partículas suficientemente planas en forma de cilindros, como el hidróxido de aluminio y las dispersiones de algunos silicatos. En esos casos la viscosidad aumenta considerablemente con la aglomeración.
La introducción de sustancias tensoactivas puede llevar no sólo al aumento, sino también a la disminución de la estabilidad del sistema a la coagulación. Este hecho es especialmente característico para algunas sustancias tensoactivas macromoleculares llamadas ***floculantes*** que se utilizan para aumentar la velocidad de sedimentación de las suspensiones y los soles de distinta naturaleza, fijar los suelos, dirigir la formación de estructuras de los suelos, etc. Los floculantes normalmente se someten a quimisorción con sus grupos polares en la superficie de las partículas en el medio acuoso, hidrofobizando estas partículas y, con ello, disminuyendo la estabilidad del sistema. Las moléculas de los floculantes macromoleculares pueden, además, fijarse simultáneamente, en dos o más partículas formando puentes entre las mismas.
En las suspensiones, los procesos de coagulación pueden manifestarse tanto en el curso de la sedimentación de la fase dispersa, como en el precipitado formado.

Suspensiones floculadas y defloculadas

La regla que afirma que las suspensiones de dos componentes no pueden ser estables no se aplican cuando los componentes reacionan químicamente, como en el caso de sílice u otros óxidos inorgánicos, en los que el medio acuoso retira iones de la red cristalina y confiere carga iónica a la superficie de las partículas, estabilizándolas mediante el establecimiento de una doble capa eléctrica y la consiguiente repulsión. Se trata en este caso de "*suspensiones defloculadas*", por contraposición de las "*suspensiones floculadas*", que son inestables a menos que se las estabilice son un tercer componente, transformándolas en defloculadas. Por ejemplo, las suspensiones no acuosas bicomponentes es más improbable que reaccionen, y consecuentemente, a pesar de coeficientes de esparcimiento positivos, tienden a flocular. Muchos compuestos orgánicos tienen tensiones superficiales bajas y se esparcen sobre sólidos inorgánicos tales como óxido férrico, selenio u oro, pero si no tienen algún tipo de interacción específica tal como aceptor-donor de electrones, no se formarán suspensiones defloculadas a menos que se emplee un tercer componente, que mantenga a las partículas suficientemente separadas como para que su energía cinética venza a la de atracción. Las características de las suspensiones floculadas y defloculadas se muestran en la **Tabla II**

Tabla II

Sumario de características físicas de suspensiones.

Suspensiones defloculadas	Suspensiones floculadas
Interfases liofílicas.	Interfases liofóbicas.
Baja velocidad de sedimentación de Stokes	Alta velocidad de sedimentación de Stokes.
Pequeño volumen de sedimento	Gran volumen de sedimento
Reología dilatante.	Reología viscoelástica.
Bajo o nulo límite de cizallamiento	Alto límite de cizallamiento.
Alto calor de inmersión.	Bajo calor de inmersión.
Alto trabajo de adhesión entre el medio y el sólido	Bajo trabajo de adhesión entre el medio y el sólido.

Estabilidad de agregación

Como procesos de destrucción de los sistemas dispersos que conducen a la disminución de la energía libre superficial de los límites interfaciales intervienen ***la destilación isotérmica*** de la sustancia de las partículas pequeñas hacia las mayores, ***la coalescencia*** (fusión de las partículas) y ***la coagulación*** (agregación de las partículas durante su aglutinación).

En las distintas ramas de la ciencia estos mecanismos principales de los procesos de alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos llevan diferentes nombres que se emplean como sinónimos. Así, por ejemplo, la "destilación isotérmica" en los sólidos se denomina "recristalización colectiva" o, en el caso de inclusiones, su "coalescencia" (en adelante, el término "coalescencia" no se empleará con esta acepción); a la recristalización colectiva en los sedimentos se le da el nombre de "maduración de Ostwald". Los procesos de unión de partículas sólidas cercanas se llaman "sinterización". Algunos casos de coagulación reciben el nombre de floculación.

En la ***destilación*** isotérmica (**Figura 64**), relacionada con un valor elevado del potencial químico de las partículas pequeñas en comparación con el de las más grandes, así como en la coalescencia, la disminución de la energía superficial libre[i] F_s se debe a la disminución del área de la interfase, siendo invariable, con frecuencia, el valor de la energía superficial específica (tensión superficial) σ, o sea, $\Delta F_s = \sigma \Delta A < 0$.

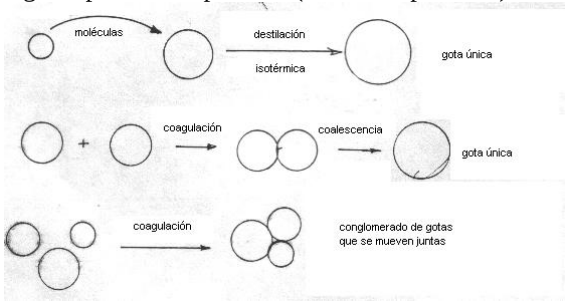


Figura 64: Diversas formas de inestabilidad de agregación.

Durante la ***coagulación***, en particular, en los casos en que entre las partículas se conservan las capas intermedias residuales del medio de dispersión, el área de la interfase prácticamente no varía o varía de modo insignificante, y la disminución del valor de F_s se consigue, fundamentalmente, debido a una saturación parcial de las fuerzas moleculares no compensadas en la superficie de las partículas. Este proceso es equivalente a una disminución local (en la zona de contacto) de la tensión interfasial σ; en otras palabras, para el proceso de coagulación, de una forma algo convencional, se puede escribir $\Delta F_s = A_{ef} \Delta \sigma < 0$, donde A_{ef} corresponde a aquella parte de la interfase en la zona de contacto de las partículas, en que tiene lugar la compensación parcial de las fuerzas moleculares no saturadas. Para un mismo grado de dispersión inicial la coalescencia y la destilación isotérmica conducen, hablando en general, a una disminución mucho mayor de la energía libre superficial del sistema que la coagulación.

De una forma más rigurosa, la disminución de la energía libre durante la coagulación puede evaluarse por el siguiente camino. Si como resultado de la coagulación se ha formado un agregado (producto de coagulación, o coágulo) que contiene N partículas, cada una de las cuales interacciona con Z partículas vecinas, entonces el número total de contactos entre las partículas es igual a (1/2)N.Z. En el caso de que la energía media de interacción u de una pareja de partículas en contacto (energía de adhesión de partículas) en valor absoluto es igual a $u_k = \left| u \right|$, resulta que la ganancia total de energía libre superficial durante la coagulación es $(1/2)ZNu_k$.

El papel de los procesos de destilación isotérmica, la coagulación y la coalescencia en la alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos es distinto, en primer término, dependiendo del estado de fase del medio de dispersión. La coagulación, la coalescencia y la separación por sedimentación son inherentes a los sistemas con un medio de dispersión fluido (líquido o gaseoso). La destilación isotérmica puede ocurrir para cualquier estado de fase del medio de dispersión, incluyendo también el sólido, donde este proceso es el único mecanismo de variación del grado de dispersión. En los sistemas con un medio fluido el papel de la destilación isotérmica en la disminución del grado de dispersión es frecuentemente pequeño; no obstante, si por cualquier causa la coagulación y la coalescencia en tales sistemas se ven sustancialmente dificultadas y, especialmente, si la sustancia de la fase dispersa es bien soluble en el medio de dispersión, entonces es la destilación isotérmica la que puede determinar la velocidad de destrucción del sistema disperso. En condiciones reales, cuando en el sistema disperso tienen lugar oscilaciones de la temperatura, puede aumentar notablemente la aportación a la caída del grado de dispersión de los procesos de "recondensación" de la sustancia de las partículas pequeñas en las grandes.

La naturaleza de la estabilidad de los sistemas dispersos y las condiciones de desarrollo de los distintos procesos de su destrucción dependen sustancialmente de la concentración de la fase dispersa, del carácter de interacción de las partículas, etc.

Para los ***sistemas dispersos libres***, especialmente, de pequeña concentración, la naturaleza de la estabilidad y las leyes generales de su destrucción son determinadas, en considerable grado, por el movimiento térmico

[i] Se trata de energía libre de Helmholtz, es decir, a volumen constante.

de las partículas de la fase dispersa, el cual puede desempeñar una función tanto estabilizadora, como desestabilizadora.
Puesto que durante la coagulación la variación de la energía libre superficial es mucho menor que durante la coalescencia o la destilación isotérmica, es de esperar que en los procesos de coagulación el papel estabilizador del movimiento térmico sea considerable, incluso para valores relativamente grandes de la tensión interfasial, proporcionando una estabilidad termodinámica parcial (sólo con respecto a la agregación de las partículas) del sistema disperso y la posibilidad del desarrollo espontáneo del proceso inverso: de la desagregación de las partículas, que lleva el nombre de ***peptización***. (**Figura 65**)

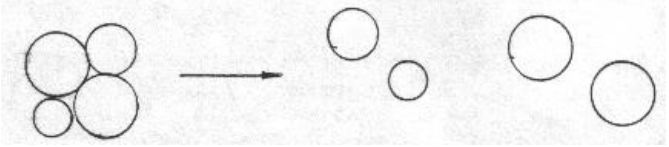


Figura 65: Peptización.

BIBLIOGRAFIA

.- Winsor, P.A., *Chem. Rev*., **68**, 1 (1968).
2.-Bigler,N., *Ciba-Geigy Review* 1971/2.
3.-Posieux,F. y Paris, J., *Labo. Pharma*.,255,559 (1976).
4.-Neiditch,O.W., *Surfac. Sci. Ser*.,5,5 (1972).
5.-Greek,B.C., *Chem. & Eng. News*, 66 (4),21 (1988).
6.-McBain,J.W., y Lee, W.W., *Oil & Soap*,20, 17 (1943).
7.-Ricci,J.E., *"The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium"*, Van Nostrand, New York (1951).
8.-Vold,R., Reivere,R. y McBain,J., *J. Am. Chem. Soc*.,63, 1293 (1941).
9.-McBain,J.W., Bolduan,O.E.A. y Ross,S., *J. Am. Chem.Soc*., 65, 1873 (1943).
10.-McBain,J.W., Vold,R.D. y Vold,M.J., *J. Am. Chem. Soc*., 60, 1866 (1938).
11.-Luzzatti,V, Mustacchi,H., Skoulios,A. y Husson, F., *Acta Cryst*., 13, 660 (1960).
12.-Winsor,P.A., *Chem. Rev*., 68, 1 (1968).
13.-Winsor,P.A., *"Solvent Properties of Amphiphilic Compounds"*, Butterworths, London (1954).
14.-Wright,K.A., Tartar,H.V., *J. Am. Chem. Soc*., 61, 544 (1939).
15.-Vold, R., Reivere,R y McBain, J., J. Am. Chem. Soc., 63, 1293 (1941).
16.-Hartley,G.S., "*Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts"*, Herman et Cie., Paris (1936).
17.-Hatsche,K.E. y Jane,R.S., *Kolloid Z*., 30, 33 (1926).
18.-Hartley,G.S., *Nature, London* 142, 161 (1938).
19.-Dervichian,D.G, Joly,M. y Titchen,R.S., "*Chengement de Phases" Soc. de Chim. Physique,Paris* (1952).
20.-Dervichian,D.G., Joly,M. y Titchen,R.S., *Kolloid Z.* 136, 5 (1954).
21.-Bungenberg de Jong,H.G. y Van Alphen,G.W.,*Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 50, 849,101 1227 (1947).
22.-Luzzatti,V., Mustacchi,H. y Skoulios, A., *Discuss. Faraday Soc*., 25, 43 (1958).
23.-Finlay,A, *"The Phase Rule*", Longmans,Green & Co.,New York (1931).
24.-McBain, J.W., Brock,G.C., Vold,R.D. y Vold, M.J., *J. Am. Chem. Soc*., 60, 1870 (1938).
25.-BÜchner,R., en *"Colloid Science"* de Alexander,V.I., cap. 4 (1926).
26.-"*Scientific Papers of J.W. Gibbs"*, Vol. I, Longmans, Green & Co., p. 62 (1906).
27.-Schulz, P.C., Abrameto, M., Puig, J. E. y Soltero, F. A., *VII Congreso Argentino de Fisicoquímica*, Córdoba, Argentina (1991).
28.-Vincent,J.M., y Skoulios,A., *Acta Cryst*., 20, 441 (1966).
29.-Luzzatti,V., Mustacchi,H., Skoulios, A., y Husson, F., *Acta Cryst*. 13, 660 (1960).
30.-Lomer,T.R., *Acta Cryst.*, 5, 11 (1952).
31.-Winsor,P.A., *Chem. Rev*., 68, 1 (1968).
32.-Alexamder,A.E. y Johnson, P., "*Colloid Science*", University Press, Oxford (1950).
33.-Vold,R.D. y Ferguson, R.H., *J. Am. Chem. Soc*., 60, 2066 (1938).
34.-Zsigmondy,P. y Bachmann, W., *Kolloid Z*., 11, 152 (1912).
35.-Darke,W.F., McBain,J.W. y Salmon, C.S., *Proc. Roy. Soc. (London)*,A 98, 395 (1921).
36 .-McBain,J.W., Vold, R.D. y Vold, M.J., *J. Am. Chem. Soc*., 60, 1866 (1938).
37.-Vold,R.D. y Vold,M.J., *J. Am. Chem. Soc*., 61, 808 (1939).
38.-Ferguson,H, *Oil & Soap*, 21, 6 (1944).
39.-McBain,J.W. y Ross, S., *Oil & Soap*, 21, 97 (1944).
40.-Stauff,J., *Kolloid Z*., 89, 224 (1939).
41.-McBain,J.W., Vold,M.J. y Johnston,S.A., *J. Am. Chem. Soc*., 63, 1000 (1941).
42.-Bennett,H.B., *J. Chem. Soc*., 125, 1971 (1924).

43.-Thomson,W.,*Phil. Mag*., 42, 448 (1871).
44.-Madelmont,C. y Perron, R., *Colloid Polym. Sci*., 254, 581 (1976).
45.-Noguchi,S., *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 34, 416 (1960).
46.-Chapman,D., Williams,R. y Ladbrooke,B., *Chem. Phys. Lipids*, 1, 445 (1967).
47.-Dervichian,D., y Lechamp,K., *Bull. Soc. Chim.*, 12, 189 (1945).
48.-Vold,M.J. Macomber,M y Vold, R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 168 (1941).
49.-Naudet,M., *Rev. Franç. des Corps Gras*, 17, 591 (1970).
50.-Muller,A., *Proc. Roy. Soc.*, A 138, 514 (1932).
51.-Bernal,J.D., y Fankuchen,I., *J. Gen. Physiol*., 25, 111 (1941).
52.-Reiss-Husson,F., *Tesis*, Strasbourg (1963).
53.-Vold, R.D y Vold, M.J.,*J. Am. Chem. Soc*., 61,808 (1939).
54.-Vold, R.D.,Reivere,R. y McBain, J., *J. Am. Chem. Soc*.,63, 1293 (1941).
55.-Gallot,B. y Skoulios, A.C.,*Kolloid Z*., 213, 143 (1968).
56.-Gallot,B. y Skoulios, A.C., *Kolloid Z*., 209, 164 (1966).
57.-Ekwall,P.,"*Advances in Liquid Crystals*", Vol. I, Glenn H. Brown,Ed., Academic Press, New York (1975).
58.-Chapman,D., *J. Chem. Soc.*, 152, 784 (1958).
59.-Southan,R.,y Paddington,H., *Can. J. Res*.,25, 125 (1947).
60.-Spegt, P.R. y Skoulios, A., *Acta Cryst*., 21, 892 (1966).
61.-Schulman,J.H. y Riley, A., *J. Coll. Sci*.,3, 383 (1948).
62.-Skoulios,A.E., y Luzzatti, V., *Acta Cryst*.,14,278 (1961).
63.-Goddard,E.D., Harva,O. y Jones, T.G., *Trans. Faraday Soc*.,49, 980 (1953).
64.-Gallot, B. y Skoulios,A.E., *Kolloid Z*. 210, 143 (1966).
65.-Gallot, B. y Skoulios, A.E.,*Acta Cryst*., 15,826 (1962).
66.-Guggenheim,E.A.,*Trans. Faraday Soc.*, 36, 397 (1940).
67.-Luzzatti,V., *"Biological Membranes*",D. Chapman, Ed., Academic Press (9168).
68.-Spegt,P.A, y Skoulios,A.E., **Acta Cryst**., 17, 198 (1964).
69.-Spegt,P.A., Skoulios, A.E. y Luzzatti,V., **Acta Cryst**., 14, 866 (1961).
70.-Gallot,B., y Skoulios, A., *Mol. Cryst*., 209,164 (1966).
71.-Madelmont, C. y Perron,R., *Colloid Polym. Sci*., 254, 581 (1976)
72.-Curat,J.L., y Perron, R., *Chem. & Phys. Lipids*, 19,301 (1977).
73.-Pacor,P. y Spier, H., *J. Am. Oil Chem. Soc*., 45, 338 (1968)
74.-Vold, R.D. y Heldman,M.J., *J. Phys. Colloid Chem*., 52,148 (1948).
75.-Lawrence,A.S.C., *Trans. Faraday Soc*. ,34,660 (1938).
76.-Spegt,P.A., *Tesis*, Université de Strasbourg, Francia (1964).
77.-Spegt,P.A. y Skoulios, A.E., *C.R. Acad. Sci. Paris*,254, 4316 (1968).
78.-Spegt,P.A. y Skoulios, A.E., *Acta Cryst.*,16,301 (1963).
79.-P.C.Schulz, M. Abrameto, J.E.Puig y F.A.Soltero Martínez, *VII Congreso Argentino de Fisicoquímica, Córdoba, Argentina*, (1991).
80.-Ekwall,P., *"Advances in Liquid Crystals*", Vol. 1, Glenn H. Brown, Ed., Academic Press, New York (1975).
81.-Friedel,G.,*Ann. d. Phys.,Paris*, 18, 300, (1922).
82.-Rosevear,F.B., *J. Amer. Oil Chem. Soc*., 31, 628 (1954).
83.-Luzzatti,V, Mustacchi,H., Skoulios,A., y Husson,F., *Acta Cryst*. , 13, 660 (1960).
84.-Nägeli,C., "*Theorie der Gärung*", München (1879).
85.-Ekwall, P., Danielsson,I, Mandell,L., *Proc. Int. Congr. Durface Activ. 3rd* 1960, Vol. 1, p. 189 (1961).. C
86.-Ekwall,P.,Mandell,L. y Fontell,K., *J .Colloid Interface Sci*., 31, 503 (1969).
87.-Mandell,L. y Ekwall,P., *Acta Polytech. Scand. Chem. Ind. Met. Ser*. 74, 1 (1968).
88.-Ekwall,P., Mandell,L, y Fontell,K., *Acta Chem. Scand*., 22, 1543 (1968).
89.-Ekwall,P.,Mandell,L. y Fontell, K., *J. Colloid Interface Sci*., 31, 530 (1969).
90.-Gallot,B. y Skoulios,A.E., *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, 222, 51 (1968).
91.-Stagle,,O.H., *J. Amer. Chem. Soc*., 55, 3 (1933).
92.-Winsor,P.A., *Chem. Rev*., 68, 1 (1968).
93.-Danielsson,I., *Acta Acad. Abo, Math. Phys.*, 20, 15 (1956).
94.-Gallot,B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., 13, 323 (1971).
95.-Luzzatti,V., Gulik-Krzywicki,T. y Tardieu, A. *Nature (London)*, 218, 1031 (1968).
96.-Vold,R.D.,y Vold,M.J., *J. Am. Chem. Soc*., 61, 37 (1939).
97.-Luzzatti,V., Mustacchi,H. y Skoulios,A, *Nature*, 180,600 (1957)
98.-Naudet,M., *Rev. Franç.des Corps Gras*, 17, 591 (1970).
99.-Luzzatti,V., y Husson,F., *J. Cell. Biol*., 12, 207 (1962).
100.-Husson,F., Mustacchi,H. y Luzzatti,V., *Acta Cryst*., 13, 668 (1960).
101.-Luzzatti,V., *"Biological Membranes*",Chapman,D., Ed., Academic Press (1968).

102.-Tiddy,G.J.T., *Phys. Rep*., 57, 1 (1980).
103.-Leigh,I.D., McDonald,M.P., Wood, R.M., Tiddy, G.J.T. y Trevethon, M.B., *J.C.S. Faraday Trans.*, I 77, 2867 (1981).
104.-Balmbra,R.R., Clunie,J.S. y Goodman,J.F., *Nature*, 222,1159 (1969).
105.-Otterwill,R.H., *Ann. Reports , The Chem. Soc*., 66 A, 183 (1969).
106.-Fontell,K., Mandell,L. y Ekwall,P., *Acta. Chem. Scand*., 22, 3209 (1968).
107.-Luzzatti,V., y Reiss-Husson, F., *Nature (London)*, 210, 1351 (1966).
108.-Luzzatti,,V., Tardieu,A., Gulik-Krzywicki, T., Rivas,E. y Reiss- Husson,F., *Nature, (London)*, 220, 485 (1969).
109.-Tardieu,A, Gulik-Krzywicki,T., Reiss-Husson,F., Luzzatti,V., y Rand,R.P., *Brit. Biophis. Soc., Meet. Membranes*, 1969, Abstract (1969).
110.-Tardieu,A., y Luzzatti,V., *Biochim. Biophys. Acta*, 219, 11 (1970).
111.-Luzzatti,V., y Spegt,A., *Nature (London*), 215, 710 (1967).
112.-Luzzatti,V., Musctacchi,H. y Skoulios,A.E., *Discuss. Faraday Soc*., 25,43 (1958).
113.-Forrest,B.J. y Reeves,L.W., *Chem. Rev.*, 81(1), 1 (1981).
114.-Skoulios,A.E. y Luzzatti,V., *Acta Cryst*., 14, 278 (1961).
115.-Queinoz de Amaral,L., Freire Pimentel,C, y Tavares,M.R., *Acta Cryst*. A 34, S 118 (1978).
116.-Queinoz de Amaral,L, Freire Pimentel,C. y Tavares,M.R., *J. Chem. Phys*., 71, 2940 (1979).
117.-Madelmont,C, y Perron, R., *Decouverte*, 32 (1972).
118.-Rosevear,F.B.,*J. Amer. Oil Chem. Soc*., 12,628 (1954).
119.-Wagner,T.E., Hsu,C. y Pratt,C.S., *J. Amer. Chem. Soc*.,89, 6366 (1967).
120.-Clunie,J.S., Corkill,J.M. y Goodman, J.F., *Proc. Roy. Soc. Ser*. A 285, 520 (1965).
121.-Luzzatti,V., Mustacchi,H. y Skoulios,A., *Nature*, 180, 600 (1957).
122.-Marsden,S.S. y McBain,J.W., *J. Colloid Sci*.,20, 315 (1965).
123.-Balmbra,R.R., Bucknall, D.A.B. y Clunie, J.S., *Mol. Cryst. Liquid Cryst*.**, 11,** 173 (1970).
124.-Fontell,K., Mandell,K., Lehtienen,H. y Ekwall,P., *Acta Polytech. Scand. Chem. Ind. Met. Ser.*, 74, 111 (1968).
125.-Flory,P.J., *J. Polymer. Sci*.,49, 105 (1961).
126.-Ekwall,P., Wiss. Zeitschr., Friedrich Schiller - *Univertistät, Jena, Met.-Natürwiss., Reiche* 14, 181 (1965).
127.-Ekwall,P.,*Proc. IV Internat. Congress on Surf. Active Subst., Brussels*, 1964, II,B 651 (1967).
128.-Ekwall,P., *Svensk. Kem., Tidskrift* 79, 605 (1967).
129.-Solyom,P. y Ekwall,P.,*Chim. Phys. Appl. Trat. Ag. Surface, C.R. Congr. Deterg.5th* 1968, vol II, 1041 (1969).
130.-Ekwall,P., *Finska Kemists. Medd.*, 72, 59 (1963).
131.-Ekwall,P., Danielsson,I. y Mandell,L., *Proc. Int. Congr. Surface Activ., 3rd* 1960, I, 181 (1961).
132.-Ekwall, P y Mandell,L., *Acta Chem. Scand*., 22, 699 (1968).
133.-Ekwall,P.,Mandell,L. y Fontell,K., *Mol. Cryst. Liquid Cryst*., 8, 157 (1969).
134.-Mandel,L., y Ekwall,P., *Proc. Int. Congr. Surface Active Substances,4th*, 1964, Vol. II,p.659 (1967).
135.-Ekwall,P. y Holmberg,P., *Acta Chem. Scand*., 19, 455 (1965).
136.-Ekwall,P. y Holmberg,P., *Acta Chem. Scand*., 19, 573 (1965).
137.-Stickmayer,W.H., *J. Chem. Phys*.,18, 58 (1950).
138.-Lindman,B. y Ekwall,P., *Mol. Cryst*.,5, 79 (1968).
139.-Ekwall,P., *J. Colloid Interface Sci*., 29, 16 (1969).
140.-Schulz, P.C., *Anales Asoc. Quím. Argentina*, 72, 529 (1984).
141.-Ekwall,P., en *"Liquid Crystals and Ordered Fluids"*, J.F. Johnson y R.S.Porter, Eds., V. II, p. 177, Plenum, New York (1974).
142.-Etzler,F.M., *J. Colloid Interface Sci*., 92, 43 (1983).
143.-Ekwall,P. y Mandell,L., *Kolloid Z*., 233, 938 (1969).
144.-Schulz,P.C., y Puig, J.E., *IV Coloquio Anual de Termodinámica, Instituto Mexicano del Petróleo, México* (1989).
145.-Casillas,N., Puig, J.E., Olayo,R., Hart, T.J. y Franses, E.I., *Langmuir*, 5, 384 (1989).
146.-Ter-Minassian-Saraga,L. y Madelmont, G., *J. Colloid Interface Sci*., 81,369 (1981).
147.-Czarniecki,K, Jaich,A., Janik,J.M., Rachwalska,M., Janik,J.A., Krawczyk,J., Otnes,K., Volino,F. y Ramasseul,R., *J. Colloid Interface Sci*., 92, 358 (1983).
148.-Senatra,D. y Zhou,Z., *Progr. Colloid Polym. Sci*., 76, 106 (1988).
149.-Senatra,D. , Guarini,G.G.T., Gabrielli,G. y Zhoppi,M., *J. Phys. Paris*. 45, 1159 (1984).
150.-Faure,A., Lovera,J., Grégoire, P. y Chachaty,C., *J. Chim. Physique*, 82, 779 (1985).
151.-Torres,L.A., Barreiro,G., Schulz, P.C. y Puig, J.E., *IV Coloquio Anual de Termodinámica, Instituto Mexicano del Petróleo, México (*1989).

152.-P. C. Schulz, J.E. Puig, L.A. Torres, G. Barreiro, *XIX Congreso Lastinoamericano de Química, Buenos Aires, Argentina* (1990).
153.-Ekwall,P., *Kolloid Z.*, 80, 77 (1937).
154.-Ekwall,P. y Solyom,P., *Kolloid Z.*, 233,945 (1969).
155.-Lindman,B. y Ekwall,P., *Kolloid Z.*, 234, 1115 (1969).
156.-Lindblom,G., Lindman,B. y Mandell,L., *J. Colloid Interface Sci.*,34, 262 (1970).
157.-Fujiwara,F.Y., y Reeves,L.W., *Mol. Phys*., 36,1897 (1978).
158.-Ekwall,P., Mandell,L. y Fontell,K., *J. Colloid Interface Sci*., 33, 215 (1970).
159.-Frieberg,S., Mandell,K y Ekwall,P, *Proc. Congr. Surface Active Subst. 5th*, 1968, Vol. II,p.1121 (1968).
160.-Finlay,A., *"The Phase Rule"*, Longmans, Green & Co.,New York, 7th Ed.,(1931).
161.-Ekwall,P., Solyom,P., *Acta Chem. Scand*., 21, 1619 (1967).
162.-Gillberg,G. y Ekwall,P., *Acta Chem. Scand*., 21,1630 (1967).
163.-Imae,T., Kamiya,R. e Ikeda,S., *J. Colloid Interface Sci.*, 108, 215 (1985).
164.-Imae,T. e Ikeda, S., J. *Phys. Chem*., 90, 5216 (1986).
165.-Candau,S.J. , Hirsch, E. y Zana, R., *J. Phys. Chem.*, 45, 1263 (1984).
166.-Candau,S.J., Hirsch,E. y Zana, R., *J. Colloid Interface Sci*.,105, 521 (1985).
167.-Appell,J., Porte,G. y Poggi,Y., *J. Colloid Interface Sci*.,87, 492 (1982).
168.-Flamberg,A. y Pecora,R., *J. Phys. Chem*., 88, 3026 (1984).
169.-Imae,T. e Ikeda,S., *Colloid Polym. Sci*., 262, 497 (1984).
170.-Ikeda,S., Ozeki,S. y Tsunoda,M., J. *Colloid Interface Sci*., 73, 27 (1980).
171.-Imae,T. e Ikeda,S., *Colloid Polym. Sci.*, 263, 756 (1985).
172.-Van de Sande,W. y Persoons, A., *J. Phys. Chem*., 89, 404 (1985).
173.-Ozeki,S. e Ikeda,S., *Colloid Polym. Sci*., 262, 409 (1984).
174.-Caponetti,E., Triolo,R., Patience,C., Ho, J.S., Johnson,A. Magid,L.J.,Butler,P. y Payne, K.A., *J. Colloid Interface Sci*., 116(1), 200 (1987).
175.-Berr,S.S., Caponetti,E., Johnson,J.S., Jones,R.R. y Magid,L.J., *J. PHys. Chem*., 90, 5766 (1986).
176.-Hayter,J.B. y Penfold, R., *J. Colloid Interface Sci*., 261, 1022 (1983).
177.-Tabony,J., *Mol. Phys.*, 51, 975 (1984).
178.-Triolo,R., Caponetti,E. y Graziano,V., *J. Phys. Chem*., 89, 5743 (1985).
179.-Bendendouch,D., Chen,S.H. y Koehler,W.C., *J.Phys. Chem*., 87, 153 (1983).
180.-Bendendouch,D. y Chen, S.H., *J. Phys. Chem*., 87, 153 (1983).
181.-Dill,K.A., Koppel,D.E., Cantor,R.S., Dill,J.D., Bendendouch,D., y Chen, S.H., *Nature (London)*, 309, 42 (1984).
182.-Bendendouch,D., Chen, S.H. y Koehler, W.C., *J. Phys. Chem.*, 87, 2621 (1983).
183.-Triolo,R., Hayter,J.B., Magid, L.J. y Johnson,J.S., *J. Chem. Phys.*, 79, 1977 (1983).
184.-Reiss-Husson,F. Y Luzzatti,V., *J. Phys. Chem*., 68, 3504 (1964).
185.-Hayter,J.B., *Ber. Bunsenges Phys. Chem*., 85, 887 (1981).
186.-Bachman,L., Daasch,W. y Kutter,P., *Ber. Bunsenges Phys. Chem*., 85, 883 (1981).
187.-Reiss-Husson,F. y Luzzatti,V., *J. Colloid Interface Sci.*, 21, 534 (1966).
188.-Stigter,D., *J. Colloid Interface Sci*., 23, 379 (1967).
189.-Stigter,D., *J. Phys. Chem.*, 78, 2480 (1974).
190.-Clifford,J. y Ppethica,B.A., *Trans. Faraday Soc*.,, 61, 182 (1965).
191.-Clifford,J., *Trans. Faraday Soc*., 61, 1276 (1965).
192.-Muller,N. y Birkhahn, R.H., *J. Phys. Chem.*, 71, 957 (1967).
193.-Muller,N. y Simsohn,H., *J. Phys. Chem.*, 75, 942 (1971).
194.-Muller,N. y Birkhahn,R.H., *J. Phis. Chem*., 72, 583 (1968).
195.-Svens,R. y Rosenholm,B., *J. Colloid Interface Sci*.,21, 634 (1966).
196.-Stigter,D., *4th Internat. Congr. Surface Activ., Brussels,2*, 1964, Gordon & Breach, New York (1967).
197.-Dill,K.A. y Flory,P.J., *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 78, 676 (1981).
198.-McBain,J., Kawakami,J. y Luca,H.P., *J. Am. Chem. Soc*., 55, 2762 ,2763 (1933).
199.-Mukerjee,P., *J. Colloid Sci*., 19, 722 (1964).
200.-Schulz,P.C., *Anales Asoc.Quím. Argentina*, 72, 529 (1984).
201.-Miguens,N., *Tesis*, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina (1973).
202.-Fromhertz,P., *Ber. Bunsenges Phys. Chem*., 85, 891 (1981).
203.-Tanford,C., "*The Hidrophobic Effect*", 1st Ed., Wiley, New York (1973).
204.-Muller,M., Pellerin,J.M. y Chen, W.W., *J. Phys. Chem*., 76, 3012 (1972).
205.-Drakenberg,T. y Lindman,B., *J. Colloid Interface Sci*., 44, 184 (1973).
206.-Clifford,J. y Pethica,,B.A., *Trans. Faraday Soc*., 61, 182 (1965).
207.-Walker,T., *J. Colloid Interface Sci*., 45, 372 (1973).
208.-Griffith,G.H., Dehlinger,P.H. y Van,S.P.,*J. Membrane Biol*., 15, 159 (1974).

209.-Ekwall,P., Mandell,L. y Solyom, P., *J. Colloid Interface Sci*., 35, 519 (1971).
210.-Stigter,D., *J. Phys. Chem*., 68, 3603 (1964).
211.-Fromherz,P., *Chem. Phys.Lett*., 77, 460 (1081).
212.-Hayter,J.B., *Ber. Bunsenges Phys, Chem*.,85, 887 (1981).
213.-Corkill,J.M., Goodman,J.F. y Walker,T., *Trans. Faraday Soc*., 63, 768 (1967).
214.-Fromherz,P., Chem,. *Phys. Lett.,* 77, 460 (1981).
215.-Stigter,D.,*J. Phys. Chem.,* 78, 2480 (1974).
216.-Fromherz,P., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*., 85, 891 (1981).
217.-Muller,N. y Birkhahn,R.H., *J. Phys. Chem*., 71, 957 (1967)
218.-Clifford,J., *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1276 (1965).
219.-Muller,N. y Simsohn,H., *J. Phys. Chem*., 75, 942 (1971).
220.-Muller,N. y Birkhahn,R.H., *J. Phys. Chem*., 72, 583 (1968).
221.-Svens,R,. y Rosenholm,,B., *J. Colloid Interface Sci*., 21, 634 (1966).
222.-Muller,N. , Pellerin,J.M. y Chen, W.W., *J. Phys. Chem.,* 76, 3012 (1972).
223.-Drakenberg,T. y Lindman,B., *J. Colloid Interface Sci*., 44, 184 (19730.
224.-Clifford,J. y Pethica,B.A., *Trans. Faraday Soc.,* 61, 182 (1965).
225.-Walker,T. , *J. Colloid Interface Sci*., 45, 372 (1973).
226.-Griffith,G.H., Dehlinger, P.H. y Van, S.P., *J. Membrane Biol*., 15, 159 (1974).
227.-Ekwall,P., Mandell, L. y Solyom, P., *J. Colloid Interface Sci*., 35, 519 (1971).
228.-Tartar,H.V., *J. Phys. Chem.,* 59, 1195 (1955).
229.-Schott.H.. *J. Pharm. Sci.,* 60, 1594 (1971).
230.-Tanford,C., *J. Phys. Chem*., 76, 3020 (1972).
231.-Stigter,D., J. *Colloid Interface Sci.,* 23, 379 (1967).
232.-Corkill,J.M. , Goodman,J.F. y Walker,T., *Trans. Faraday Soc*., 63, 768 (1967).
233.-Schulz,P.C., *Anales Asoc.Quím. Argentina,* 69, 185 (1981).
234.-Shinoda,K. y Soda, T., *J. Phys. Chem.,* 67, 2072 (1963).
235.-Tanaka,M., Kaneshina,S., Shin-No,K., Okajima,T. y Tomida,T., *J. Colloid Interface Sci*., 46, 132 (1974).
236.-Waggoner,A.S., Keith, A.D. y Griffith,O.H., *J. Phys. Chem*., 72, 4129 (1968).
237.-Griffth,O.H. y Waggoner,A.S., *Accounts Chem. Res*., 2, 17 (1969).
238.-Shinitzky,M., Diandoux,A., Gitler,C. y Weber,G., ,*Biochem*., 10, 2106 (1971).
239.-Schulz,P.C., *Anales Asoc. Quím. Argentina*, 71, 271 (1983).
240.-Brown,J., Sheppard,H. y Simpson,W., *Discuss. Faraday Soc*., 9, 261 (1950).
241.-Chapman,D., *J. Chem. Soc.,* 152 , 784 (1958).
242.-Chapman,D., *Q. Rev. Biophys*., 8, 185 (1975).
243.-Bendendouch,D. y Chen, S.H., *J. Phys. Chem*., 87, 153 (1983).
244.-Bunton,C.A., *La Chemica e l' Industria*, 60, 20 (1978).
245.-Caponetti,E., Triolo,R., Ho,P.C. Johnson,J.S., Magid,L.J., Butler, P. y Payne,K., *J. Colloid Interface Sci*., 116, 200 (1987).
246.-Okahabayashi,H., Okuyama,M y Kitagawa,T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 2264 (1975).
247.-Person,B.O., Drakenberg,T. y Lindman,B., *J. Phys. Chem*., 80, 2124 (1976).
248.-Rosenholm,J.B., Larsson,K. y Dihn-Nguyen,N., *J. Colloid Polym. Sci*., 255, 1098 (1977).
249.-Kuhn,W., *Kolloid Z*., 68, 2 (1934).
250.-Cartmell,E. y Fowles, G.W.A., "*Valencia y Estructura Molecular"*, Reverté,Madrid (1965).
251.-Hertz,H.E., Lindman,B. y Siepe,V., *Ber. Bunsenges Phys. Chem*., 73, 542 (!969).
252.-Debye,P. y Anacker,E.W., *J. Phys. Colloid Chem*., 55, 644 (1951).
253.-GÖtz.K.G, y Heckmann,K., *J. Colloid Sci.,* 13, 266 (1958).
254.-Missel,P.J., Mazer,N.A., Benedek,G.B. y Carey,M.C., *J. Phys. Chem.,* 87, 1264 (1983).
255.-Appell,J., Porte,G. y Poggi,Y., *J. Colloid Interface Sci*., 87, 492 (1982).
256.-Appell,J. y Porte,G., *J. Colloid Interface Sci.,* 81, 85 (1981).
257.-Porte,G., Appell,J. y Poggi,Y., J. *Phys. Chem.,* 84, 3105 (1980).
258.-Ozeki,S. e Ikeda,S., *J. Colloid Interface Sci*., 87, 425 (1982).
259.-Mazer,N.A., Benedek,G.B. y Carey,M.C., *J. Phys. Chem*., 80, 1075 (1976).
260.-Young,C.Y., Missel,M.J., Mazer,N.A., Benedek, G.B. y Carey,M.C., *J. Phys. Chem*., 82, 1044 (1980).
261.-Hayashi,S. e Ikeda, S., *J. Phys. Chem.,* 84, 744 (1980).
262.-Fromherz,P.,*Int. Symp. on Surfactants in Solution, Lund* (1982).
263.-Zachariasse,K.A., *Chem. Phys. Lett.,* 57, 429 (1978).
264.-Cogan,V,, Shinitzky,M., Weber, G. y Wishida,T., *Biochem.,* 12, 521 (1973).
265.-Zachariasse,K.A., Kühnle,W. y Weller,A., *Chem. Phys. Lett*., 73, 6 (1980).
266.-Trapp,H.J., *Tesis,* Gröningen (1953).
267.-Tartar,H.V. y Lelong,A.L.M., J. Phys. Chem., 59, 1185 (1955).

268.-Harned,H.S, y Owen,B.B., "*The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*", Reinhold, New York (1958).
269.-Satake,I., Tahara,T. y Matuura,R., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 319 (1969).
270.-Sanfeld,A., *IV Internationale Tangung Über Grenzflächenaktiven Stoffe*", 369 (1953).
271.-Stigter,D., *J.Phys. Chem*., 79, 1008 (1975).
272.-Stigter,D. y Overbeek,J.Th.G., *Proc. Int. Congr. Surface Activ., 2nd* , 1957, 1, 311 (1957).
273.-Stigter,D., Williams,R.J. y Mysels,K.J., *J. Phys. Chem*., 59, 330 (1959).
274.-Fernández,M.S. y Fromherz,P., *J. Phys. Chem.*, 81, 1755 (1977).
275.-Frahm,J., Diekmann,S y Haase,A., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 84, 566 (1980).
276.-Mukerjee,P., **J**. *Colloid Sci.*, 19, 722 (1964).
277.-Hoyer,H.W. y Marmo,A., *J. Phys. Chem*., 65, 1807 (1961).
278.-Stigter,D.,*Progr. Colloid & Polym. Sci*., 65, 45 (1978).
279.-Grahame,D.C.,., *J. Chem.Phys* 23, 1725 (1955).
280.-Mukerjee,P. y Banerjee,K., *J. Phys. Chem*.,68, 3567 (1964).
281.-Booth,F., *J. Chem. Phys*., 19, 391, 1327, 1615 (1951).
282.-Sparnaay,M.J., *Rec. Trav. Chim*., 77, 872 (1958).
283.-Bockris,J.O'M. y Reddy,A.K.N., "*Electroquímica Moderna*", Reverté, Barcelona (1980).
284.-Grahame,D.C., *Chem. Rev*., 41, 441 (1947).
285.-Grahame,D.C., *J. Am. Chem. Soc*., 80, 420 (1958).
286.-Grahame,D.C., *J. Chem. Phys.*, 23, 1725 (1955).
287.-Lindman,B. y Ekwall,P., *Mol.Cryst*., 5, 79 (1968).
288.-Mukerjee,P., *J. Phys. Chem*., 66, 943 (1962).
289.-Lindman,B. y Danielsson,I., *J. Colloid Interface Sci.*, 39, 349 (1972).
290.-Eriksson,J.c., Johansson,A. y Anderson,L.O., *Acta Chem. Scand*., 20, 230 (1965).
291.-Shinitzky,M. , Diandoux,A., Gitler,C. y Weber,G., *Biochem.*, 10, 2106 (1971).
292.-Sleter,J.C. y Franck,J., *"Introduction to Theoretical Physics"*, Mc Graw Hill, New York (1935).
293.-Mukerjee,P. y Ray,A., *J. Phys. Chem*., 70, 2150 (1966).
294.-Goddard,E.D., Harva,O. y Jones,T.G., *Trans. Faraday Soc*., 49, 980 (1953).
295.-Euken,A., *Z. Elektrochem*., 51, 6 (1948).
296.-Eigen,M., *Z. Elektrochem*., 56, 176, 836 (1952).
297.-Eigen,M. y Wicke,E., *J. Phys. Chem*., 58,702 (1954).
298.-Lottermoser,A. y Püschel,F., *Kolloid Z.*, 63, 175 (1933).
299.-Lange,H., *Kolloid Z.*, 121, 66 (1951).
300.-Samis,C.S. y Hartley,G.S., *Trans. Faraday Soc*., 34, 1288 (1938).
301.-Grieger,P.F. y Kraus,C.A., *J. Am. Chem. Soc*., 70, 3803 (1948).
302.-Grieger,P.F., *Ann. N.Y. Acad. Sci*., 51, 827 (1949).
303.-Vocks,J.F. y Tartar,H.V., *J. Phys. Chem*., 59, 1190 (1955).
304.-Corkill,J.M. y Goodman,J.F., *Trans. Faraday Soc*., 58, 206 (1962).
305.-Guggenheim,E.A., *Trans. Faraday Soc*., 36, 397 (1940).
306.-Anacker,E.W., *J. Colloid Sci*., 8, 402 (1953).
307.-Hoyer,H.W., Marmo,A y Zöllner,M., *J. Phys. Chem.*, 65, 1804 (1961).
308.-Hoyer,H.W., Doerr,I.L. y Zöllner,M., *J. Phys. Chem*., 68, 3494 (1964).
309.-Emerson,M.F. y Holtzer,A., *J. Phys. Chem*., 69, 3718 (1965).
310.-Vrij,A. y Overbeek,J.Th.G., J. *Colloid Sci*., 17, 570 (1962).
311.-Debye,P., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 51, 575 (1949).
312.-Shinoda,K., Nakagawa,T, Tamamushi,B. e Isemura,T., "*Colloidal Surfactants*", Academic Press, New York (1963).
313.-Debye,P., *J. Phys. Colloid Chem*., 52, 130 (1948).
314.-Clevens,H.B., *J. Phys. Colloid Chem*., 52, 130 (1948).
315.-Merrill,R.C. y Getty,R., *J. Phys. Colloid Chem*., 52, 774 (1948).
316.-Lottermoser,A. y Stoll,F., *Kolloid Z.*, 63, 49 (1933).
317.-Lottermoser,A. y Giese,E., *Kolloid Z.*, 73, 155 (1937).
318.-Tokiwa,F. y Ohki,K., *J. Phys. Chem*., 71, 1343 (1967).
319.-Schulz,P.C., *XVII Congr. Argentino Quím*.,2.1-10 (1983).
320.-Stigter,D.,Rec. Trav. Chim. Pays Bas., 73, 593, 611 (1954).
321.-Loeb,A.L., Overbeek,J.Th.G. y Wiersema,P.H., *"The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloid Particle*", MIT Press, Cambridge, (1960).
322.-Vincent,J.M. y Skoulios,A., *Acta Cryst.*, 20, 432 (1966).
323.-Schulz,P.C., *Anales Asoc. Quím. Argentina*, 72, 529 (1984).
324.-Bunton,C.A., y Wolfe,B., *J. Am. Chem. Soc*., 95, 3742 (1973).
325.-Bunton,C.A., Ohmerzetter,K. y Sepúlveda, L., *J. Phys. Chem*., 81, 2000 (1977).

326.-Hartley,G.S. y Roe,J.W., *Trans. Faraday Soc*., 36, 101 (1940).
327.-Davies,J.T. y Rideal,E.K.,*"Interfacial Phenomena*", Academic Press,New York (1961).
328.-Morawtz,H., *Adv. Catal*., 20, 341 (1969).
329.- Fendler,E.J. y Fendler,J.H., *Adv. Phys. Org. Chem*., 8, 271 (1970).
330.-Cordes,E.H. y Dunlap, R.B., *Accounts Chem. Res*., 2, 329 (1969).
331.-Bruice,T.C., *Enzimes*, 2, 217 (1970).
332.-James,A.D., Y Robinson,B.H., *J. Chem. Soc.,Faraday Trans*. I, 74, 10 (1978).
333.-Montal,M. y Gitler, G., *Bioenergetics*, 4, 363 (1973).
334.-Mittal,K.L., ed. "*Micellization, Solubilization and Microemulsions*", Plenum Press, New York (1977).
335.-Nash,T., *J. Colloid Sci*., 13, 134 (1958), 14, 59 (1959).
336.-Becher,P. y Taylor,E.G., *J. Colloid Sci*., 14, 519 (1959).
337.-Peper,H. y Taylor, E.G., *J. Colloid Sci*., 18, 318 (1963).
338.-Emerson,M.F. y Holtzer,A., J. Phys. Chem., 71, 3320 (1967).
339.-Shirahama,K y Kashiwabara,T., *J. Colloid Interface Sci*., 36, 65 (1971).
340.-Stigter,D., *J. Phys. Chem*., 68, 3605 (1964).
341.-Overbeek,J.Th.G. y Stigter,D., *Rec. Trav. Chim.*, 75, 1263 (1956).
342.-Huisman,F., *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschamp*. B 67, 367, 376, 388, 407 (1964).
343.-Stigter, D y Mysels,K.J., J. *Phys. Chem*., 59, 45 (1955).
344.-Stigter,D., *Proc. IV Intern. Congr. Surface Activ. Subst.* B, IV-2 (1964).
345.-Wiersema,P., *Tesis*,Univ. Utrecht (1964).
346.-Mukerjee,P., *J. Phys. Chem*., 66, 943 (1962).
347.-Prins,W y Hermans,J.J., *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschamp*. B 59, 162 (1956).
348.-Mysels,K.J. y Princen,L.H., *J. Colloid Sci.*, 12, 594 (1957).
349.-Vrij,A. y Overbeek,J.Th.G., J. *Colloid Sci*., 17,570 (1962).
350.-Mukerjee,P., *13th Meeting of the Am. Chem. Soc*., New York, Sept. 1957.
341.-Parker,R.A. y Wasik,S.P., *J. Phys. Chem*., 62, 967 (1958).
352.-Mukerjee,P., *J. Phys. Chem*., 66, 1733 (1962).
353.-Mukerjee,P.,*J. Colloid Sci*., 19, 722 (1964).
354.-Vrij,A., *Tesis*,Univ. de Utrecht (1959).
355.-Stigter,D. y Kerker,M., "Electromagnetic Scattering", Pergamon,New York (1963).
356.-Duyntee,E.F. y Grunwald,E., *J. Am. Chem. Soc*.,81, 4540,4542 (1959).
357.-Mukerjee,P. y Banerjee,K., *J. Phys. Chem*., 68, 3567 (1964).
358.-Behome,M.A.T y Cordes,E.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 260 (1965).
359.-Mukerjee,P., *Advan. Colloid Interface Sci*.,1, 241 (1967).
360.-Lindman,B, Wennerström,H. y Eikke,H.F., "*Micelles*", Topics in Current Chemistry n° 87, Springer-Verlag, New York (1980).
361.-Maitra,A. y Kumarjain,T.,*Colloids & Surf.*, 28, 19 (1987).
362.-McBain,J.W., *Trans. Faraday Soc*., 9, 99 (1913).
363.-Menger,F.M., *Accounts Chem. Res*., 12, 111 (1979).
364.-Mukerjee,P., Mysels,K.J. y Kapauan, P., *J. Phys. Chem.*, 71(13), 4166 (1967).
365.-Lindman,B, Kamenka,N. y Brun, B., *C.R. Acad. Sci. Paris*, t 278, 393 (1974).
366.-Danielsson,I, y Stenius,P., *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 264 (1971).
367.-Mukerjee,P., Mysels,K.J. y Dulin,C.I., *J. Phys. Chem.*, 62, 1390 (1958).
368.-Shinoda,K., Nakagawa,T., Tamamushi,B. e Isemura,T., "*Colloidal Surfactants*", Academic Press, New York, (1963).
369.-Mukerjee,P., *J. Phys. Chem*., 62, 1397 (1959).
370.-Mukerjee,P. y Mysels,K.J., *J. Phys. Chem*., 62, 1400 (1958).
371.-Mukerjee,P., *J. Phys. Chem.*, 62, 1405 (1958).
372.-Somasundaram,P., *J. Colloid Interface Sci*., 99, 128 (1984).
373.-Rieger,M.M.,*Cosmetics & Toiletries*, 101, 23 (1986).
374.-Fisher,L.R. y Oakenfull,D.G., *Chem. Soc. Rev.*, 6, 25 (1977).
375.-Phillips,J.N., *Trans. Faraday Soc*., 51, 561 (1955).
376.-Alba Mendoza,J., Gómez Herrera,C. y Pereda Marín, J., *Grasas y Aceites*, 24, 236 (1973).
377.-Williams,R.J., Phillips,J.N. y Mysels,K.J., *Trans. Faraday Soc*.,51, 728 (1955).
378.-Jones,G. y Bury,A., *Phil. Mag*., 4, 841 (1927).
379.-Murray,R.C. y Hartley, C.S., *Trans. Faraday Soc*.,31, 206 (1935).
380.-Hartley,C.S.,"*Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts*", Herrman, Paris (1936).
381.-Sasaki,T,Hattori,M., Sasaki,J. y Nukina,K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48(5), 1397 (1975).
382.-Stainsby,G. y Alexander, A.E., *Trans. Faraday Soc*., 46, 527 (1950).
383.-Hutchinson,E., Inaba,A. y Bailey,L.G., *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, 5, 344 (1955).

384.-Shinoda,K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26, 101 (1953).
385.-Shinoda,K., *Proc. 4th Int. Congr. Surface Active Subst*., 2, 527 (1964).
386.-Shinoda,K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26, 101 (1953).
387.-Stainsby,G. y Alexander,A.E., *Trans. Faraday Soc*., 46, 587 (1950).
388.-Koshinuma,M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 54, 3138 (1981).
389.-Koshinuma,M., y Sasaji,T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 2755 (1975).
390.-Koshinuma,M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 52, 1970 (1979).
391.-Elworthy,P.H.,, Florence,A.T. y McFarlane,C.B., *"Solubilization by Surface Active Agents"*,Chapman & Hall,London (1968).
392.-Murray,R.C., *Gen. Discuss. Faraday Soc.* JAN 206 (1935).
393.-Kataoka,M., Ueda,S, y Kambara,T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 10, 1442 (1980).
394.-Malik, W.V., Ahmed,S.I. y Jain,A.K., *Kolloid Z.u.Z. Polymere*, 218, 155 (1967).
395.-Schulz,P.C., *Disertación, XVII Congr. Arg. Qca*.,Corrientes (1987).
396.-Schulz,P.C., *Colloids & Surfaces* 34, 69 (1988/89).
397.-Hayter,J.B., y Zemb,T., *Chem. Phys. Lett.*, 93, 91 (1982).
398.-Marchal,J.P., Canet,D., Nery,H., Robin-Llerbier,B. y Cases,J.M., *J. Colloid Interface Sci*., 99, 349 (1984).
399.-Miguens,N., *Tesis*, Univ. Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina (1973).
400.-Mysels,K.J. y Kapauan,P., *J. Colloid Sci.*, 16, 481 (1961).
401.-Flockhart, B.D., *J. Colloid Sci*., 16, 484 (1961).
402.-Balmbra,R.R., Clunie,J.S., Corkill,J.M. y Goodman,J.F., *Trans. Faraday Soc*., 60, 974 (1964).
403.-Elworthy,P.H. y McFarlane,C.B., *J. Pharm. Pharmacol*., 14, 1007 (1962).
404.-Davies,J.T. y Rideal, E.K., "*Interfacial Phenomena*", Academic Press, New York (1961).
405.-Williams,R.J., Phillips,J.N. y Mysels,K.J., *Trans. Faraday Soc*.,51, 728 (1955).
406.-Bunton,C.A., *Catal.Rev.Sci.Eng*., 20, 1 (1979).
407.-Mukerjee,P. y Mysels,K.J., *"Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems"*, NSFDS-NBS 36, U.S. Government Printing Office, Washington,D.C. (1971).
408.-Fendler,J.H. y Fendler,E.J., *"Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems"*, Academic Press, New York (1975).
409.-Cordes,E.H. y Gitler,C., *Progr. Bioorg. Chem*., 2, 1 (1973).
410.-Menger,F.M. y Jerkunica,J.M., *J. Am. Chem. Soc*., 100, 688 (1978).
411.-Stauff,J., *Kolloid Z*., 96, 246 (1941).
412.-McBain,M.E.L., Dye, W.B. y Johnson,S.A., *J. Am. Chem. Soc*., 61, 321 (1939).
413.-McBain,M.E.L., *J. Colloid Sci*., 10, 223 (1955).
414.-Ekwall,P., *Kolloid Z.*, 80, 77 (1937).
415.-Mukerjee,P., Mysels,K.J. y Dulin,C,I., *J. Phys. Chem.*, 62, 1390 (1958).
416.-Mukerjee,P., *J. Phys. Chem*., 62, 1937 (1958).
417.-Mukerjee,P., J. *Phys. Chem*., 62, 1404 (1958).
418.-Bair,E.J. y Kraus,C.A., *J. Am. Chem. Soc*., 73, 1129 (1951).
419.-Kuhny,D.W. y Kraus,C.A., J. *Am. Chem. Soc*., 72, 3676 (1950).
420-McDowell,M.J. y Kraus,C.A., *J. Am. Chem. Soc*., 73, 2173 (1951).
421.-Mukerjee,P., *J. Phys. Chem*., 69, 2821 (1965).
422.-Franks,F. y Smith,H.T., *J. Phys. Chem*., 68, 3581 (1967).
423.-Mukerjee,P. y Mysels,K.J., *J. Phys. Chem*., 62, 1400 (1958).
424.-Packter, A. y Donbrow,M., *Proc. Chem. Soc*., 220 (1962).
425.-Mysels,K.J. y Kapauan,P., *J. Colloid Sci*., 16, 481 (1961).
426.-Shedlowski,L., Jakob,C.W. y Epstein,M.B., *J. Phys. Chem*., 67, 2075 (1963).
427.-Marchi,J. y Eyring,H., *Chemistry*, 37, 26 (1964).
428.-Mukerjee,P., *J. Phys. Chem.*, 69, 2821 (1965).
429.-Horne,R.A., Almeida, J.P., Day, A.F.,y Yu, N-T, *J. Colloid Interface Sci*.,**35**(1),77 (1971).
430.-Luck, W.,*Fortsch. Chem. Forsch*.,**4**,653 (1964).
431.-Shimabayashi,S., *Kagaku No Ryoiki Zokan* Ser.# **106** ,153,(1973).
432.-Corkill,J.M. y Goodman,J.F., *Advan. Colloid Interface Sci*., 2, 297 (1969).
433.-Alexander, A.E. y Johnson, P. *"Colloid Science"*, University Press, Oxford (1950)
434.-Fotografía de los autores.
435.-M Gradzielski, The rheology of vesicle and disk systems-Relations between macroscopic behaviour and microstrucutre, *Curr. Opinion in Coll. Interface Sci*., **16** (2011) 13-17].
436.-Ferguson JL, Brown HG, *J Am. Oil, Chem. Soc*. 45, 120-127 (1968) –
437.-Franck FC (1958) *Diiscuss. Faraday Soc.* 25, 19-22
438.-Helfrich W (1974) *Phys. Lett*., 50a, 115-116.

439.-Mazer NA, Benedeck GB, Carey MC, (1980) *Biochemistry*, 19, 601-615
440.-Lasic DD; (1982), *Biochim. Biophys. Acta*, 692, 501-502
441.-Cornell MA Middlehurst J, Separovic, F (1986) *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 86, 163-178
442.-Lasic DD, (1987) *J. Theoret. Biol*. 124, 35-41
443.-Schurtenberger P, Mazer N Walvogel S, Kanzig W (1984) *Biochim. Biophys. Acta*, 775, 111-114.
444.-DD Lasic, The mechanism of vesicle formation, *Biochem J*, (1988) 256, 1-11,
445.-Queinoz de Amaral,L., Freire Pimentel,C, y Tavares,M.R., *Acta Cryst. A* 34, S 118 (1978).
446.-Queinoz de Amaral,L, Freire Pimentel,C. y Tavares,M.R., *J. Chem. Phys.*, 71, 2940 (1979)],
447.-Ekwall P., "*Advances in Liquid Crystals*", Vol. 1, Glenn H. Brown, Ed., Academic Press, New York (1975)
448.-Forrest, B.J. y Reeves, L.W., *Chem. Rev.,* 81(1), 1 (1981)
449.-Queinoz de Amaral,L, Freire Pimentel, C. y Tavares,M.R., *J. Chem. Phys.,* 71, 2940 (1979).
450.-Ghosh SK, Rathee V, Krishnaswamy R, Raghunathan VA, Sood AK, Re-entrant phase behavior of a concentrated anionic surfactant system with strongly binding counterions, *Langmuir* 2009, 25, 8497-8506
451.-Colafemmina G, Recchia R, Ferrante AS, Amin S, Palazzo G, Lauric acid –induced formation of a lyotropic nematic phase of disk-shaped micelles*, J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 7250-7260.
452.-DD Lasic, Mixed micelles in drug delivery, *Nature*, **355**, 279 - 280 (16 January 1992).
453.-P.C. Schulz, M. Abrameto, J.E. Puig, F.A. Soltero-Martínez y A. González-Alvarez, "Phase Behavior of the Systems n-Decanephosphonic Acid - Water and n-Dodecanephosphonic Acid- Water", *Langmuir,* **12/12**, 3082-3088 (1996)
454.-R.M. Minardi, P.C. Schulz y Bruno Vuano, "The Aggregation of n-Dodecanephosphonic Acid in Water", *Colloid Polym. Sci* **274/11**, 1089-1093. (1996)],
455.-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*, 2013, 117, 6231-6240
456.-DN LeBard, BG Levine, R DeVane, W Shinoda, ML Klein, Premicelles and monomer exchange in aqueous surfactant solutions above and below the critical micelle concentration, *Chem Phys Lett* 522,(2012) 38-42
457.-F. Krafft, A. Stern, Hermann Wiglow: "Über das Verhalten der fettsauren Alkalien und Seifen in Gegenwart von Wasser Teil I und II" (El comportamiento de los álcalis de ácidos grasos y jabones en presencia de agua, Partes 1 y 2). *Ber. Dt. chem. Ges.* 27 (1894), vol **4**, 1747–1761. Parte 3: "Die Seife als Krystalloide" (Jabones como cristaloides**), 28** (1895), Vol. 3, 2566–2573. Parte 4: "Die Seife als Colloide" (Jabones como coloides), **28** (1895), Vol. 3, 2573–2582.
458.-F. Krafft, Anton Strutz: "Über das Verhalten seifenähnlicher Substanzen gegen Wasser" (Sobre el comportamiento de sustancias semejantes a jabones en agua). *Ber. Dt. chem. Ges.* **29** (1896), 2, 1328–1334. –
459.-F. Krafft: "Über eine Theorie der colloidalen Lösungen" (Sobre una teoría de las soluciones coloidales). *Ber. Dt. chem. Ges.* **29** (1896), 2,1334–1344.
460.-Pierre Simon marquis de Laplace, *Traité de Mécanique Céleste*, volumen 4, (Paris: Courcier, 1805), *Supplément au dixième livre du Traité de Mécanique Céleste*. En la página 2 del *Supplément*, Laplace afirma que la acción capilar se debe a *"... les lois dans lesquelles l'attraction n'est sensible qu'à des distances insensibles; ..."* (… las leyes bajo las cuales la atracción solo es sensible a distancias infinitesimales …).
461.-Hey, M.J, Al-Sagheer, F, *Langmui.r*, 10, 1370 (1994).].
462.-Leermakers, F.A.M., Sdranis, Y.S, Lyklema, J, Groot, R.D., *Colloids Surfaces A*, 85, 135 (1994).
46**3.-Sela, Y., Magdassi, S., Garti, N., *Colloids Surfaces A*, 83, 143 (1994).**
464..-Rodríguez M.S., Albertengo L., Etcheverry M., Schulz P.C., "Studies on N-methylene phosphonic chitosan", *Colloid Polym Sci* **283,** 1298-1304 (2005)
465.-Sela, Y., Magdassi, S, Garti, N., *Colloids Surfaces A*, 83, 143 (1994).
466.-N. Ise, T Okubo,M Sigimura, K Ito,HJ Nolte, *J Chem Phys*, 78, 536-540 (1983)
467.-N. Ise, T. Konishi, B.V.R. Tata, How homogeneous are "homogeneous dispersions"? Counterion - mediated attraction between like charged species, *Langmuir*, 15,4176-4184 (1999)
468.-T. Yoshiyama, I. S. Sogami, *Lamgmui*r, 3, 851-853 (1987)
469.-Wiegner, G, Marshall, C., *Z. physik. Chem.*, **140**, 1, 39 (1929),
470.-Packter, A., *Z. physik. Chem.*, **211**, 40 (1959)

-02-

CONDUCTIVIDAD DE SURFACTANTES
I
SURFACTANTES NO MICELIZADOS Y DETERMINACION DE LA CONCENTRACION MICELAR CRITICA

CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES MICELARES Y SUBMICELARES DE ANFIFILOS PUROS

Propiedades eléctricas de los sistemas dispersos libres

La introducción de una fase dispersa en un medio de dispersión provoca la variación de sus propiedades eléctricas: la conductividad eléctrica y la constante dieléctrica, así como implica la aparición de nuevos efectos, los electrocinéticos: la electroforesis y, para los sistemas relativamente gruesos que precipitan en el campo gravitatorio (o en un campo centrífugo), las corrientes y de los potenciales de sedimentación.

Las curvas de conductividad específica (κ) y equivalente (Λ) de soluciones diluidas de anfifilos electrólitos vs. concentración (o $\sqrt{c}$) han jugado un papel esencial en el desarrollo de la teoría de formación de micelas. La curva de Λ vs. $\sqrt{c}$ (siendo c la concentración normal) muestra formas características que difieren grandemente de la de los electrólitos fuertes típicos 1:1, como por ejemplo las de la **Figura 1**. Considérense primero soluciones de sales de n-alcanos primarios, se ve que la sección inicial de la curva cae cercana a la pendiente de Onsager para un electrólito 1:1 fuerte. Las sales de longitud de cadena de C_{18} o más muestran una pendiente inicial considerablemente mayor que la de una sal simple 1:1 (ver ref. **1**) Luego hay un descenso abrupto de la curva de Λ. Esta sección descendente es sucedida por una parte horizontal o, más usualmente, ligeramente ascendente.

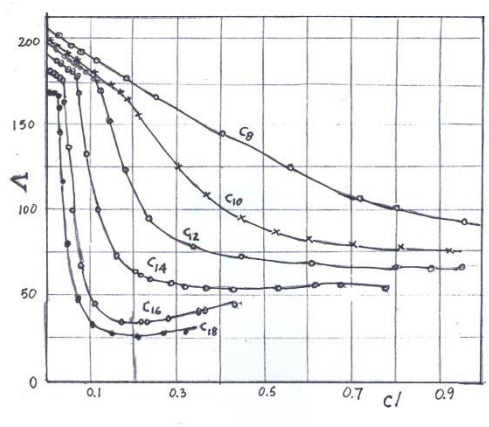


Figura 1: Conductividades equivalentes de soluciones de clorhidratos de n-alquilamina [2].

Algunas relaciones de conductividad

El cambio de la conductividad eléctrica de un medio de dispersión al introducir en éste partículas de una fase dispersa puede estar relacionado con dos circunstancias:

1) con la sustitución de una parte del volumen del medio por partículas de conductividad distinta y

2) con la incorporación de las propias partículas a la transferencia eléctrica por de su movimiento en el campo eléctrico externo (electroforesis).

El primer efecto en los sistemas dispersos libres (por regla general, diluidos) es generalmente pequeño; además, para partículas con alta conductividad (por ejemplo, metálicas) en un medio acuoso, debido a los efectos de polarización en la superficie de las mismas, habitualmente no ocurre un crecimiento notable de la conductividad eléctrica por flujo de la corriente eléctrica a través de las propias partículas.

La aportación del movimiento electroforético de las partículas de la fase dispersa a la conductividad eléctrica específica κ_V del sistema disperso puede considerarse introduciendo un sumando proporcional a la concentración de las partículas n:

$$\kappa_V = \kappa_o + \frac{q_1 n v_o}{E} \qquad (1)$$

donde κ_V y κ_o representan la conductividad eléctrica específica del sistema disperso en su conjunto y del medio de dispersión, respectivamente; v_o es la velocidad del movimiento de las partículas; la relación v_o/E = u, la *movilidad de las partículas*, y q_1, la carga eficaz relacionada con el desprendimiento de la partícula de su capa difusa de contraiones. Suponiendo que este desprendimiento tiene lugar por el límite de deslizamiento, para partículas esféricas pequeñas en comparación con $1/\kappa$ = distancia de Debye, se puede escribir:

$$\kappa_V = \kappa_o + \frac{8\pi\varepsilon^2\varepsilon_o^2 r\zeta^2 n}{3\eta} \qquad (2)$$

y, para $r\kappa >> 1$:

$$\kappa_V = \kappa_o + \frac{4\pi\varepsilon^2\varepsilon_o^2 r^2\kappa\zeta^2 n}{\eta} \qquad (3)$$

Las investigaciones experimentales demuestran que los valores de la conductividad eléctrica específica de un sistema disperso dependen de la frecuencia del campo exterior. Tal dispersión de la conductividad eléctrica está relacionada con la variación del carácter de los efectos de polarización en altas frecuencias.

La conductividad molar y equivalente

La relación entre la conductividad molar y la equivalente es:

$$\Lambda_{molar} = z\Lambda \qquad (4)$$

siendo z la carga del ion tensioactivo. La conductividad molar es una especie de conductividad por partícula.

La conductividad específica iónica está dada por:

$$\kappa_i = z_i c_i F u_i \qquad (5)$$

donde z_i, u_i y c_i son la valencia, movilidad y concentración (en equivalentes/cm^3) del ion i, y F la constante de Faraday. La conductividad equivalente iónica es:

$$\lambda_i = F u_i \qquad (6)$$

La movilidad está dada por:

$$u_i = \frac{z_i e}{6\pi\eta r_i} \qquad (7)$$

(ecuación de movilidad de Stokes). Aquí η es la viscosidad del medio, y r_i el radio hidrodinámico de la especie i.

La ecuación de Nernst-Einstein establece que:

$$\lambda_i = \frac{z_i e F D_i}{k_B T} = \frac{z_i F^2 D_i}{RT} \qquad (8)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión de la especie i.

El número de transporte o transferencia de una especie cualquiera está dada por:

$$T_i = \frac{c_i u_i}{\sum_j c_j u_j} \qquad (9)$$

donde la suma se extiende a todos los componentes iónicos de la solución.

La ecuación de Debye-Hückel-Onsager da la dependencia de la conductividad iónica con la fuerza iónica de la solución:

$$\lambda_i = F u_i = F\left[u_{o,i} - \kappa\left(\frac{z_i e}{3\pi\eta} + \frac{u_i e^2 \omega}{6\varepsilon\varepsilon_o k_B T}\right)\right] = \lambda_o - (A + B\lambda_o)\sqrt{I} \qquad (10)$$

donde

$$\omega = z_+ z_- \frac{2q}{1+\sqrt{q}} \quad ; \quad q = \frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \cdot \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{z_+\lambda_+ + z_-\lambda_-} \qquad (11)$$

Para agua como solvente:

$$A = 0{,}031203 z_i^2 \sqrt{T} = \frac{z_i e F}{\eta} \left[\frac{2 z_i^2 e^2 N_A}{3\pi\eta \; \varepsilon k_B T} \right]^{1/2} \qquad (12)$$

$$B = 2012{,}3 \omega T^{-3/2} = \frac{e^2 z_i^2 \omega}{24\pi\varepsilon k_B T} \left[\frac{2 z_i^2 e^2 N_A}{\pi\varepsilon k_B T} \right]^{1/2} \qquad (13)$$

donde la viscosidad está en poises y la conductividad en Scm^2eq^{-1}. Para agua a 25 °C, con iones monomonovalentes, A = 60,20 y B = 0,229 **[3]**.

La conductividad molar (estrictamente, a dilución infinita) de un electrólito es:

$$\Lambda_{molar} = \lambda_+ \nu_+ + \lambda_- \nu_- \qquad (14)$$

donde ν_+ y ν_- son el número de iones positivos y negativos que es necesario para formar una molécula del electrólito.

Para hallar la conductividad equivalente a dilución infinita, especialmente cuando la dimerización y la hidrólisis de las sales medidas presentan complicaciones en la determinación gráfica, puede usarse la ecuación de Shedlovsky **[4]**:

$$\Lambda_o = \frac{\Lambda + B\sqrt{c}}{1 - A\sqrt{c}} \qquad (15)$$

usando la conductividad Λ a diferentes concentraciones c. Para electrolitos 1:1 en agua a 25 °C, A = 0,2289 y B = 60,19. Esta ecuación es sólo aplicable en la región de soluciones muy diluidas (c < 0,001 M), donde se espera que sea aplicable la ley límite de Debye-Hückel.

Variación de la conductividad con la concentración para la sal completa

La ecuación límite de Onsager para la conductividad equivalente de un electrólito completo a altas diluciones tiene la forma:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \left[\frac{2{,}801 \times 10^6 |Z_1 Z_2| q\Lambda^\circ}{(\varepsilon T)^{3/2}(1 + \sqrt{q})} + \frac{41{,}25(|Z_1| + |Z_2|)}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{I} \qquad (16)$$

donde I es la fuerza iónica, ε la constante dieléctrica del medio, y

$$q = \frac{|Z_1 Z_2|}{(|Z_1| + |Z_2|)(|Z_1| T^\circ_2 + |Z_2| T^\circ_1)} \quad = ½ \text{ para electrólitos simétricos} \qquad (17)$$

siendo T°_i el número de transporte a dilución infinita del ión i.
Para electrólitos 1:1, la ecuación anterior se transforma en:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (B_1 \Lambda^\circ + B_2)\sqrt{c} \qquad (18)$$

con $B_1 = 8{,}204 \times 10^5 (\varepsilon T)^{-3/2}$ y $B_2 = 82{,}5/[\eta(\varepsilon T)^{-1/2}$

Para concentraciones moderadas, y especialmente para electrólitos 1:1, la ecuación de Onsager se transforma en:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \left[\frac{2{,}801 \times 10^6 |Z_1 Z_2| q\Lambda^\circ}{(\varepsilon T)^{3/2}(1 + \sqrt{q})} + \frac{41{,}25(|Z_1| + |Z_2|)}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \right] \frac{\sqrt{I}}{(1 + \kappa a)} \qquad (19)$$

donde $\kappa = 50{,}29 \times 10^8 (\varepsilon T)^{-1/2} \sqrt{I}$ es la inversa de la distancia de Debye, y *a* el tamaño de los iones (distancia de máxima aproximación de los centros de los iones). Para electrólitos 1:1, esta ecuación se transforma en:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (B_1 \Lambda^\circ + B_2)\sqrt{c}/(1 + Ba\sqrt{c}) \qquad (20)$$

donde $B = 50{,}29 \times 10^8 (\varepsilon T)^{-1/2}$.

Dependencia de κ con la frecuencia

La conductividad específica depende de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Cuando un campo eléctrico alternante se aplica a la solución de surfactante, la contribución principal a la conductividad surge de los movimientos de los contraiones alrededor de la micela, siguiendo al campo. A bajas frecuencias (100-500 Hz) los contraiones pueden moverse de un lado a otro de la micela, creando un campo eléctrico adicional que se opone al aplicado y consecuentemente decreciendo la conductividad. Ese movimiento no es posible a frecuencias muy altas (> 10 kHz), en las cuales la conductividad se hace mayor. La dependencia entre conductividad específica y frecuencia a 20 °C, por ejemplo, se grafica en las **Figuras 2 y 3** para clorhidrato de dodecilamina y perfluoroctanoato de cesio respectivamente [5]. Para clorhidrato de dodecilamina a cada temperatura y concentración, κ crece con la frecuencia en el intervalo de baja frecuencia, y permanece constante a altas frecuencias. Esos cambios son evidentes tanto a bajas como a altas concentraciones. Para las soluciones de perfluoroctanoaato de cesio a bajas concentraciones, la conductividad específica permanece casi constante para todas las frecuencias exploradas. Sólo las concentraciones mayores muestran un incremento de κ al aumentar la frecuencia. Esto era de esperar porque el ión Cs^+ es más pesado que el Cl^- y consecuentemente tienen menor movilidad. Sin embargo, es probable que a altas concentraciones algunos de los iones Cs^+ unidos a las micelas puedan desprenderse de ellas cuando la frecuencia es baja, aumentando la concentración de contraiones libres en solución y consecuentemente la conductividad.

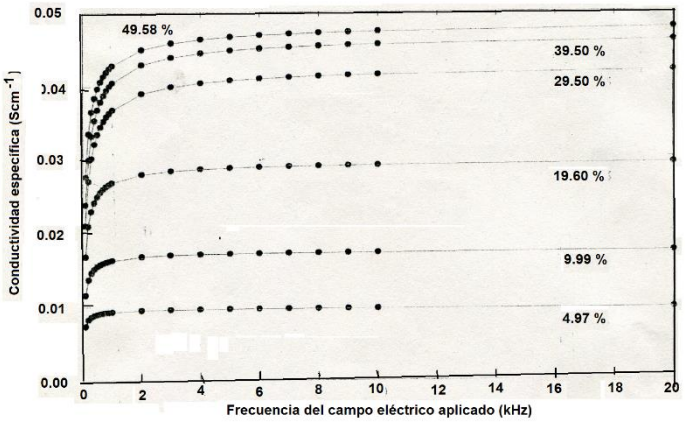


Figura 2: Conductividad específica vs. frecuencia de sistemas agua -clorhidrato de dodecilamina a 20 °C a diferentes concentraciones. [5].

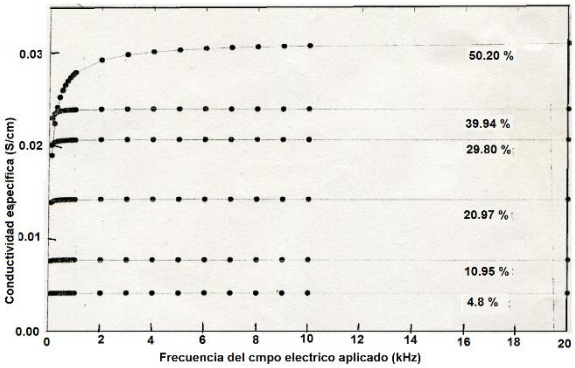


Figura 3: Conductividad específica vs. frecuencia de sistemas agua -perfluoroctanoaato de cesio a 20 °C a diferentes concentraciones. [5].

Algunos resultados de conductividad equivalente de iones tensoactivos **[6]**

Dodeciltrimetilamonio: $\lambda_{DTA+} = 14{,}5x10^4$ S m^2 mol^{-1}

Tetradecioltrimetilamonio $\lambda_{TTA+} = 13{,}5x10^4$ S m^2 mol^{-1}

Hexadecil (cetil) trimetilamonio $\lambda_{CTA+} = 11{,}5x10^4$ S m^2 mol^{-1}

Deciltrimetilamonio $\lambda_{DeTA+} = 20x10^4$ S m^2 mol^{-1} [7]

Dodecilsulfato de sodio $\Lambda°_{SDS} = 21,6 \pm 0.3$ S.cm^{2}mol^{-1} [8]

DETERMINACION DE LA CONCENTRACION MICELAR CRITICA (cmc o CMC)

En general, la cmc se encuentra por el punto de cambio brusco de conductividad equivalente con $\sqrt{c}$, o del cambio de pendiente de la conductividad específica vs. c. Aparte de las técnicas que se ven en este apartado, en el siguiente capítulo se verán otras.

Formulación de Gonick de la zona alrededor del mínimo

La región donde se produce el cambio abrupto de pendiente de la conductividad equivalente en soluciones diluidas de surfactantes corresponde generalmente a la cmc. La forma de esta curva en relación con la ley de acción de masas, aplicada al proceso de formación de micelas, ha sido discutida por Grindley y Bury **[9]** y Hartley **[10]** y otros. A altas concentraciones el aumento de Λ (y luego una caída) probablemente indica una posterior modificación de la forma micelar. En la región en que Λ cae bruscamente y tiene un mínimo, Gonick **[12]** mostró que la conductividad equivalente es dada por una relación del tipo:

$$\Lambda = \Lambda/\sqrt{c} + B\sqrt{c} \qquad (21)$$

o

$$\Lambda\sqrt{c} = A + Bc \qquad (22)$$

(**v. Figuras 4 y 5 y Tabla I)** en las cuales A y B son constantes que dependen, a la misma temperatura, primariamente del anión y del catión, respectivamente. Por ejemplo, para estearato, miristarato y palmitato de K, las pendientes B a 90 °C son 155, 154 y 155, respectivamente **[11]**.

Tabla I

Aplicación de la ecuación $\Lambda = \Lambda/\sqrt{c} + B\sqrt{c}$ a conductividades de electrolitos coloidales (c en normalidad) [**11].**

Compuesto	C_{min}	B	A	BC_{min}	Ref
Dodecanoato de K, 90 °C	0,26	138	36	35,9	47
Tetradecanoato de K, 90 °C	0,14	155	22,4	21,7	47
Hexadecanoato de K, 90 °C	0,11	155	17	17,1	47
Octadecanoato de K, 90 °C	0,10	154	15	15,4	47
Hexadecanoato de sodio, 90 °C	0,14	114	14	16	47
Dodecanoato de potasio, 25 °C	0,14	61	9,5	8,6	48
Decilsulfato de sodio, 25 °C	0,24	37,5	9,5	9,0	50
Oleato de K, 18 °C	0,073	55	4,0	3,9	51
Oleato de sodio, 18 °C	0,20	22	4,4	4,4	51
Clorhidrato de octadecilamonio,60 °C	0,045	58	2,8	2,6	52
Clorhidrato de hexadecilamonio, 60 °C	0,053	78,3	3,95	4,15	53
Clorhidrato de tetradecilamonio, 60 °C	0,16	64	10,7	10,55	53
Clorhidrato de dodecilamonio, 60 °C	0,062	43,8	26,3	27,1	52
Clorhidrato de dodecilamonio, 25 °C	0,5	21,4	10	10,7	52
Ácido undecilsulfónico, 25 °C	0,16	215	3,2	34	54
Ácido dodecilasulfónico, 25 °C	0,15	209	24	24	54
Ácido tetradecilsulfónico, 25 °C	0,09	200	16	18	54

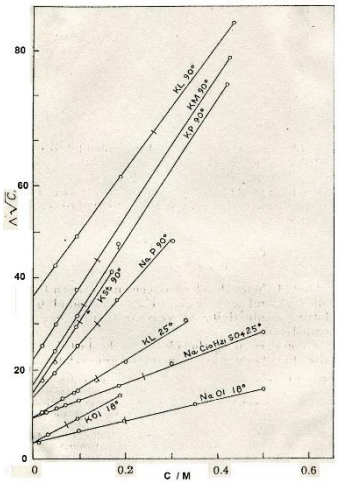
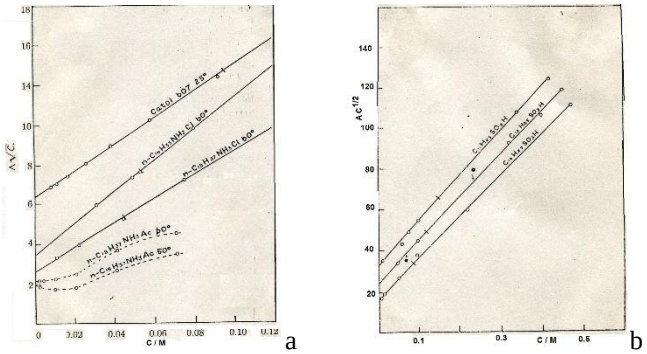


Figura 4: Gráfico de la ecuación $\Lambda\sqrt{c} = A + Bc$ para sales de sodio y potasio de ácidos grasos de cadena larga, L: dodecanoato, M: tetradecanoato, P: hexadecanoato, O: oleato, S: octadecanoato [11

La ordenada en el origen A depende del anión y del catión. Así, para oleatos de sodio y de potasio los valores de A a temperatura ambiente son 4,4 y 4,0, respectivamente. Para palmitatos de sodio y de potasio, ambos a 90 °C, A = 14 y 17, respectivamente. Cuanto menor el anión (y consecuentemente más móvil) mayor el valor de A. Así, para estearato (C_{18}), palmitato (C_{16}), miristrat(C_{14}) y laurato (C_{12}) de potasio a 90 °C, A crece en el mismo orden: 15, 17, 22.4 y 36.



a b

Figura 5: a) Gráfico para le ecuación $\Lambda\sqrt{c} = A + Bc$ para cloruros de hexadecil y octadecil amonio y catol 607 (cloruro de N-(dodecil-colamino-formil-metil)piridinio). Se muestra el acetato de octadecilamonio como comparación. b): ídem para ácidos undecil, dodecil y tetradecilsulfónicos [11].

Tanto A como B crecen con la temperatura, igual que $c_{mín}$.

Las movilidades del catión y del anión afectan en sentidos opuestos a $c_{mín}$. Cuanto mayor es la movilidad del catión, menor es $c_{mín}$. Pero acrecentando la movilidad del anión, crece $c_{mín}$.

La conductividad mínima, marcada con cortas barras atravesando las rectas en la **Figura 4**, ocurre a una concentración igual a $c_{mín} = A/B$ (obtenida de $d\Lambda/dc\,|_{c = cmin} = 0$) y las dos partes de la conductividad equivalente $A/\sqrt{c}$ y $B\sqrt{c}$ son iguales en este mínimo.

Puesto que la conductividad específica κ está fijada para un volumen determinado de solución, refleja directamente los cambios en concentración y movilidad de las especies conductoras presentes en la solución, es interesante transformar la ecuación de Gonick en la forma:

$$\Lambda c = 1000\kappa = Ac^{1/2} + Bc^{3/2} \qquad (23)$$

Los electrólitos coloidales en la región en discusión se comportan como si la conductividad fuera debida a dos especies iónicas, cuyo producto movilidad por concentración de uno de ellos crece con la raíz cuadrada de la concentración total, y el del otro con la potencia 3/2 de c.

Influencia de la micelización de los contraiones

En gráficos en los que la conductividad específica κ del anfifilo se grafica vs. c, la cmc es indicada por la intersección de dos líneas rectas (v. **Figura 6)**.

Si durante la formación de micelas no ocurre agregación de contraiones, debería haber un aumento de conductividad porque la micela es (al menos en primera aproximación) una partícula de volumen igual a la suma del volumen de sus n monómeros componentes, y consecuentemente por la ley de Stokes la resistencia a su movimiento debería ser solamente $1/\sqrt{n}$ de la ejercida sobre n iones simples, mientras que su carga es n. Las micelas deberían entonces moverse más rápidamente que los iones simples y conducir a una conductividad $n^{2/3}$ mayor que la debida a los n iones simples.

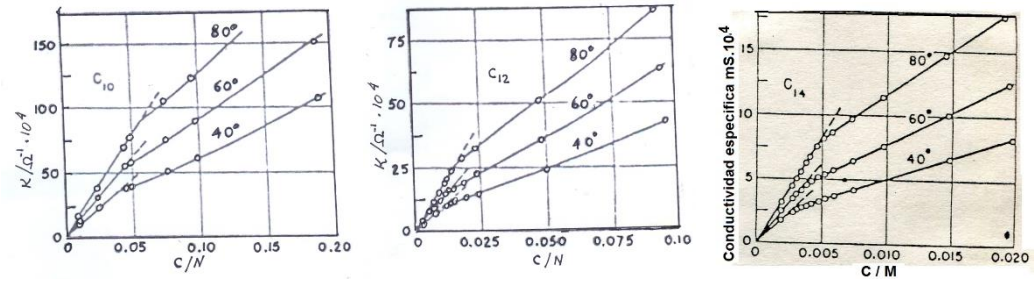


Figura 6: Conductividad específica vs. concentración para decil (C_{10}), dodecil (C_{12}) y tetradecil (C_{14}) sulfatos de sodio [12].

En las interpretaciones antiguas de McBain de las curvas de Λ, el efecto anterior daría cuenta del aumento de conductividad equivalente luego del mínimo, siendo la caída precedente atribuida a una disociación electródica decreciente.

Subsiguientemente, se halló que este incremento en movilidad micelar, comparada con la de los iones simples, puede ser usado para explicar el aumento de Λ que, en ciertos casos, acompaña a la iniciación de la formación de micelas. Donde hay un mínimo y un aumento posterior de Λ, esto debe atribuirse a otras causas.

La caída en conductividad equivalente que acompaña a la formación de micelas necesariamente se origina en la inclusión dentro de la micela de un considerable número de contraiones. Estos iones efectivamente neutralizan una carga equivalente de la micela y además son eliminados ellos mismos del proceso de conducción. Ambos efectos conducen a una reducción de Λ. Sin embargo, si hay una carga suficientemente alta de la micela (z_m) aún se producirá un aumento de Λ por encima de Λ_o.

Cuanto más baja sea la cmc, y cuanto menor sea la conductividad de los contraiones, más probablemente las micelas que surjan serán capaces de producir un incremento de Λ **[13]**. Se han observado varios sistemas que muestran máximos **[14]** en las curvas de Λ vs. √c, como los iodatos de 1-hexadecil- y 1-octadecil- piridinio y de la serie de compuestos de la **Figura** 7. También, aunque el cloruro de 1-octadecilpiridinio **[15]** y de dodecil 1-amonio **[16]** muestran curvas normales en solución acuosa, se hallan máximos por agregado de metanol **[15]** o etanol **[16].**

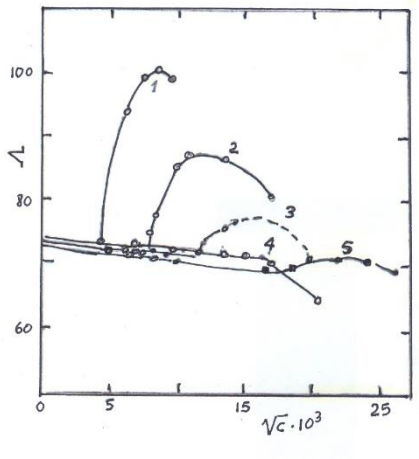


Figura 7: Conductividad de bromatos de amonio cuaterna-rios de cadena larga, 1: octadeciltrimetilamonio, 2: octadeciltributilamonio, 3: octadeciltripropilamonio, 4: octadeciltrietilamonio, 5: hexadeciltributilamonio [1].

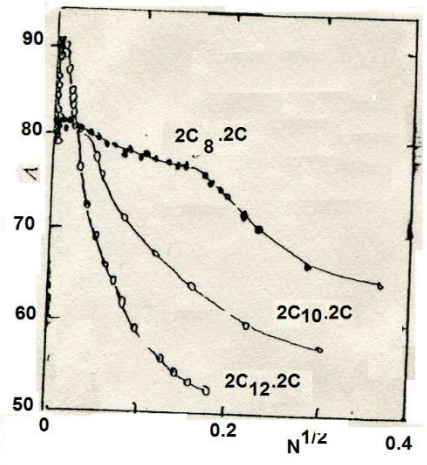


Figura 8: Conductividad equivalente de clorhidratos de dialquildimetilamonio a 30°C [18].

También hay máximos en las curvas de Λ para soluciones acuosas de cloruro de dialquilamonio de cadena larga **[18] (**Figura 8**)** Esos máximos se hacen más pronunciados con el incremento del peso molecular y ocurren a mucho más bajas concentraciones con los miembros más altos de la serie.

En un estudio de los efectos de la composición y la temperatura sobre la conductividad de la solución de algunas sales de cadena larga en mezclas de propanol/agua y ácido propiónico/agua, Ubbelhode y Flockhart **[19]** hallaron máximos en las curvas de Λvs. √c para 1-dodecilsulfato de sodio, 1-tetradecanosufato de sodio y

oleato de sodio en mezclas de n-propanol/agua en la región de la cmc. También se halló un máximo con oleato de sodio en mezclas de 2-propanol/agua pero no se observaron máximos usando mezclas de ácido propiónico/agua. Se determinaron curvas para el efecto de la temperatura sobre la cmc del 1-dodecilsulfato de sodio en agua, 1-propanol 5,03 % y 2 propanol 5,71 %. Fueron observados mínimos a cerca de 32, 20 y 24 °C, respectivamente. Estos resultados son discutidos teóricamente por los autores en líneas similares a las de este trabajo. Resultados e interpretaciones similares fueron publicados por Heckmann **[20]**, quien usó 1-hexanol con cetilsulfato de sodio.

Con cloruros de ditetradecildimetilamonio y de dihexadecildimetilamonio **(Figura 9)** los máximos caen a concentraciones tan bajas que las ramas iniciales ascendentes de las curvas de conductividad no fueron determinadas. El comportamiento de conductividad de estos compuestos muestra marcadas diferencias con los cloruros de n-alquiltrimetilamonio que también se examinaron (**Figura 10)**. Los puntos críticos caen a mucho menor concentración cuando los átomos de carbono están en una sola cadena. También la curvatura de las soluciones de cloruro de dioctildimetilamonio muestra evidencia de un máximo que está ausente en cloruro de cetiltrimetilamonio **(Fig. 10).**

De acuerdo con Ralston y col. **[18]**, la ocurrencia de máximos en las curvas de conductividad en cloruros de los mayores alquilamonios acuosos cuaternarios indican que ocurre asociación en agregados a bajas concentraciones seguidos por la formación de micelas menos conductoras.

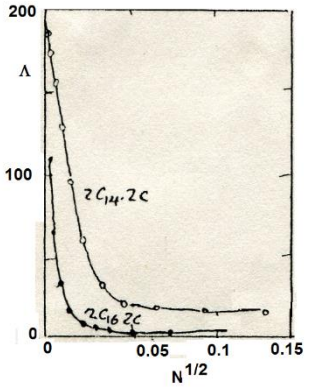


Figura 9: Conductividad equivalente de cloruro de dialquildimetilamonio a 30 °C.

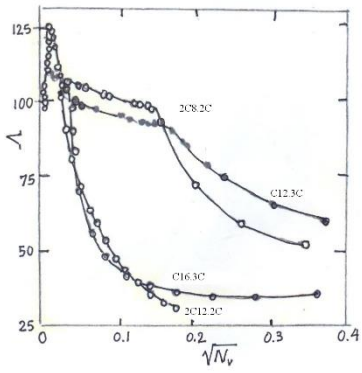


Figura 10: Comparación de conductividades equivalentes de cloruros de dialquildimetilamonio y de cloruros de alquiltrimetilamonio a 30°C [18].

Una interpretación alternativa es que estas sales se micelizan a tan bajas concentraciones que el grado de ionización micelar es alto y las micelas son muy conductoras[j]. Cuando aumenta la concentración baja el grado de ionización y aumenta el tamaño micelar, bajando la conductividad de las micelas y la curva de Λ vs. √c.

Los máximos de las curvas Λ vs. √c que se encuentran en soluciones hidroalcohólicas de algunos anfifilos, pero que no ocurren en sus soluciones acuosas, pueden estar conectadas con la penetración de moléculas de alcohol entre los iones anfifilos de la micela, lo que disminuiría el número de cabezas iónicas por unidad de área de las micelas, reduciendo así el grado de unión de los contraiones[k].

No se ha hecho intento de explicar el crecimiento de Λ frecuentemente observado en soluciones acuosas más concentradas de sales de 1-alcano.

Los compuestos ramificados e isómeros con el grupo polar en posiciones distintas de la cadena, según Hartley deberían tender a formar micelas más chicas con áreas/grupo polar más grandes, a cmc mayores. Estos efectos se pueden ver en la **Figura 11.**

La abruptez de la caída de la conductividad equivalente

Lelong **[22,23]** dedujo algunas relaciones algebraicas entre las dos formas de graficar la conductividad. A una dada temperatura, hay una relación interesante entre las pendientes de las curvas Λ vs. √c inmediatamente encima de la cmc, la longitud de la cadena hidrocarbonada y la conductividad específica. La pendiente crece al

[j] Debido a la baja fuerza iónica de la solución intermicelar, también aumenta la capa difusa de Gouy-Chapman a costa de la de Stern, es decir, aumenta el grado de disociación micelar.

[k] La captura de contraiones por la capa de Stern de las micelas se debe a varias razones, como fuerzas de van der Waals y unión hidrofóbica, pero la razón principal es la atracción electrostática de los contraiones por el potencial superficial de signo opuesto de las micelas. Este potencial depende de la densidad superficial de carga, de modo que si los grupos polares de los iones tensioactivos micelados son separados (por inclusión de alcoholes o surfactantes no iónicos, entre otros), esta densidad superficial disminuye y los contraiones son menos atraídos, aumentando el grado de disociación micelar.

crecer la longitud de la cadena hidocarbonada, lo que ya ha sido observado por Grieger y Kraus y otros **[18, 24-27]** para algunas sales de amonio cuaternario y se pueden observar en la **Figura 12.**

Una expresión para esta relación puede ser obtenida así: sean s_1 y s_2 las pendientes de las curvas de conductividad específica abajo y arriba de la cmc. La conductividad específica $\kappa = \kappa_{cmc} + \kappa'$ (κ_{cmc} es la conductividad específica en la cmc y es constante) y la normalidad en volumen $c = cmc + c'$. κ' y c' son la conductividad de las micelas y su concentración normal.

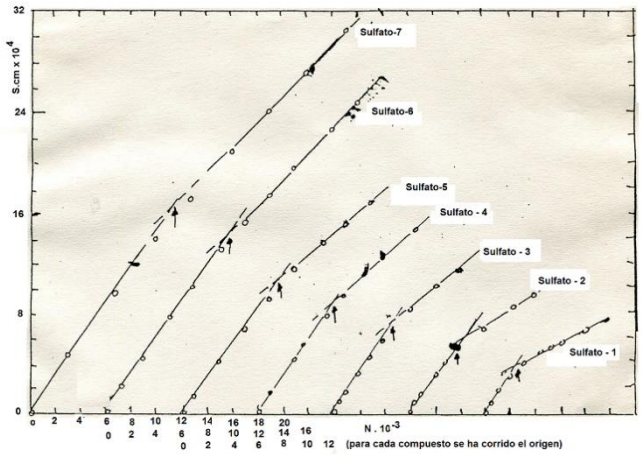


Figura 11: Medidas de conductividad de tetradecilsulfatos de sodio isoméricos a 60°C, [21].

Sustituyendo en la fórmula

$$\Lambda = \frac{1000\,\kappa}{c} \qquad [24]$$

se tiene:

$$\Lambda = \frac{1000(\kappa_{cmc} + \kappa')}{cmc + c'} \qquad [25]$$

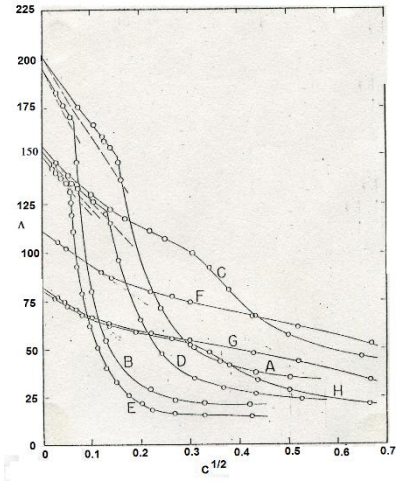


Figura 12: Conductividad equivalente de soluciones de alcano fosfonatos de magnesio. A y B: C_{10} y C_{12} a 80 °C, respectivamente, C, D y E: C_8, C_{10} y C_{12} a 60 °C, F: C_6 a 40 °C, G y H C_6 y C_8 a 25 °C, [14].

Sea S la pendiente inmediatamente encima de la cmc de la curva de Λ vs. $\sqrt{c}$. Entonces:

$$\frac{d\Lambda}{d\sqrt{c}} = \frac{d\Lambda}{dc}\cdot\frac{dc}{d\sqrt{c}} = \frac{d\Lambda}{dc}\cdot 2\sqrt{c} \qquad (26)$$

$$\frac{d\Lambda}{dc} = \frac{1000\left[\frac{d\kappa}{dc}(cmc + c') - \frac{dc'}{dc}(\kappa_{mic} + \kappa')\right]}{(cmc + c')^2} \qquad (27)$$

Para c = cmc, c' = 0, κ' = 0, dκ/dc = s_2 y dc'/dc = 1, y entonces:

$$S = \frac{1000[s_2 cmc - \kappa_{cmc}]2\sqrt{cmc}}{(cmc)^2} \qquad (28)$$

pero $\kappa_{cmc}/cmc = s_1$, por lo que:

$$S = 2000\,\frac{s_2 - s_1}{(cmc)^{1/2}} \qquad (29)$$

El análisis de datos experimentales indica que el cambio de S con la longitud de la cadena hidrocarbonada es principalmente determinado por la variación del valor de la cmc. De lo anterior se pueden sacar las siguientes conclusiones:

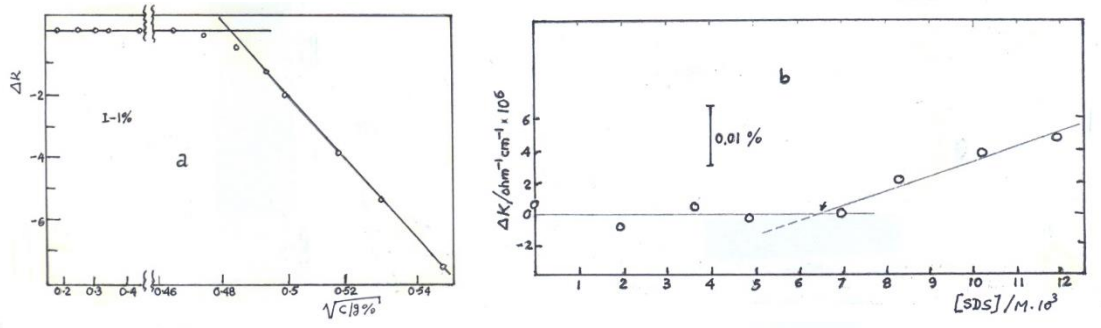
a) El valor absoluto creciente de la pendiente de $(d\Lambda/d\sqrt{c})_{cmc}$ al crecer la longitud de la cadena hidrocarbonada en una serie homóloga de sales de cadena parafínica no es necesariamente un nuevo efecto a ser explicado, sino que puede, como en el presente caso, deberse al decrecimiento de la cmc al crecer la longitud de la cadena, lo cual es un efecto ya conocido.

b) La misma consideración se aplica a la "abruptez" de la caída de Λ con √c. De acuerdo con esto, debe tenerse cuidado de sacar conclusiones como la decreciente tendencia a formar micelas al decrecer la longitud de la cadena.

Un análisis similar al anterior puede ser aplicado al valor de la pendiente dΛ/d√c para $c \rightarrow \infty$, y se puede demostrar que la pendiente tiende a cero (la curva tiende a un asíntota horizontal), y más rápido, cuanto más chico es el valor de la cmc. Este punto es de menor significación que el anterior, debido a que en muchos casos las curvas experimentales no han sido realizadas lo suficientemente lejos como para observar el efecto predicho, y en otros casos, el gráfico de κ vs. c deja de ser lineal y la pendiente crece a relativamente bajas concentraciones. El resultado de ésto, es producir un mínimo en la curva de Λ vs. √c, debido a la desviación de la linealidad de la curva κ vs. c.

Otras formas de graficar datos de conductividad

Williams y col. **[28]** representaron Λ - (Λ_o - B√I) vs. √c, obteniendo la gráfica de la **Figura 13(a,b,c)**, en la que se magnifica las diferencia de pendientes. La cmc es obtenida de la intersección de dos líneas rectas extrapoladas de mediciones obtenidas encima y debajo de ella. La curvatura de los datos experimentales en esa región pone en evidencia que la cmc es en realidad un intervalo de concentraciones, más que un único valor.



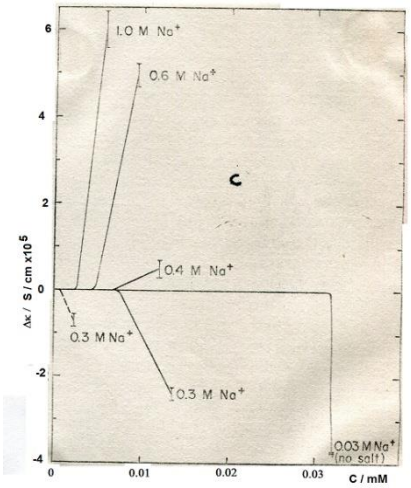


Figura 13: (a): Conductividad equivalente de dodecilsulfato de sodio en agua a 25 °C, desviaciones de la línea recta [28]. (b): Desviación de la línea recta de la conductividad de soluciones de dodecilsulfato de sodio (SDS) en 0,4 M de NaCl, $\Delta\kappa = \kappa - (3{,}82845 + 1{,}746c)x10^{-2}$. Notar que $\Delta\kappa$ es positivo por encima de la cmc [29b]. (c) Desviaciones de la línea recta de las conductividades de decilsulfato de sodio (líneas sólidas) y SDS (líneas punteadas) en presencia de varias concentraciones de NaCl. Notar la gradual inversión de la pendiente relativa. Los segmentos verticales muestran el valor absoluto de 0,01 % de conductividad en el sistema. La incerteza máxima en la cmc introducida por tal error están en la región en que la pendiente cambia de signo [29a]

Mysels y Mysels **[29]** presentaron los resultados en forma parecida, como $\Delta\kappa = \kappa - (A + Bc)$ (**Figura 14).** Notar que después de la cmc para dodecilsulfato de sodio (SDS), $\Delta\kappa$ es positivo. En la **Figura 15** puede verse que las micelas en altas concentraciones de sal (NaCl) son más conductoras que el monómero. Sin embargo, reduciendo la cantidad de sal, se hace muy difícil determinar la cmc por la intersección de las rectas por diminución del valor de la pendiente, que se hace cero a aprox. 0,35 M de NaCl, y finalmente la pendiente invierte su signo al reducir aún más la concentración de sal.

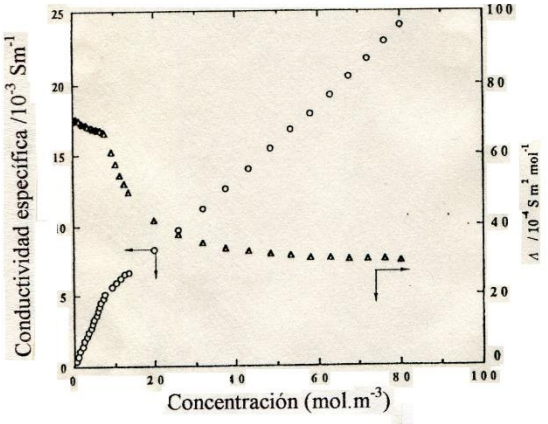


Figura 14: Cambios en conductividad específica (O) y y equivalente (Δ) con la concentración de SDS [29a].

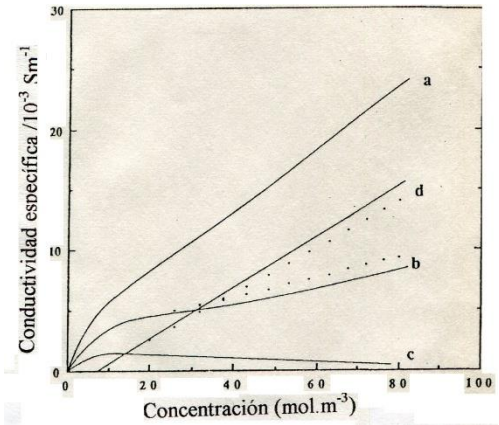


Figura 15: Cambios en conductividad específica (a) conductividad es iónicas de los contraiones (b), iones tensoactivos (c) y micelas (d) con la concentración de SDS. Los puntos muestran un factor de pantalleo de 0,5 de las micelas a la fuerza iónica[29a]

CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES PRE-CMC Y AGREGACION PREMICELAR

Conductividad y agregación premicelar, cuando hay disociación completa de las moléculas de surfactante a baja concentración

Desde hace tiempo se ha sugerido la presencia de dímeros en soluciones de surfactantes por debajo de la cmc **[30-32]**. Su formación reversible ha sido invocada como el único paso previo de agregación para la formación de las micelas **[33-35]** o como uno de los estados hacia micelas "pequeñas" o "iónicas"**[36]**. En la actualidad el concepto se ha ampliado a "agregación premicelar", que puede incluir trímeros u otros oligómeros.

Mukerjee y col. **[37]** hicieron mediciones de conductividad a muy alta dilución en soluciones de diversos surfactantes, para determinar la influencia de la formación de dímeros. En dichas mediciones, utilizando la celda de la **Figura 16**. El matraz es de 1 L de capacidad, con electrodos de platino brillante separados 1,2 cm, provisto de un agitador magnético. La celda se cargó con unos 700-800 mL de agua, y se agregó gota a gota la solución madre de surfactante con la pipeta de pesada de la misma figura.

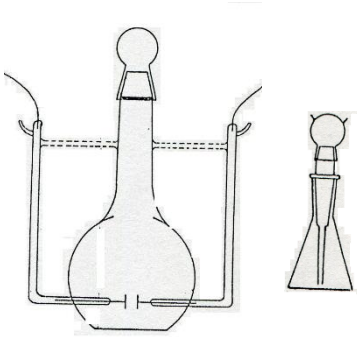


Figura 16: Celda de conductividad por dilución y pipeta de pesada, para determinación de conductividad a muy baja concentración **[37**].

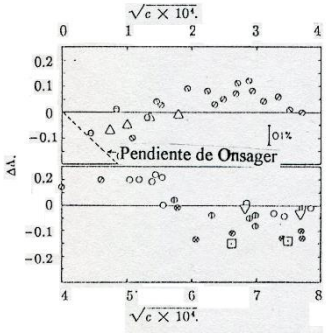


Figura 17: Desviación de las conductividades equivalentes de soluciones de SDS por debajo de la cmc. $\Delta\Lambda = \Lambda - (71{,}70 - 54{,}5\sqrt{c})$ [**37**].

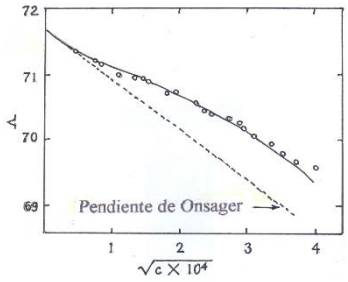


Figura 18: Conductividad equivalente de soluciones de SDS en la región de alta dilución, comparada con la teoría de Onsager y con la línea sólida calculada sobre la base de dimerización reversible [**37].**

Los resultados de Mukerjee y col. con dodecilsulfato de sodio (SDS) se muestran en las **Figuras 17-19** con la recta de la teoría de Onsager. La **Figura 20** muestra la conductividad equivalente en los alrededores de la cmc, evidenciando que esta no es un valor determinado sino un intervalo en el cual se forman gradualmente las micelas.

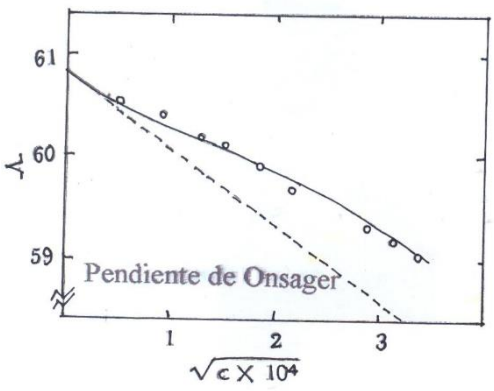


Figura 19: Conductividad equivalente de soluciones de dodecilsulfato de litio en la región de alta dilución, comparada con la teoría de Onsager, y con la línea sólida calculada a partir de constantes de dimerización determinadas con SDS y suponiendo dimerización reversible [**37].**.

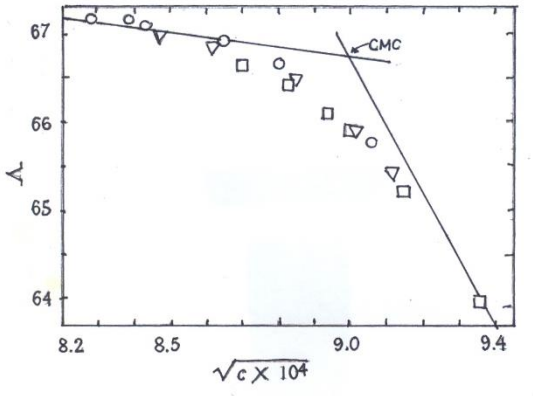


Figura 20: Conductividad equivalente de soluciones de SDS en la región de la cmc [**37].**

La conductividad cerca de dilución infinita se aparta de la predicción de Onsaguer en una cantidad superior al error experimental, y en dirección opuesta a la esperada por las causas normales de desviación de la teoría de Onsager: Debería disminuir la conductividad, pero aumenta. Este efecto es debido a la gradual aparición de dímeros (DS_2^{-2}), cuya conductividad es mayor que la de los monómeros (DS^-). Utilizando la ecuación de Onsager, Mukerjee encontró para surfactantes que no se hidrolizan, que la conductividad equivalente del dímero (incluyendo sus contraiones) es:

$$\Lambda'' = (\gamma\lambda^+_o + \gamma\lambda^-_o) - \left[\frac{2.801x10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \cdot \frac{q^*}{1+\sqrt{q^*}} \cdot 2(\lambda^+_o + \gamma\lambda^-_o) + \frac{123,75}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{c(1+\alpha)} \qquad (30)$$

donde

$$q^* = \frac{2}{3}\left[\frac{\lambda^+_o + \gamma\lambda^-_o}{2\lambda^+_o + \gamma\lambda^-_o} \right] \qquad (31)$$

siendo $2/\gamma$ = constante la razón de los coeficientes friccionales del dímero al del monómero, y α es el grado de asociación (αc = concentración del dímero). Si Λ' es la conductividad del monómero libre con sus contraiones, la conductividad equivalente de la mezcla de dímeros y monómeros es:

$$\Lambda = \Lambda'(1 - 2\alpha) + \Lambda''2\alpha \qquad (32)$$

con

$$\Lambda' = (\lambda^+_o + \lambda^-_o) - \left[\frac{8,204x10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} \cdot (\lambda^+_o + \lambda^-_o) + \frac{82,50}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{c(1+\alpha)} \qquad (33)$$

En estas ecuaciones hay tres incógnitas, α, λ°_1 y γ, de las cuales la primera varía con la concentración, mientras que las otras dos son constantes. Estas ecuaciones se pueden resolver computacionalmente para dar los mejores valores de ajuste. Los valores de K_D y γ dependen marcadamente del valor de λ°_1 elegido. Si K_d es pequeño, (menor que aproximadamente 100), es fácil obtener valores confiables de λ°_1 por extrapolación gráfica de Λ a dilución infinita de soluciones de concentración menor que 10^{-4} M. Cuando K_d es mayor, la extrapolación es más incierta., y es necesario realizar un ajuste computacional para obtener los mejores valores de las tres variables.

Los primeros valores de α (o la constante de dimerización $K_D = \alpha/(1-2\alpha)^2c$) y γ pueden obtenerse resolviendo estas ecuaciones por aproximaciones sucesivas, y luego esos valores pueden ajustarse para obtener los mejores valores, con el resto de los datos. Los valores encontrados dependen críticamente del valor de λ^-_o usado, que se obtiene sustrayendo a Λ_o la conductividad equivalente a dilución infinita del contraión. A dilución infinita no existen dímeros **[37]**. Para SDS, Mukerjee y col. encontraron $\lambda_{o,\ DS^-} = 21,50$ ($\Lambda_{o,\ SDS} = 71,70$). Suponiendo $\lambda_{o,\ dímero} = 26,29$, encontraron $\gamma = 1,220$ y $K_D = 2,5x10^2$, ajustando los datos de la **Figura 18** con la línea sólida.

Clunie y col. **[38]** presentaron las ecuaciones anteriores en una forma ligeramente diferente pero equivalente:

$$\Lambda = (1 - \alpha)[\Lambda_{m,o} - 960,24 + 0,2289\Lambda_{m,o}) \sqrt{(1 + \alpha/2)c}] +$$

$$+ \alpha\{\Lambda_{d,o} - [90,48 + 1,5633\Lambda_{d,o}q/(1 + \sqrt{q})]\sqrt{(1 + \alpha/2)c}\} \qquad (34)$$

donde c es la concentración total en moles.dm^{-3}, $\Lambda_{m,o}$ y $\Lambda_{d,o}$ son las conductividades a dilución infinita de monómeros y dímeros, α es la fracción de los iones anfifílicos dimerizados y

$$q = 2\Lambda_{d,o} /(3\Lambda_{d,o} + 150,3) \qquad (35)$$

Los autores obtuvieron conductividades equivalentes límites para homólogos superiores mediante extrapolación de los valores obtenidos con homólogos inferiores (V. **Tabla II**)

Tabla II

Conductividades equivalentes límites ($S.cm^2eq^{-1}$) para n-alquil sulfonatos en agua a 25 °C, errores con nivel de confianza 0.95.[**38**]

longitud de la cadena	Λ_o	Pendiente observada	Pendiente de Onsager	λ^-_o
2	89,68 ± 0,06	80 ± 3	80,77	39,57
4	82,58 ± 0,06	76 ± 3	79,14	32,47
6	78,83 ± 0,06	76 ± 3	78,28	2,.72
8	76,26 ± 0,16	71 ± 8	77,68	26,15
10	73,86 ± 0,06	75 ± 3	77,15	23,76
12	71,74 ± 0,06	73 ± 3	76,65	21,63
14	70,38 ± 0,12	103 ± 6	76,33	-
16	69,8 ± 0,7	-	-	-

Esto deja solo dos incógnitas, $\Lambda_{d,o}$ y α o K_D. Para tetradecilsulfato de sodio, con $\Lambda_{m,o} = 70,0 \pm 0,1$ $S.cm^2eq^{-1}$, se ajustó bien los datos con $65 < \Lambda_{d,o} < 71$ $S.cm^2eq^{-1}$ y $50 < K_D < 1300$.

La **Tabla III** muestra los valores obtenidos para una serie de haluros de alquilpiridinio sustituídos [**39**]

En alguna medida, los valores de γ y K_d son autocompensantes. El decrecimiento de γ al aumentar la temperatura implica que los factores friccionales del monómero y el dímero cambian a distinta velocidad al aumentar la temperatura. Al aumentar la temperatura puede disminuir la extensión del plegado de las cadenas aumentando la razón axial y consecuentemente el factor friccional, probablemente más en el dímero que en el monómero. Si además disminuye el solapamiento de las cadenas en el dímero al aumentar la temperatura, aumentando también la razón axial, se puede explicar el cambio de γ. [**39**]

El valor del cambio de potencial químico durante la dimerización se puede calcular de:

$$\Delta\mu^\circ_d = - RT \ln K_D \qquad (36)$$

Mukerjee y Mysels **[40]** determinaron el efecto de la hidrólisis de sales débiles sobre la conductividad, en presencia de dimerización. Si K_s es la constante de disociación del electrólito débil, entonces la conductividad calculada con dimerización pero sin disociación incompleta debe multiplicarse por 1-y, siendo

$$y = (c - 2\alpha c)/(K_s + 2c - 2\alpha c) \qquad (37)$$

para obtener los datos de conductividad con los dos efectos. α tiene el mismo significado que antes. Las **Figuras 21-24** muestran los resultados obtenidos por Mukerjee y Mysels.

La **Figura 25 [41]**, analizando datos de Mc.Bain y col. **[42],** muestra un caso extremo de medición de conductividad en soluciones de ácido dodecilsulfónico. La curva llena, calculada suponiendo dimerización reversible, muestra algunas características de este fenómeno: una pendiente inicial menor que la de la teoría de Onsager, con un brusco aumento de esta de modo que la curva cruza a la recta de Onsager. Este cambio de pendiente surge de que K_D es muy alta ($\approx 10^3$) de modo que aproximadamente la mitad de los iones están dimerizados a aproximadamente 0,001 M. Por encima de esta concentración, la velocidad de incremento de la fracción dimerizada decrece progresivamente y no puede equilibrar el efecto de la creciente fuerza iónica sobre la movilidad de los iones, lo que finalmente hace cruzar la pendiente de Onsager.

La formación de dímeros conduce a un incremento de la conductividad en el caso de haluros de alquilpiridinio sustituido, lo que sugiere que el factor friccional de los dímeros es más que el doble del de los monómeros, es decir, $\gamma < 1$. Esto puede deberse a que el monómero sea bastante compacto, con la cadena hidrocarbonada plegada, mientras que el dímero es más alargado debido a la repulsión mutua de ambas cargas. La fuerza repulsiva entre las cargas puede ser menor que en el caso de iones piridinio normales (no sustituidos en el anillo piridínico) o entre dos cargas puntuales, debido a la delocalización de la carga poritiva sobre el anillo piridínico [**39**].

Tabla III

Valores de conductividad equivalente de surfactantes catiónicos por debajo de la cmc. [**39**]

T (°C)	λ°_{+} $S.cm^2.mol^{-1}$	γ	K_D ± 60 %
	bromuro de 1-dodecil-4-metoxipiridinio		
5	14,5	0,80	500
15	18,3	0,75	100
25	23,6	0,70	55
35	28,3	0,66	25
45	34,5	0,57	9,4
	cloruro de 1-dodecil-4-metoxipiridinio		
5	14,2	0,74	330
25	23,2	0,65	44
45	33,9	0,48	12
	Bromuro de 1-metil-4 dodeciloxipiridinio		
5	12,8	0,85	400
15	17,2	0,75	124
25	22,1	0,65	60
35	27,1	0,60	20
45	32,6	*	*
	Bromuro de 1-tetradecil-4-metoxipiridinio		
25	21,9	0,81	980
35	26,9	0,80	180
45	32,4	0,78	31

* no se detectó dimerización

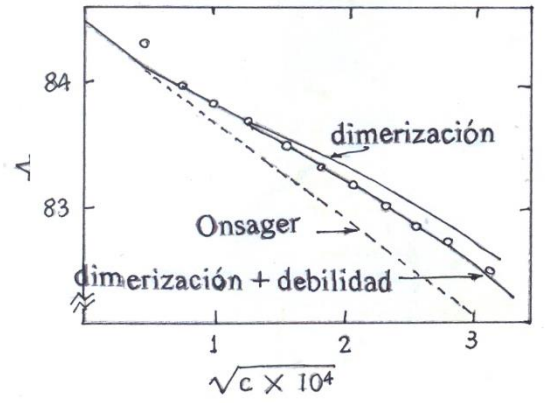


Figura 21: Conductividad equivalente de dodecilsulfato de plata en la región de alta dilución, comparada con la teoría de Onsager y con la línea calculada suponiendo dimerización sola y dimerización y debilidad [**40**].

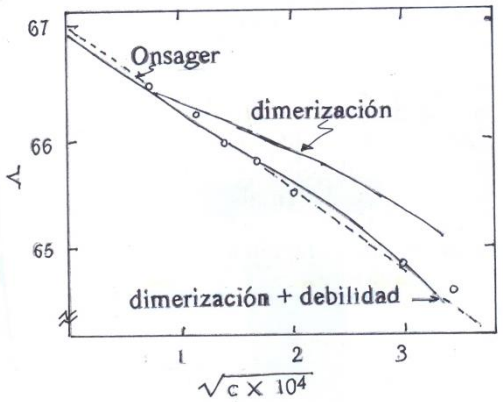


Figura 22: Conductividad equivalente de dodecil sulfato de tetrametilamonio en la zona de alta dilución, comparada con la teoría de Onsager y líneas calculadas suponiendo dimerización sola y con disociación incompleta [**40**].

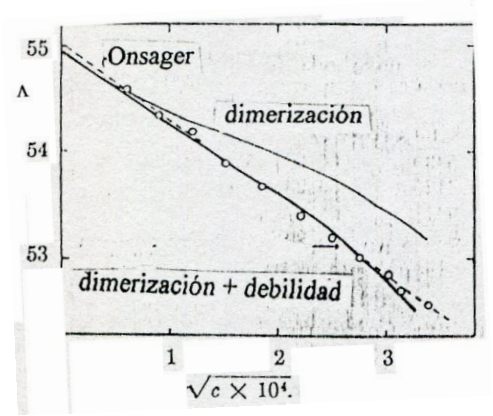


Figura 23: Idem, con dodecilsulfato de tetraetil-amonio [40].

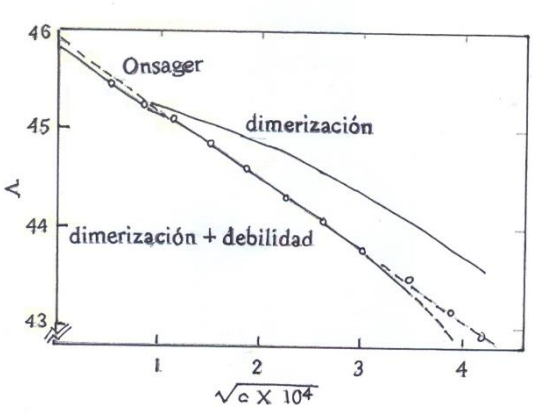


Figura 24: Idem, con dodecilsulfato de tetra (n-propil) amonio [40].

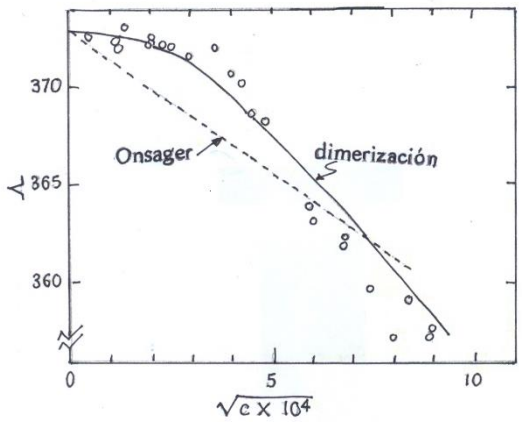


Figura 25: conductividad equivalente de ácido dodecil-sulfónico comparado con la teoría de Onsager y con cálculos basados en dimerización reversibles **[41]**.

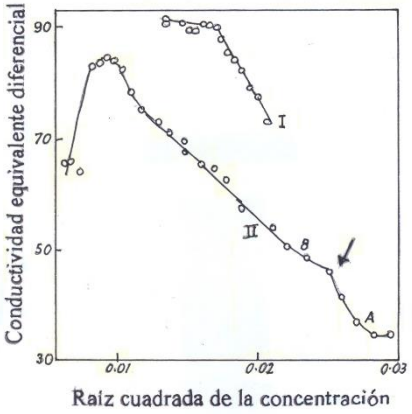


Figura 26: Conductividad equivalente de, octadecil (I) y 1-tetradecil pentadecilsulfato de sodio (II). La flecha indica aparición de cristal líquido emulsionado [**27**].

Determinación de conductividad equivalente límite y constante de formación de pares de iones por conductividad cuando hay disociación incompleta de las moléculas de surfactante a baja concentración.

Gamboa y col. [**43**] usaron el método de Kraus-Bray [**44**] para obtener Λ° de surfactantes que están disociados en forma incompleta debajo de la cmc. La constante de disociación de un par iónico se puede representar por el equilibrio:

$$PX_w \xleftrightarrow{K_{pi}} P_w + X_w \qquad (38)$$

donde P_w y X_w son los iones tensoactivos y contraiones libres en agua. K_{pi} está dada por:

$$K_{pi} = \frac{[P_w]\gamma_P[X_w]\gamma_X}{[PX_w]\gamma_{PX}} \qquad (39)$$

donde los γ son los correspondientes coeficientes de actividad. La ecuación [39] se puede escribir en términos de α, el grado de disociación del electrólito, como:

$$K_{pi} = \frac{c\alpha^2\gamma_{\pm}}{(1-\alpha)} \qquad (40)$$

donde $\gamma_{\pm}$ es el coeficiente de actividad media. Tomando $\alpha = \Lambda/\Lambda°$ y asumiendo que el coeficiente de actividad medio es unitario, la ecuación anterior se puede reescribir:

$$1/\Lambda = \frac{c\Lambda}{K_{pi}\,(\Lambda°)^2} + 1/\Lambda° \qquad (41)$$

donde Λ es la conductividad equivalente a la concentración total c, y $\Lambda°$ a dilución infinita. Graficando $1/\Lambda$ vs. $c\Lambda$ se obtiene una recta cuya ordenada en el origen es $1/\Lambda°$, y la pendiente $1/ K_{pi} (\Lambda°)^2$. En la **Figura 27** puede verse la conductividad equivalente del ioduro de hexadeciltrimetilamonio, HTAI, mostrando un típico comportamiento de electrolito débil. De los datos se puedo sacar $\Lambda° = 105$ S.cm^2.mol^{-1} y $K_{pi} = 1{,}2\text{x}10^{-4}$ (concentraciones en mol.dm^{-3}). De allí, la conductividad equivalente del ión hexadeciltrimetilamonio a dilución infinita es $\lambda°_{HTA+} = 28$ S.cm^2.mol^{-1} a 25 °C, en buen acuerdo con el valor de 29 S.cm^2.mol^{-1} encontrado de mediciones de conductividad de HTACl, que se considera un electrolito fuerte.

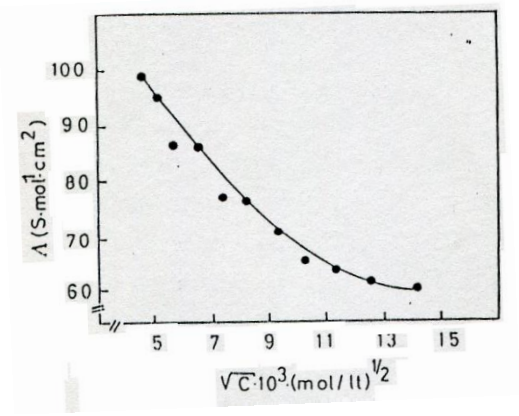


Figura 27: conductividad equivalente de HTAI vs. √c [**43**]

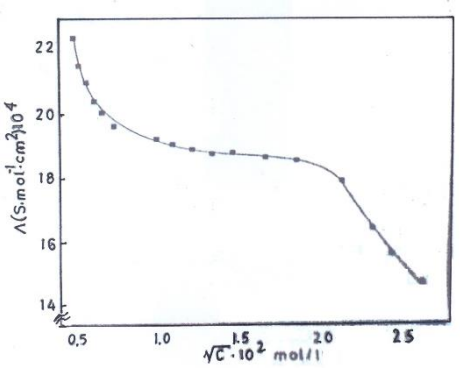


Figura 28: conductividad equivalente de $(HTA)_2CrO_4$ vs. √c [**43**]

En el caso del cromato de hexadeciltrimetilamonio, $(HTA)_2CrO_4$, la disociación ocurre en dos pasos:

$$(HTA)_2CrO_{4,w} = (HTA)CrO_{4,w}^- + HTA_w^+ \qquad (42)$$

y

$$(HTA)CrO_{4,w}^- = CrO_{4,w}^{2-} + HTA_w^+ \qquad (43)$$

donde (42])describe la situación a concentración mayor y (43) a alta dilución. Cada equilibrio tiene una constante diferente y la especie $(HTA)CrO_{4,w}^-$ debe ser considerada como un electrólito débil.

Por otro lado, la solubilidad de los surfactantes mencionados es relativamente baja (**Tabla I**V)

Tabla IV

Solubilidad S a 25 ° C de diferentes surfactantes [**43**]

Surfactante	$S_{real}x10^5$ (mol.dm^{-3})	$\Lambda°$ S.cm^2.mol^{-1}	$S_{ionica}x10^5$ (mol.dm^{-3})
$(HTA)_2CrO_4$	70,0		
HTASCN	37,0	96,3	26,0 ± 0,3
HTAI	20,0	105	12,0 ± 0,3
$HTAClO_4$	2,0	96,9	2,2 ± 0,4
Ioduro de cetilpiridinio	30,0		

y se pueden calcular con:

$$S_{ionica} = 1000(\kappa - \kappa°)/\Lambda° \qquad (44)$$

donde S es la solubilidad, κ y κ° las conductividades específicas de la solución saturada y del solvente, y $\Lambda°$ la conductividad equivalente a dilución infinita. Si hay presentes pares iónicos, la solubilidad se debe a ambos componentes, y no sólo a los iones libres de conducir la electricidad, de modo que:

$$S_{real} \neq S_{ionica} \qquad (45)$$

pudiéndose ver las diferencias en la **Tabla IV**. Entonces:

$$S_{real} = ([PX_w] + [X_w]) = ([PX_w] + S_{iónica}) \qquad (46])$$

con

$$[PX_w] = \frac{[X_w]^2}{K_{pi}} = \frac{(S_{iónica})^2}{K_{pi}} \qquad (47)$$

de donde

$$S_{real} = ([PX_w] + [X_w]) = [(S_{iónica})^2/K_{pi} + S_{iónica}] \qquad (48)$$

pudiéndose calcular la constante de disociación de los pares iónicos nuevamente de esta fórmula.

Cuando se agrega un surfactante más soluble a una solución con cantidad constante de uno que forma pares de iones, por ejemplo, HTAB o HTATOS (TOS = tosilato), las curvas son siempre del mismo tipo, como las que se ven en **la Figura 29**: a medida que se agrega el surfactante soluble, crece la conductividad específica hasta alcanzar la cmc, donde hay un quiebre, seguido de un *plateau* con conductividad casi constante, en que los pares iónicos son incorporados a las micelas. Cuando este proceso finaliza aparece otro quiebre aumentando nuevamente la conductividad con la concentración.

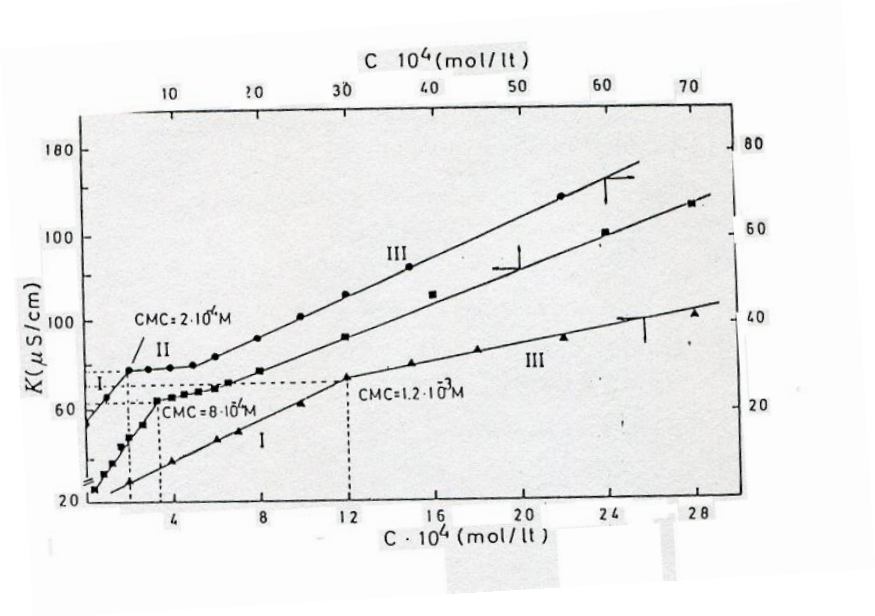


Figura 29: Conductividad específica de soluciones micelares en presencia de HTAI (contenido constante = 0,125 mg de HTAI) vs. concentración de surfactante agregado: ● HTATOS, ■: HTAB, ▲: HTACl. [**43**]

Efecto de la agregación premicelar (con n-meros, n>2) sobre la conductividad pre-cmc

En algunos casos, la agregación de ciertos surfactantes ocurre mediante pasos sucesivos en los cuales los monómeros se unen para formar dímeros, que incorporan moléculas para formar agregados premicelares totalmente ionizados que crecen hasta capturar contraiones y formar micelas comunes.

Zimels y Lin **[45]** mostraron que la agregación premicelar afecta a la conductividad debido a que disminuye la cantidad de transportadores efectivos de corriente, además de variar su movilidad. Según Zimmels y Lin, la conductividad de una solución en la cual hay una concentración total c_t, una concentración c_{mon} de monómeros libres y una c_{agr} de agregados con número de agregación n puede tratarse como sigue. Sea α el

"equivalente de conductividad" de la forma asociada en términos de la concentración de monómero. Entonces, la concentración total de monómeros es de

$$c_t - (n - \alpha)c_{agr} = c_t - (n - \alpha)(c_t - c_{mon})/n = c_t\frac{\alpha}{n} + (1 - \alpha/n)c_{mon} \quad (49)$$

La ecuación de Onsager se transforma entonces en:

$$\Lambda = \Lambda_o - A\sqrt{c_t\alpha/n} + \sqrt{(1 - \alpha/n)c_{mon}} \quad (50)$$

y definiendo la constante de partición de los monómeros entre el estado libre y el agregado:

$$n_2/n_1 = e^{-\Delta\varepsilon/k_BT} \quad (51)$$

donde $\Delta\varepsilon$ es la diferencia de energía entre los agregados y los monómeros, siendo n_1 el número de moles de monómeros libres y n_2 el de monómeros en agregados de número de agregación n. Se puede transformar la ecuación (50) en:

$$\Lambda = \Lambda_o - A\sqrt{[1 + \frac{\alpha\exp(-\Delta\varepsilon/k_BT)}{n}]/[1 + \exp(-\Delta\varepsilon/k_BT)]}.\sqrt{c_t} \quad (52)$$

de modo que, si se usa como variable independiente c_t, todo el término

$$\frac{d\Lambda}{d\sqrt{c_t}} = A\sqrt{[1 + \frac{\alpha\exp(-\Delta\varepsilon/k_BT)}{n}]/[1 + \exp(-\Delta\varepsilon/k_BT)]} \quad (53)$$

es la pendiente de la gráfica Λ vs. $(c_t)^{1/2}$. Esta pendiente debe decrecer si α/n tiene signo opuesto que $\Delta\varepsilon$. Puesto que $\Delta\varepsilon$ es negativo, es decir, se produce una disminución de energía del sistema cuanto de forman agregados, entonces α/n es positivo, lo que indica que los agregados son más conductores que los monómeros. En efecto, un dímero tiene el doble de carga, pero menos del doble del radio de un monómero:

$$\alpha = \frac{u_{dim}}{u_{mon}} = \frac{z_D r_{mon}}{z_{mon} r_D} \quad (54)$$

Supóngase que $z_{mon} = 1$, entonces $z_D = 2$; $r_{mon} = (3V_P/4\pi)^{1/3}$ y $r_D = (3x2V_P/4\pi)^{1/3}$ de modo que:

$$\alpha = 2/2^{1/3} = 2^{2/3} \quad (55)$$

Notar que como A es la pendiente de Onsager, si se conoce c_{mon} con electrodos selectivos, podría sacarse α/n y de allí n, de la pendiente en cada punto.

Cuando hay agregados de diverso tamaño, la pendiente es:

$$A = \sqrt{\sum_{n=1} \frac{\alpha_n}{n} \exp(-\varepsilon_n/k_BT)} \Big/ \sqrt{\sum_{n=1} \exp(-\varepsilon_n/k_BT)} \quad (56)$$

La pendiente de la curva de Λ vs. $\sqrt{c}$ debe crecer con la asociación, y cuando ocurre asociación por pasos, debe crecer también por pasos esa pendiente, como ocurre en las **Figuras 29 y 30 [45].**

Producto de Walden

La variación del producto de Walden $(\lambda°_i.\eta)^1$ se ha usado en la interpretación de las interacciones entre los iones y el agua [**46**] Un coeficiente negativo de temperatura del producto de Walden es asociado con propiedades desestructuradoras del agua de los iones. Los iones inorgánicos más grandes, como el K^+, muestran este efecto en forma marcada. Los aún más voluminosos iones tetrapropilamonio y tetrabutilamonio, sin embargo, muestran coeficientes de temperatura positivos del producto de Walden, lo que se asocia con efectos estructuradores [**46**] Se han hecho algunas determinaciones del producto de Walden para iones tensoactivos, y algunos de los resultados obtenidos se ven en la **Tabla V**

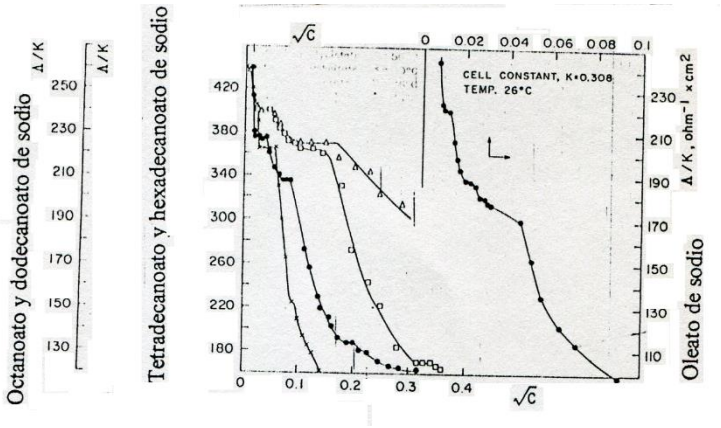
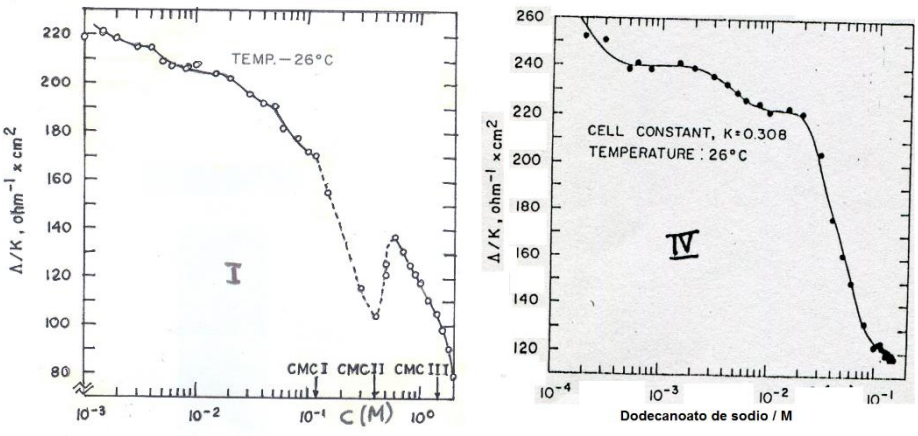


Figura 30: Conductividad equivalente vs. la raíz cuadrada de la concentración para octanoato de sodio (Δ) y dodecanoato de sodio (□) a 26 °C, tetradecanoato (□) y hexadecanoato (×) de sodio a 50 ° y oleato de sodio (♦) a 26 °C [**45**]

Para el ion 1-metil-4 dodeciloxipiridinio y el 1-tetradecil-4-metoxipiridinio este producto aparece como constante al cambiar la temperatura, mientras que para el ion 1-dodecil-4-metoxipiridinio muestra un significativo decrecimiento al aumentar la temperatura. El nitrógeno cargado positivamente es desestructurador, pero está pantalleado por los grupos orgánicos que son estructuradores hidrofóbicos, cuyo efecto es dominante. En los iones piridinio sustituidos el átomo de nitrógeno cargado no está completamente pantalleado por la cadena hidrocarbonada y se puede esperar que tenga mayor efecto sobre la estructura del agua que en los tetraalquilamonios. Los coeficientes de temperatura del producto de Walden indican que el efecto estructurador de la cadena alifática y el desestructurador del grupo iónico están igualmente balanceados en los iones 1-metil-4 dodeciloxipiridinio y 1-tetradecil-4-metoxipiridinio. Para el ion 1-dodecil-4-metoxipiridinio el efecto desestructurador de la carga es más importante. Puesto que para este ion $\lambda°_+$ es mayor que para su isómero, la cadena hidrocarbonada debe estar plegada en forma más compacta, de modo que tiene menos agua estructurada asociada.
El producto de Walden para el ion dodecilsulfato tampoco mostró cambios con la temperatura, indicando que los efectos hidrofóbicas e hidrofílicas de este anión de cadena larga se cancelan mutuamente. [**47**]



[1] Es decir, el producto de la conductividad iónica por la viscosidad de la solución.

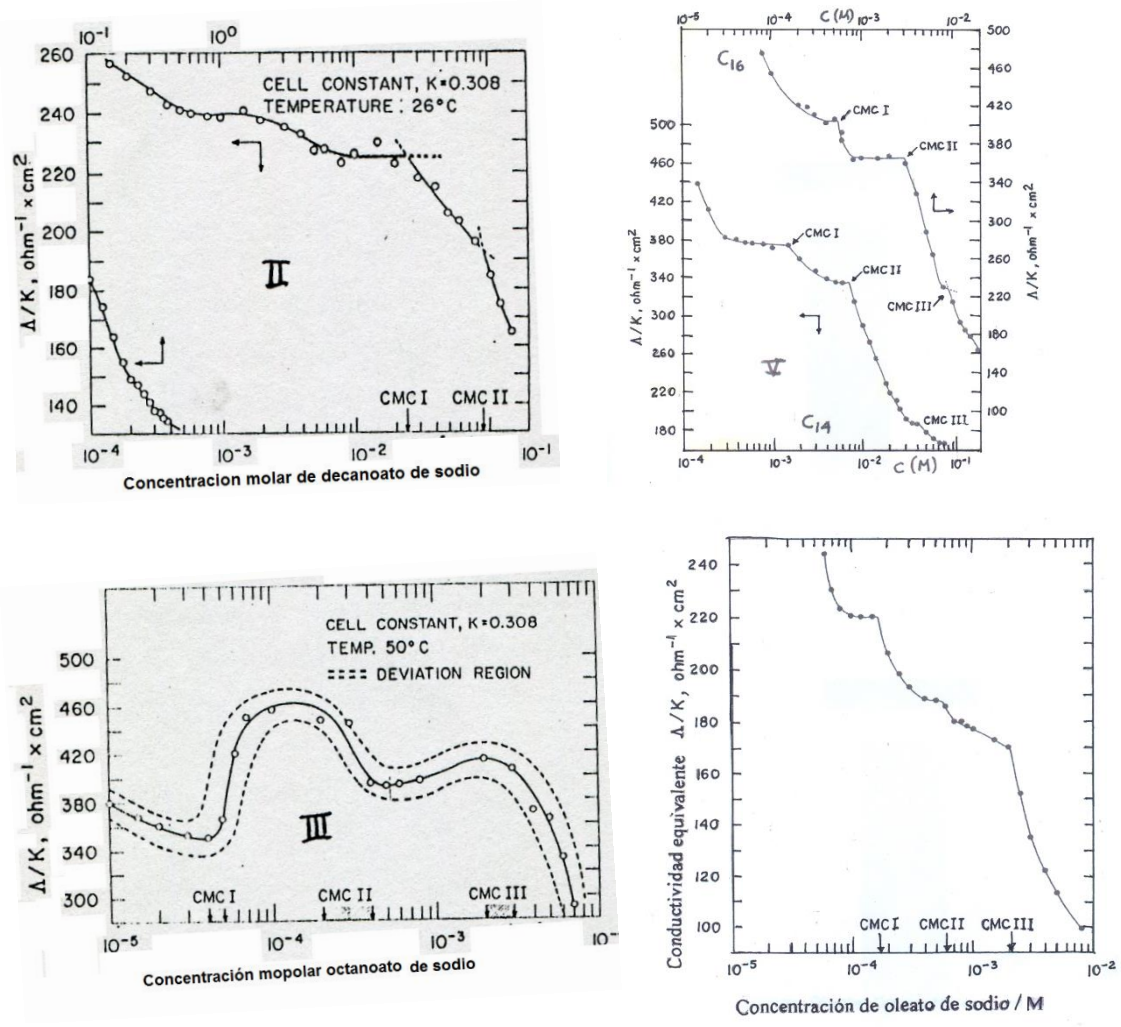


Figura 31: Conductividad equivalente de diversos jabones de sodio vs. el logaritmo de la concentración. I: octanoato (la línea punteada representa la aparición de turbidez) , II: decanoato, III: octadecanoato, IV: dodecanoato, V: tetradecanoato, VI:

Tabla V

Valores de conductividad equivalente de surfactantes catiónicos por debajo de la cmc.[**39**]

T (°C)	λ°_+ S.cm^2.mol^{-1}	$\lambda^\circ_+.\eta$ S.cm^2.mol^{-1}.poise
bromuro de 1-dodecil-4-metoxipiridinio		
5	14,5	22,0
15	18,3	20,8
25	23,6	21,0
35	28,3	20,4
45	34,5	20,6
cloruro de 1-dodecil-4-metoxipiridinio		
5	14,2	21,5
25	23,2	20,7
45	33,9	20,2
Bromuro de 1-metil-4 dodeciloxipiridinio		
5	12,8	19,4
15	17,2	19,5
25	22,1	19,7
35	27,1	19,5
45	32,6	19,4
Bromuro de 1-tetradecil-4-metoxipiridinio		

25	21,9	19,5
35	26,9	19,4
45	32,4	19,3

BIBLIOGRAFIA

1.- McDowell, M.J. y Kraus, C.A., *J. Amer. Chem. Soc.*,**73**, 2173 (1951)
2.- Wright, K.A., Abbot, A.D., Sivertz, V., Tartar, H.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 549 (1939)
3.- Bockris,J.O'M y Reddy, A.K.N., Electroquímica Moderna, Reverté, Barcelona (1978)
4.- T. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1405 (1932)
5.-Méndez Sierra, JA, Jacsuk B, González Martín, Bruque JM, *Colloids Surf A*, **117**, 143 (1996)
6.-.Gaillon L, Gaboriaud R, J. Chim. Pys 94, 728 (1997)
7.--Gorski N, Gradzielski M, Hoffmann H, *Langmuir* **10**, 2594 (1994)
8.-Kamrath RF, Ph.D. Thesis, Purdue University (1984)
9.-Gridley, J y Bury, C.R., *J. Chem. Soc.* 679 (1929)
10.-Hartley, G.S., *Paraffin Chain Salts*, Hermann et Cie., Paris (1936)
11.-Gornick, E., *J. Am. Chem. Soc.* , **67**,1191 (1945)
12.-Schwarz, "*Surface Active Agents, their Chemistry and Technology*", Perry JW y Krieger, PE Pub. Co.,, New York (1978)
13.-McBain, J.W., en *Colloid Chemistry*, J. Alexander, ed., Reinhold, New. York, p. 102 (1944)
14- Brown, G.L., Grieger, P.F., Evers, E.C., Klaus, C.A., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1835 (1947)
15.- Evers, E.C.,Grieger, P.F., Kraus, C.A., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1137 (1946)
16.- Ralston, A.W., Hoerr, C.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 851, 2460 (1946)
17.-H.C. Evans, *J. Chem. Soc.*, Pt 1, 579 (1956)
18.- Ralston, A.W., Eggengerger, D.N. y DuBrow, P.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 977 (1948)
19.-Ubbelhode, A.R. y Flockhart, B.D., *J. Colloid Sci.* **8**, 428 (1953)
20.-Heckmann, K., *Kolloid Zchr.* **139**, 67 (1954).
21.-Winsor, P.A., *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterwoths, London (1954)
22.-Lelong, ALM, *Tesis de Ph.D.*, Washington University (1952)
23.-Lelong ALM, Tartar, HV, Lingafelter, EC, O'Lane, JK, y Candle, RD, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5411 (1951)
24.-Grieger P.F. and Kraus,C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3803 (1948)
25.- Grieger P.F, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 575 (1949)
26.-Scott A.B and Tartar, H.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 692 (1943)
27.-Evans E.C. and Kraus, C.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3049 (1948)
28.-Williams, Phillips and K.J. Mysels, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 728 (1955)
29-(a)Moroi, Y, and Matsuoka, K., *Bull. Chem. Soc. Japn.*, **67**, 2057 (1994)- (b)E.K. Mysels y K.J. Mysels, *J. Colloid Sci.*, **20**, 315 (1965)
30.-Kuhn, D.W., y Kraus, C.A., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3676 (1950).
31.-Bair, E.J., y Kraus, C.H., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1129 (1951)
32.-McDowell, M.J. y Kraus, C.H., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2173 (1951)
33.-Stauff, J., *Kolloid-Z.*, **96**, 244 (1941)
34.-Jander, J. y Weitendorf, W., *Z. angew. Chem.*, **47**, 197 (1934)
35.-Ekwall, P. *Z. angew. Chem.*, **80**, 77 (1937)
36.-McBain, J.W., *"Colloid Science"*, D.C. Heath & Co., Boston, Mass. (1950) - P. Ekwall, *Kolloid Z.*, **92**, 41 (1940).
37.-P. Mukerjee, K.J.Mysels y C.I. Dulin, *J. Phys. Chem.*,**62**, 1390 (1958)
38.-Clunie JS, Goodman JF, Symons PC, *Trans. Faraday Soc*. **63**, 754 (1967)
39.-Butler, CG, Stead JA, Taylor H, *J. Colloid Interface Sci*., **30(4**), 489 (1969)
40.-P. Mukerjee y K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1400 (1958).
41.- P . Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1404 (1958)
42.-McBain, M.E.L., Dye, W.B. y Johnston, S.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3210 (1939).
43.-Gamboa IC, Rios, H, Barraza R, Sanhueza P, *J. Colloid Interface Sci*., **152,** 230 (1992)
44.-Luder WF, *"A Different Approach to Thermodynamics*", cap. 4, Reinhold, New York 1967.
45.- Y. Zimmels y I.J. Lin, *Colloid & Polym. Sci.* , **252**, 594 (1974).
46.-Kay, RL, Evans, DF, *J. Phys. Chem*. **70,** 2325 (1966)).
47.-Kay RL, Lee K-S, *J. Phys. Chem*., **90**, 5266 (1986)]

-03-

CONDUCTIVIDAD DE SURFACTANTES II
MICELAS Y PARÁMETROS DE MICELIZACIÓN

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DE MICELIZACIÓN POR CONDUCTIVIDAD

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

Medición de la conductividad micelar

Una cuestión que debía resolverse antes de poder establecer métodos para utilizar la conductividad para determinar propiedades micelares era la discusión abierta sobre si la contribución de las micelas era sustancial en la conductividad total de la solución, posición sustentada entre otros por Franses [**1]** y Kay y Lee, [**2**], mientras que Shinoda y col. [**3**] entre otros, sostenían que la contribución era insignificante.

Suponiendo como aproximación que la ley de Kohlrausch de migración independiente de los iones de una solución a dilución infinita se cumple también a concentraciones mayores, Schulz y col. **[4-6]** indicaron que la conductividad específica de la solución está dada por:

$$\kappa_T = \kappa_P + \kappa_X + \kappa_D + \kappa_M \qquad (1)$$

donde los subíndices T, P, X. D y M significan total, iones tensoactivos monoméricos, contraiones que no forman parte de la capa de Stern micelar, dímeros y micelas, respectivamente. Las micelas se consideran estructuras $[P_nX_m]$, sin la parte difusa de su atmósfera iónica.

Por la teoría de Debye-Hückel-Onsager:

$$\kappa_i = c_i u_i z_i \qquad (2)$$

donde c_i, u_i y z_i son la concentración, movilidad y carga del ión i. La movilidad depende de la concentración en la forma:

$$u_i = u_i^\circ - [z_i A/F + B u_i^\circ]\sqrt{I} \qquad (3)$$

donde A y B son los coeficientes de la teoría de Debye-Hückel-Onsager, F es la constante de Faraday e I es la fuerza iónica de la solución.

Cuando el surfactante forma dímeros, es necesario conocer el valor de la constante de dimerización $K_D = a_D/(a_P)^2$, y calcular la concentración de dímeros con la misma y la concentración de iones tensoactivos monoméricos [P].

El cálculo de la conductividad específica de las micelas se obtiene calculando las conductividades equivalentes de los distintos iones mediante los valores de $u_{o,i}$, c_i (obtenido con electrodos selectivos) y la dependencia con la concentración de la teoría de Debye-Hückel-Onsager, y restándolas de la conductividad específica total medida. Se obtiene así κ_M. Dividiendo por la concentración molar de micelas [M]/n, se tiene la conductividad molar de las micelas:

$$\lambda_M = \kappa_M n/[M] \qquad (4)$$

Por otro lado, la conductividad molar de las micelas se puede calcular con:

$$\lambda_M = z_M eF/6\pi\eta r_M \qquad (5)$$

donde r_M es el radio micelar, que puede obtenerse de:

$$r_M = (3nV_P/4\pi)^{1/3} \qquad (6)$$

donde V_P es el volumen de una molécula de surfactante micelizado.

Con lo anterior **[6]**:

$$\lambda_M = e(1-m/n)^2 n^{2/3} F/11{,}6933(V_p)^{1/3}\eta \qquad (7)$$

La conductividad equivalente micelar es igual a la molar dividido por z_M.

En la tesis de Franses **[1]**, donde se trata a las micelas como un electrolito multivalente z_M:1, se establece para la conductividad específica de las micelas (incluyendo su atmósfera difusa de contraiones) la ecuación:

$$\kappa_M = \frac{eF}{6\pi\eta}\left[\frac{(1-\beta)[M]}{r_X} + \frac{n(1-\beta)^2[M]}{r_M}\right] \qquad (8)$$

y la conductividad molar:

$$\Lambda_M^\circ = \frac{eF}{6\pi\eta}\left[\frac{(1-\beta)}{r_X} + \frac{n(1-\beta)^2}{r_M}\right] \qquad (9)$$

donde $\beta = m/n$, y r_X el radio del contraión. Estas ecuaciones son válidas estrictamente a dilución infinita.
Schulz y col. [5] determinaron con electrodos selectivos de iones la concentgrfación de contaiones e eiones tensoactivos libres, y de alló la concentración de surfactante micelizado y α en soluciones de SDS t bromuro de dodeciltrimetilamonio (LTAB) a diversas concentraciones y 25 °C (**Figura 1**).

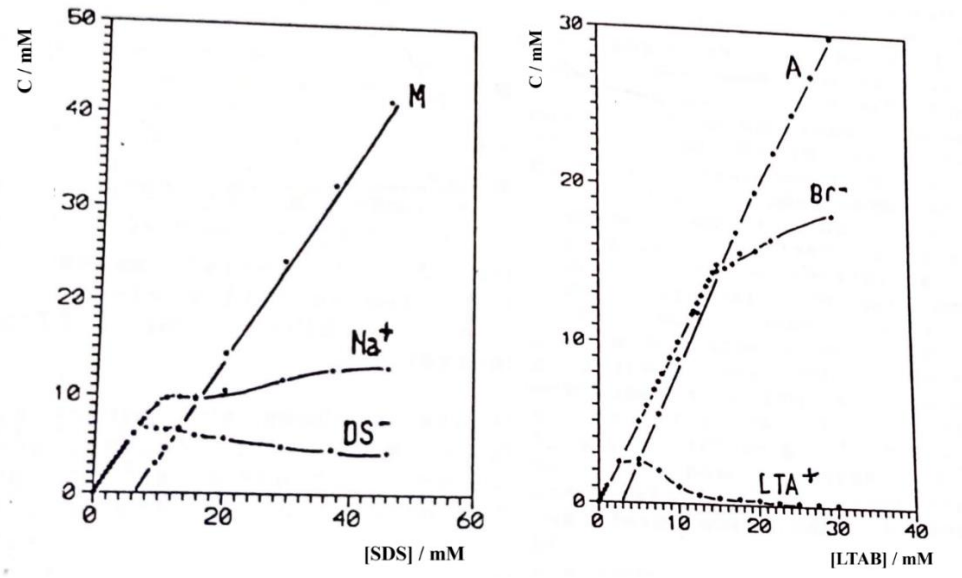
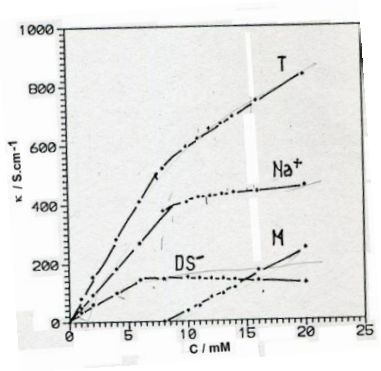


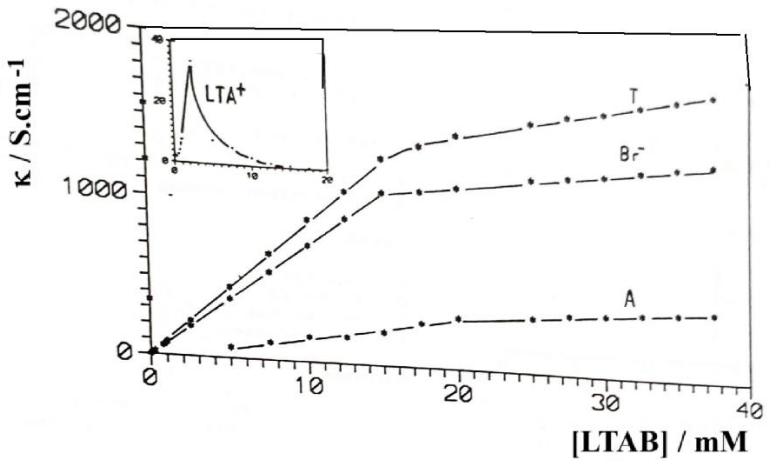
Figura 1: la concentración de contraiones libres (Na^+ y Br^-), iones tensioactivos libres (DS^- y LTA^+) y surfactante micelizado (M) (sobre unas base monomérica) de soluciones de SDS (izquierda) y LTAB (derecha) [5].

Esto permitió calcular las contribuciones de las respectivas micelas a la conductividad, resultados quer se muestran en las **Figuras 2 y 3**.



Tanto en la tesis de Franses como en los resultados de Schulz y col. **[5], Figuras 2 y 3,** la contribución de las micelas a la conductividad del sistema es significativa, aunque en el caso del ácido dodecilsulfónico, la contribución de las micelas a la conductividad específica total es aparentemente extremadamente baja, como se ve en la **Figura 2 [7].** Esto es seguramente debido a la muy alta contribución del contraión H^+**.**

Figura 2: Conductividad específica total (T), de los contraiones (Na^+), iones tensoactivos (DS^-) y micelas (M) en soluciones acuosas de SDS a 25 °C [**5**].



}Figura 3**:** Conductividad específica total (T), de los contraiones (Br^-), iones tensoactivos (LTA^+, inserto) y agregados (A) en soluciones acuosas de LTAB a 25 °C [**5**].

Conductividad e intercambio de contraiones entre las micelas

El cálculo de la conductividad micelar conociendo el tamaño y carga de las micelas conduce a veces a inconsistencias. Cuando una partícula es grande comparada con el tamaño de las moléculas del solvente, se puede usar la ecuación de Stokes-Einstein para la relación entre la conductividad iónica de las micelas con carga z y radio r:

$$\lambda_M = |z|F^2/6\pi\eta r N_A \qquad (10)$$

donde F es la constante de Faraday, N_A el número de Avogadro y η la viscosidad del medio.

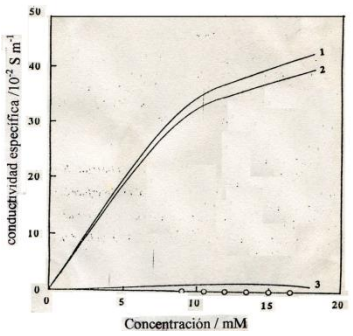


Figura 4: Cambio de la conductividad específica con la concentración del surfactante a 303,2 K (1) y la contribución del contraión (2), el ión tensoactivo (3) y las micelas (O), en soluciones de ácido dodecilsulfónico [**7**].

Utilizando el radio micelar (SDS) determinado por otros métodos, Moroi y Matsuoka **[8]** hallaron conductividades micelares equivalentes que son un 5 % del valor obtenido por mediciones de conductividad, con la ecuación:

$$\Lambda = \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{DS^-}[DS^-] + \lambda_M[M] \qquad (11)$$

([M] es en moles de micelas/L, es decir, debe conocerse el número de agregación n)

La explicación que dieron es que hay un intercambio de contraiones entre las capas de Gouy-Chapman de micelas vecinas durante la superposición de las dobles capas difusas alrededor de las micelas cuando éstas se acercan, mecanismo llamado de "h*opping*" (salto) **[9]** Por ejemplo, para el intercambio de europio entre micelas de SDS se encontró que la constante de intercambio es de $k_h = 2{,}6\times10^9\ M^{-1}s^{-1}$ a temperatura ambiente:

$$Eu^{+2}M_1 + M_2 \xrightarrow{k_h} M_1 + M_2Eu^{+2} \qquad (12)$$

donde M_1 y M_2 son dos micelas diferentes de SDS. Puesto que un contraión monovalente puede desprenderse más fácilmente de la atmósfera iónica que uno divalente, Moroi y Matsuoka supusieron que k_h para el ión Na^+ debe ser mayor que para el Eu^{+2}, y usaron el valor $3\times10^9\ M^{-1}s^{-1}$. Si la contante de velocidad se interpreta en forma molecular, entonces vale 5×10^{-15} moléc^{-1} s^{-1}. Esto permite calcular el número de saltos por segundo (*f*) que ocurren en cada micela cuando se acerca a otras por encima de la cmc, debido a que la concentración micelar es conocida. Por otro lado, la distancia promedio *l* que recorre un ion Na^+ en un salto puede ser supuesta como la distancia media entre micelas, y se puede evaluar de la concentración de micelas. La velocidad media *u* del ión sodio en los saltos se puede evaluar con la ecuación derivada de difusión:

$$u = \sqrt{\overline{fl^2/3}} \qquad (13)$$

Al mismo tiempo, la conductividad iónica de un ión con carga z' es expresada, en combinación con la velocidad del ión, en la forma:

$$\lambda_M = z'Fu \qquad (14)$$

Esto permite calcular la carga efectiva de las micelas z' a partir de λ_M medido, y esta z' se debe al intercambio. Los únicos contraiones que participan en el intercambio son los exteriores.

Con el decrecimiento de la concentración micelar, su conductividad iónica crece, como es usual cuando la distancia entre micelas es grande, y permanece casi constante cuando la concentración micelar es grande. La desviación hacia arriba a altas concentraciones significa que la reacción de intercambio comienza (a altas concentraciones micelares) y permanece constante, cuando la relación $l\kappa \leq 5$ (o sea, 2,5 por micela), donde κ es la inversa de la distancia de Debye.

Esto indica que esta reacción de intercambio debe ser tenida en cuenta cuando se estudia la conductividad eléctrica y otras reacciones que involucren a los contraiones en soluciones micelares iónicas.

Otro tratamiento incluye un factor de pantalleo de la micela a su atmósfera iónica **[29]**. En el caso de las micelas de SDS, un factor de pantalleo de 0,5 produce una modificación del 10 % de las conductividades iónicas. Se puede concluir que las micelas contribuyen efectivamente a la conductividad total de la solución, aunque la magnitud de esta contribución depende de la naturaleza de los contraiones. Cuando éstos son muy conductores (ej. H^+ y OH^-) la contribución micelar es minimizada. Pero con otros contraiones, como Na^+ y Br^-, la contribución κ_M es significativa a medida que la concentración crece por encima de la CMC.

Calculo del grado de ionización micelar por conductividad

Sepúlveda *et al*. **[10]** determinaron el valor de la carga efectiva por molécula de surfactante micelada, α (= 1 - m/n = 1 - β) mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{10^3}{F(u_M + u_X)} \cdot \frac{d\kappa}{dc} \qquad (15)$$

donde la movilidad de las micelas u_M se determinó por electroforesis.

Otro método fue propuesto por Evans **[11]** en el cual α está relacionado con el número de agregación micelar n y el de contraiones micelados m, a través de la relación:

$$1000\left(\frac{d\kappa}{dc}\right)_2 = \frac{(n - m)^2}{n^{4/3}}\left[1000\left(\frac{d\kappa}{dc}\right)_1 - \lambda_X\right] + \alpha\lambda_X \qquad (16)$$

Los subíndices 1 y 2 se refieren a las pendientes de la gráfica de conductividad específica vs. c antes y después de la cmc, respectivamente. En este método se usa un valor arbitrario razonable de n para calcular α. Afortunadamente, α es muy insensible al valor elegido de n. Por ejemplo, para CTAB, los valores de n = 40, 60 y 80 dieron los valores de α de 0,22, 0,21 y 0,20, respectivamente.

Otras relaciones presentadas por Evans son:

$$\lambda_M/\lambda_X = (n - m)^2/n^{1/3} \qquad (17)$$

La fórmula de Evans surge de la suposición de que, por encima de la cmc, [M] = c - cmc y que no hay agregación premicelar. Esto limita su valor a los alrededores de la cmc, en compuestos que no tienen agregación premicelar. Por otro lado, si los contraiones son muy conductores, como H^+ u OH^-, el método parece ser inefectivo por enmascararse la influencia de las micelas.

Tratamiento de conductividad micelar de Gaillon y Gaboriaud.

Mediante un tratamiento del tipo ya visto de sumas de las conductiviades de las distintas especies en solución, y usando el modelo de separación de fases, Gaillon y Gaboriaud [**12**] llegaron a la expresión de la conductividad molar del anfifilo micelizado λ_{mic} (sobre la base del monómero)

$$\lambda_{mic} := \lambda_M/n \qquad (18)$$

donde λ_M es la conductividad molar de una micela y n su número de agregación. Con:

$$\lambda_{mic} := \frac{S(\lambda_P + \beta\lambda_X)cmc - \text{“oo”}}{S(1 - \beta)cmc} \qquad (19)$$

donde S es la pendiente y “oo” la ordenada en el origen de la curva de conductividad específica vs. la concentración por encima de la cmc, β = m/n, y λ_P y λ_X las conductividades equivalentes de los iones tensoactivos P y los contraiones X, respectivamente. En la **Tabla I** se ven las conductividades molares de los surfactantes micelados, en relación con la naturaleza del contraión.

Tabla I

Valores de las conductividades molares λ_{mic} ($S.m^2.mol^{-1}$) de diferentes iones alquiltrimetilamonio micelizados, en función de la naturaleza del contraión asociado.[**12**]

Anión	$C_{12}TA^+$	$C_{14}TA^+$	$C_{16}TA^+$
OH^-	26	44	50,5
F^-	20,7	25	28
CH_3COO^-	14,3	16,8	20,8
Cl^-	21,1	25	27,7
Br^-	26,9	35,8	39,5
NO_3^-	26,6	29,9	34,9
$C_6H_5COO^-$	23,9	27,6	32

Los valores de la conductividad molar de los diferentes iones alquiltrimetilamonio micelizados crecen con el aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada, a la inversa de lo que ocurre con los mismos iones no micelizados. La dependencia con la naturaleza de los contraiones indica que pueden variar tanto la forma como el tamaño micelares, así como la relación m/n. Si se considera que las micelas son todas esféricas y su tamaño aproximadamente igual, cuanto mayor sea m/n, menor será la conductividad micelar. Sin embargo, este no es el caso, porque los grados de disociación medidos con otros métodos indican pocas diferencias entre micelas con bromuro, nitrato y benzoato, que son los más asociados, mientras que el oxhidrilo y el fluoruro son menos asociados.

Estimación de parámetros de micelización a partir de datos de conductividad, método de Shanks y Franses.

Shanks y Franses [**13**] estimaron parámetros de micelización en SDS mediante el uso de datos de conductividad. Tomaron un modelo regido por la ley de acción de masas en que hay una concentración c_1 de iones monoméricos X+P y otra c_n de micelas con número de agregación n, incluyendo a la atmósfera iónica difusa, de modo que la micela tiene la fórmula $P_nX_m + n(1-\beta)X$. (aquí los contraiones son X y los iones tensoactivos P). La conductividad de la solución κ se toma como la de una solución de una mezcla de electrólitos, donde las conductividades equivalentes de monómeros y micelas se calculan independientemente, con una fuerza iónica común. Para ausencia de interacciones entre especies iónicas:

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_n \qquad (20)$$

$$\Lambda = \kappa/c_T = (\lambda_X + \lambda_P)(c_1/c_T) + [\lambda_{m,n} + (1 - \beta)\lambda_X](nc_n/ c_T) \qquad (21)$$

donde c_T es la concentración total, λ_X, λ_P y $\lambda_{m,n}$ son las conductividades molares de los contraiones, iones tensoactivos y micelas sin su atmósfera de Gouy-Chapman, respectivamente.

La conductividad molar de las micelas sin su atmósfera iónica es:

$$\lambda_{m,n} = \frac{eF(1 - \beta)^2}{6\pi\eta r_n} \qquad (22)$$

donde η es la viscosidad del medio, e la carga elemental, F la constante de Faraday y r_n el radio de la micela incluyendo su capa de Stern, pero no la de Gouy-Chapman. La conductividad molar de los contraiones asociados, que están en la capa difusa de Gouy-Chapman, es:

$$\lambda_{m,X} = \frac{eF(1 - \beta)}{6\pi\eta r_X} \qquad (23)$$

Los radios hidrodinámicos efectivos de los iones se toman generalmente a partir de sus conductividades iónicas límites, pero no son generalmente accesibles los radios hidrodinámicos para las micelas. Se suelen tomar aproximaciones, como suponer que el volumen micelar es n veces el de un monómero, de modo que si ambos son tomados como esféricos, $r_n = n^{1/2}\, r_p$. Con esta aproximación, la conductividad molar micelar queda:

$$\lambda_{m,n} = \frac{eFn^{2/3}(1 - \beta)^2\Gamma(n)}{6\pi\eta r_p} \qquad (24)$$

donde $\Gamma(n)$ es un factor que tiene en cuenta las aproximaciones hechas, y que para micelas esféricas es aproximadamente unitario, mientras que se aparta de este valor para micelas anisométricas.

Las interacciones interiónicas reducen las conductividades molares en una cantidad que depende del tamaño, carga y conductividad molar de los iones individuales, y de la fuerza iónica. Estas interacciones se suelen corregir con la teoría de Debye-Hückel-Onsager [**14,15**], dando para una solución que contiene monómeros y micelas la conductividad molar:

$$\Lambda = \left(\Lambda^\circ_1 - \frac{A_1\sqrt{I}}{1 + \kappa a_1}\right)c_1/c_T + \left(\Lambda^\circ_n - \frac{A_n\sqrt{I}}{1 + \kappa a_n}\right)(1 - \beta)nc_n/c_T \qquad (25)$$

donde κ es la inversa de la distancia de Debye, a_1 y a_n son los radios efectivos de los iones y micelas (sin su capa difusa) e I la fuerza iónica. Las interacciones interiónicas se computan con las constantes A_1 y A_n, calculadas en unidades cgs, con i = 1 o n:

$$A_i = \frac{2.801\text{x}10^6|Z_+Z_-|q\Lambda^\circ}{(\varepsilon T)^{3/2}(1 + \sqrt{q})} + \frac{41.25(|Z_+| + |Z_-|)}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}} \qquad (26)$$

donde q es una función de la movilidad de la valencia y de las conductividades equivalentes límites λ°:

$$q = \frac{|Z_+Z_-|}{|Z_+| + |Z_-|} \cdot \frac{\lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-}{|Z_+|\lambda^\circ_- + |Z_-|\lambda^\circ_+} \qquad (27)$$

Shanks y Franses, especificando valores de los parámetros micelares, pudieron computar la conductividad de soluciones de SDS. El modelo en si permite entonces estimar valores de la cmc, β y n de soluciones micelares acuosas a partir de datos de conductividad. Los dos primeros comparan bien con los datos obtenidos con otros métodos, mientras que la determinación de n es algo más incierta. Concluyeron también que las micelas contribuyen a la conductividad, pero no a la fuerza iónica efectiva, en el contexto del modelo de Debye-Hückel - Onsager. También apoya este modelo al de micelización regida por un modelo de acción de masas monodisperso. Asimismo, hallaron que β disminuye cuando aumenta la concentración.

Como comentario final de este modelo, debe notarse que una combinación de datos de conductividad y de electrodos selectivos (que permiten medir independientemente c_1 y β), permitiría hallar un valor más confiable de n.

El Método de Moroi y Yoshida

Moroi y Yoshida [**16**] desarrollaron un método para calcular la constante de equilibrio de micelización K_n, el número de agregación n y el número de contraiones micelizados m por combinación de conductividad eléctrica y determinación de la concentración libre del ión tensoactivo o el contraión, basado en el modelo de acción de masas. El método es aplicable a micelas esféricas.

Parte del equilibrio de micelización

$$nP + mX \xleftrightarrow{K_n} M_n^{Zp(n-m)} \qquad (28)$$

con

$$K_n = [M_n]/[P]^n[X]^m \qquad (29)$$

La condición de electroneutralidad es:

$$[X] - [P] - (n - m)[M_n] = 0 \qquad (30)$$

y el balance de masas:

$$C_t = [P] + n[M_n] \qquad (31)$$

$$C_t = [X] + m[M_n] \qquad (32)$$

donde C_t es la concentración total de un surfactante 1:1. De las ecuaciones (30), (31) y (32), se puede escribir:

$$[P] = (1 - n/m)\, C_t + n/m)[X] \qquad (33)$$

$$[X] = (1 - n/m)\, C_t + n/m)[P] \qquad (34)$$

Del logaritmo de la ecuación (29) y las ecuaciones (31) y (34) o (32) y (33), se obtiene

$$\ln K_n = \ln\{(C_t - [P])/n\} - n \ln [P] - m \ln \{(1 - m/n)\, C_t + (m/n)[P]\} \qquad (35)$$

o

$$\ln K_n = \ln\{(C_t - [X])/m\} - m \ln [X] - n \ln \{(1 - m/n)\, C_t + (m/n)[X]\} \qquad (36)$$

Por otro lado, Phillips encontró la relación [**17**]:

$$\ln K_n = \ln\{n(n + m)(2n + 2m - 1)/(n + m - 2)\} - (n + m - 1) \ln (cmc) \qquad (37)$$

La concentración de iones monoméricos [P] (y la de contraiones no micelizados [X]) se pueden conocer a cada concentración total C_t con electrodos selectivos de iones. Se puede conocer la relación m/n de los mismos datos. Resolviendo simultáneamente las ecuaciones (35) y (37) se puede obtener un valor de m y de K_n para un dado valor de n. Asimismo, los mismo se puede obtener resolviendo simultáneamente las ecuaciones (36) y (37).

La conductividad específica por debajo de la cmc es:

$$1000\kappa = \lambda_P[P] + \lambda_X[X] \text{ con } [P] = [X] = C_t \qquad (38)$$

y la pendiente de la conductividad molar es:

$$S_1 = 1000\kappa/C_t = \lambda_P + \lambda_X \qquad (39)$$

Para concentraciones por encima de la cmc:

$$1000\kappa = \lambda_P[P] + \lambda_X[X] + \lambda_M[M] \qquad (40)$$

ecuación que combinada con κ_{cmc} da:

$$1000(\kappa - \kappa_{cmc}) = \lambda_P([P] - cmc) + \lambda_X([X] - cmc) + \lambda_M[M] \qquad (41)$$

donde λ_M es la conductividad molar de las micelas. la introducci'on de las ecuaciones (31) y (34) en la (41) da:

$$1000(\kappa - \kappa_{cmc}) = \lambda_P\{C_t - cmc - (C_t - [P])\} + \lambda_X\{C_t - cmc - (m/n)(C_t - [P])\} + \lambda_M(C_t - [P])/n \qquad (42)$$

de donde la pendiente S_2 de la conductividad molar por encima de la cmc es:

$$S_2 = 1000(\kappa - \kappa_{cmc})/(C_t - cmc) = \lambda_P\{1- (C_t - [P])/ (C_t - cmc)\} +$$

$+ \lambda_X\{1 - (m/n)(C_t - [P])/ (C_t - cmc)\} + (\lambda_M/n)(C_t - [P])/ (C_t - cmc)$ (43)

por otro lado, la conductividad molar de las micelas con carga n-m puede ser dada de la conductividad equivalente [**18**] como:

$\lambda_M = 0.820(n - m)^2/r_M\eta = \theta(n - m)^2$ (44)

donde r es el radio micelar (Å) y η la viscosidad del solvente (poise). La suma $\lambda_P + \lambda_X$ es la pendiente S_1 debajo de la cmc, con lo que la ecuación (43) puede ser reescrita como:

$S_1 - S_2 = \{\lambda_P + (m/n)\lambda_X - \theta n(1 - m/n)^2\}(C_t - [P])/ (C_t - cmc)$ (45)

En este caso, la relación entre m/n y n se puede obtener determinando los valores de S_1, S_2, λ_P, λ_X y cmc. El valor de θ se puede estimar del diámetro micelar (si son micelas esféricas, se puede suponer aproximadamente igual a la longitud de la molécula) y de la viscosidad del solvente. Si se conoce el valor de [P] a un dado C_t, se puede hallar el valor de m/n de la ecuación (45). Notar que m/n se puede obtener independientemente con electrodos selectivos, de modo que podría obtenerse n de esta forma.

Por otro lado, se obtuvieron dos tipos de relaciones entre n y m/n, una del modelo de acción de masas, y la otra de la conductividad. Cuando el valor de n es el correcto, ambos modelos deben dar el mismo valor de m/n. En otras palabras, los tres parámetros desconocidos de micelización, n, m y K_n se pueden obtener resolviendo simultáneamente las ecuaciones (35), (37) y (45). Con los valores experimentales arriba mencionados, se tiene una relación entre m/n y n mediante la ecuación (45) (curva a en la **Figura 5**) y otra por combinación de las ecuaciones (36) y (37) (curva b, **Figura 5**).

La intersección de ambas curvas da los valores correctos de n y m/n. Este proceso se debe hacer con cada serie de datos a diferentes C_t por encima de la cmc.

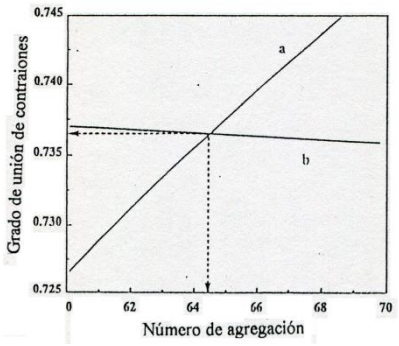


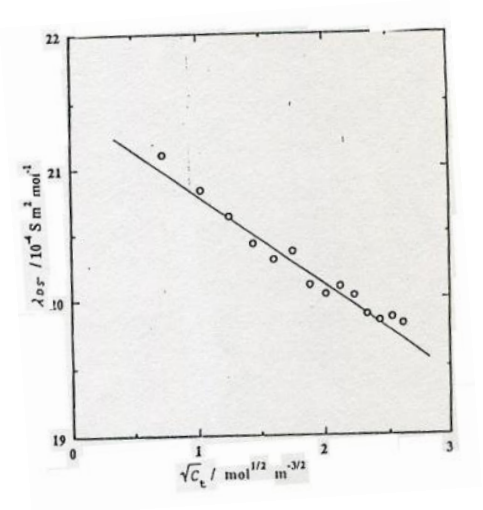
Figura 5: Procedimiento para determinar el número de agregación (n) y el grado de unión de contraiones (m/n) para SDS, $[X] = [Na^+] = 15{,}08$ mM, $C_t = 42{,}93$ mM, a de ecuación (18) b: de ecuaciones (36) y (37) [**16**]

Otros tratamientos

Otro modelo para la conductividad de mezclas iónicas aplicable a surfactantes iónicos fue propuesto por Durand-Vidal y col [**19].** Es de aplicación mucho menos fácil y de interés más bien teórico.

Otra variante de tratamiento de conductividad de micelas fue dada por Kallay y col. [**20**] que lo aplicaron a un perfluorpolietercarboxilato sódico. El modelo considera la contribución de los iones y de las micelas cargadas, y está basado en la relación incorrecta de que $[M] = c_T - cmc$, y en la constante de equilibrio de unión de los contraiones a la micela, K.

Moroi y Matsuoka [**21**] analizaron conductimétricamente soluciones de SDS a 25 °C. La conductividad equivalente del ión sodio debajo de la cmc fue determinada por la ecuación [**18**]



λ_{Na+} (S.cm^2.mol^{-1}) = 50,10 – 1,141$\sqrt{I}$ (46)

mientras que los valores de la conductividad del ion dodecilsulfato ajustaron a la ecuación (**Figura 6**):

λ_{DS-} (S.cm^2.mol^{-1}) = 21,49 – 0,674$\sqrt{I}$ (47)

Figura 6: Cambio de la conductividad iónica del dodecilsulfato, λ_{DS-}, con la concentración de SDS a 25 °C. [**21**]

mientras que en otros trabajos $\lambda°_{DS-}$ = 22 -23 S.cm^2.mol^{-1} ([**2,13**]

Con esto calcularon la conductividad micelar mediante:

$\Lambda = \lambda_{Na+} [Na^+] + \lambda_{DS-} [DS^-] + \lambda_M [M_n]$ (48)

Las conductividades micelares obtenidas fueron del orden de 145 S.cm^2.mol^{-1} (en las soluciones más diluidas, 13,49 mM) a 127 S.cm^2.mol^{-1} en las más concentradas (80,03 mM). La conductividad equivalente micelar es igual a:

$\lambda_M = |Z_M| F^2/6\pi\eta N_A r_M$ (49)

de donde, conociendo la carga (Z_M = -17,3), calcularon el radio de las micelas en 0,11-0,13 nm, un valor muy pequeño. Concluyeron que el efecto del intercambio de contraiones entre micelas producía una modificación de la carga efectiva de las mismas, lo que podría explicar la discrepancia encontrada.
La conductividad equivalente micelar de SDS fue de 41 Scm^{2}equiv^{-1}, para micelas con n = 64 y carga -10,9, a 25 °C. [**2**] y λ_{DS-} = 22,7 a 25 °C.

Un método alternativo de tratamiento de datos: Conductividad Equivalente Diferencial

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

$$\Lambda_d = 1000 \frac{d\kappa}{dc} \quad (50)$$

La conductividad equivalente diferencial ha sido usada por Hartley [22] para discutir la conductividad de soluciones de jabones. Se muestran datos experimentales en las **Figuras 7 a 9**, computados con la fórmula

$$\Lambda_d = 1000 \frac{(\kappa - \kappa')}{(c - c')} \quad (50b)$$

donde c y c' son dos concentraciones a las cuales las conductividades específicas son κ y κ', graficándose cada valor de Λ_d en (c - c')/2.

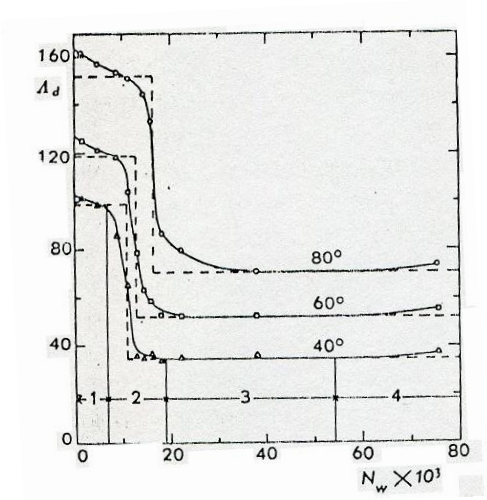


Figura 9: Conductividad equivalente diferencial de dodecilsulfato de sodio en agua a 40°, 60 ° y 80 ° C. N_w es la normalidad en peso [**23**].

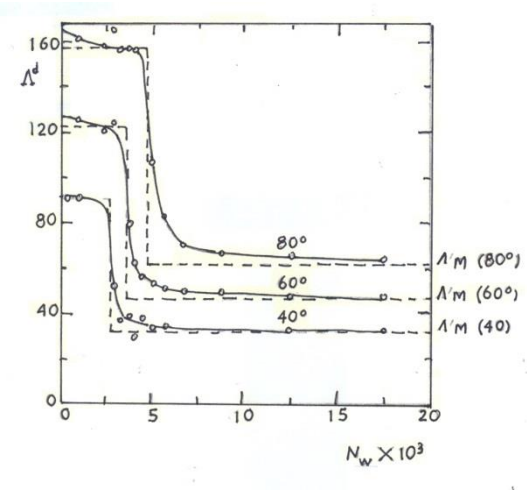
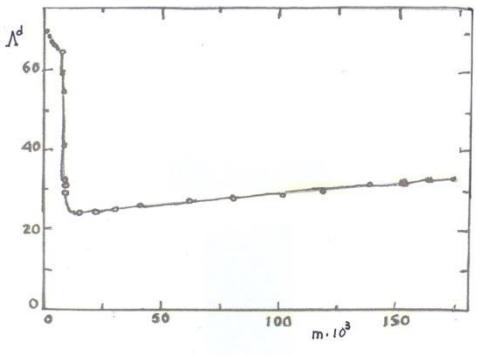


Figura 10: Λ_d de tetradecilsulfonato de sodio en agua a 40°, 60 ° y 80 °C [**23**].



La posición del punto de inflexión a tangente vertical indica la cmc. La desviación de la línea recta horizontal por debajo de la cmc de Λ_d con c debe darse primariamente por la interacción entre iones sueltos, típico de electrólitos fuertes ordinarios, y por la formación de dímeros en los homólogos mayores.

Figura 11: Λ_d de dodecilsulfato de sodio en agua a 25 °C, m = molalidad. [**23**].

La caída gradual de Λ_d en la zona de la cmc, se explica por el tamaño finito de las micelas establecido por el modelo de acción de masas.

En la parte de concentraciones bastante mayores que la cmc, Λ_d se hace prácticamente constante si el tamaño micelar no cambia significativamente. La conductividad específica se toma como:

$$1000\kappa = c_1\Lambda_1 + c_M\Lambda_M \qquad (51)$$

donde c_1 y c_M son las concentraciones de moléculas monoméricas y micelas, cuyas conductividades equivalentes son Λ_1 y Λ_M, respectivamente. Aquí las micelas se toman con su atmósfera iónica difusa incluida. La constancia de Λ_d a concentraciones c >> cmc significaría que $\Lambda_d = \Lambda_M$, dado que, en esas condiciones, prácticamente todo el surfactante que se agrega va a formar parte de las micelas.

No obstante, en ciertos casos hay un lento crecimiento de Λ_d con c, después de la cmc, como se ve en la **Figura 121**. Este crecimiento podría deberse a un cambio de tamaño micelar o a un aumento de las interacciones entre micelas, interacciones que ocurren a muy altas concentraciones de micelas, donde las dobles capas alrededor de las micelas individuales se superponen afectando la movilidad de estas y los iones no micelados. En el caso de que aparezca esta situación, Λ_d se puede tomar como el mínimo de la zona.

La constante de equilibrio de micelización, según el modelo de acción de masas (algo simplificado) es:

$$K = \frac{c_M}{c_1^{\,n}} \qquad (52)$$

suponiendo los coeficientes de actividad unitarios. De esta ecuación:

$$\log K = \log c_M - n \log c_1 \qquad (53)$$

y de esta ecuación sale:

$$\frac{dc_1}{dc} = \frac{c_1}{c_1 + nc_M} \qquad (54)$$

La **Figura 12** muestra gráficas de dc_1/dc vs. c para diversos valores de n, computados con las dos ecuaciones anteriores.

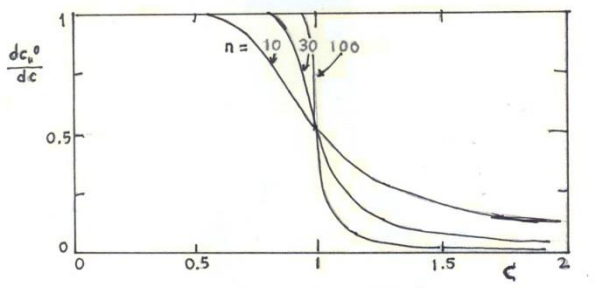


Figura 12: Cambio de la concentración de equilibrio de jabón no asociado con la concentración total de jabón para varios tamaños de micelas, alrededor de la cmc. [**23**]

La similitud de estas curvas con las de la región de la cmc de las curvas anteriores lleva a suponer que en esos sistemas la conductividad de las micelas no varía sustancialmente en el intervalo explorado, y consecuentemente que el tamaño micelar es constante.

En ciertos casos las curvas de conductividad diferencial dan máximos, como en los sistemas de bromatos de octilatrialquilamina estudiados por McDowell y Kraus [**24**], que pueden verse en la **Figura 13**. A medida que aumenta el sustituyente R, la cmc disminuye mientras que aparece un máximo de creciente altura por encima de la cmc.

La explicación es que con el aumento de la concentración ocurre un cambio del tamaño micelar promedio, es decir, que hay una amplia distribución de tamaños micelares, con lo que se tiene que:

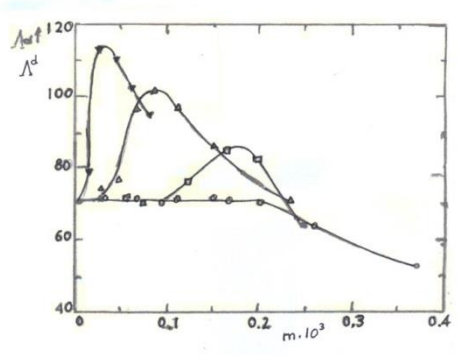


Figura 13: Conductividad equivalente diferencial de bromatos de octadeciltri-R-amonio en agua a 25 °C. R = etil (O), n-propil (□), n-butil(Δ) y n-pentil (∇) [**23**].

$$1000\kappa = c_1\Lambda_1 + \sum c_M(n)\Lambda_M(n) \qquad (55)$$

y, para cada tamaño micelar n, se tiene:

$$\log K(n) = \log c_M(n) - n \log c_1 \qquad (56)$$

Siendo:

$$c_T = c_1 + \sum c_M(n) \qquad (57)$$

la concentración total de surfactante. Se deduce que:

$$\Lambda_d = [c_1\Lambda_1 + \sum n\, c_M(n)\Lambda_M(n)]/[c_1 + \sum n c_M(n)] \qquad (58)$$

deduciéndose que Λ_d es un promedio de las conductividades de varias formas de agregados. Para explicar el máximo de Λ_d luego de la cmc con la ecuación anterior, debe suponerse que $\Lambda_M > \Lambda_1$ para un tipo de micelas relativamente abundantes justo arriba de la cmc, mientras que a concentraciones mayores predominan micelas cuyo $\Lambda_M < \Lambda_1$.

Puesto que Λ_M es proporcional a la suma de las movilidades de micelas y contraiones, para bajos valores de n, Λ_M debe crecer con n debido a la disminución de la resistencia hidrodinámica por ión de surfactante (micelas altamente ionizadas). Para tamaños mayores, las micelas cada vez incorporan más contraiones de modo que la carga efectiva por ión surfactante micelizado disminuye y compensa el decrecimiento de resistencia hidrodinámica.

Se espera entonces que graficando $\Lambda_M(n)$ vs. n se obtenga un máximo. De las tres ecuaciones anteriores se computaron las curvas de la **Figura 14,** para dos tamaños micelares (n = 10 y n = 30) con log K(10) = -0,6275, Λ_1 = 70 y Λ_M (30) = 40. Un incremento de log K(30) de -1,0641 a 0 corre Λ_d de la curva *a* a la *b* y

un decrecimiento de Λ_M (10) de 140 (cuarvas *a* y *b*) a 100 baja la curva a *c*. Los sistemas reales deben tratarse como una distribución de tamaños continua.

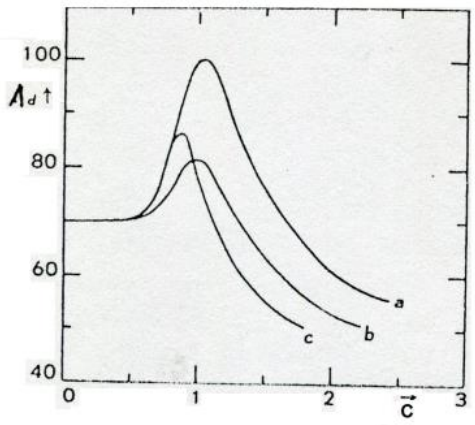
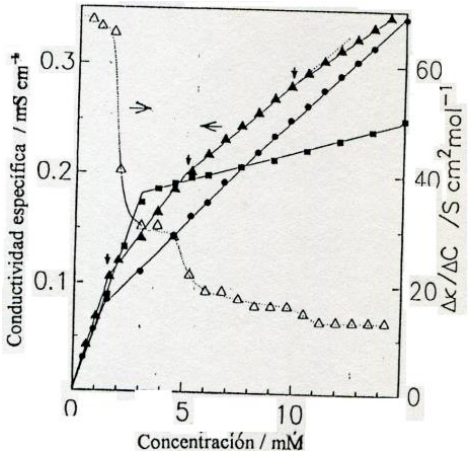


Figura 14: Curvas de conductividad diferencial calculada para el caso de dos tamaños micelares [**23**]

Asakawa y col. [**25**] midieron conductividad de soluciones de surfactantes mezclados perfluorados y comunes. La **Figura 15** muestra datos de conductividad específica y diferencial de mezclas de perfluorononanoato de dietilamonio (DEAPFN) y tretradecilsulfato de dietilamonio (DEATS). Para la mezcla equimolecular, la dependencia de κ con c muestra tres rectas diferentes, indicando un cambio en la estructura de los agregados. Estas transiciones se ven marcadamente señalados en la curva de $\Delta\kappa/\Delta c$, con cambios sumamente abruptos. El primer cambio se muestra en la cmc de la mezcla, y el segundo en la "segunda cmc"[m].
Luego, la curva de conductividad diferencial muestra una tercer caída brusca, seguida de un valor constante.



Debido a que las cadenas fluorcarbonada y las hidrocarbonadas muestran muy poca afinidad para comicelizar, en la primera cmc se forman micelas ricas en DEATS, debido a que su cmc es menor que la de DEAPFN. Cuando la concentración total crece, con composición total fija, la concentración de DEAPFN monomérico alcanza la cmc de este último surfactante y se forman micelas del mismo. Por encima de la tercera transición, el tamaño, forma y/o composición de las micelas puede cambiar debido a una inusualmente grande unión de contraiones a las mismas.

Figura 15: Conductividad específica con la concentración total de mezclas de DEAPFN-DEATS (□): α = 0,2, (□):α = 0,5, (□) α = 0,9, (Δ): conductividad diferencial a α = 0,5. α = fracción molar de DEAPFN en la mezcla [**25].**

Una variante del método de la conductividad diferencial.

Sugihara y col. [**26**] trabajaron con soluciones de dodecilamonio con aniones alcanosulfonato y perfluorcarboxilato. La cmc fue determinada con conductividad. El gráfico de conductividad específica κ vs. c no permitió hallar la cmc debido a que apareció una suave curvatura alrededor de la cmc, que impidió encontrar la intersección con precisión. Usaron una variante del gráfico de conductividad diferencial establecido por Mukerjee y Yang [**27**], graficando dκ/dc vs. √c, en lugar de c, como los anteriores. En el gráfico usado por Sugihara y col., la zona de menor concentración se puede considerar la conductividad molar Λ y consecuentemente el gráfico en función de √c ayuda a examinar cuándo se ajustan los datos a la ley de Kohlrausch. Se ven algunos ejemplos de la aplicación de esta ecuación en la **Figura 16,** donde se observa que una recta de pendiente negativa se ajusta a la zona de baja concentración, igual que la observada usualmente en los electrólitos fuertes, cambiando a una dada concentración abruptamente a una pendiente más negativa, dando una curva sigmoide inversa, alcanzando luego un valor constante. El punto de inflexión fue adoptado por Sugihara y col. como la cmc, implicando que la cmc se encuentra en $d^3\kappa/(d\sqrt{c})^3 = 0$. Esta definición no es estrictamente la derivada del tratamiento de Phillips (definida con $d^3\kappa/(dc)^3 = 0$ en el gráfico de dκ/dc vs. c, cuyos detalles han sido extensamente tratados por Moroi [16]. En la **Figura 16** una línea tangencial punteada dibujada desde el mínimo de la curva interseca a las ordenadas en un punto en el cual se marcó Λ^M. Este valor es interpretado como la conductividad molar de las micelas, incluyendo su atmósfera iónica difusa, es decir:

[m] En muchos sistemas micelares, se suele llamar "segunda CMC" a la transición de micelas esféricas a anisométricas, por lo general cilíndricas.

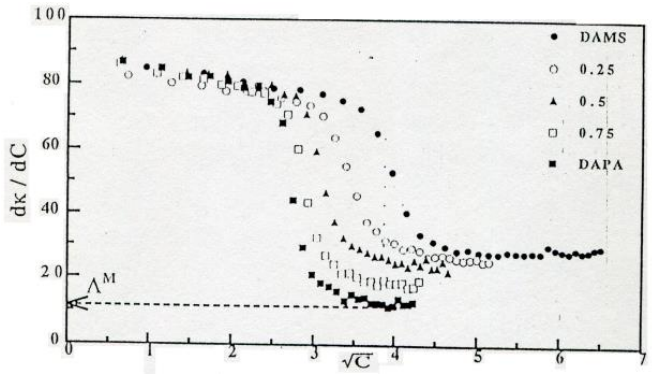


Figura 16: Gráficos de conductividad diferencial vs. la raíz cuadrada de la concentración total de surfactante, en función de la fracción molar de trifluoracetato de dodecilamonio (DAPA) en la mezcla de surfactantes, con metanosulfonato de dodecilamonio (DAMS). Ejemplos: X_{DAPA} = 0 (□), 0,25 (□), 0,5 (□) y 1 (□) [**26**].

$$\Lambda^M = \alpha(Fu^{mic} + \lambda_X) \qquad (59)$$

donde α = 1 - m/n es el grado de ionización micelar, que puede obtenerse de varias formas (p. ej., electrodos selectivos), u^{mic} es la movilidad micelar y λ_X la conductividad molar de los contraiones. En la **Tabla II** se ven valores de conductividad molar micelar, grado de unión de los contraiones y grado de ionización micelar para varios surfactantes cataniónicos[n].

Tabla II

Conductividad molar micelar (Λ^M), grado de unión de los contraiones (β = m/n) y grado de ionización (α = 1 - β) de diversos surfactantes cataniónicos en agua a 40 °C. [**26**].

Surfactante	Λ^M	β	α
DAPA: Trifluoracetato de dodecilamonio	13,3 ± 0,2	0,83	0,175 ± 0,005
DAPP pentafluoropropionato de dodecilamonio	4,2 ± 0,5	0,98-0,94	0,055 ± 0,005
DAMS metanosulfonato de dodecilamonio	28,5 ± 0,65	0,65	0,355 ± 0,005
DAES etanosulfonato de dodecilamonio	26,0 ± 0,5	0,59-0,68	0,37 ± 0,05

Los valores de Λ^M, de acuerdo con la ecuación anterior, deben ser una función lineal de α. En **la Figura 17** puede verse la relación lineal entre estas dos variables para los surfactantes estudiados por Sugihara y col. Otra consecuencia de la teoría expuesta por Sugihara y col es que la razón Λ_i^M/Λ_j^M para dos surfactantes diferents i y j, es igual a la razón de sus grados de ionización:

$$\Lambda_i^M/\Lambda_j^M = \alpha_i/\alpha_j \qquad (60)$$

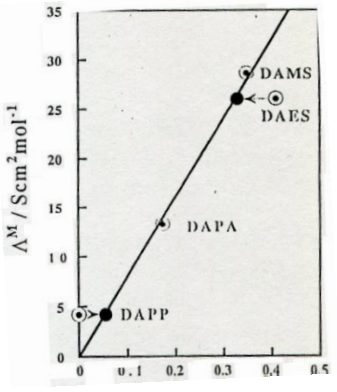


Figura 17: Gráfico de la conductividad molar micelar Λ^M contra el grado de disociación micelar α.[**26**]..

lo que fue comprobado haciendo los cocientes de ambas variables, determinadas independientemente, para los diversos surfactantes estudiados (**Tabla III**), mostrando una muy buena concordancia.

El cambio de estructura micelar

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

Las **Figuras 18 y 19** muestran datos de Méndez Sierra y col. [**28]** en que estudiaron conductimétricamente soluciones micelares acuosas de clorhidrato de dodecilamina y de perfluoroctanoato de cesio.

[n] Una mezcla cataniónica es una mezcla de un surfactante catiónico y uno aniónico.

Tabla III

Comparación entre las razones Λ_i^M/Λ_j^M y α_i/α_j. [**26**].

Combinación (i/j)	Λ_i^M/Λ_j^M	α_i/α_j
DAPA/DAMS	0,48 ± 0,02	0,48 ± 0,02
DAPP/DAMS	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,02
DAPA/DAES	0,51 ± 0,02	0,51 ± 0,05
DAPP/DAES	0,16 ± 0,02	0,16 ± 0,04

Se detectaron dos puntos de inflexión, el primero de ellos correspondiente a la cmc, con formación de micelas esféricas, mientras que el segundo corresponde en clorhidrato de dodecilamina a la formación de micelas cilíndricas [**29**] y a discoidales en perfluoroctanoaato de cesio [**30**] Luego de este punto la dependencia de κ con c no es lineal. El cambio de forma de las micelas influencia su movilidad y consecuentemente la conductividad específica de las soluciones de surfactantes. La curvatura de la dependencia de κ con c por encima del segundo punto de inflexión indica un continuo crecimiento de las micelas y un probable incremento en el grado de unión de los contraiones a las micelas.

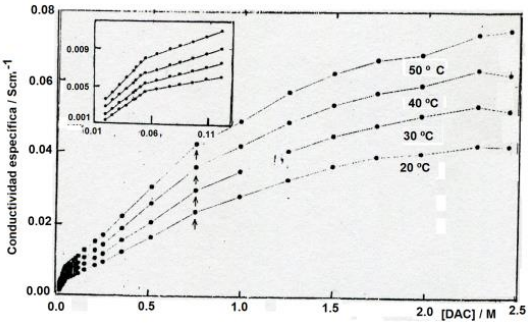
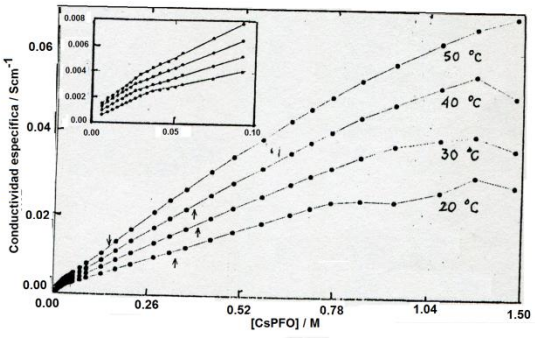


Figura 18: conductividad específica de clorhidrato de dodecilamina en agua a diferentes temperaturas. Las flechas indican el segundo punto de inflexión. .[**28**]

Figura 19: conductividad específica de perfluoroctanoaato de cesio en agua a diferentes temperaturas. Las flechas indican el segundo punto de inflexión. [**28**]



Es interesante notar el descenso de conductividad en las zonas más concentradas. Para clorhidrato de dodecilamina, los últimos puntos experimentales corresponden a la mesofase lamelar [**29**] para perfluoroctanoaato de cesio la concentración 1,28 M corresponde también a la fase laminar [**30**]. La movilidad cae porque la viscosidad de la fase laminar es considerablemente mayor que la de la solución micelar [**31,32**], lo que influencia a la κ. A 50 °C, uno de los puntos de clorhidrato de dodecilamina corresponde a mesofase hexagonal, produciendo un pequeño mínimo en la curva κ-c.

La detección del cambio de estructura de micelas esféricas a cilíndricas o discoidales, mediante un quiebre en las curvas de conductividad específica-concentración también fue utilizado por Miura y Kodama [**33**]. En la **Figura 20** se ve la conductividad específica de soluciones de SDS, mostrando la cmc a 8,3 mM, y un segundo quiebre hacia arriba en aproximadamente 65 mM. Si se agrega un electrolito como NaCl, esta "segunda cmc" se hace más pequeña y la pendiente de la curva κ vs. c aumenta. Este efecto se puede ver en la **Figura 21**, donde se graficó $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_{extrap}$, donde κ es la conductividad específica por encima del segundo quiebre, y κ_{extrap} la que correspondería a esa misma concentración por extrapolación de la dependencia de κ con c entre la cmc y el segundo quiebre.

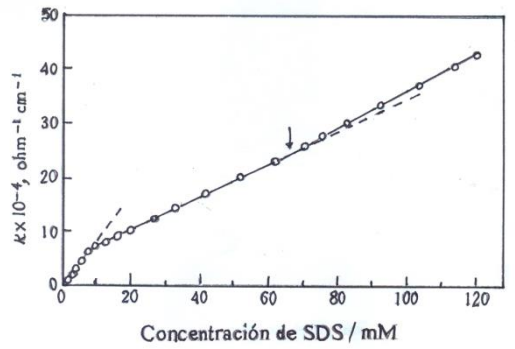


Figura 20: Conductividad específica de solución de SDS a 25 °C. Las flechas indican el quiebre correspondiente a la "segunda cmc" [**33**]

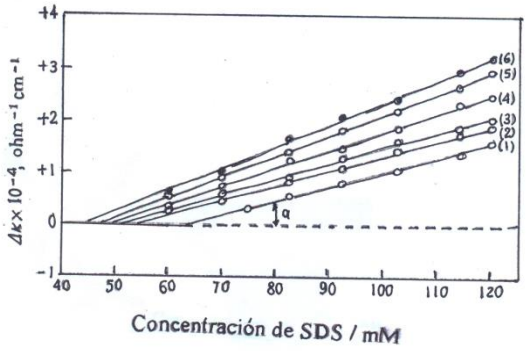


Figura 21: Δκ de soluciones de SDS en presencia de NaCl (1): 0 M, (2): 0,5 mM, (3): 1 mM, (4): 5 mM, (5): 10 mM, (6): 50 mM [**33**]

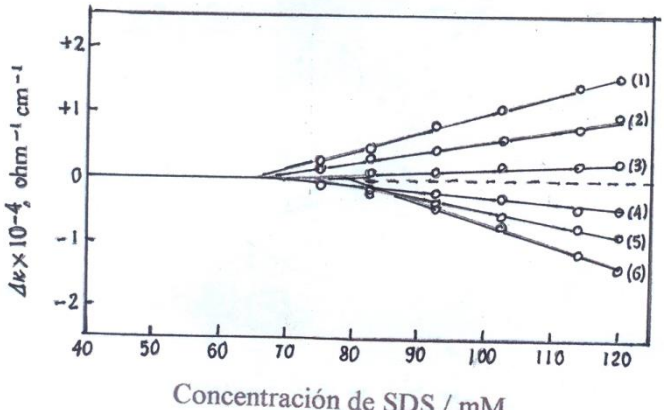


Figura 22: Δκ de soluciones de SDS en presencia de dodecanol. Razón molar de dodecanol a SDS (1): 0, (2): 1/200, (3): 1/100, (4): 1/50, (5): 1/10, (6): 1/3. [**33**]

Si se agregan solutos hidrofóbicos, como dodecanol (DA), la pendiente de la curva luego del segundo quiebre baja al aumentar la concentración de dodecanol (**Figura 22**) El agregado de n-hexano tiene un efecto similar al del dodecanol, mientras que el benceno tiene un efecto menos marcado, aunque con descenso de la pendiente de Δκ con c al aumentar la concentración de benceno.

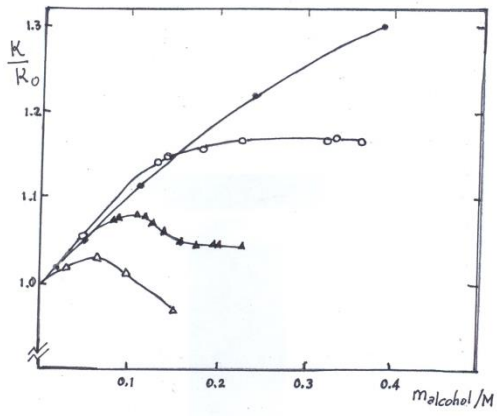


Figura 23: Conductividades relativas de soluciones de SDS 0,3 m en función de los alcoholes agregados a 298,2 K y 0,1 MPa. (●) pentanol, (o)Hexanol, (▲) heptanol, (Δ) octanol. [**34**]

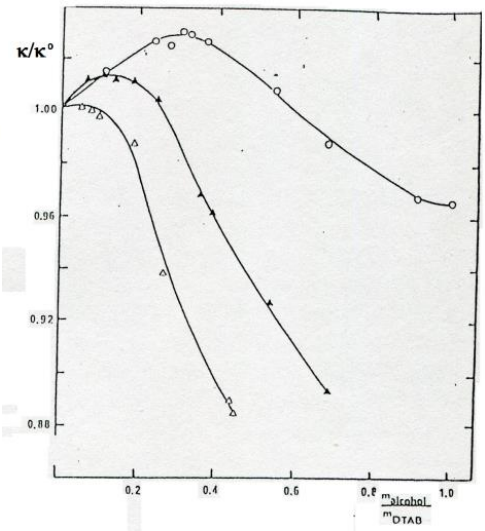


Figura 24: Conductividades relativas de soluciones de DTAB 0,3 m en función de los alcoholes agregados a 298,2 K y 100 MPa. (o) Hexanol, (▲) heptanos, (Δ) octanol .[**34**]

Un método diferente fue empleado por Høiland y col. [**34**] que detectaron el cambio de micelas esféricas a varillares o discos por el agregado de alcoholes mediante conductividad [**35**]. Graficaron κ/κ°, siendo κ la conductividad de la solución de surfactante con alcohol, y κ° la de la misma solución sin agregado

de alcohol. Las **Figuras 23 y 24** muestran las conductividades relativas de soluciones de SDS 0,3 m y DTAB 0,3 m como función del alcohol agregado, a dos diferentes presiones. A medida que el alcohol es solubilizado por las micelas, la densidad de carga superficial de las mismas es reducida y algunos de los contraiones asociados se desprenden de la capa de Stern aumentando la conductividad **[36-39**]. La menor densidad de carga también favorece el agrandamiento de las micelas.
Aumentando el contenido de alcohol por encima del punto de transición a varillas o discos, no aumenta la conductividad relativa. El orden en que aparecen estas transiciones es hexanol > heptanol > octanol. Con pentanol no se observa el punto de transición, quizás por ser demasiado soluble en agua. Cuando la temperatura aumenta, el punto de transición se mueve a mayores concentraciones de surfactante, sugiriendo que el proceso es exotérmico [**40**]

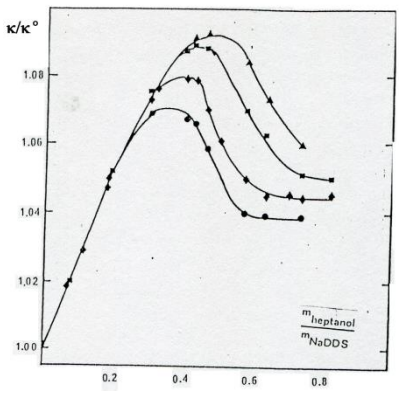
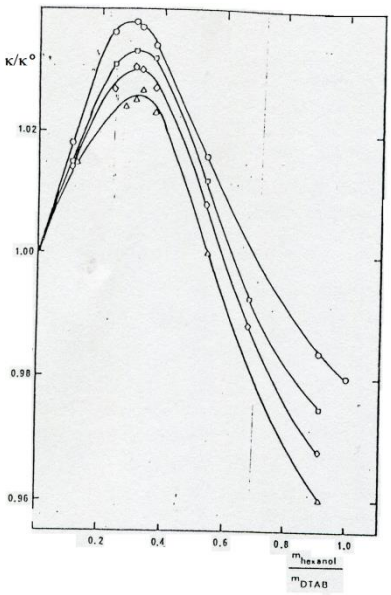


Figura 25: Conductividades relativas de SDS 0,3 m en función del agregado de heptanol a 0,1 MPa, ●: 293.2 K, ♦: 298,2 K, ■: 308,2 K, ▲: 318,2 K. [**34**]

La **Figura 25** muestra la conductividad relativa de sistemas SDS-heptanol a varias presiones. Puede verse que el máximo se mueve ligeramente mayores contenidos de alcohol cuando la presión aumenta, aunque el efecto de la presión es algo pequeño. El mismo resultado se observa en la **Figura 26**, con soluciones de SDS.

Anisotropía de conductividad bajo flujo y forma de las micelas



Cuando una partícula eléctricamente cargada es orientada con respecto a la dirección del movimiento de flujo del líquido soporte, su contribución a la conductividad depende de la orientación. Un campo de fuerzas orientantes aplicado a la solución conduce entonces a una anisotropía de la conductividad en la solución. Este efecto ha sido demostrado desde hace tiempo [**41-44**]. La forma de los poliiones puede ser obtenida directamente de las mediciones de anisotropía en direcciones elegidas. De la dependencia de la anisotropía con el gradiente de fuerzas orientantes puede obtenerse la constante de difusión rotacional de las partículas, y consecuentemente, si se conoce su forma, pueden calcularse las dimensiones. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, la posibilidad de interacciones interpartículas, que conduce a sobreestimaciones de las dimensiones de las partículas [**46]**

Figura 26 Conductividades relativas de DTAB 0,3 m en función del agregaado de hexanol a a 298,2 K, □: 0,1 MPA, o: 50 MPa, ◇: 100 MPa, Δ: 150 MPa. [**34**]

Si se aplica un gradiente de fuerzas (**Figura 27**) a soluciones de partículas discoidales o varillares, que se pueden aproximar a partículas elipsoidales de revolución oblatas o prolatas, éstas van a rotar irregularmente, de modo que su orientación más probable es que sus ejes mayores sean paralelos a las líneas de fuerza (y) y los ejes más cortos paralelos al gradiente de fuerzas (x). La movilidad traslacional de las partículas es mayor en la dirección de su eje mayor. En el caso de un campo eléctrico superpuesto al de flujo, si las partículas son conductoras, la conductividad aumentará en la dirección y y decrecerá en la x. En la dirección z, sin embargo, las varillas sufrirán un decrecimiento de conductividad, mientras que los discos aumentarán la conductividad, puesto que los discos tienen ejes largos en esa dirección, y las varillas tienen uno corto. (**Figura 28**). En el caso de orientación completa el cambio en la conductividad en la dirección paralela al eje de simetría es siempre dos veces la de la dirección perpendicular, y de signo opuesto. Esto se debe a que las movilidades en todas las direcciones perpendiculares al eje de simetría deben ser iguales, y a que la suma de los cambios en conductividad en tres direcciones mutuamente perpendiculares debe ser cero.

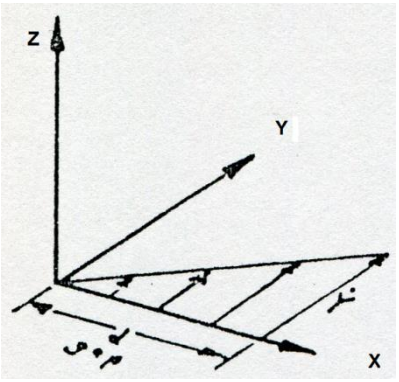


Figura 27: Diagrama vectorial en el huelgo del aparato de Couette. x: gradiente de fuerza, y, línea de fuerzas, z: normal a x e y, d: ancho del huelgo [**45**]. las

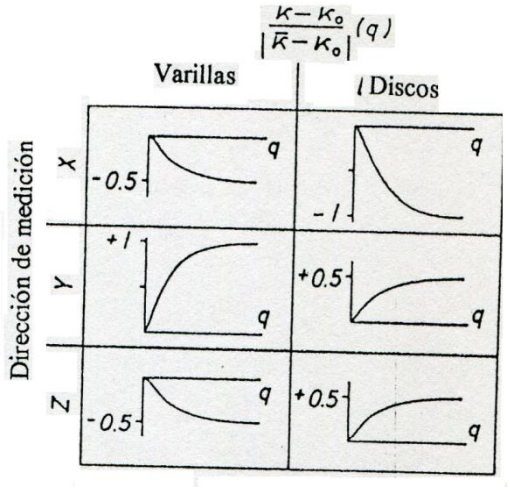
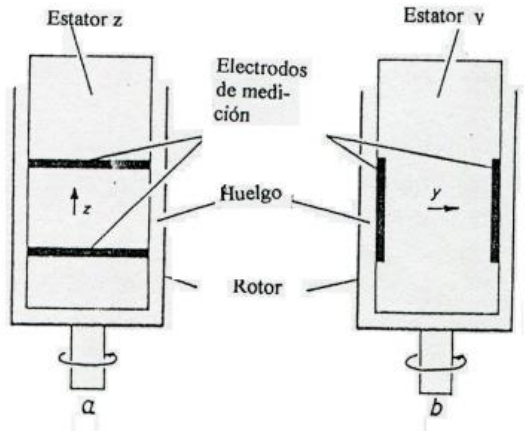


Figura 28: Anisotropía eléctrica relativa L_i calculada para tres direcciones espaciales de medición como función del gradiente de velocidad q. La forma de las partículas cargadas se obtiene del signo aritmético en la dirección z, el tamaño, de la pendiente de cualquiera de las tres funciones de anisotropía, y la estabilidad, de la suma de los efectos en las tres direcciones [**45]**.

El cambio en conductividad en una dada dirección es $\Delta\kappa = \kappa - \kappa_o$, donde κ_o es la conductividad promedio, medida para una distribución al azar de las partículas (es decir, en reposo). La **Figura 28** también muestra los cambios de conductividad $\Delta\kappa$ con el gradiente de velocidad q. Allí, $\Delta\kappa$ es expresado como una fracción del valor absoluto del máximo cambio de conductividad, $\kappa_m - \kappa_o$, donde κ_m es medida en la dirección del eje de simetría completamente orientado. La escala de q depende de la constante de difusión rotacional y consecuentemente del tamaño de las partículas. Se ve que la forma de partículas estables se puede reconocer del signo aritmético de una única medida en la dirección z.

Figura 29: Aparato de Couette para medir anisotropía de conductividad [**45]**.



En el caso de partículas inestables, $\kappa_o(q)$ en general no permanece constante. El valor de $\kappa_o(q\rightarrow\infty) - \kappa_o(0)$ es una medida del daño producido por flujo. El valor de $\kappa_o(q)$ puede ser calculado de la razón de un par de anisotropías cualquiera en la dirección x, y o z que tengan signos opuestos. Una vez que se conoce $\kappa_o(q)$, la forma y el tamaño aparente de partículas, aún inestables, puede ser deducida de las curvas de anisotropía. Para la medición se puede usar un aparato de Couette como el de la **Figura 29**,

El huelgo entre los dos cilindros se llena con la solución a investigar, fijándose el cilindro interno (estator). El cilindro externo (rotor) se puede rotar a una velocidad continuamente variable y medible. El gradiente de velocidad en el huelgo entre rotor y estator se calcula de la frecuencia ν de rotación, el espesor del huelgo (h) y el radio interno del rotor (R):

$$q = \frac{2\pi R\nu}{h} \qquad (61)$$

En la superficie del estator están los electrodos de medida y los termómetros eléctricos. La temperatura del huelgo es necesaria para calcular las isotermas de anisotropía, puesto que con el gradiente de velocidad creciente la solución se calienta por fricción interna en forma inevitable. La conductividad en las direcciones z e y se miden por medio de un puente de impedancias a 1000 Hz.

La **Figura 30** muestra el resultado de mediciones en la dirección y y z para bromuro de

hexadeciltrimetilamonio 19 % en peso, en función del gradiente de velocidad q, indicando que las micelas son varillas. Las anisotropías de saturación están en la relación aproximada de -1 a +2, indicando que $\kappa_o(q)$ es prácticamente constante, es decir, que el flujo aplicado no fue suficiente para dañar a las micelas. Los mismos resultados fueron encontrados a concentraciones entre 12 y 22 % en peso. Mediciones de oleato de sodio entre 10 y 28 % en peso también indicaron la presencia de micelas en forma de varillas. Aún a las mayores concentraciones las micelas parecen estiradas y no en forma de madejas.

Cuantas más pequeñas sean las partículas, mayor debe ser el gradiente de velocidad q para forzar una orientación parcial contra el movimiento rotacional Browniano al azar. En soluciones estáticas, este movimiento es descrito por la constante de difusión rotacional D_r [**47**]

$$D_r = <\phi^2>/2t \qquad (62)$$

donde $<\phi^2>$ es la media del cuadrado de una rotación ϕ suficientemente pequeña como para que ocurra en el tiempo t alrededor de cualquier eje normal al de simetría.

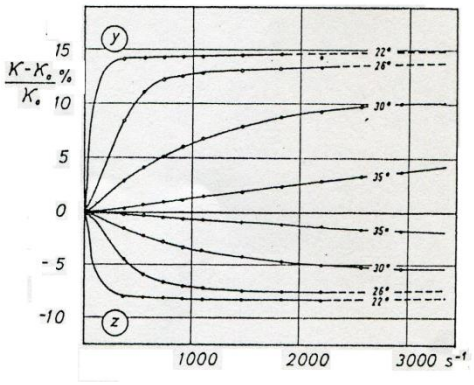


Figura 30: Anisotropía de conductividad en función de las direcciones z e y de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) en función del gradiente de velocidad q. La comparación con la **figura 28** muestra que las micelas de CTAB son varillas [**45]**.

La relación entre D_r y el tamaño de las partículas ha sido deducida por Gans [**48**] Kuhn [**49]** y Perrin [**50**]. Si *l* es la longitud de varillas y el diámetro de discos, se tiene:

$$\text{Varillas:} \quad l \approx [8k_BT/\pi\eta D_r]^{1/3}$$
$$\text{Discos:} \quad l \approx [3k_BT/4\eta D_r]^{1/3} \qquad (63)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann y η la viscosidad del solvente.

La distribución espacial de la dirección de los ejes significantes de simetría en un fluido con un gradiente de velocidad constante q es una función de la razón adimensional $\sigma = q/D_r$. Petelin [**51**] dedujo esta función de la ecuación de movimiento de Jefferey. Usando la función de distribución de direcciones de las partículas, Schwarz [**44]** calculó la anisotropía de conductividad eléctrica de electrólitos anisométricos como función de $\sigma = q/D_r$. La anisotropía experimental es una función de q. Comparando ambas funciones se obtiene, que sustituído en las ecuaciones (63) proporcionan el tamaño de las partículas.

Procedimiento

Se definen las conductividades $\kappa(q)$ y $\kappa(\sigma)$, la primera medida en función del gradiente de velocidad q y la segunda calculada en función de σ, en una dirección i = x, y o z, según el caso. La dirección de orientación del eje de simetría en elipsoides completamente alineados se indica con s, siendo s = y para varillas y s = x para discos. Los superíndices ° y * indican la orientación de las partículas: $\kappa°$ indica partículas orientadas al azar (conductividad de soluciones estáticas), y $\kappa*$ la de partículas completamente orientadas por un gradiente suficientemente alto de velocidad.

Los ***cambios relativos de conductividad*** en la dirección i se definen como

$$A_i = (\kappa_i - \kappa_i°)/\kappa_i°$$
$$A_i* = (\kappa_i - \kappa_i*)/\kappa_i* \qquad (64)$$

este último con respecto a las partículas completamente orientadas. Se define la ***anisotropía normalizada*** $K_i = A_i/A_i*$, es decir, el cambio de conductividad relativa a la correspondiente a completa orientación. La anisotropía relativa $L_i = A_i/|A_i*|$ es la fracción del cambio absoluto correspondiente al valor de completa orientación en la dirección de los ejes de simetría orientados (s). Para orientación completa, $L_i* = +1$ para varillas y -1 para discos. Para todas las direcciones normales a s, L_i* es el mismo. Schwarz [**44**] demostró que la suma de los cambios relativos A_i en cualquier conjunto de tres direcciones ortogonales debe ser cero, es decir:

$A_x + A_y + A_z = 0$ (65)

por lo que los valores de L_i* con i ≠ s deben tener justo la mitad del valor y el signo opuesto que L_s*.

La **Figura 28** muestra el comportamiento de las anisotropías $L_i(q)$ en las tres direcciones ortogonales x, y y z para varillas (razón axial $p \rightarrow \infty$) y discos ($p \rightarrow 0$), calculados por Schwarz [**44**]

Estabilidad

Para partículas estables, la conductividad estática $\kappa_i°(q) = \kappa_i°(q = 0)$ es constante, pero si el electrólito es inestable, puede haber disgregación, cambio de número y forma de las partículas, con lo que $\kappa_i°(q)$ no es necesariamente constante al variar q, y consecuentemente $\kappa_i°(q = 0)$ no puede usarse para calcular $A_i(q)$. Las alteraciones irreversibles de $\kappa_i°(q = 0)$ indican alteraciones irreversibles de las partículas durante el flujo. Pero las alteraciones revesibles, como en coloides de agregación, serían indetectadas de esta forma. Pero en ambos casos la suma de cambios relativos $A_i(q)$ en la ecuación (65) no darían cero al calcularlos con los valores de referencia $\kappa_i°(q = 0)$. La ecuación (65) se reescribe con los valores de referencia efectivos dados por:

$\kappa_i°(q) = g(q).\ \kappa_i°(q = 0)$ (66)

donde

$g(q) = [\kappa_x°(q)/\kappa_x°(0) + \kappa_y°(q)/\kappa_y°(0) + \kappa_z°(q)/\kappa_z°(0)]/3$ (67)

caracteriza la estabilidad del polielectrólito y se transforma en +1 si no ocurre daño durante el flujo.

Deteminación de la forma

Se puede deteminar la forma a partir del signo de la anisotropía en la dirección z, que es negativa si las partículas son varillas, y positiva si son discos. Si no se puede suponer suficiente estabilidad, debe obtenerse también la anisotropía en la dirección s. De acuerdo con la **Figura 24**, se esperan signos diferentes para A_z y A_s si el cambio de conductividad se origina en efectos de anisotropía, mientras que el signo es el mismo en todas direcciones si es causado por la inestabilidad de las partículas.

Deteminación del tamaño.

El comportamiento anisotrópico de la conductividad en las tres direcciones de medida, x, y y z, puede ser repesentado para varillas y discos por únicamente tres funciones, calculadas por Schwarz [**44**]. Para aplicarlas a la determinación del tamaño dichas funciones se muestran en la **Figura 31**, en la forma de anisotropías normalizadas $K_{1\text{-}3}(\sigma)$ para diferentes escalas de abscisa. Las curvas son buenas aproximaciones dentro de los intervalos de ordenadas marcados, y se pueden interpolar para intervalos intermedios. La coordinación entre las difentes direcciones x, y y z, así como los factores para la conversión en las anisotropías relativas L_i de la **Figura 28**, están debajo de cada sistema de curvas (ej., para varillas $L_x(\sigma) = -K_2(\sigma)/2$, y para discos, $L_x(\sigma) = -K_1(\sigma)$).

Primero se determina la constante de difusión rotacional D_r por comparación del cambio de conductividad $A_i(q)$ medido en la dirección i como función de q, con la serie de curvas calculadas en función de $\sigma = q/D_r$.

La curva medida $A_i(q)$ puede ser graficada con la escala arbitraria de abscisas M_a ($cm^{-1}.s^{-1}$) y la escala de ordenadas M_o (fracción/cm) En la dirección de la i medida y la forma de la partícula corresponde un sistema de curvas en la **Figura 31** que se proyecta sobre la curva medida, usando una lámina transparente apropiada, o mediante un ordenador. El agrandamiento se debe elegir de foma que la curva medida y una de las del sistema ajusten óptimamente. Se evalúa entonces el parámetro P de esta curva y el aumento V (la longitud de la escala V debajo de las curvas, medido en dm en el plano de proyección. De esos valores se obtiene el cambio máximo de conductividad para $q \rightarrow \infty$

$A_i* = 10M_oV$ (68)

y el coeficiente de difusión rotacional

$$D_r\ (s^{-1}) = 10^{-3} M_o P V \qquad (69)$$

que insertado en las ecuaciones (63), da *l*, la longitud de las varillas o el diámetro de los discos.

Relajación del efecto de anisotropía

Cuando se detiene el flujo (a tiempo t = 0), el estado inicial de orientación de las partículas tiende a desaparecer reestableciéndose el estado de orientación al azar. Consecuentemente, las anisotropías iniciales de conductividad eléctrica $A_i(t = 0)$ decrecen hasta cero en todas las direcciones de medición i. El proceso depende de las dimensiones de las partículas y puede ser descrito por una función de relajación

$$R_i(t) = \frac{A_i(t)}{A_i(0)} = \frac{\kappa_i(t) - \kappa_i^\circ}{\kappa_i(0) - \kappa_i^\circ} \qquad (70)$$

donde R(0) = +1 y R(∞) = 0.

Para partículas en foma de varillas o discos de tamaño uniforme en sistemas suficientemente diluídos, en cualquier dirección de medida, independientemente del grado de orientación inicial [**44**]:

$$R_i(t) = \exp(-6 D_r t) \qquad (71)$$

En el caso de partículas no uniformes en tamaño, hay una superposición de procesos de relajación del tipo (71) con diferentes valores de D_r. R(t) dependerá del estado inicial de orientación de las partículas. En lo que sigue, se supone que todas las partículas en el estado inicial están casi totalmente orientadas, estado que se consigue si q es suficientemente alto. La función de relajación permanece independiente de la dirección de medida, y se redefine como:

$$R_i(t) = \frac{A(t)}{A^*(0)} = \frac{\kappa(t) - \kappa^\circ}{\kappa^*(0) - \kappa^\circ} \qquad (72)$$

De las n_o partículas, n_j tienen la constante de difusión rotacional D_{rj} y una longitud característica l_j. Su contribución a la conductividad en una dada dirección en el caso de completa orientación (*) y distribución al azar (°) del eje significativo de la partícula es:

$$\begin{aligned} \kappa j^* &= \kappa_{pj}^* + \kappa_{cj} \\ \kappa j^\circ &= \kappa_{pj}^\circ + \kappa_{cj} \end{aligned} \qquad (73)$$

con la suposición simplificadora de que los contraiones de las partículas cargadas están ya sea fijos en la superficie del poliión o completametne libres en la solución, κ_{pj} es la contribución de los n_j poliiones y κ_{cj} la de los contraiones libres. Si el proceso de desorientación de cada partícula no depende del estado de orientación de las otras (esto es, un sistema suficientemente diluído), la función completa de relajación (72) es:

$$R_i(t) = \frac{\sum(\kappa_j^* - \kappa_j^\circ)\exp(-6 D_{rj} t)}{\kappa^* - \kappa^\circ} \qquad (74)$$

y sustituyendo la ecuación (73) en (74):

$$R_i(t) = \frac{\sum(\kappa_{pj}^* - \kappa_{pj}^\circ)\exp(-6 D_{rj} t)}{\sum(\kappa_{pj}^* - \kappa_{pj}^\circ)} \qquad (75)$$

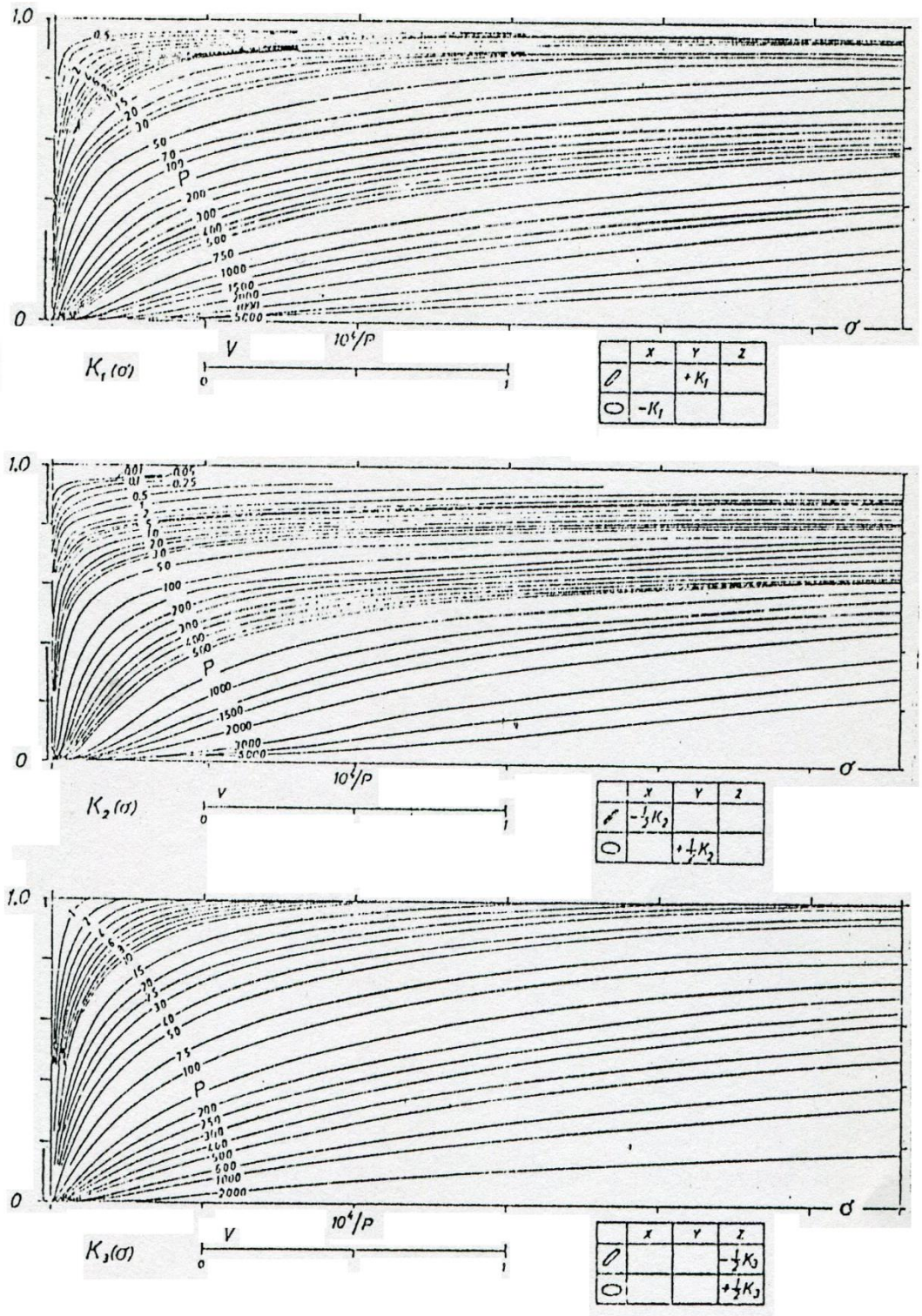


Figura317: Anisotropías normalizadas $K_{1\text{-}3}(\sigma)$ para diferentes escalas de abscisa basadas en cálculos de Schwartz [**44**]. La dirección apropiada de medición, x, y o z, y la conversión de las anisotropías relativas L_i para varillas y discos en la **Figura 28** están dadas debajo de cada sistema de curvas. Los sistemas son proyectados con diferentes agrandamientos sobre la curva medida. El tamaño de las partículas es obtenido de la magnificación V (la longitud de la escala V en el plano de proyección) y el parámetro P de la curva calculada que mejor ajusta a los valores medidos.[**47**]

expresión que sólo depende de las contribuciones κ_{Pj} de los poliiones, que se pueden deducir de las ecuaciones de Gans [**48**], para la movilidad traslacional de elipsoides prolatos y oblatos. Surge que la expresión:

$$(\kappa_{Pj}^{*} - \kappa_{Pj}^{\circ})/\kappa_{Pj}^{\circ} = a_i \qquad (76)$$

es aproximadamente constante para cada dirección i de medición, independientemente de la carga, tamaño y número de partículas presentes (**Ver Tabla IV**). Luego de la introducción de la ecuación (76) en la (75), la función de relajación de las partículas con una distribución de tamaños puede ser reescrita en la forma final

$$R_i(t) = \frac{\sum \kappa_{Pj}^{\circ} \exp(-6D_{rj}t)}{\sum \kappa_{Pj}^{\circ}} \qquad (77)$$

función que no depende de la dirección de medición y se hace idéntica a la ecuación (71) para sistemas monodispersos.

La distribución de $\kappa_{Pj}^{\circ}/\sum\kappa_{Pj}^{\circ}$ sobre todas las longitudes l_j está relacionada a la distribución de masas $m_j/\sum m_j$ sobre l_j y la distribución en número de partículas $n_j/\sum n_j$ sobre l_j.

Distribuyendo los n_j poliiones con la masa total m_j en la conductividad total se tiene:

$$\kappa_{Pj}^{\circ} = n_j \nu^2 e^2 S_j^2 \omega_j \qquad (78)$$

Tabla IV

Cambios máximos de la conductividad a_s en función de la razón de ejes p, calculada de las fórmulas exactas para movilidades traslacionales de elipsoides (I) y para las aproximaciones para p >> 1 y p << 1 (II). [**47**]

Varillas	a_s		Discos	a_s	
p>1	I	II	p < 1	I	II
2	0,095	-0,041	0,5	-0,087	-0,250
5	0,203	0,174	0,2	-0,170	-0,250
10	0,253	0,250	0,1	-0,195	-0,250
20	0,297	0,297	0,05	-0,227	-0,250
50	0,330	0,337	0,02	-0,240	-0,250
10^2	0,353	0,358	10^{-2}	-0,245	-0,250
10^3	------	0,401	10^{-3}	------	-0,250
10^4	------	0,424	10^{-4}	------	-0,250
10^5	------	0,439	10^{-5}	------	-0,250
10^6	------	0,448	10^{-6}	------	-0,250

donde ν es la densidad de carga efectiva en la superficie S_j de una partícula (número de cargas en la superficie) y ω_j el valor medio de la movilidad traslacional (velocidad/fuerza). La densidad de carga es supuesta independiente del tamaño de los poliiones. El valor de ω_j se obtiene de los cálculos de Gans [**48**] y Kuhn [**49**]. Las movilidades traslacionales paralela ($\omega_\parallel$) y perpendicular ($\omega_\perp$) al eje de simetría para cualquier razón axial p (= eje de simetría/eje normal) para varillas con p>>1 es:

$$\omega_\parallel = \frac{\ln p + \ln 2 - 1/2}{2\pi\eta l} \qquad (79)$$

$$\omega_\perp = \frac{\ln p + \ln 2 + 1/2}{4\pi\eta l} \qquad (80)$$

mientras que para discos (p <<1):

$$\omega_\parallel = \frac{1}{8\eta l} \qquad (81)$$

$$\omega_\perp = \frac{1}{16\eta l} \qquad (82)$$

y la movilidad traslacional promedio es, en cualquier caso:

$$\omega = \frac{\omega_\parallel + 2\omega_\perp}{3} \qquad (83)$$

Para el caso de varillas de diámetro d o discos de espesor d independiente de l_j, se tiene para

varillas $\omega_j \propto 1/ l_j$; $S_j \propto l_j$; $m_j \propto n_j l_j$

discos $\omega_j \propto 1/ l_j$; $S_j \propto l_j^2$ $m_j \propto n_j l_j^2$ (84)

La ecuación (78) y las relaciones (84) dan:

varillas: $\kappa_{Pj}°/\sum\kappa_{Pj}° = m_j /\sum m_j = n_j l_j /\sum n_j l_j$.

discos: $\kappa_{Pj}°/\sum\kappa_{Pj}° = m_j l_j /\sum m_j l_j = n_j l_j^2/\sum n_j l_j^2$ (85)

Asumiendo que las funciones de distribución (85) son Gaussianas sobre las longitudes l_j, para el cálculo de la función de relajación de ecuación (77). La **Figura 32** da esas funciones para varias distribuciones con diferentes anchos relativos de medio pico b_o, y la misma longitud más probable l_o. El valor de b_o se refiere al de l_o. El valor l_o de es determinada por la escala de tiempo Junto con b_o se puede evaluar de las curvas de relajación experimentales por comparación con la **Figura 32**, como se ve en la siguiente sección.

Conociendo b_o y l_o, mediante la evaluación de las ecuaciones (85) se pueden hallar la longitud y semiancho de la distribución en masa (l_m, b_m) y en número (l_n, b_n). Las expresiones resultantes se pueden poner como:

$l_m = \lambda_m l_o$; $b_m = \beta_m b_o$;

$l_n = \lambda_n l_o$; $b_n = \beta_n b_o$; (86)

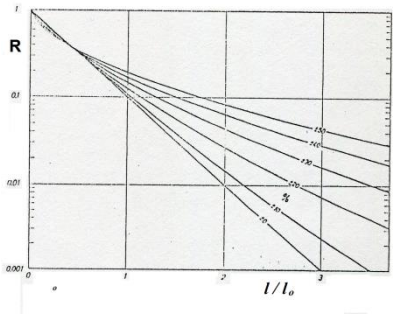


Figura 32: Curvas de relajación de acuerdo con las ecuaciones (72) y (77), calculadas para diferentes semianchos de pico b_o (%) de la distribución Gaussiana de $\kappa_{Pj}°(l_o)$. La unidad de tiempo t_o en las abscisas determina la longitud más probable l_o.[**47**].

En la **Tabla V** se muestran valores calculados de los coeficientes λ y β para un intervalo limitado de valores de b_o, en los cuales se puede suponer distribución Gaussiana. En el caso de distribuciones estrechas, $l_n \approx l_m \approx l_o$ y $b_n \approx b_m \approx b_o$ [**52**].

Tamaño y distribución de tamaños

De acuerdo con la ecuación (74) la función de relajación R(t) es obtenida de mediciones de conductividad durante el proceso de desorientación de las partículas. La evaluación es facilitada por la representación de R(t) como en la **Figura 32**. Una línea recta en este gráfico indica partículas monodispersas. De la ecuación (73) surge para cualquier par de valores $R_1(t_1)$ y $R_2(t_2)$ con $t_2 > t_1$,

$$D_r = [2{,}303 \log(R_1/ R_2)]/6(t_2 - t_1) \quad (87)$$

Si t_o denota un tiempo especial de relajación en el cual $(t_2 - t_1)$ corresponde a la razón $R_1/ R_2 = 10$, entonces

$$D_r = 0{,}384/t_o \quad (88)$$

Con la constante de difusión rotacional D_r conocida, se calculan las longitudes de las varillas o los diámetros de los discos con las ecuaciones (63). Una concavidad en la represntación semilogarítmica de R(t) indica polidispersidad. Entonces, se pueden calcular los valores característicos l_o y b_o de la distribución $\kappa_{Pj}°/\sum\kappa_{Pj}°$ sobre l_o, para obtener las propiedades de la distribución de tamaños.

Tabla V

Algunos valores de λ y β para la determinación de las distribuciones de tamaño en la ecuación (86) [**45**].

Distribución en masa $m_j/\sum m_j$

b_o	varillas		discos	
(%)	λ_m	β_m	λ_m	β_m
± 10	1,00	1,00	0,993	1,01
± 20	1,00	1,00	0,970	1,04
± 30	1,00	1,00	0,931	1,12
± 40	1,00	1,00	0,867	1,25
± 50	1,00	1,00	0,765	1,51

Distribución en número $n_j/\sum n_j$

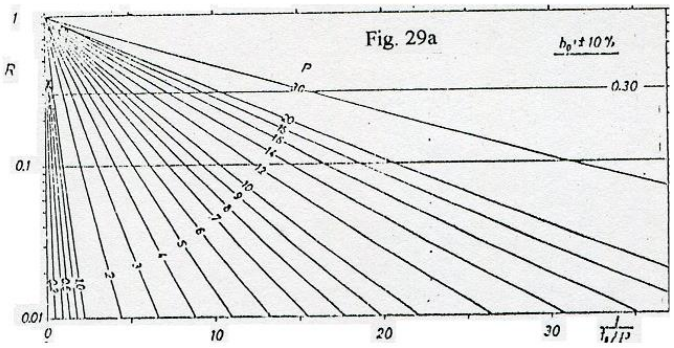
b_o	varillas		discos	
(%)	λ_m	β_m	λ_m	β_m
± 10	0,993	1,01	0,978	1,06
± 20	0,970	1,04	0,904	1,16
± 30	0,931	1,12	0,573	≈3,0
± 40	0,867	1,25	-	-
± 50	0,765	1,51	-	-

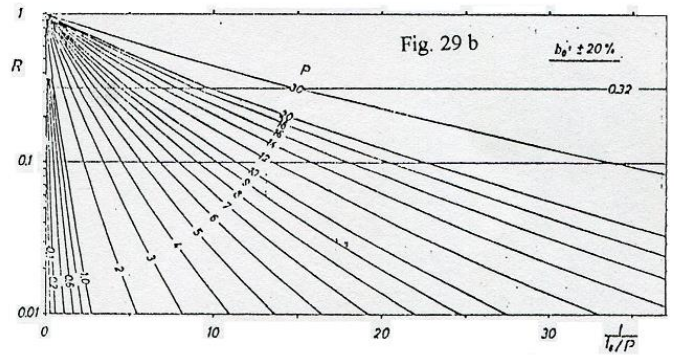
El tiempo de relajación de las partículas con la longitud más probable l_o de la distribución anterior se ha tomado como la unidad de tiempo t_o en la **Figura 32**. El tiempo t_o se puede determinar del gráfico de R(t) por comparación con los sistemas de curvas de la **Figura 33.** Cada sistema da la función calculada de relajación para un cierto semiancho relativo b_o de la distribución a diferentes valores de l_o. Se proyecta el sistema de la **Figura 33** sobre el gráfico de R(t) para que coincidan ambas escalas de ordenadas, se selecciona la curva que mejor ajusta con los datos experimentales, y se lee el valor del tiempo unitario de la abscisa t_o/P sobre la escala del gráfico. El semiancho b_o surge inmediatamente del sistema al cual pertenece la curva seleccionada. El parámetro P de esta curva y la unidad de abscisa t_o/P dan el tiempo de relajación t_o:

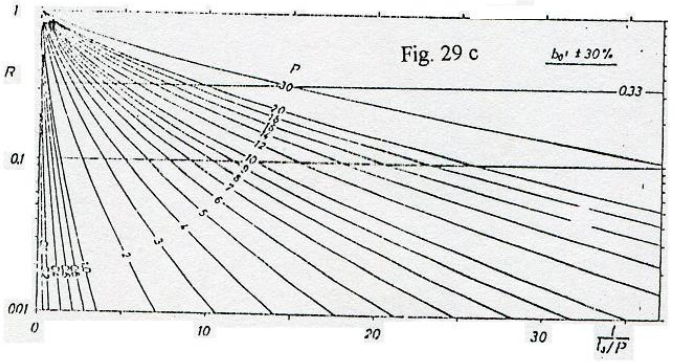
$$t_o = P(t_o/P) \qquad (89)$$

insertado en las ecuaciones (63) y (88) da el valor más probable de longitud l_o. Las ecuaciones (86) y la **Tabla V** permiten las conversión de l_o y b_o en los correspondientes valores característicos de la distribución de masas (l_m,b_m) o en número (l_n,b_n).

Cualquier par de curvas de relajación calculadas para la misma longitud l_o tienen dos puntos comunes a R = 1 y a R ≈ 0,3, como puede verse en la **Figura 32**. En la **Figura 33** una línea recta a través de R = 1 y la intersección de las funciones de relajación con el valor de R marcado (~ 3) da la correspondiente función R(t) para partículas con la misma l_o, pero monodispersas (b_o = 0)
Para detalles del aparato de medición, se refiere al trabajo de Götz [**45**].


Fig. 29a
$b_0' \pm 10\%$
R
P
0.30
1
0.1
0.01
0
10
20
30


Fig. 29 b
$b_0' \pm 20\%$
R
P
0.32
1
0.1
0.01
0
10
20
30


Fig. 29 c
$b_0' \pm 30\%$
R
P
0.33
1
0.1
0.01
0
10
20
30

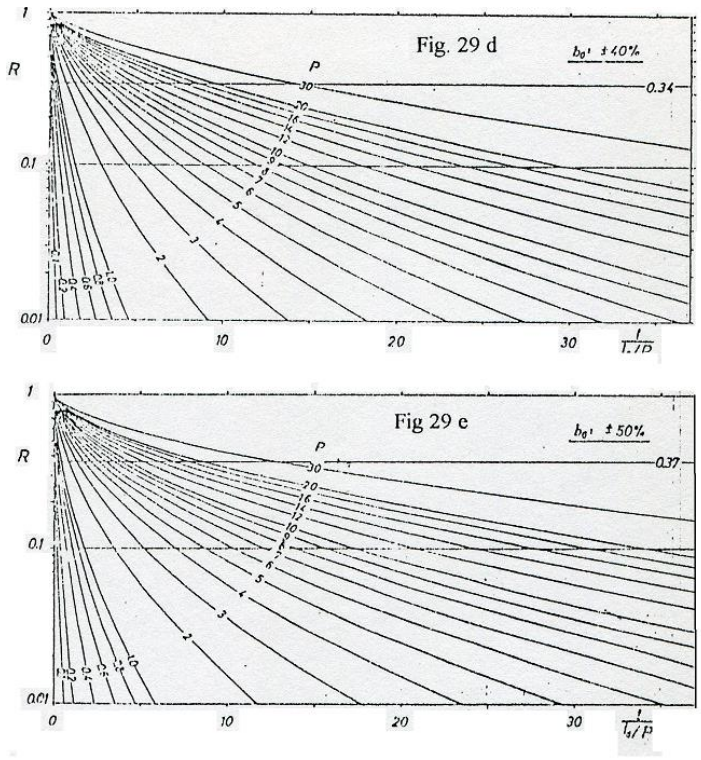


Figura 33: Sistemas de curvas calculadas para la evaluación comparativa de funciones de relajación experimentales. El tamaño y la distribución de tamaños de las partículas son deducidas del parámetro P de la curva que ajusta mejor y del parámetro b_o del sistema al cual pertenece la curva [**45**].

Algunos otros fenómenos relacionados con micelas

Intercambio H-Na en micelas

Bunton y col. [**53**] estudiaron por conductividad la unión de iones H^+ a micelas de SDS. La adición de SDS a HCl diluído decrece la conductividad de la solución debido a los iones H^+ son incorporados en las micelas, pero la conductividad crece, como era de esperar, si el SDS se agrega a soluciones de NaCl. (**Figura 30**).

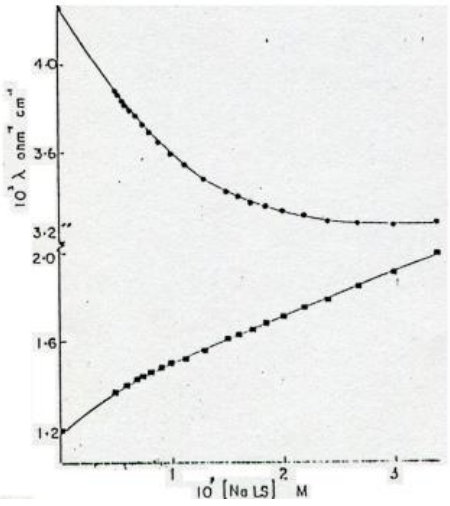


Figura 34: Efecto del SDS sobre la conductividad específica de solución 10^{-2} M de HCl (●) y NaCl (■).[**53**]

Para una mezcla de SDS y HCl la conductividad depende de la concentración y movilidades de las especies presentes y para estimar la extensión de la unión de iones hidrógeno a las micelas se hicieron las siguientes suposiciones: 1) las movilidades de los iones libres no son afectadas por las micelas, 2) la movilidad de la micela aniónica no cambia significativamente cuando los iones sodio en su capa de Stern son desplazados por hidrógeno, y 3) por cada ión hidrógeno que entra en la micela, es desplazado uno de sodio. Estas suposiciones permiten estimar la conductividad específica en el caso hipotético en que la micela no incorporara iones hidrógeno κ_i, como la suma de las conductividades de SDS y HCl. Además, κ_i se puede considerar como causado por la conductividad específica del ión H^+ más una conductividad debida al resto de los componentes κ_{rest}:

$$\kappa_i = \kappa_{SDS} + \kappa_{HCl} = \kappa_{res} + [H^+_T]\,\lambda_{H^+}/1000 \qquad (90)$$

donde λ_{H^+} es la conductividad equivalente de los hidrogeniones y $[H^+_T]$ su concentración total en la solución

(estequiométrica). De la misma manera se puede escribir la conductividad específica κ_{mezcla} de la mezcla real:

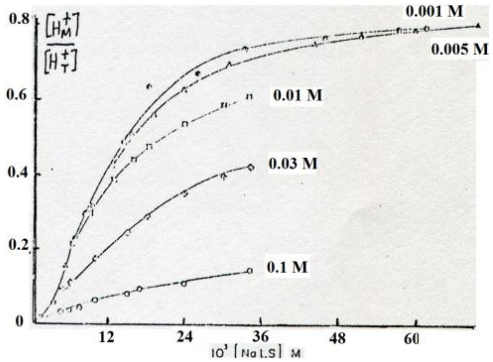
$$\kappa_{mezcla} = \kappa_{res} + [Na^+_E]\,\lambda_{Na+}/100\ 0+ ([H^+_T] - [Na^+_E])\,\lambda_{H+}/1000 \qquad (91)$$

donde $[Na^+_M]$ es la concentración de sodio expelido por la micela. De las dos ecuaciones anteriores:

$$\kappa_{mezcla} - \kappa_{SDS} - \kappa_{HCl} = (\lambda_{Na+} - \lambda_{H+})[Na^+_E]/1000 \qquad (92)$$

y

$$[Na^+_E] = [H^+_M] \qquad (93)$$



donde $[H^+_M]$ es la concentración de ión hidrógeno unido a las micelas en moles por litro de solución. La variación de $[H^+_M]$ /$[H^+_T]$ se ve en la **Figura 31**, y para baja concentración de ácido, la mayoría de los iones se incorporan a la capa de Stern micelar aún a relativamente bajas concentraciones de surfactante.

Figura 35: Incorporación de hidrógeno en micelas de SDS determinada conductométricamente. Se escribe la concentración total de HCl al costado de cada curva. [**53**].

El agregado de surfactantes catiónicos a soluciones de NaOH no mostró el mismo comportamiento que las micelas aniónicas sobre HCl [53]. Tampoco se ha podido determinar el efecto de agregar NaOH a micelas catiónicas mediante mediciones de pH [**54-56]**. Esto sugiere que el ion OH^- no es fuertemente incorporado a las micelas.

Unión de contraiones a micelas zwittreriónicas

º Kamenka y col. [**57**] investigaron la unión de iones Cl^- y Na^+ a surfactantes zwitteriónicos por conductividad, comparando la κ de soluciones de NaCl con las de mezclas 1:1 con alcanodiil-α(dodecildimetilamonio)- ω-carboxilato, con el grupo alcanodieniil CH_2, C_3H_6, C_5H_{10} y $C_{10}H_{20}$, referidos como $C_{12}N_1CO_2$, $C_{12}N_3CO_2$, $C_{12}N_5CO_2$ y $C_{12}N_{10}CO_2$, respectivamente. Los resultados a 25 °C se muestran en la **Figura 36.** El gráfico para NaCl es aproximadamente lineal en el intervalo de concentraciones investigado, mientras que los de los sistemas conteniendo surfactante son ligeramente curvados. A baja concentración de NaCl todas las curvas coinciden. Por encima de 20-30 mM, los gráficos conteniendo surfactante se separan de la recta de NaCl, aumentando la diferencia con [NaCl]. Se desechó que fuera un efecto de obstrucción de las micelas [**58**], ya que la fracción en volumen del surfactante en las condiciones del experimento fue de aproximadamente 1,5 %, y el efecto de obstrucción de micelas esféricas presentes en el sistema [**59**] decrecería la conductividad en menos del 1 %. Además, el efecto de obstrucción debería ser prácticamente independiente de la naturaleza del surfactante. Se concluyó que el efecto se debía a la inclusión de iones Na^+ y Cl^- en las micelas, decreciendo la conductividad de la solución con respecto a la existente en ausencia de surfactante.

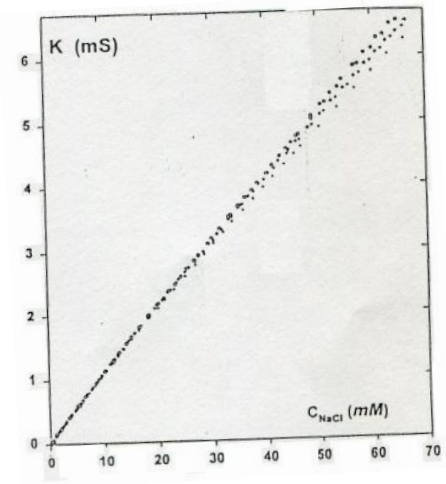


Figura 36: variación de la conductividad específica de soluciones de NaCl (o y ● corresponden a dos corridas independientes), y de mezclas de NaCl y surfactante zwitteriónico a la razón de concentración molar [surfactante]/[NaCl] = 1, con la concentración de NaCl. (□) $C_{12}N_1CO_2$; (♦) $C_{12}N_3CO_2$; (Δ) $C_{12}N_5CO2$. [**57**]

La asociación por pasos

Como se mencionó en el capítulo anterior, Zimmels y Lin trabajaron sobre la agregación en varios pasos sucesivos con soluciones acuosas de jabones [**60**] Dado que exploraron un intervalo de concentraciones muy alto, sus gráficas se presentaron en forma logarítmica o semilogarítmica. La **Figura 33** muestra los

resultados de conductividad equivalente para oleato de sodio a 26 °C. Muestra un brusco cambio de pendiente en $1{,}7x10^{-4}$ M, un *plateau* intermedio entre $4x10^{-4}$ M y $6x10^{-4}$ M, terminando en un segundo cambio de pendiente moderado, y finalmente un tercer cambio de pendiente a $2{,}1x10^{-4}$ M, que representa la cmc convencional. [**61,62**]

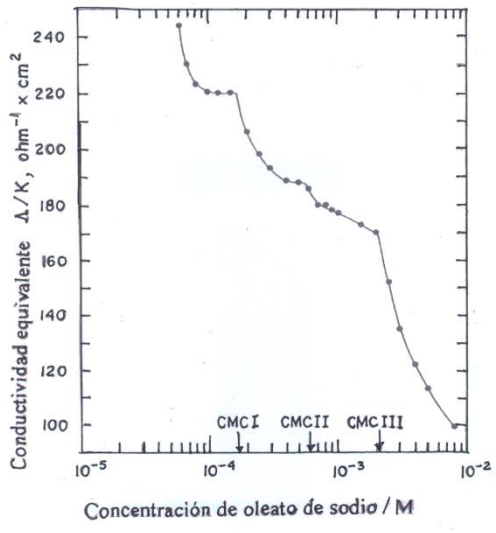


Figura 37: Conductividad equivalente vs. log de la concentración de oleato de sodio en solución acuosa a 26 °C. [**60**].

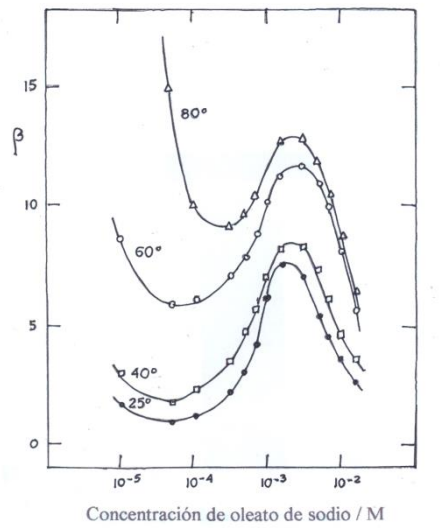


Figura 38: Variación del grado de hidrólisis de oleato de sodio con la concentración a diferentes temperaturas [**60**].

Los tres valores de concentraciones críticas están aparentemente relacionados con cambios hidrolíticos informados en literatura [**63**], como se puede ver de la Figura 38. La primera concentración crítica cae cerca del mínimo de la curva de hidrólisis, la segunda a mitad de camino en la subida y la tercera cerca del máximo. El aspecto de las curvas de conductividad específica puede verse en las **Figuras 39 y 40**, donde se estudió el efecto del cambio de temperatura y del agregado de NaCl sobre las tres concentraciones críticas.

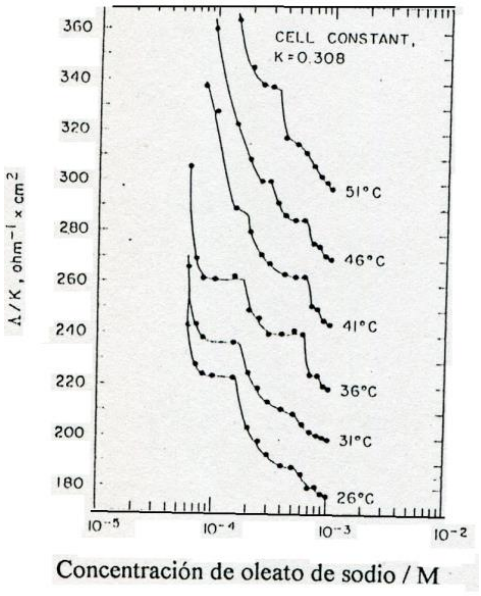


Figura 39: Efecto de la temperatura sobre las tres concentraciones críticas de oleato de sodio. [**60**].

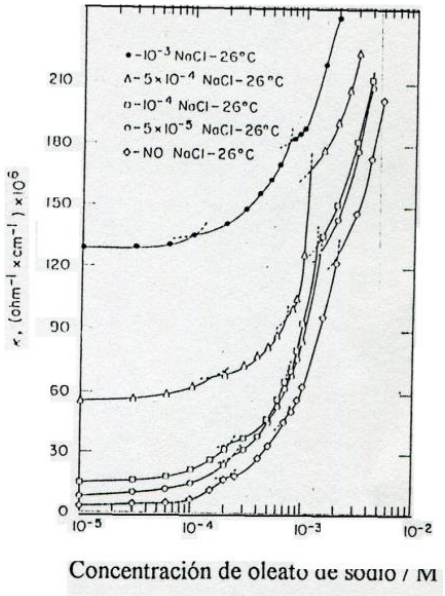


Figura 40: efecto del agregado de NaCl sobre las tres concentraciones críticas de oleato de sodio. [**60**].

En el caso de jabones saturados, el aspecto de las curvas de conductividad también es bastante inusual, como se vio en el capítulo anterior, La **Tabla VI** resume las concentraciones críticas halladas en ese caso.

Estos resultados se han interpretado sobre la base de la agregación por pasos. Primero se forman

dímeros y luego éstos crecen formando micelas "subdesarrolladas" o "submicelas" totalmente ionizadas (**V. Figuras 41 y 42),** las cuales crecen hasta atrapar contraiones en su capa de Stern formando verdaderas micelas.

Este proceso de agregación por pasos afecta (entre otras propiedades), la conductividad de la solución en la forma vista en el capítulo anterior.

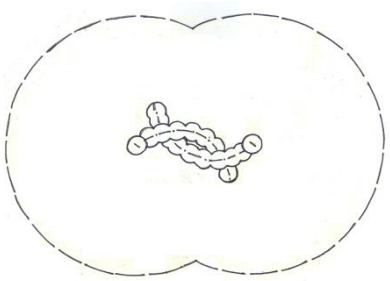


Figura 41: Representación esquemática de un dímero y su atmósfera iónica adyacente [**60**].

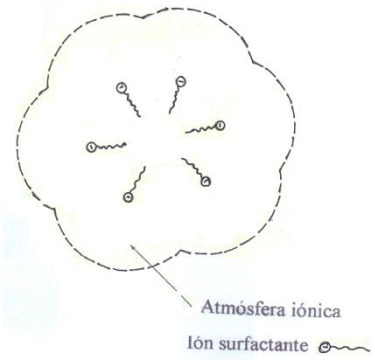


Figura 42: Representación esquemática de una submicela [**60**]

La fórmula hallada previamente para la pendiente de la conductividad es:

$$A(\varphi,n,\Delta\varepsilon) = A\,\sqrt{\sum_j(\varphi_j/n_j)\,e^{-\Delta\varepsilon j/k_BT}}\Big/\sqrt{\sum_j e^{-\Delta\varepsilon j/k_BT}} \qquad (94)$$

que muestra que el valor absoluto de la pendiente de la conductividad equivalente vs. la concentración total debe crecer cuando hay una asociación, lo que puede verse en las figuras anteriores.

Tabla VI

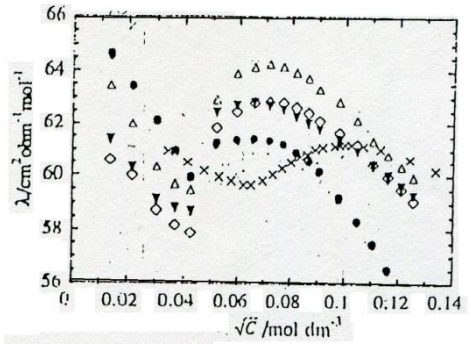
Concentraciones críticas de jabones saturados

Jabón	T(°C)	conc. I	Conc II	Conc III
Octanoato de sodio	26	0,12	0,4	1,6-2,0
Decanoato de sodio	26	0,024	0,090	0,40
Dodecanoato de sodio	26	0,0022	0,021	0,10
Tetradecanoato de sodio	50	0.0015	0,0072	0,043
Hexadecanoato de sodio	50	0,00055	0,0028	0,0090
Octadecanoato de sodio	50	0,00004-0,00005	0,0002-0,0003	0,002-0,003

Si bien la agregación por pasos no parece ser un mecanismo muy extendido, aparece en algunos sistemas especiales. Así, Bskshi [**64**] estudió la micelización de SDS en sistemas acuosos con aditivos, y encontró un interesante comportamiento de la conductividad equivalente del surfactante, que se ve en la **Figura 39**. La variación de Λ con $\sqrt{c}$ para cada base agregada muestra un decrecimiento muy marcado en los valores de Λ formando un fuerte mínimo seguido de un máximo, y luego un posterior descenso, a medida que aumenta la concentración c del SDS. Debe notarse que, en las curvas de conductividad específica vs. c, estos cambios pasan prácticamente desapercibidos. Tendencias similares se encontraron en soluciones acuosas de glideoxicolato de sodio (NaGDO) [**65**], criptato 222 + NaGDO [**65],** deoxicolato de sodio [**66**] y de taurodeoxicolato de sodio [**67**], y jabones sódicos en soluciones acuosas de 1-propanol [**68**]. Estas tendencias no son normales ni en electrólitos normales 1:1 ni en sistemas micelares clásicos. Sesta y col. [**65]** explicaron la autoasociación de sales biliares como consecuencia de la "***concentración no crítica de multímeros***", que es un fenómeno de agregación por pasos. En el estudio de Bskshi, el comportamiento de SDS en presencia de bases orgánicas nitrogenadas fuertes es similar al de las sales biliares arriba mencionadas.

En la **Figura 43**, se representa para comparación la curva correspondiente a NaGDO. Parece que en el primer paso (en el mínimo) se forman pequeños agregados de bajo número de agregación, totalmente ionizados (sin contraiones), que crecen con la concentración total hasta que el tamaño se hace tal que algunos contraiones son atrapados en la capa de Stern. En este punto, correspondiente al máximo, se forman verdaderas micelas, y un posterior aumento de la concentración produce un descenso de Λ.

Figura 43: Λ cs. √c en presencia de diferentes bases orgánicas (0.5 % mol %) a 25 °C.□: piridina,▼: 3-metilpiridina,◇: 2,6 dimetilpiridina, ●: DSD + agua, Δ: 4-metilpiridina, x: NaDGO de ref. [**65**]



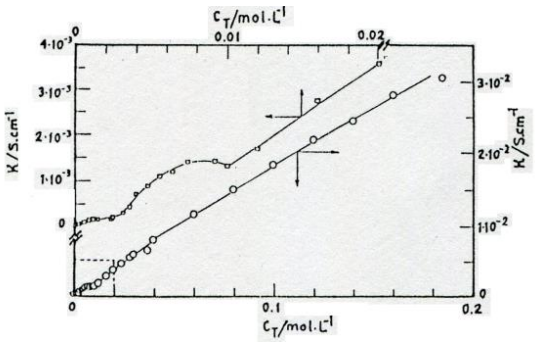
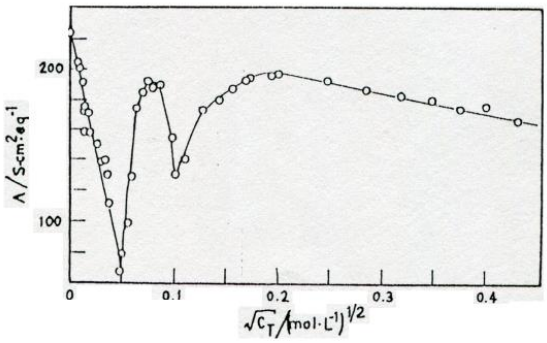


Figura 44: Conductividad específica de hidróxido de dodeciltrimetilamonio en agua vs. la concentración total. la curva superior es una amplificación del recuadro pequeño a baja concentración, a 25 °C.[**69**]

Figura 45: Conductividad equivalente de soluciones acuosas de hidróxido de dodeciltrimetilamonio vs. raíz cuadrada de la concentración total, a 25 °C.[**69**]



Otro caso de agregación por pasos es el de los hidróxidos de alquiltrimetilamonio. El sistema hidróxido de dodeciltrimetilamonio -agua estudiado por Schulz y col. [**69-72**] muestra las curvas de las **figuras 44 y 45**, en que los diversos cambios corresponden a pasos de agregación. A 0,251 mM hay un cambio cuyo significado aún es incierto, a 1,3 mM se forman dímeros que crecen formando pequeños agregados totalmente ionizados, que a 11,08 mM forman verdaderas micelas con contraiones en su capa de Stern, y estas micelas se transforman en cilindros a 0,0302 M.

Interacción de dehidrocolato de sodio (NaDHC) con gelatina

La interacción de un derivado de sal biliar, dehidrocolato de sodio (NaDHC) con una proteína (gelatina) fue estudiada mediante conductividad [73] La formación de complejos entre proteínas y surfactantes aniónicos en solución acuosa es bien conocida, aunque en el momento no había estudios con sales biliares y gelatina. Aparte de conductividad, el sistema se estudió con electrodos selectivos de iones Na^+ y DHC^-, tensión superficial, pH y solubilización de los colorantes hidroinsolubles Sudan III y Sudan Negro B.
Encima de los 37 ºC las soluciones de gelatina son líquidas y las moléculas son esencialmente madejas al azar. A pH aproximadamente neutro la cadena de gelatina es anfótera y ciertos grupos (*e.g.*, lisina y arginina, que son alrededor del 75 % de los residuos) están cargados positivamente mientras otros (como ácido glutámico y ácido aspártico, que son aproximadamente el 11,8 % de los aminoácidos) están cargados negativamente. Otros residuos son fuertemente hidrofóbicos: leucina, isoleucina, metionina y valina, que son alrededor del 6,2 %. Esos sitios hidrofóbicos proveen la oportunidad de enlaces hidrofóbicos con la estructura hidrofóbica de los surfactantes. La mayoría de la cadena de gelatina está formada por glicina, prolina e hidroxiprolina (~ 58 %), que son débilmente hidrofóbicos. Hay dos tipos de gelatina, la A cuyo punto isoeléctrico está en pH = 8, y la B, con un punto, isoeléctrico en pH ≈ 5 [74].
Para estudiar la interacción, una muestra de solución de gelatina se tituló con solución concentrada de NaDHC, midiendo luego de cada adición. Para verificar la interacción de la gelatina con el ion sodio se repitió el proceso titulando la gelatina con solución de NaCl.
La **Figura 46** muestra los resultados de conductividad.

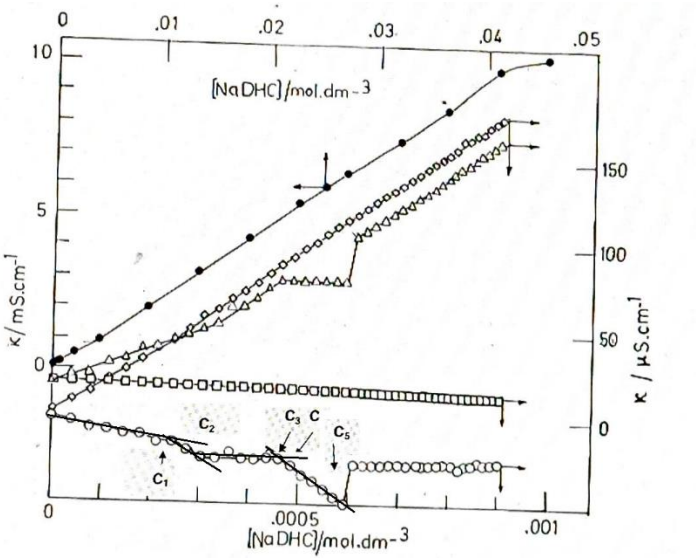


Figura 46. conductividad específica κ vs. [NaDHC] de 0,05 g de gelatine disuelta en 50 mL de agua y dosada con NaDHC 0,002 mol dm^{-3} en agua (Δ), la conductividad específica de 50 mL de agua titulada con la solución de NaDHC (◊), la κ de 0,05 g de gelatina disuelta en 50 mL de agua titulada con agua (□) y la diferencia $\Delta\kappa = \kappa_{gelatina+NaDHC} - \kappa_{gelatina+agua} - \kappa_{agua+NaDHC}$ (o). Las concentraciones c_1 a c_5 relacionadas con la interacción gelatina-NaDHC se marcan como puntos de quiebre.

Se muestra en la figura la relación

$$\Delta\kappa = \kappa_{gelatina+NaDHC} - \kappa_{gelatina+agua} - \kappa_{agua+NaDHC} \qquad (95)$$

Que se usó para corregir la conductividad específica total ($\kappa_{gelatina+NaDHC}$) por los efectos de la dilución ($\kappa_{gelatina+agua}$) y mejora la detección de efectos causados por la interacción gelatina-NaDHC sustrayendolosd de la dilución de NaDHC ($\kappa_{agua+NaDHC}$). La **Figura 47** muestra la concentración de los diversos componentes en el sistema gelatina-NaDHC, determinados con electrodos selectivos.

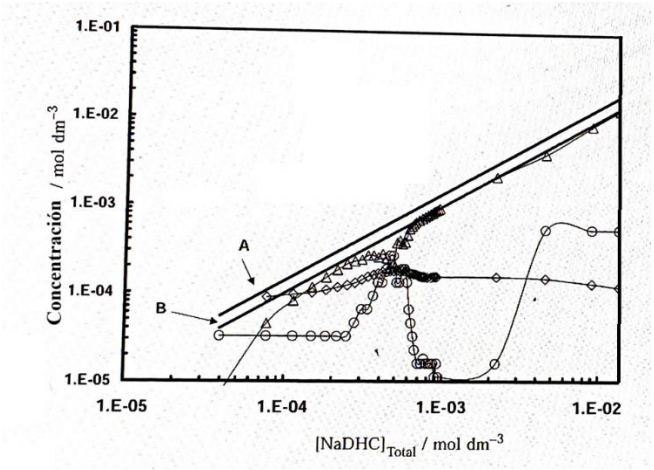


Figura 47: concentración de los diferentes componentes en el sistema gelatina-NaDH, en funci0n de la concentración de NaDHC agregado. Iones DHC^- libres (o), iones Na^+ libres (◊), DHC^- asociado (Δ). Línea recta A: Na^+ total en el sistema, Línea recta B: DHC^- total en el sistema.

Hubo una interacción compleja entre la gelatina y los iones DHC^- y Na^+, estudiados no sólo con conductividad sino también con electrodos selectivos de los iones DHC^- y Na^+, pH y otras tércnicas. Las numerosas transiciones detectadas en la interacción entre gelatina y NaDHC se relacionan con tres fenómenos superpuestyos: interacción gerlatina – DHC^-, interacción gelatina – Na^+ y el proceso de agregación por pasos del NaDHC en si mismo. Una vez identificados los dos últimos se pudo elucidar la interacción entre DHC^- y gelatina. El dehidrocolato se unió a la gelatina aún a muy baja concentración. Hay un cambio en el mecanismo de interacción entre gelatyina y DHC^- en $C_1 = (1{,}58 \pm 0{,}31)\times10^{-4}$ mol.dm^{-3} de NaDHC. Este cambio puede ser relacionado con la ocupación de los sitios más accesibles o aquéllos que tienen la mayor energía de interacción. Este cambio también puede ser asociado con un cambio estructural en la gelartina inducido por

la unión con iones sodio. En C_2 = (2,77 ± 0,24)×10^{-4} mol.dm^{-3} hay una saturación de los sitios disponibles para la unión entre la proteína y el ion dehidrocolato. Entonces, en C_3 = (4,46 ± 0,18)×10^{-4} mol.dm^{-3} comenzó una union mucho más intensa que la ocurrida entre C_1 y C_2. Puede estar relacionada con la "condensación" o precipitación, posiblemente relacionada con la formación de un complejo similar a un jabón ácido de la forma $NaH(DHC)_2$. En C_4 = (5,06 ± 0,14)×10^{-4} mol.dm^{-3} ocurrió un cambio en la interacción entre la gelatina y el DHC^-. posiblemente asociado a un cambio estructural relacionado con la interacción gelatina-sodio. La agregación del dehidrocolato a la gelatina terminó en C_5 = (5,91 ± 0,26)×10^{-4} mol.dm^{-3}. En C_6 = (8,8 ± 0,12)×10^{-3} mol.dm^{-3} hubo un cambio estructural de agregados premicelares con creciente capacidad de solubilización de colorantes oleosolubles (Sudan III y Sudan Negro B). Se puede asociar con una "condensación" de NaDHC sobre gelatina como admicelas.
Hay dos cambios de interpretación incierta, uno en C_7 = 0,0296 ± 0,0020 mol.dm^{-3} donde parece haber una estabilización en la concentración de los agregados, y C_8 = 0,0409 ± 0,0019 mol.dm^{-3} donde ocurren cambios estructurales en los agregados dándoles mayor capacidad de solubilización.

BIBLIOGRAFIA

1.-Franses, E.I., Ph.D. *Thesis*, University of Minnesota (1979)
2.-Kay RL, Lee KS, *J. Phys. Chem*. **90,** 5266 (1986)
3.-Shinoda, K., Nakagawa, T, Tamamushi, BI, Isemura, T, *Colloidal Surfactants. Some Physicochemical Properties*, Academic Press, New York (1963)
4.- M.E.Hernández-Vargas, *M.C.I.Q. Tesis*, Univ. de Guadalajara (México) (1993)
5. -Schulz, P.C., Hernández-Vargas, ME y Puig JE, *Latin American Appl. Res*. **25**, 153 (1995).
6.-P.C. Schulz, M.E. Hernández-Vargas y J.E. Puig, en *Avances en Ingeniería Química 1989*, AMIDIQ-U.d.G.- vol. 2, p 638 (1991).
7.- K. Matsuoka, Y. Moroi y M. Saito, *J. Phys. Chem.* **97**, 13006 (1993).-
8.-(a)Moroi, Y, and Matsuoka, K., *Bull. Chem. Soc. Japn.,* **67**, 2057 (1994)- (b)E.K. Mysels y K.J. Mysels, *J. Colloid Sci.*, **20**, 315 (1965).
9.-Moroi, Y., Infelta, P.P., Gratzel, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 573 (1979).
10.-L.Sepúlveda, J. Cortés y C. Gamboa, *Contribuciones Científicas y Tecnológicas, Simp. Proc. en Sist. Organizados*, Núm. Especial, Ed. por la Univ. de Santiago de Chile, 85 (1985).
11.-H.C. Evans, *J. Chem. Soc.*, Pt 1, 579 (1956).
12.-Gaillon L, Gaboriaud R, *J. Chim. Pys* **94,** 728 (1997)
13.-Shanks PC, Franses, EI, *J. Phys. Chem*. **96**, 1794 (1992)
14.-Fuoss, RM, Accascina F., *Electrolytic Conductance*, Interscience, New York (1959)
15.-Robinson RA, Stokes, RH, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 1955
16.-Moroi Y, Yoshida N, *Langmuir* **13**, 3909 (1997)
17.-Phillips, JN, *Trans Faraday Soc*. **51**, 561 (1955)
18.-Robinson RA, Stokes, RH, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London (1970), cap. 2
19.-Durand-Vidal, S, Turq, P, Bernard O, Treiner C, *J. Phys. Chem. B*, **101,** 1713 (1997)
20.-Kallay, N, Tomašic V, Zalac S., Chittofrati A, *Colloid Polym Sci*. **272,** 1576 (1994)
21.- Moroi Y, Matsuoka K, *Bull. Chem. Soc. Japn*, **67,** 2057 (1994)
22.-H-26)
23.-Stigter D., Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 73, 611 (1954)
24.-McDowell M.J., Kraus A., J. Am. Chem. Soc. 73, 2173 (1951)
25.-Asakawa T, Shiraishi T, Sunazaki S, Muyagishi S, *Bull. Chem. Soc. Japn*. **68**, 2503 (1995)
26.-Sugihara G, Era Y, Funatsu M, Kunitake T, Lee S., Sasaki Y, *J. Colloid Interface Sci* **187**, 435 (1987)
27.-Mukerjee, P., Yang AYS, *J. Phys. Chem*. **80**, 1388 (1976)
28.-Méndez Sierra, JA, Jańcsuk B, González Martín, Bruque JM, *Colloids Surf A*, **117**, 143 (1996)
29.-Rizzatti, MR, Gault, J, *J. Colloid Interface Sci*., **110**, 258 (1987)
30.-Boden, N, Corne SA, Jolley KW, *J. Phys. Chem*. **91**, 4092 (1987)
31.- Photinos P, Saupe, A, *J. Phys. Chem*, **90**, 5011 (1989)
32. .- Photinos P, Saupe, A, *Phys. Rev. A*, **43**, 2890 (1991)
33.-Miura M., Kodama M, *Bull Chem. Soc. Japn*, **45**, 428 (1972)
34.- Høiland H, Veggeland K, Backlund S, *en Surfactants in Solution*, vol.4, K.L.Mittal y P. Bothorell, Eds, New York & London, p. 309 (1986)
35.- Ljosland E, Blokhus AM, Veggeland K, Backlund S, Høiland H, *Progr. Colloid Polym Sci*, **70,** 34 (1985)
36.-Tominaga T, Stem TB, Evans DF, *Bull. Chem. Soc. Japn*, **53**, 795 (1980)
37.- Høiland H, Kvammen O, Backlund S, Rundt K, en "*Surfactants in Solution*", KL Mittal y B. Lindman, Eds., vol. 2, pp. 949-962, Plenum Press, New York (1984)

38.--Lawrence ASC, Pearson JT, *Trans Faraday Soc***. 63,** 485 (1967)
39.--Kamenka, N., Fabre, H., Chorro, M, Lindmasn B *J. Chim. Phys***. 74**, 510 (1977)
40.-Backlund S, Høiland H,, Kvammen OJ, Ljosland E, *Acta Chem. Scand*. **A36**, 698 (1982)
41.--Heckmann K, *Naturwiss*. **40**, 478 (1953)
42.-Jacobson, B,*Rev. Sci. Instr*. **24**, 949 (1953)
43.-Schindewolf U, *Naturwiss*. **40**, 435 (1953)
44.-Schwarz G., *Z. Physik* **145**, 563 (1956)
45.-Götz KG, Heckmann K, J**. Colloid Sci**., **13**, 266 (1958)
46.-Joly, M., *Kolloid Z*, **126**, 77 (1952)
47.-Götz KG, *J. Colloid Sci*. **20**, 289 (1965)
48.-Gans R., *Ann. Physik* [4F], **86**, 628 (1928)
49.--Kuhn, W, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, **A161**, 1 (1932)
50.-Perrin F, *J. Phys. Radium* (7), **5**, 497 (1934)
51.-Peterlin, A. *Z. Physik*., **111,** 232 (1938)
52.-Götz KG, *Discuss. Faraday Soc*. **25**, 223 (1958)
53.-Bunton CA, Ohmenzetter K, Sepulveda L, *J. Phys. Chem*. **81,(21),** 2000 (1977)
54.- Bunton CA, Wolfe, B, *J. Am. Chem. Soc*. **95**, 3742 (1973)
55.-Larsen JW, Magid LJ, *J. Am. Chem Soc*. **96**, 5664 (1974)
56.- Larsen JW, Magid LJ, *J. Am. Chem Soc*. **97**, 1988 (1975)
57.- Kamenka N, Chorro M, Chevalier Y, Levy H, Zana R. *Langmuir* **11,** 4234 (1995)
58.-Chevalier Y, Storet Y, Pourchet S, Le Perchec P., *Langmuir* **7**, 848 (1991)
59.-Amin-Alami A, *Thesis*, Université de Montpellier, Francia (1989)
60.-Zimmels Y, Lin IJ, *Colloid Polym Sci*. **252**, 594 (1974)
61.-Mukerjee, P. Mysels KJ, *Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems* (Natl. Std. of Refernces Data Syst.) NSRDS-NBS-36, USA (1971)
62.-Maron SH, Elder ME, Ulevitch IN, *J. Colloid Sci***. 9**, 382 (1954)
63.-Powney J, Jordan DO, *Trans Faraday Soc*. **34**, 363 (1938)
64.-Bskshi MS, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 1 (1996)
65.-Sesta B, D'Aprano A, Rinci A, Filippi C, Iammarino M, *J. Phys. Chem*. **96,** 9545 (1992)
66.-Sesta B, La Mesa, C, Bouincontro, A, Camettio C, DiBiaso A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. **85**, 798 (1981)
67.-Norman A, *Acta Chem. Scand*. **14**, 1300 (1960)
68.-Flockart BD, Ubbelhode AR, *J. Colloid Sci*. **8**, 428 (1953)
69.-Schulz PC, Morini MA, Minardi RM, Puig JE, *Colloid Polym. Sci.* **271**, 959 (1995)
70.- Morini MA, Minardi RM, Schulz PC, Rodríguez JL, *Colloid Polym Sci***. 274**, 854 (1996)
71.-Schulz PC, Morini MA, *Colloid Polym. Sci*. **275,** 604 (1997)
72.- Morini MA, Schulz PC, *Colloid Polym Sci*. **275** , 802 (1997)
73.-P. Messina, M. A. Morini, P. C. Schulz, Interaction Between Gelatin and Sodium Dehydrocholate in Water, J. Surface Sci. Technol., Vol 20, No. 1-2, pp. 53-74, 2004.
74.- Y. Vinetsky and S. Magdassi, J. Colloid Interface Sci., 189, 83 (1997)

-04-

CONDUCTIVIDAD DE EMULSIONES Y SUSPENSIONES

Conductividad eléctrica de emulsiones y suspensiones.

Las conductividad eléctrica de una mezcla de dos o más fases es una propiedad importante de la misma, pudiéndose obtener muchos detalles de la estructura de la mezcla a partir de esta propiedad.

De acuerdo con la naturaleza de la fase dispersa de la mezcla, el uso de la conductiviad eléctrica se puede dividir en dos grandes grupos [**1**] .

En el primer grupo, la fase dispersa (las partículas sólidas o las gotículas de aceite en emulsiones O/W) consiste en partícula aisladas dispersas en una matriz continua. Las partículas tienen una distribución de forma y de tamaño definidas, pero la concentración de la fase dispersa es menor que la correspondiente a la concentración de máximo empaquetamiento. En este grupo, la conductividad eléctrica se usa para medir la concentración y la distribución del tamaño de las partículas dispersas. Ejemplos típicos de estos sistemas son la medición de la fase dispersa en tanques de mezclado [**2,3**], en tuberías [**4-6**] y en lechos fluidificados trifásicos [**7**].

En el segundo grupo, la concentración de la fase sólida es alta, y las partículas sólidas están ya sea libres, pero en contacto, o consolidadas. En este caso, la matriz es la fase sólida, mientras que la fase dispersa es la líquida, y la conductividad es una medida de la porosidad efectiva del medio poroso [**8,90**]. También, si en los poros hay dos fluidos inmiscibles, la conductividad puede ser usada para medir las saturaciones relativas de los dos fluidos y para dar una indicación de la mojabilidad del medio poroso [**10**].

Los métodos conductimétricos son usados en dispersiones de los dos tipos debido a que son simples de operar, y dan respuestas rápidas, resultados precisos y lecturas continuas, por lo que se pueden usar en un lazo de control.

Por lo general la conductividad eléctrica se emplea en emulsiones O/W, ya que las inversas tienen demasiado poca conductividad.

La conductividad específica (κ) de una solución isotrópica es un escalar, mientras que para una mezcla heterogénea y anisotrópica es un tensor de segundo orden, lo que explica por qué mucho del trabajo previo, tanto teórico como experimental, se dedicó a mezclas al azar de esferas monodispersas, que son homogéneas e isotrópicas. Esto las hace fáciles de medir y de interpretar los resultados.

-En mezclas del segundo tipo (altamente concentradas) no pueden ser despreciadas las interacciones partícula-partícula, siendo además dificultoso describir las condiciones de límite. Debido a que el problema es básicamente uno de valor de límite, no se pueden tener soluciones rigurosas para mezclas concentradas, excepto para arreglos ordenados. Para evitar este problema se han considerado varios tratamientos, basados en soluciones aproximadas y en fórmulas empíricas.

Se puede usar la conductividad, en primer lugar, para distinguir entre emulsiones O/W y W/O. Las emulsiones en las que el agua es el medio continuo tienen alta conductividad.

Las emulsiones W/O tienen conductividades muy bajas. Cuando las emulsiones de este tipo tienen dos o más partes de agua por parte de aceite, la conductividad está determinada por la del agua empleada. A mayor proporción de agua a aceite, mayor conductividad. Por otra parte, la conductividad de emulsiones relativamente viejas (200 días) resultó independiente de la proporción en emulsiones con 5 a 70 % de agua. La conductividad de las emulsiones aumenta con la temperatura [**11,12**]. Lifshits y Teodorovich [**13**] encontraron que emulsiones de petróleo conteniendo un 50 % de agua tenían una conductividad 2-3 veces mayor que la del petróleo seco, y la elevación de la temperatura de 25 a 90 °C aumentó la conductividad de 10 a 20 veces.

El examen microscópico de emulsiones W/O bajo campos eléctricos de 1 a 2 kV/cm mostró un alineamiento de las gotas de agua en cordones y la transformación de éstas en gotas mayores [**13**], mientras que en emulsiones O/W son las gotas de aceite las que se alínean [**14,15**].

El estudio de la conductividad de emulsiones tiene mucho que ver con el de la constante dieléctrica, habiéndose encontrado que [**16-20**]:

$$\frac{\kappa - \kappa_c}{\kappa - 2\kappa_c} = \frac{\kappa_d - \kappa_c}{\kappa_d - 2\kappa_c}\,\phi \qquad (1)$$

donde κ_c, κ_d y κ son las conductividades específicas del medio continuo, del disperso y la dispersión, respectivamente, y ϕ es la fracción en volumen del medio disperso. Esta ecuación es válida para bajos valores de ϕ y partículas dispersas esféricas. Estrictamente, las partículas esféricas deben ser monodispersas y con la

misma conductividad, el campo eléctrico alrededor de cada partícula no debe ser alterado por la presencia de las otras, el efecto de la conductividad superficial debe ser despreciable y la mezcla debe ser homogénea e isotrópica. Bruggeman [**20**] dedujo la relación:

$$\frac{\kappa - \kappa_d}{\kappa_c - 2\kappa_d}(\kappa_c / \kappa_d)^{1/3} = 1 - \phi \qquad (2)$$

que es válida para emulsiones diluidas. Para emulsiones con $\phi > 0{,}2$, la ecuación más apropiada, según Meredith y Tobias [**21**] es:

$$\kappa/\kappa_c = \left(\frac{2 + 2X\phi}{2 - X\phi}\right)\left(\frac{2 + (2X - 1)\phi}{2 - (X + 1)\phi}\right) \qquad (3)$$

donde $X = (\kappa_d - \kappa_c)/(\kappa - 2\kappa_c)$. Si las esferas de la parte dispersa no son conductoras (emulsiones directas), la ecuación anterior se reduce a

$$\kappa/\kappa_c = \frac{8(2 - \phi)(1 - \phi)}{(4 + \phi)(4 - \phi)} \qquad (4)$$

y si $\kappa_d >> \kappa_c$:

$$\kappa/\kappa_c = \frac{(1 + \phi)(2 + \phi)}{(1 - \phi)(2 - \phi)} \qquad (5)$$

Debe señalarse sin embargo que Hanai [**22**] encontró que para emulsiones O/W, la ecuación de Bruggeman era satisfactoria en la gama completa de concentraciones. Para estas emulsiones, $\kappa_c >> \kappa_d$, de modo que la ecuación de Bruggeman se transforma en:

$$\kappa/\kappa_c = (1 - \phi)^{1/2} \qquad (6)$$

Sin embargo, esta relación no es satisfactoria en emulsiones W/O, en las cuales ocurren efectos de polarización. A frecuencias elevadas, Hanai da para la conductividad de estas emulsiones la ecuación:

$$\kappa/\kappa_d = \frac{3\varepsilon(\varepsilon - \varepsilon_c)}{(\varepsilon_d + 2\varepsilon)(\varepsilon_d - \varepsilon_c)} \qquad (7)$$

donde la constante dieléctrica de la emulsión, ε, es la de alta frecuencia. A frecuencias bajas, la conductividad está dada por la ecuación:

$$\kappa/\kappa_c = 1/(1 - \phi)^3 \qquad (8)$$

Para emulsiones O/W diluidas, el modelo de Wagner da [**23**]

$$\kappa/\kappa_c = 2(1 - \Phi)/(2 + \Phi) \qquad (9)$$

Debe hacerse notar que según el modelo de Wagner, la conductividad eléctrica de una emulsión O/W es independiente de la frecuencia, si el aceite es no conductor y no polar (excepto a bajas frecuencias en que la polarización del electrodo puede transformarse en un problema). Entonces se puede calcular la concentración de aceite en la emulsión, suponiendo que la conductividad de la emulsión y de la fase acuosa se conocen:

$$\Phi = 2[1 - (\kappa/\kappa_c)]/[2 + (\kappa/\kappa_c)] \qquad (10)$$

Para emulsiones concentradas O/W otra ecuación es [**24]**:

$$\kappa/\kappa_c = (1 - \Phi)^{3/2} \qquad (11)$$

que es un caso especial del modelo de Hanai para la permitividad compleja de las emulsiones. De esta ecuación:

$$\Phi = 1 - (\kappa/\kappa_c)^{2/3} \qquad (12)$$

El modelo de Hanai también predice que la conductividad de la emulsión es independiente de la frecuencia si el aceite es no conductor y no polar. La **Figura 1** muestra los gráficos de conductividad eléctrica vs. frecuencia para diferentes emulsiones O/W [**24**]. La **Figura 1a** muestra datos para una emulsión O/W 70 % preparada con agua destilada, y una mezcla de nujol y tetracloruro de carbono. La **Figura 1b** muestra los datos para una emulsión O/W 70 % preparada con solución acuosa 0,05 N de KCl y una mezcla de nujol-tetracloruro de carbono, y la **Figura 1c** muestra datos de una emulsión del mismo tipo y concentración hecha con agua destilada y nitrobenceno (que es polar).

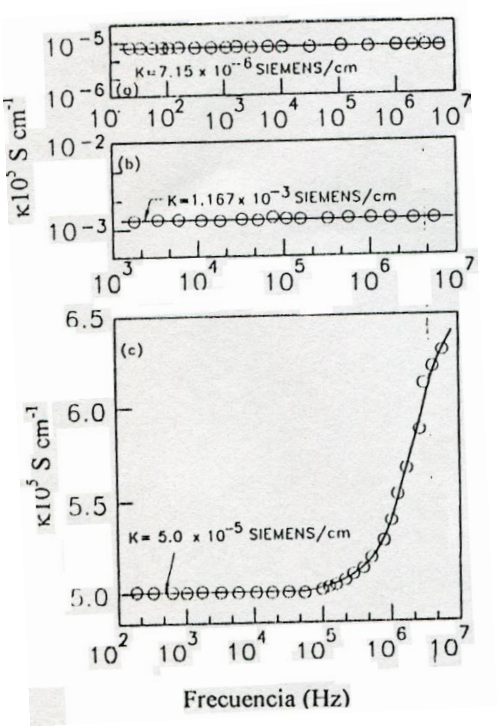
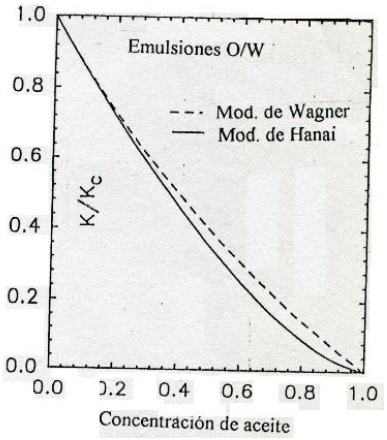


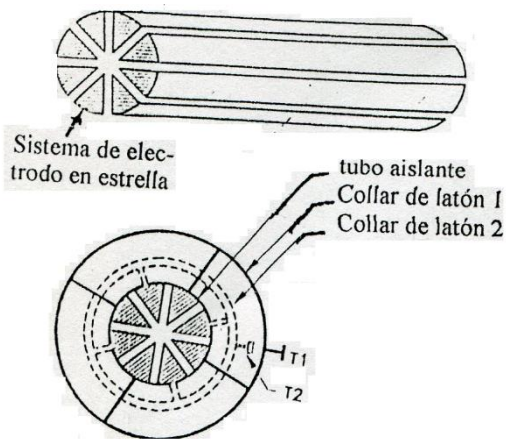
Figura 1: Conductividad vs. frecuencia para tres diferentes emulsiones O/W [**24**]



La **Figura 2** muestra la comparación entre las ecuaciones de Wagner y de Hanai (9 y 11). A bajos valores de la concentración de fase dispersa (aceite), hay una buena concordancia entre ambas ecuaciones. A concentraciones altas, la ecuación de Hanai (11) predice valores más bajos de la conductividad de la emulsión que la ecuación de Wagner, aunque la diferencia es marginal.

Figura 2: Comparación entre las ecuaciones de Wagner y de Hanai para la conductividad eléctrica de emulsiones O/W [**23**].

El método conductimétrico para monitorear la composición fue estudiado por Pal [**25**] para emulsiones O/W fluyendo a través de una cañería, con un sensor electródico en forma de estrella (**Figura 3**). La celda se calibra pasando soluciones de conductividad conocida a través de ella.



Se estudiaron emulsiones estables (con Triton X-100 como estabilizador) e inestables sin surfactante. Las emulsiones inestables fueron preparadas con fracciones en volumen de aceite entre 0 y 0,8432, siendo O/W hasta el punto de inversión (Φ = 0,7753), donde se produjo una emulsión W/O por inversión. La **Figura 4** muestra un gráfico de la conductividad de las emulsiones inestables en función de la concentración de aceite. Inicialmente la conductividad decrece suavemente al aumentar el contenido de aceite, pero a aproximadamente 77,5 % de aceite hay un brusco descenso de conductividad debido a la inversión.

Figura 3: Celda de conductividad en línea [**25**]

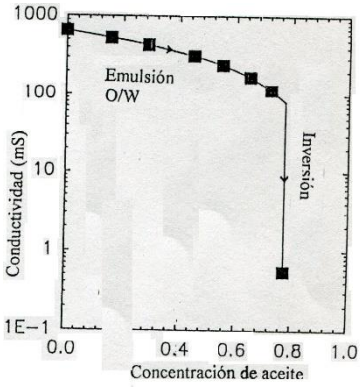
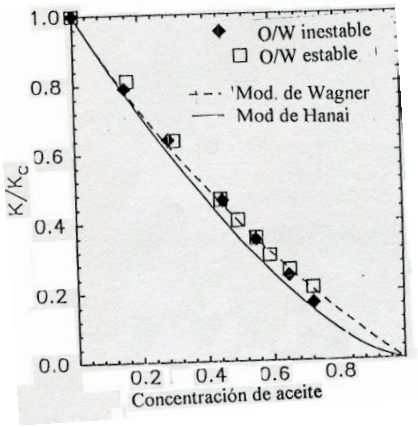


Figura 4: Conductividad en función de la fracción en volumen de aceite para una emulsión inestable (sin surfactante) O/W. [**23**]

Los datos de conductividad para ambas series de emulsiones (estable e inestable) se compararon con las ecuaciones de Wagner y de Hanai (ecs. 9 y 11) en la **Figura 5**. Los datos parecen caer más cerca del modelo de Wagner, aunque la diferencia entre ambos modelos es muy pequeña.

Las **Figuras 6a y b** muestran la razón de los valores predichos y experimentales de concentración de aceite, indicando que ambos modelos ajustan razonablemente bien, aunque el método de Wagner es ligeramente mejor.



Es necesario sin embargo hacer notar que, como método a aplicar en línea, la medición de conductividad tiene el inconveniente de ser sensible a variaciones en la conductividad de la fase continua, que varía en muchas aplicaciones. En las referencias **26-29**] hay otros métodos de determinación de contenidos de aceite en emulsiones en línea.

Figura 5: Comparación de datos experimentales con la ecuación de Wagner y la de Hanai para la conductividad eléctrica de emulsiones O/W. [**23**]

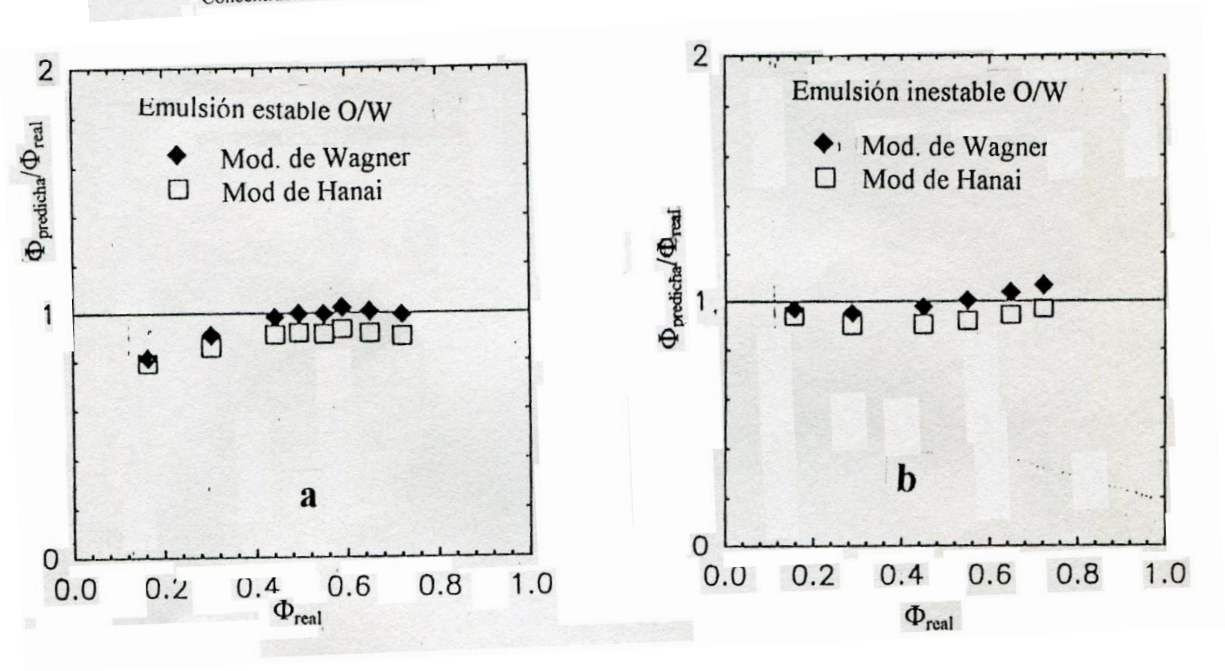


Figura 6: Razón de concentración del aceite predicha y experimental para (a) emulsiones O/W estables y (b) inestables. [**23**]

Conductividad eléctrica de sistemas muy concentrados

Las emulsiones O/W en que la fracción en volumen de la fase dispersa es extremadamente alta, se pueden considerar como filtros o sistemas ligados en los cuales la conducción ocurre a través de canales conmensurables con la distancia de Debye.

Se observa una serie de peculiaridarles en los sistemas dispersos ligados durante el flujo de corriente eléctrica bajo la acción de una diferencia de potencial aplicada desde el exterior. Considérese al sistema disperso como un cubo de volumen unitario a cuyos dos lados se aplica la diferencia de potencial $\Delta\Psi$; se mide la corriente eléctrica i que fluye a través del sistema. Como modelo de un sistema disperso de este tipo se puede elegir un número grande de canales (tubos capilares) curvados de anchura variable que confluyen uno con otro y, después, vuelven a ramificarse. Un sistema particularmente ordenado de estos canales conductores de electricidad se crea en las espumas y en las emulsiones directas altamente concentradas (véase **la Fig. 7**.

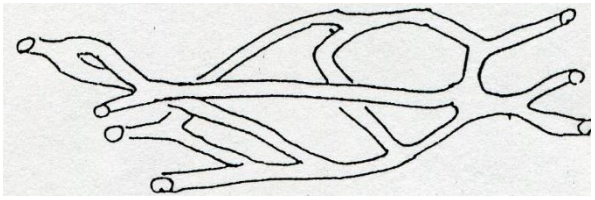


Figura 7.-Sistema de canales interconectados.

Si el radio de los canales es mucho mayor que el espesor de la atmósfera iónica, entonces, la principal diferencia entre la conductividad eléctrica específica de tal sistema κ_v y la conductividad eléctrica del medio de dispersión κ_o está relacionada solamente con un factor puramente geométrico: disminución de la sección eficaz de los conductores por los cuales fluye la corriente y cierto aumento de la longitud debido a la sinuosidad de los canales. La determinación de la conductividad eléctrica da la posibilidad de evaluar el contenido en volumen de la fase dispersa V_{rel} de la emulsión o, para espumas, la magnitud inversa, la multiplicidad K:

$$\kappa_V = kV_{rel}\kappa_o \qquad (13)$$

donde el coeficiente numérico k que toma en consideración la geometría de los canales comúnmente toma un valor próximo a 0,33.

Superconductividad capilar

Otra particularidad de la conductividad eléctrica de los sistemas dispersos ligados con tubos capilares de pequeño espesor está relacionada con la concentración total elevada de los iones en la capa difusa. En efecto, el exceso de los contraiones es mayor que el defecto de los coiones, y la concentración total de los iones que determina la conductividad eléctrica específica de la solución es igual a

$$n^{(+)} + n^{(-)} = n_o\{\exp [- ze\varphi(x)/k_BT] + \exp [ze\varphi (x)/k_BT]\} = 2n_o \, ch [ze\varphi (x)/k_BT] \qquad (14)$$

Esta magnitud es mayor que la concentración total $2n_o$ de los iones en la solución (ch y > 1). Por ejemplo, si la concentración de los contraiones aumentó dos veces, entonces, la concentración de los coiones disminuiría dos veces ($e^{-y} = 1/e^{y}$), y la concentración total será igual a $2n_o + 0{,}5n_o = 2.5n_o$ en comparación con $2n_o$ existente en el volumen. La concentración de los contraiones provoca el crecimiento de la conductividad eléctrica en los canales capilares finos, y este crecimiento puede ser tan fuerte que, al colocar el diafragma en la solución, la corriente, lejos de disminuír incluso se incrementa en cierto grado. Este fenómeno de ***"superconductividad capilar"*** fue investigado por I. I. Zhúkov y D. A. Friedrichsberg. Puede causar un aumento de conductividad contraintuitivo cuando se aumenta la concentración en cristales líquidos liotrópicos o emulsiones O/W muy concentradas, sorprendente si no se conoce el fenómeno.

La conductividad eléctrica específica media del líquido en los canales capilares finos puede notarse en la siguiente forma:

$$\kappa_V = \kappa_o + \frac{a_1}{V_1}\kappa_s \qquad (15)$$

donde V_1 es el volumen, y a_1 la superficie de la unidad de longitud del canal capilar (para tubos cilíndricos $a_1/V_1 = 2/r$). La magnitud κ_s que tiene en cuenta la elevada conductividad eléctrica de la capa difusa lleva el nombre de

conductancia superficial específica (en Siemens S = Ω^{-1}). Los valores de κ_s son generalmente del orden de 10^{-9}S para filtros. Ver un ejemplo de superconductividad capilar en cristales líquidos laminares, Cap 06.

Otros efectos eléctricos en sistemas dispersos

Corriente de sedimentación

La corriente eléctrica i que se produce durante el movimiento de partículas cargadas bajo la acción de una fuerza externa, generalmente la gravedad, se denomina corriente de sedimentación, y vale:

$$i = \frac{k_1 \varepsilon \varepsilon_o \zeta n (4/3)\pi r^3 (\rho - \rho_o) g}{\eta} \qquad (16)$$

donde ρ y ρ_o son las densidades del material de la partícula y la del medio de dispersión, respectivamente; r es el radio de las partículas, g, la aceleración de la gravedad, y n su concentración (en partículas por unidad de volumen). La constante k_1 es aproximadamente igual a 2/3, ε y η son la constante dieléctrica y la viscosidad del medio de dispersión.

Potencial de sedimentación

La intensidad del campo que se genera durante la sedimentación de las partículas (potencial de sedimentación por unidad de altura de la columna de material que sedimenta) es:

$$E_{sed} = \frac{k_1 \varepsilon \varepsilon_o \zeta n (4/3)\pi r^3 (\rho - \rho_o) g}{\eta \kappa_V} \qquad (17)$$

Si el tamaño de las partículas es pequeño en comparación con $1/\kappa$ ($r\kappa << 1$) (con κ siendo la inversa de la distancia de Debye), entonces el coeficiente k_1 es igual a 2/3, y la intensidad del campo durante la sedimentación está dada por la relación

$$E_{sed} = - \frac{k_1\, 2\varepsilon\varepsilon_o n (4/3)\pi r^3 (\rho - \rho_o) g\, \zeta}{(3\kappa_o \eta + 8\pi\varepsilon^2 \varepsilon_o{}^2 r \zeta^2 n)} \qquad (18)$$

Este caso es especialmente característico para los sistemas de aerosoles. Este potencial es especialmente importante en la seguridad en el manejo de polvos potencialmente explosivos, como el de los cereales.

Efecto de suspensión

Otra particularidad relacionada con la función de las capas difusas de iones durante la sedimentación de las partículas de una fase dispersa es la aparición del llamado *efecto de suspensión*, producido por la diferencia existente entre la composición del medio de dispersión lejos de las partículas y en la capa difusa. Durante la sedimentación tiene lugar una concentración de la fase dispersa en una parte del sistema: abajo, cuando la densidad de las partículas es mayor que la del medio, y arriba, para partículas menos densas. En este caso, las partículas resultan encontrarse a distancias conmensurables con el espesor de la atmósfera iónica, de modo que en el precipitado (o el "decantado") la parte principal del medio de dispersión está constituída por las capas difusas de iones. Este hecho implica una diferencia de las composiciones medias del medio de dispersión en las distintas partes del sistema; en particular, si la capa difusa contiene un exceso de iones H^+ u OH^-, entonces, el medio de dispersión tiene diferentes valores promedio de pH en el precipitado y por encima de éste.

Corriente de flujo

La corriente de flujo, es decir, la corriente eléctrica generada por el flujo de un líquido a través de una membrana porosa, está dada por:

$$i_p = - \frac{\varepsilon \varepsilon_o A_1 \zeta \Delta P}{} \qquad (19)$$

$\eta\beta$

donde $A_1 = n_s\pi r^2$ es el área de los poros en la unidad de área de la membrana normal a la dirección del flujo, siendo n_s el número de poros de radio medio r que hay en dicha unidad de área. ΔP es la diferencia de presión entre ambos lados de la lámina que provoca el flujo, ζ el potencial zeta de la superficie de los poros, η la viscosidad del líquido y β el coeficiente de tortuosidad, que da cuenta del hecho de que los canales no son en general rectos.

Potencial de flujo

El potencial de flujo está dado por la expresión:

$$\Psi_1 - \Psi_2 = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta}{\eta\left(\kappa_o + \frac{a_1}{V_1}\kappa_s\right)}\Delta P \qquad (20)$$

siendo a_1 el área superficial de un canal y V_1 su volumen, κ_o la conductividad del líquido en masa, y κ_s la superficial.

BIBLIGRAFIA

1.-Nasr-El-Din, HA, en "*Emulsions, Fundamentals ans Applications in the Petroleum Industry",* Schramm, LL, Ed.American Chemical Society, Washington, DC, 1992, p. 194
2.-Lee KT, Beck, MS, McKeown K, *J. Meas. Control*, **7**, 341 (1974)
3.-Machon V;, Fort I, Skivanek J, *Proceedings of the 4th European Conference on Mixing* , BHRA Fluid Engineering Centre: Cranfield , Inglaterra 1982, p. 289
4.-Narsr-El-din, H, Shook, CA, Colwell, J., *Int. J. Multiphase Flow*, **13**, 365 (1987)
5.-Ong KH, Beck MS, *Meas. Control* **8**,453 (1975)
6.-Pal R, Rhodes E, *Proc. Of the 3rd Multi-Phase Flow and Heat Transfer Symp.* ", Clean Energy Research Institute; Coral Gables, Florida, 1983)
7.-Begovich JM, Watson JS, *AIChE J*, **24**, 351 (1978)
8.-Pérez Rosales, C, *J. Pet. Technol*. **28**, 819 (1976)
9.-Pérez Rosales, C, *Soc. Pet. Eng. J*., **22,**531 (1982)
10.-Sweeney, SA, Jennings HY, *J. Phys. Chem.*, **64**, 551 (1960)-,
11.-Keller GV, *Oil Gas J.* ,**62**, (1953)
12.-Ben'koskii, VG, *Kolloid. Zhur*. **14**, 10 (1952)
13.-Lifshits SG, Teodorovich VP, *Energet. Bull* 1947, N° 8, 16
14.-Dixon, HH, y Bennet-Clark, TA, *Nature*, **124**, 650 (1929)
15.-Muth, E, *Kolloid-Z.*, **41**, 97 (1927)
16.-Wagner, K, *Arch. Elektrotech***. 2**, 378 (1914)
17.-Lorenz HA, *Wied. Ann* **11**, 70 (1880)
18.-Lorenz L, *Wied. Ann*., **9**, 641 (1880)
19.-Maxwell, JC, *"A treatise on electricity and magnetism"* Clarendon Press, Oxford, p. 435 (1881)
20.-Bruggeman, DA, *Ann. Physik* **24**, 636 (1935)
21.-Meredith RE, Tobias, CW, *J. Electrochem. Soc.* **108,** 286 (1960)
22.-Hanai, T., *Kolloid-Z*, **171**, 20 (1960)
23.-Pal R, Colloids Surf A, 84, 141 (1994)
24.-Hanai T en Sherman P. Ed. *Emusion Science* , Academic Press, London 1968 , cap. 5
25.-Pal R, *Ph. D. Thesis*, University of Waterloo, Ont. (1987)
26.-Kapff, SF, *Oil Gas J*., **77** , 133 (1979)
27.-Bitten, J, *Anal Chem*. **40**, 960 (1968)
28.-Lee KT, Beck MS, McKeown KJ, *Mess. Control* **7**, 341 (1974)
29.-Huang SM, Green RG, Plaskowski AB, Beck MS, *J. Phys. E*, **21**, 539 (1988)

-05-

CONDUCTIVIDAD DE ESPUMAS

Conductividad de láminas aisladas

Una lámina aislada puede ser considerada como un sándwich compuesto por dos ***"cáscaras"*** con una capa acuosa entre ellas. Las cáscaras son láminas unimoleculares de surfactante, incluyendo sus atmósferas iónicas. La lámina de solución acuosa entre las dos cáscaras tiene la misma composición que el líquido del cual se extrajo la lamela. Las cáscaras tienen una ***conductividad superficial*** χ ($S = \Omega^{-1}$) que existe debido a la acumulación de contraiones en la atmósfera iónica de cada monocapa y a la electroósmosis causada por dicha acumulación [**1**]. Si una película que tiene una longitud *l*, un ancho *w* y un espesor *h* (en cm) ($h << w$) es colocada entre dos electrodos de modo que las caras *wh* están en contacto con los electrodos, por la ley de Ohm:

$$I = \frac{\varphi}{l}(2\chi w + \kappa_o wh) \qquad (1)$$

donde I es la corriente eléctrica total que pasa por la lamela, κ_o es la conductividad de la solución de la cual proviene la lamela y φ la diferencia de potencial entre electrodos. Entonces, la conductividad aparente κ de la lamela es:

$$\kappa = \kappa_o + 2\chi/h \qquad (2)$$

y la razón κ/κ_o es:

$$\kappa/\kappa_o = 1 + \frac{2\chi}{\kappa_o h} \qquad (3)$$

lo que indica que si χ es constante o varía lentamente, el aumento de la conductividad de la capa interna (la conductividad en masa κ_o) reduce la razón κ/κ_o, lo que ha sido observado experimentalmente.

El valor de χ depende del potencial ζ de la doble capa difusa, como se ve en la ecuación siguiente, válida para pequeñas concentraciones c y pequeños potenciales [**2,3**]:

$$\chi = (2\varepsilon RTc/\pi)^{1/2}\left[\frac{\mu_c}{A-1}\cdot\frac{\mu_a}{A+1} + \frac{\varepsilon RT}{\pi\eta\nu F(A^2-1)}\right] \qquad (4)$$

donde ε es la constante dieléctrica del líquido en masa, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, ν la valencia común de aniones y cationes, μ_c y μ_a las movilidades normales de cationes y aniones, η la viscosidad del líquido, F la constante de Faraday, y

$$A = \frac{e^{e\zeta/2k_BT} + 1}{e^{e\zeta/2k_BT} - 1} \qquad (5)$$

siendo e la carga del electrón y k_B la constante de Boltzmann. Esta ecuación permite estimar ζ si se conoce χ. Clunie efectuó algunas estimaciones de este tipo [**4**]. Midió películas verticales de solución de sultaina $4.5x10^{-4}$ M:

$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2\text{-}OSO_2^-$

entre electrodos horizontales de platino mantenidos a una distancia de aproximadamente 1 cm, con corriente alterna. La lamela era de unos 75 nm de espesor, y su conductividad superficial fue de $\chi = 2x10^{-10}$ S cuando se excluyó el dióxido de carbono. Cuando se agregó bromuro de sodio a la solución, las lamelas fueron más delgadas, y χ alcanzó el valor de $3x10^{-9}$ S. Este incremento concuerda con la ecuación [4], que predice que a A constante, χ debe ser proporcional a la raíz cuadrada de la concentración iónica c. No obstante, el valor de A calculado no permanece constante; cuando la concentración de NaBr se incrementó de 0,005 M a 0,1 M, ζ decreció de 120 a 50 mV.

La conductividad de películas verticales de soluciones de SDS 0,05 % con agregado de NaCl fueron medidas por Platikanov [**5**], pero sin medir el espesor. El coeficiente de temperatura de la conductividad de estas películas fue mayor por debajo de los 30 °C que entre 35 y 50 °C [**6**].

El potencial ζ es la causa del efecto electrocinético que ocurre en lamelas de espuma. Uno de esos efectos, la electroósmosis, es decir, el flujo de líquido causado por un campo eléctrico, fue observado por Reinold y Rücker [**7**] en forma cualitativa. La corriente eléctrica descendente aceleró el drenaje de una película vertical de solución acuosa de un jabón de potasio, mientras que la corriente ascendente evitaba el adelgazamiento de la película y a veces provocaba la exudación de gotículas en el alambre del cual estaba suspendida la película. Entonces, la solución jabonosa en el núcleo acuoso era positiva y las cáscaras eran negativas, en concordancia con la imagen dada anteriormente.

Hagenbach [8] también midió la conductividad de lamelas simples verticales que contenían una parte de oleato de sodio en 40 partes de agua y 4 de glicerol, obteniendo valores concordantes con los predichos con las ecuaciones anteriores.

Clunie y col [**9**] midieron conductividad de películas negras, hallando que la movilidad de los iones es similar a la de la masa de solución.

Espumas multicelulares

Para virtualmente todos los propósitos prácticos, la fase gaseosa de una espuma es eléctricamente no conductora, por lo que la corriente eléctrica pasa sólo por la fase condensada.

La conductividad específica κ de una espuma es proporcional al volumen relativo del líquido en ella, esto es, inversamente proporcional a la razón de expansión ρ_e/ρ_s, donde ρ_s es la densidad del solvente y ρ_e la de la espuma [**10**]. Sin embargo, el coeficiente de proporcionalidad no es igual a la unidad. Esto puede verse en la **Figura 1 [11],** en que se combinaron datos provenientes de espumas de cinco diferentes soluciones.

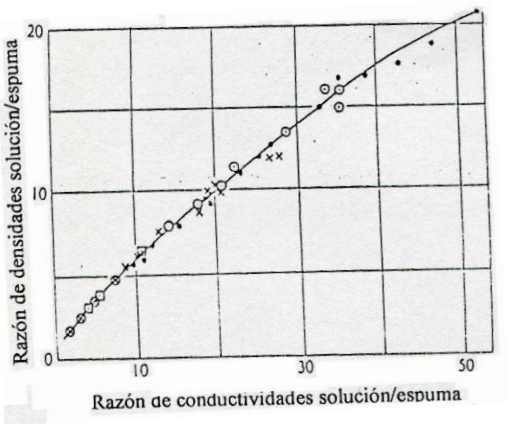
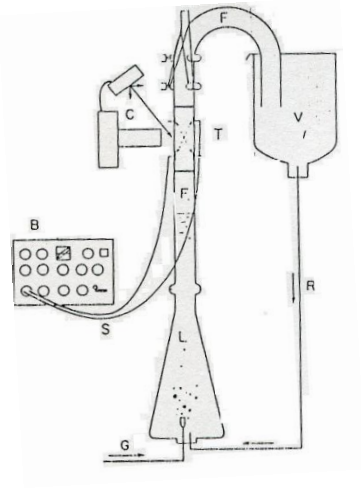


Figura 1: conductividad eléctrica y densidad de espumas. Abscisa: κ_o/κ, Ordenadas: ρ_s/ρ_e. Los puntos se refieren a isopropilnaftalénsulfonato de sodio + cola (•), el mismo sulfonato + alginato (□), hidrolizado de proteína ferrosa (x). jabón (○), y alginato + saponina (⊗). [**1**]

La curva ρ_e/ρ_s vs. κ_o/κ es casi lineal, pero κ_o/κ es casi 2 a 2,5 veces ρ_e/ρ_s. Las conductividades κ_o de las soluciones ensayadas variaron entre $2x10^{-4}$ y $5x10^{-3}$ S, y los factores de expansión variaron de 2 a 21. Puesto que se obtuvo una sola curva de todas las soluciones empleadas, está claro que la dilución del líquido con aire disminuye κ en una proporción dependiente solamente de la dilución, pero no de la κ del líquido. Clark usó espumas fluyendo a través de un tubo horizontal. Un par de electrodos curvados de platino brillante fueron fijados a mitad del tubo para medir la conductividad de la espuma que pasaba. El contenido de líquido fue determinado pesando una pequeña cantidad de espuma. No se hicieron mediciones para $\rho_e/\rho_s \geq 25$. También, la relación hallada puede diferir para el caso menos usual de espuma de burbujas esféricas uniformes.

Chang y Lemlich [**12**] usaron el equipo de la **Figura 2,** con un tubo vertical. Se inyectó nitrógeno previamente humidificado, a través de un burbujeador de vidrio sinterizado, en un frasco de Erlenmeyer de 4 L. El líquido fue solución acuosa de gelatina 2,3 a 4,8 g/L, o solución de tritón X-100, un surfactante no iónico, 0,24 a 0,63 g/L, con 6 a 16,7 % de glicerol para estabilizar la espuma. Las soluciones tenían 0,04 o 0,05 M de KCl para dar suficiente conductividad eléctrica como para facilitar las mediciones. En la sección de electrodos había cuatro electrodos cuadrados de 1,2 cm de lado de platino platinizado, separados verticalmente 9 cm (centro a centro), montados pegados con resina epóxica a la superficie interna de la pared para evitar la ruptura de las burbujas y la perturbación de la espuma. La conductividad se midió entre pares de electrodos en diagonal, cuando se estabilizó. La espuma fue además fotografiada. La conductividad del líquido se midió con el mismo aparato. Para determinar ρ_e/ρ_s se pesó una parte del tubo lleno de espuma y vacío.



Experimentos de de la Rue y Tobias [**13**] con una dispersión de esferas rígidas de vidrio y otros de Chang [**12**] con espumas indican que para un dado ρ_e/ρ_s en la región de burbujas esféricas, para la espuma usual polidispersa κ_o/κ puede ser algo mayor que para una espuma de burbujas uniformes.

Figura 2: Aparato (fuera de escala) de Chang y col. [**12**] B: puente, C: cámara y flash, F: espuma, G: gas, L: líquido, R: retorno, S: cables coaxiles, T: sección de prueba, V: vaso de recolección.

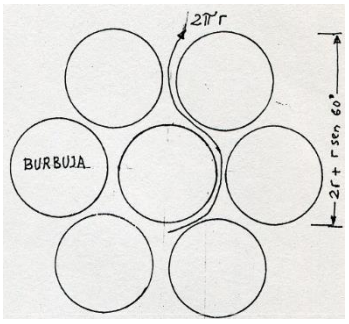
Es posible [**1**] dar razón del hecho experimental de que $\kappa_o/\kappa > \rho_e/\rho_s$. La resistencia eléctrica de la espuma es considerable, no sólo porque hay menos líquido presente, sino porque éste está distribuido en forma desfavorable, alargando el camino que debe recorrer la electricidad por la tortuosidad producida.
Se puede estimar el coeficiente de tortuosidad (**Figura 3**) para burbujas esféricas acomodadas como suelen estar en una espuma. El recorrido real de la corriente para dos burbujas es el contorno de ellas, que es $2\pi r$ (V. **Figura 3**). Si no estuviera el obstáculo de las burbujas, el recorrido sería de $2r + r.\text{sen } 60°$. El coeficiente de tortuosidad es entonces de

$$ct = 2\pi r/(2+\text{sen } 60°)r = 2,24 \qquad (6)$$

de modo que

$$\kappa_o/\kappa = 2,24\rho_e/\rho_s. \qquad (7)$$

en buen acuerdo con los resultados experimentales, siempre que las burbujas estén lo suficientemente juntas como para producir la tortuosidad, sin importar el tamaño de éstas. Para emulsiones diluídas de gas, $\kappa_o/\kappa \approx \rho_e/\rho_s$.



Bikerman [**1**] propuso un modelo crudo de burbujas cúbicas de tamaño uniforme puestas como ladrillos en una pared, obteniendo

$$\kappa_o/\kappa = 2,25\rho_e/\rho_s. \qquad (8)$$

Figura 3: Determinación de la distancia recorrida por la corriente entre burbujas esféricas densamente empaquetadas.

Chistyakhov y Chernin [**14**] emplearon un modelo usando un empaquetamiento bidimensional hexagonal obteniendo

$$\kappa_o/\kappa = 3\rho_e/\rho_s. \qquad (9)$$

Además de que las burbujas no son generalmente cubos ni prismas hexagonales, ni son de tamaño uniforme, estos modelos están basados en la longitud de los pasos intersticiales y no toman en cuenta las ramificaciones, es decir, no toman en cuenta todos los caminos ni toman en cuenta el fenómeno en tres dimensiones. Russell [**15**] y Potter y Grossman [**16**] supusieron que el líquido residía en las paredes de la burbuja y usaron cubos uniformes alineados en la dirección general de conducción, obteniendo respectivamente las ecuaciones:

$$\kappa / \kappa_o = \frac{1 - (1 - \rho_s/\rho_e)^{2/3}}{2 - \rho_s/\rho_e - (1 - \rho_s/\rho_e)^{2/3}} \quad (10)$$

y

$$\kappa_o/\kappa = (\rho_e/\rho_s)^{6/5} \quad (11)$$

Cuando ρ_e/ρ_s es suficientemente alto, la mayoría del líquido conductor está en los canales de Gibbs-Plateau (venas) [**17**] Para este caso límite, Lemlich [**18**] desarrolló un modelo muy diferente, basado en la conducción a lo largo de canales de Gibbs-Plateau estrechos, largos y orientados al azar, de cualquier tamaño o distribución de tamaños. El resultado es

$$\kappa_o/\kappa = 3\rho_e/\rho_s. \quad (12)$$

La ecuación de Maxwell [**19**] para el caso de espumas se reduce a:

$$\kappa_o/\kappa = \frac{3}{2}\rho_e/\rho_s - 1 \quad (13)$$

cuyo intervalo de validez ha sido extrendido por Neale y Nader [**20**]. Para una suspensión homogénea de esferas isotrópicas la teoría de Prager [**21**] da:

$$\kappa / \kappa_o = \frac{\rho_s/\rho_e\,(1 + \rho_s/\rho_e)}{2} \quad (14)$$

Bruggeman [22] dedujo una aproximación para una dispersión concentrada de esferas con una amplia distribución de tamaños, basada en la premisa de que el tratamiento de Maxwell es válido para cualquier fracción de tamaño relativo a un continuo formado por pequeñas esferas con una fase continua. Para esferas no conductoras, su trabajo da:

$$\kappa_o/\kappa = (\rho_e/\rho_s)^{3/2} \quad (15)$$

Por otro lado, para dispersiones de esferas con una estrecha distribución de tamaños, Meredith y Tobias [**23**] trataron al sistema como si las partículas tuvieran sólo dos tamaños diferentes de igual fracción en volumen. Usando la teoría de Maxwell como válida para cada una de las dos fracciones, calcularon primero la conductividad efectiva de la presencia de sólo las burbujas menores, y luego repitieron el procedimiento con las mayores, tomando a la dispersión de burbujas menores como un solvente continuo para las mayores, con la conductividad obtenida con el primer tratamiento. El resultado que obtuvieron para esferas no conductoras es:

$$\kappa / \kappa_o = \frac{8\rho_s/\rho_e(1 + \rho_s/\rho_e)}{(5 - \rho_s/\rho_e)(3 + \rho_s/\rho_e)} \quad (16)$$

Experimentos con dispersiones de esferas indicaron que el tratamiento de Brugeman es más realístico si la fase dispersa consiste en una distribución amplia de tamaños [**24**] Cuando la distribución es estrecha, los datos generalmente caen entre las predicciones de las ecuaciones [13] y [15], y son razonablemente bien presentadas por la ecuación de Meredith y Tobias. Cuando los datos de Clark fueron comparados con la ecuación [16], Meredith y Tobias [**24**] intrerpretaron las discrepancias como debidas posiblemente en parte a desviaciones de la forma esférica de las burbujas de espuma.

Contenido de agua de las espumas

Malysa y Khristov [**25**] midieron el contenido de agua de una espuma estable mediante conductividad. El contenido de agua es un parámetro importante que caracteriza a las espumas. Determina la forma de las burbujas, que es esférica en espumas de alto contenido de agua, y de poliedros aproximadamente regulares en las espumas "secas" o de bajo contenido de agua (que son metaestables). Una ecuación frecuentemente usada para establecer el contenido de agua en la espuma, φ, está dada por la ecuación:

$$\varphi = B(\kappa_e/\kappa_s) \quad (17)$$

donde κ_e y κ_s son las conductividades de la espuma y de la solución en masa, respectivamente, y B es un coeficiente de proporcionalidad. La mayoría de los trabajos [**1, 11, 12,14, 18, 26- 28**] dan para B valores que varían entre 1,5 y 3, dependiendo de la distribución de líquido entre las lamelas y los canales de Gibbs-Plateau. Kahn y Fekhlistov [**26**] establecieron para el caso de emulsiones de gas o espumas con alto contenido de líquido (φ entre 30 y 80 % en volumen), que B = 1. Hay una cantidad de tratamientos diferentes para establecer una relación teórica entre la conductividad de las espumas y su contenido de líquido, por ejemplo, las referencias [**12, 14, 18, 26,-28**] En principio, todas las ecuaciones vistas para espumas pueden servir. Aparte de las ecuaciones ya vistas, Lemlich [**28**] propuso una relación general aproximada:

$$\varphi = 3(\kappa_e/\kappa_s) - 2{,}5(\kappa_e/\kappa_s)^{4/3} + 0{,}5(\kappa_e/\kappa_s)^2 \qquad (18)$$

que se puede usar en un amplio intervalo de valores de φ. Esta ecuación es de uso conveniente cuando se estudian espumas a lo alto, cambiando de emulsión de gas en el fondo a espuma polihédrica arriba. Malysa y Khristov [**25**] llegaron a la conclusión, luego de cuidadosas mediciones, de que la ecuación de Maxwell conduce a una subestimación, y la de Lemlich a una sobreestimación del coeficiente B. Sin embargo, la estimación hecha con la ecuación de Maxwell es más cercana a los valores determinados por medición directa del contenido de agua por pesada, que los de Lemlich.

Medición de estabilidad de espumas

Lachlev y col. [**29**] midieron la estabilidad de espumas en el tiempo, usando conductividad para determinar el contenido de agua. Produjeron espuma mediante inyección de nitrógeno a través de un único orificio, para que fuera monodispersa, y hasta alcanzar un volumen prefijado (2,4 mL), momento en que se dejó de pasar nitrógeno y se midió la conductividad específica inicial de l.a espuma ($\kappa_{e,o}$). Luego se monitoreó la conductividad de la espuma ($\kappa_{e,t}$) por 30 minutos. La estabilidad de la espuma se expresó como el porcentaje de conductividad relativa, que fue calculada como $100(\kappa_{e,t}/\kappa_{e,o})$, obteniéndose una reproducibilidad de la estabilidad de la espuma de menos del 5 %. El contenido de agua de la espuma se calculó con la ecuación de Lemlich. Trabajaron con L-α-fosfatidil-DL-glicerol-dimiristoil (DMPG) en diferentes tipos de película de espuma: delgada, negra común y negra newtoniana, con el espumante en forma de gel y de cristal líquido. Las conductividades mayores se observaron a las temperaturas a las cuales el DMPG estaba en estado cristalino líquido, lo que indica espumas que mojan mejor o son más estables en esas condiciones, efecto observado en cualquiera de los tipos de espuma estudiados. Para cada estado de fase del espumante, el tipo de película afectaba a la estabilidad y velocidad de drenaje significativamente. El contenido de agua de las espumas es mayor en las espumas de películas delgadas que en las negras comunes, y en éstas más que en las newtonianas. Algunos de los resultados obtenidos se ven en las **Figuras .4-7**.

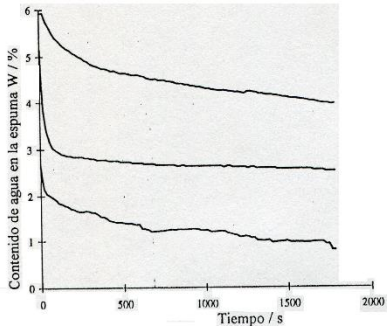


Figura 4: Contenido de agua en la espuma (W) en función del tiempo para espuma delgada (1), negra común (2) y negra newtoniana (3), estabilizadas por DMPG en fase gel [**29**].

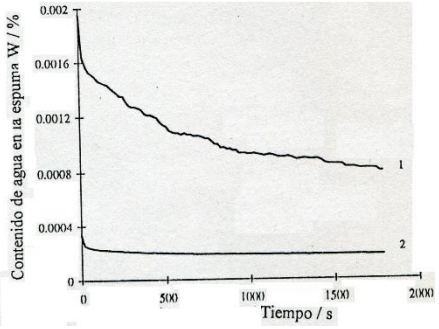


Figura 5: Conductividad de la espuma en función del tiempo para película negra Newtoniana (1) y película negra común (2) a 28 °C, estabilizada con DMPG en fase líquida cristalina [**29**].

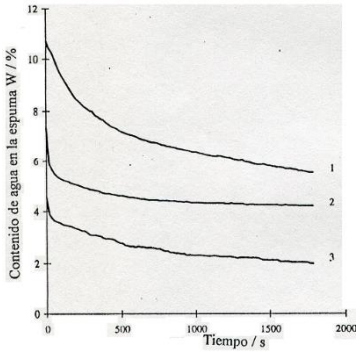


Figura 6: Contenido de agua en la espuma en función del tiempo para película delgada (1), película negra común (2) y película negra Newtoniana (3) a 28 °C, estabilizadas con DMPG en estado cristalino líquido [**29**].

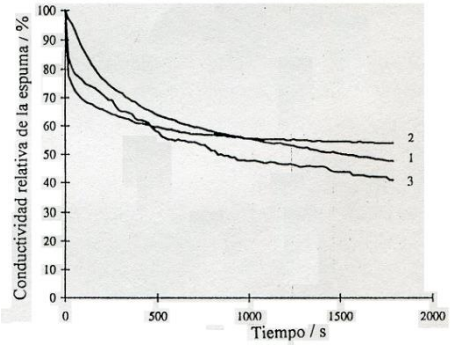


Figura 7: Conductividad relativa de la espuma $100\kappa/\kappa°$ en función del tiempo para espumas de películas delgada (1), negra común (2) y Newtoniana (3) estabilizadas con DMPG en estado líquido cristalino a 28 °C [**29**].

BIBLIOGRAFIA

1.-Bikereman, JJ, *"Foams"*, Spinger-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin (1973)
2.-Bikerman JJ, *Z. Physik. Chem. A* **163**, 378 (1933)
3.-Bikerman JJ, *Physical Surfaces*, Academic Press (1970), New York p.418
4.-Clunie JS y col. *Trans Faraday Soc* **63**, 505 (1967)
5.-Platikanov D, Rangelova, N,Sheludko, A, *Godishnik Sofisk. Univ. Khim. Fac*. **60,** 293 (1965/66)
6.-Platikanov D, Rangelova, N, *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.* **21**: 913 (1968)
7.-Reinold AW, Rücker AW, *Phil. Mag*. (5), **19**, 94 (1885)
8.-Hagenbach A. *Archj. Sci. Phys. Nat*. **35,** 329 (1913)
9.-Clunie JS, Corkill, JM, Goodman JF, *Discuss. Faraday Soc*. **42,** 343 (1966)
10.-Miles, GD, Shedlowsky, L, Ross, J, *J. Phys. Chem.* **49**, 93 (1945)
11.- Clark NO, *Trans Faraday Soc*. **44**, 13 (1948)
12.- Chang K-S, Lemlich R., *J. Colloid Interface Sci*. **73(1),** 224 (1980)
13.-De La Rue, RM, Tobias, CW, *J. Electrochem. Soc*., **106**, 827 (1959)
14.-Chistyakhov, BE, Chernin, VN, Kolloid Zh. **39**,1005 (1977), eng. Transl. 890 (1978)
15.-Russell HW, *J. Amer. Ceramic Soc.* **18,** 1 (1935)
16.-Potter WE, Grossman LM, *Angew. Math. Phys*. **22**, 621 (1971)
17.-de Vries, AJ, en *"Adsorptible Bubble Separation Techniques",* R. Lemllich, Ed., p.24, Academic Press, New York (1972)
18.-Lemlich R, *J. Colloid Interface Sci*, 64, 107 (1978)
19.-Maxwell, JC, *"A Treatise on Electricity and Magnetism"* (1891**)**
20.-Neale, G, Nader W, *AIChe J*. **19**, 112 (1973**)**
21.-Prager S, *Physica* **29**,129 (1963)
22.-Bruggeman DAG, *Ann. Phys***. 24**,636 (1935)
23.-Meredith RE, Tobias, CW, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 286 (1961)
24.-Meredith RE, Tobias, CW, en *"Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering",* P. Delahay y CW Tobias, eds., Interscience, New York, vol. 2, pp.27,31 (1962)
25.-Malysa K, Khristov Khr., *Colloids Surf A*, **87**, 125 (1994)
26.-Kahn KB, Feklistov WN, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR*, **8**, 116 (1977)
27.-Agnihotri AK, Lemlich R, *J. Colloid Interface Sci***. 84,** 42 (1981)
28.-Lemlich R, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*., **24**, 686 (1985)
29.-Lachlev ZI, Wilde PJ, Clark DC, *J. Colloid Interface Sci* **190**, 278 (1997**)**

-06-

CONDUCTIVIDAD EN CRISTALES LÍQUIDOS

La conductividad en cristales líquidos ha sido objeto de estudio mucho menos extenso que en soluciones micelares isotrópicas. Las principales investigaciones fueron realizadas por Vold y col. sobre mesofases en sistemas surfactante-agua de alta temperatura y concentración [**1**], Winsor y col. en un número de fases cristalinas líquidas [**2-6**] y François y col. en varios sistemas [**7-13**].

Un aspecto poco enfatizado pero significativo de las mediciones de conductividad en sistemas cristalinos líquidos anisotrópicos es que se espera que en muestras orientadas uniformemente la conductividad dependa de la dirección de medición. Así, en la mesofase laminar, los pequeños iones inorgánicos, que presumiblemente sean los principales transportadores de carga, pueden moverse libremente dentro de las láminas acuosas, pero no por las de hidrocarburo. Consecuentemente, la conductividad eléctrica en una mesofase laminar debe ser mínima en dirección perpendicular a las lamelas, a lo largo del eje óptico, y alta paralelamente a ellas. En mesofases hexagonales inversas (H_2), la conductividad debe ser máxima a lo largo de los núcleos acuosos filiformes de las varillas, mientras que en mesofases hexagonales directas (H_1), el medio continuo que rodea a las varillas debe permitir la migración de los iones en cualquier dirección, pero no en forma isotrópica. La migración de iones perpendicularmente a los ejes de las varillas encuentra a éstas como obstáculos a sortear, aumentando el camino efectivo que deben recorrer, mientras que la migración a lo largo de los ejes de las micelas no está obstaculizada. Esto permite predecir que la conducción a lo largo de las varillas debe se máxima (tanto en H_2 como en H_1). En las mesofases cúbicas, tanto directas (V_1) como inversas (V_2), la conductividad debe ser prácticamente independiente de la dirección, aunque en las V_2 debe ser muy baja.

En la mayoría de los cristales líquidos estudiados, usualmente no hay una orientación uniforme, y las conductividades medidas son valores medios.

Soluciones de micelas cilíndricas

Si bien las soluciones de micelas cilíndricas son isotrópicas en reposo, no lo son bajo flujo [**14-16]** y su conductividad no es tampoco isotrópica cuando se la mide en condiciones de flujo, como hicieron Heckmann y Götz en un viscosímetro de Couette (V. la sección dedicada a micelas). El flujo hace orientar a las varillas en la dirección del flujo, de modo que la situación es silmilar a una mesofase hexagonal (aunque más diluída). La conductividad medida en la dirección del flujo (y) es mayor que la medida en la dirección perpendicular a él (x). Este fenómeno ya fue tratado en un capítulo anterior (Cap. 03).

Conductividad de mesofases de jabones a alta temperatura y concentración

Excepto la fase laminar lábil, que está fundida totalmente, las otras mesofases de este tipo son semicristalinas, con las regiones hidrocarbonadas total o parcialmente fundidas, pero con las regiones polares cuasi cristalizadas [**17**]. Vold y col. realizaron estudios conductimétricos entre 50 y 300 °C de esas fases para determinar los límites de existencia y obtener información acerca de su estructura [**1**]. No pudo obtenerse una reproducibilidad absoluta de las corridas, especialmente a las temperaturas más bajas, lo que se atribuyó a contacto variable de las muestras con los electrodos y a roturas submicroscópicas en las fases más sólidas. Sin embargo, el interés principal estaba en los cambios de pendiente de las curvas de conductividad-temperatura, que se tomaron como indicación de puntos de transición para cambios de estructura. Las temperaturas de esos cambios fueron reproducibles en diferentes corridas. En los casos en que se calcularon los coeficientes de temperatura de la conductividad, las variaciones en los valores de conductividad relativa debidos a irreproducibilidad fueron pequeños en comparación con las variaciones de los coeficiente de temperatura hallados a diferentes temperaturas. Las **Figuras 1-4** son ejemplos, y permitieron establecer un diagrama de fases. Una consecuencia de estas medidas fue demostrar que las distintas fases sólo pueden incorporar pequeñas cantidades de agua sin sufrir reacomodamientos estructurales. Cuando se incorpora más de un 3-4 % de agua, las mesofases anteriores se transforman en la laminar común (V. **Figura 5**).

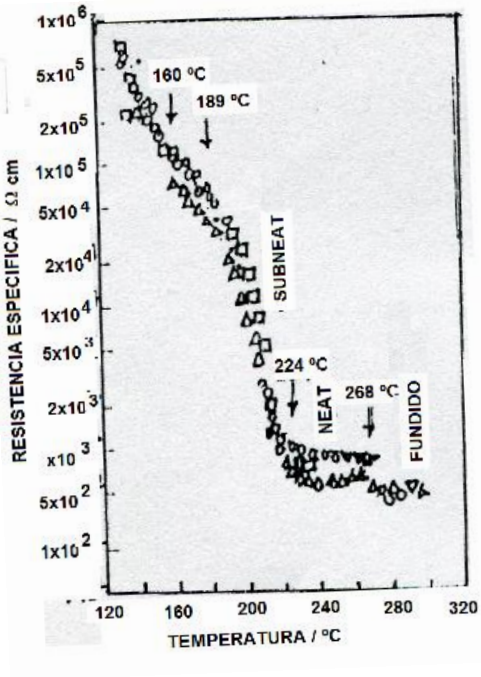


Figura 1: Resistencias específicas de estearato de sodio anhidro, determinado a 960 Hz. Diferentes símbolos representan diferentes corridas [**1**].

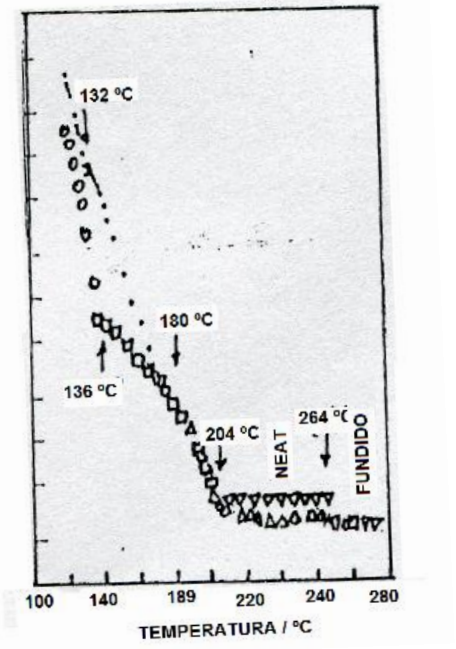


Figura 2: Resistencias específicas de estearato de sodio con 0,5 % de agua, a 420 Hz. Diferentes símbolos representan diferentes corridas [**1**].

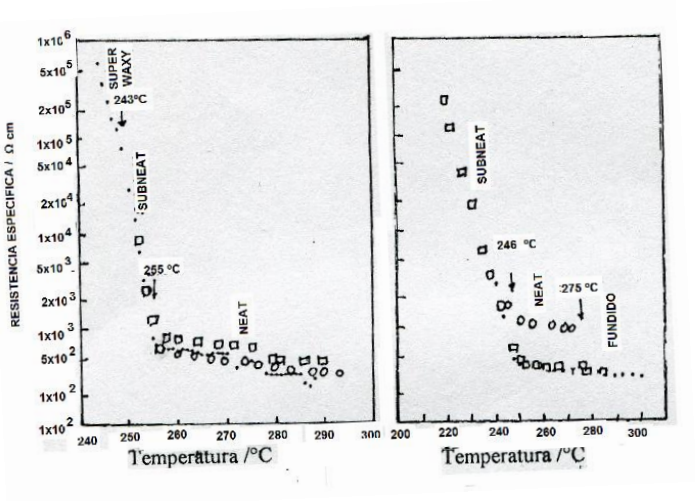


Figura 3: Resistencias específicas de estearato de sodio con 1 % de agua, a 960 Hz. Diferentes símbolos representan diferentes corridas [**1**].

Figura 4: Resistencias específicas de estearato de sodio con 2,4 % de agua, a 420 Hz. Diferentes símbolos representan diferentes corridas [**1**].

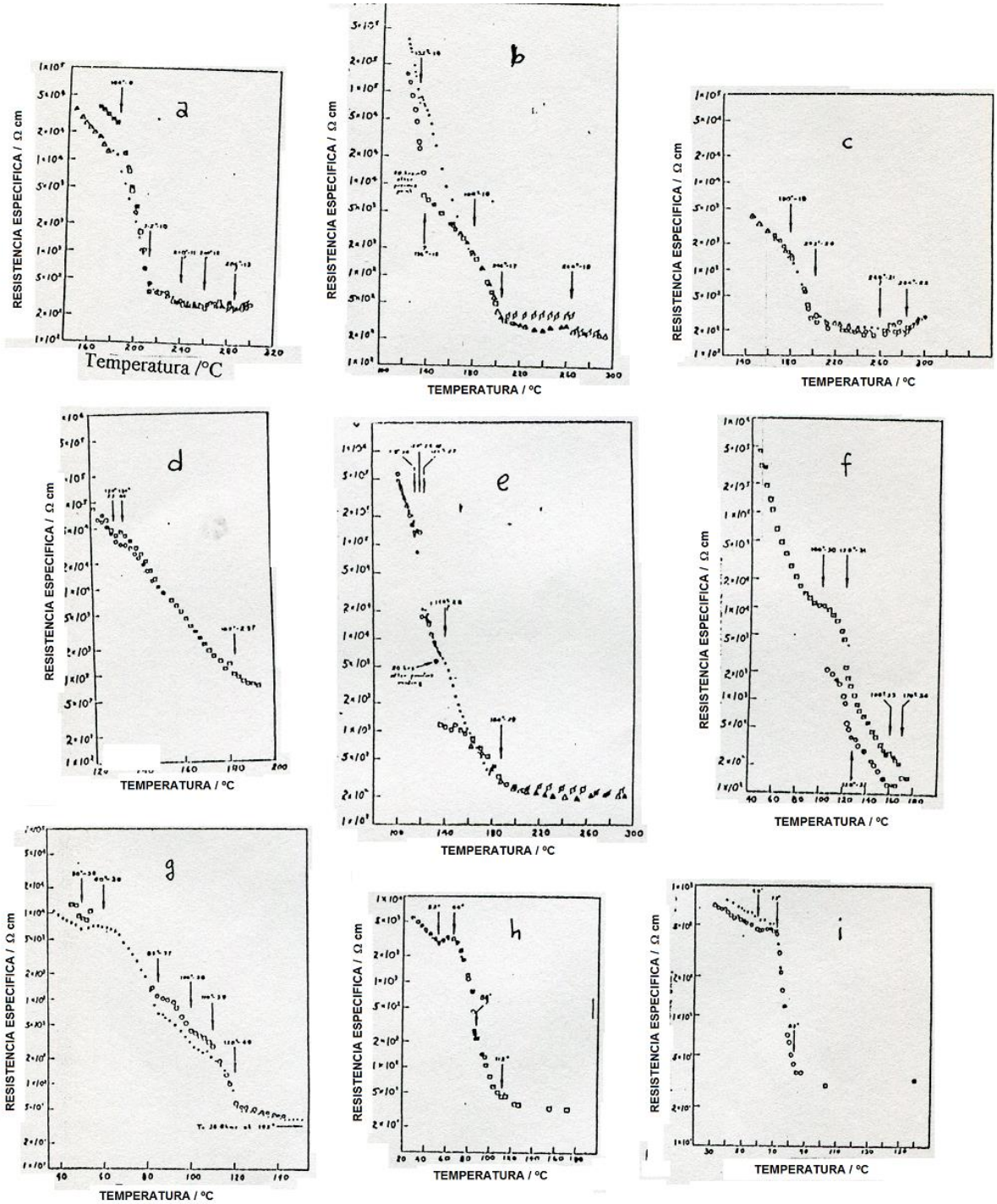


Figura 5: Resistencia específica ρ vs. T, estearato de sodio a) + 2 % de agua (420 Hz), □, O por enfriado, el resto por calentamiento, b) + 2,4 % de agua (960 Hz), c) + 2,5 % de agua (420 Hz)), □, O por enfriado, el resto por calentamiento; d) + 3,3 % de agua (960 Hz), e) + 4,4 % de agua (960 Hz), f) + 6,5 % de agua (960 Hz), g) + 12,8 % agua, (960 Hz); h) + 28,7 % de agua (960 Hz), i) + 69,3 % de agua (960 Hz)[**1**].

Las mesofases *subneat* (por debajo de la laminar lábil) incrementan rápidamente su conductividad al aumentar la temperatura, mientras que la laminar lábil, aunque tiene una muy alta conductividad, la incrementa mucho menos rápidamente al aumentar la temperatura. Esto fue interpretado como una indicación del cambio estructural de una red ordenada a bajas temperaturas hacia una condición menos regular a alta temperatura, siendo la conductividad de la fase laminar lábil esencialmente la de la sal fundida.

En sistemas de mayor contenido de agua, la laminar (7-28 % de agua, **Fig. 5**) y la hexagonal (3-69 % de agua) mostraron conductividades similares, de modo que la conductividad equivalente del jabón es considerablemente mayor en la mesofase hexagonal que en la laminar, lo que se interpretó en su momento

como que la mesofase laminar tiene una estructura de red similar a la cristalina, mientras que la hexagonal es micelar [**18**]. La interpretación a la vista del conocimiento actual de la estructura de estas fases fue dada antes.

En el sistema anhidro isovalerato de sodio, (**Figura 6**) [**19**] hay dos saltos, uno a 187 °C, indicando el pasaje de cristal a mesofase laminar lábil, y otro a 283 °C, mostrando la transición de cristal líquido a líquido isotrópico.

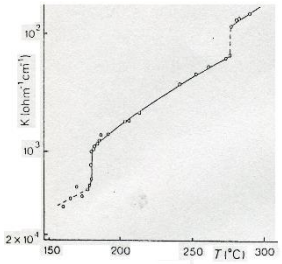


Figura 6: Conductividad específica del isovalerato de sodio [**19**]

Cambios en conductividad debido al desplazamiento del equilibrio de solución micelar a cristal líquido (L).

Bromilov y Winsor [**1,4**] estudiaron por conductividad los cambios de los equilibrios entre solución micelar y cristal líquido por cambios de composición y temperatura en un gran número de sistemas anfifílicos. Se midieron los cambios de conductividad en la secuencia de fases:

$$I_1 \rightarrow (I_1 + L) \rightarrow L \rightarrow (L + I_2) \rightarrow I_2$$

producido por cambios graduales de composición y temperatura. En el caso de las soluciones isotrópicas, la conductividad específica es una función solamente de la temperatura y no de la historia mecánica de la muestra. La **Figura 7** muestra los cambios reversibles de conductividad específica con la temperatura y la composición de una fase isotrópica en la cual el equilibrio intermicelar es altamente dependiente de la temperatura. En este sistema el equilibrio micelar cambia progresivamente de predominantemente I_2 (isotrópico inverso) a 20 °C, a predominantemente I_1 (Isotrópico directo) a 30 °C. Aparentemente no hay una histéresis medible en la obtención del equilibrio al cambiar la temperatura. Con esta composición particular, este cambio con la temperatura ocurre continuamente sin la formación intermedia de la fase laminar. Con otras composiciones la continuidad del cambio con la temperatura puede ser rota por la formación intermedia de la fase L. El desplazamiento del equilibrio intermicelar puede afectado por un cambio progresivo de la composición a temperatura constante. Aunque en ciertos sistemas este cambio es continuo, en muchos otros es interrumpido por la separación de la mesofase laminar, en cuyo caso se encuentra una ruptura en la curva de conductividad - composición, que corresponde a la formación de la fase L. La forma típica de la curva es la ilustrada en la **Figura 8**, donde la formación de la mesofase laminar es acompañada de un decremento de conductividad que interrumpe la línea continua de la transición $I_1 \rightarrow I_2$.

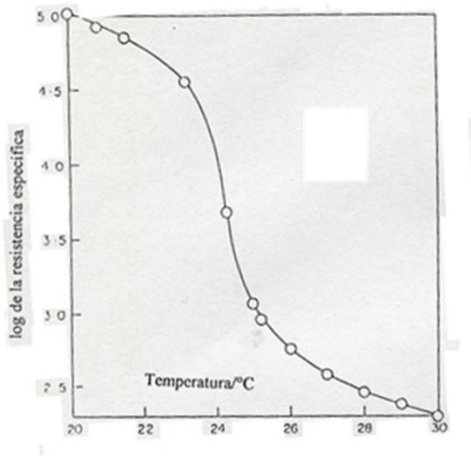


Figura 7: Cambios en la resistencia específica (Ω cm) con el cambio de temperatura de una solución conteniendo hidrocarburo saturado (10 ml), 1-octanol (2.25 ml), y solución de undecano-3-sulfato de sodio (10 ml, 20 % en peso) y sulfato de sodio (0.2 g) [**3**].

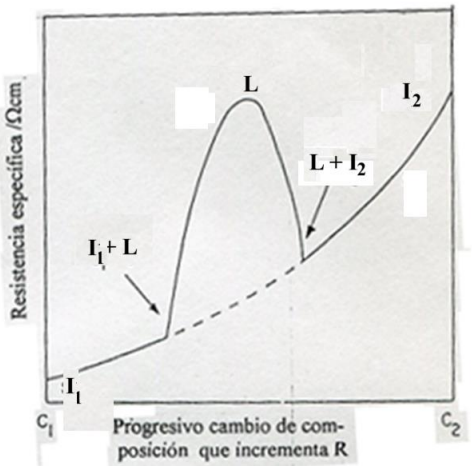


Figura 8: Forma típica de las curvas de resistencia específica vs. composición para sistemas mostrando la secuencia de fases $I_1 \rightarrow (I_1 + L) \rightarrow L \rightarrow (L + I_2) \rightarrow I_2$.) [**3**].

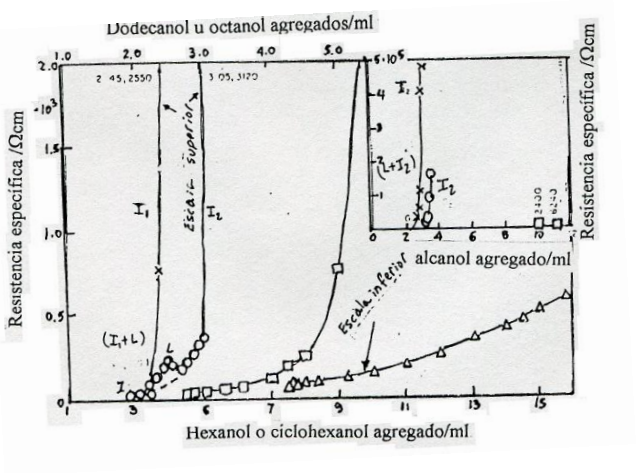


Figura 9: Cambios de la resistencia específica a 20 °C al pasar los estados de I_1, L y I_2 en la gradual adición a una mezcla de hidrocarburo saturado (p. e. entre 188 y 213 °C, 10 ml) a una mezcla saturada de undecano-3-sulfato de sodio (10 ml, 20 % en peso) de Δ: ciclohexanol, o □: 1-hexanol (escala en volumen en el fondo de la figura), o o: 1-octanol, o × : 1- dodecanol (escala en volumen en la parte superior de la figura [**3].**

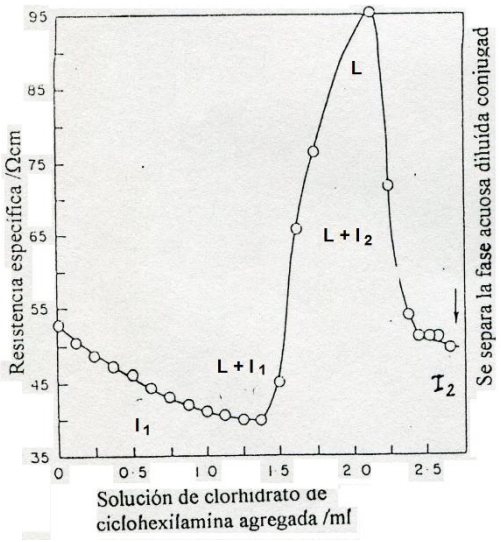
Los niveles absolutos de conductividad específica varían considerablemente de acuerdo con la composición y temperatura del sistema, en una forma que se puede interpretar fácilmente en forma cualitativa [**3,4**]. Se dan algunos ejemplos en la **Figura 9**, y en la referencia [**17**]. En la **Figura 9**, con los anfifilos más solubles en agua, ciclohexanol y 1-hexanol, no se produce fase laminar y la transición $I_1 \rightarrow I_2$ es continua [**17]**. Las conductividades específicas absolutas de los puntos correspondientes de las curvas para ciclohexanol, 1-hexanol, 1-octanol y 1-dodecanol son progresivamente más bajas. Esto puede ser razonablemente interpretado suponiendo que la concentración de los respectivos alcoholes incorporados dentro de la región oleosa, la barrera principal a la conducción eléctrica dentro del sistema micelar aumenta la fracción de las especies moleculares promocionando la conducción (agua e iones), a medida que la miscibilidad del alcohol en agua aumenta.

La κ de las fases isotrópicas es, como se dijo, reproducible e independiente de la historia mecánica de la muestra. Por otro lado, la κ de las mezclas (I_1 + L) y (L + I_2) de fases conjugadas, depende del grado de interdispersión mecánica de las fases y varían con la agitación del sistema. Aunque bajo condiciones similares de tratamiento mecánico las mediciones son bastante reproducibles, éstas no pueden ser consideradas de significación absoluta. La conductividad específica de la fase laminar, aunque es medible con bastante reproducibilidad, debe ser influenciada por efectos de orientación local. El valor medido usualmente representa entonces un valor promedio en lugar de uno absoluto.

En la **Figura 10**, se ven los cambios de resistencia específica de un sistema acuoso, durante el proceso de cambio de un catión hidrofílico por uno menos hidrofílico:

$$C_{11}H_{23}SO_4Na + C_6H_{11}.NH_3Cl = C_{11}H_{23}SO_4.C_6H_{11}.NH_3 + NaCl$$

y de las sales inorgánicas liberadas. La región predominantemente micelar inversa aparentemente consiste en una dispersión de regiones acuosas incrustadas en una matriz continua de anfifilo semejante a una espuma. La relativamente alta conductividad de esta fase I_2 indica que la migración iónica permanece fácil a pesar de la aparente presencia de una capa bimolecular continua de hidrocarburo que encierra a los grupos polares asociados con el agua. Esto puede reflejar un carácter lábil del equilibrio intermicelar, o la existencia en realidad de una estructura bicontinua.



El sistema de la **Figura 11 [17]** es un sistema hidrocarbonado en el cual los cambios micelares se producen principalmente por la conversión del anfifilo más lipófilo en uno más hidrófilo.

Figura 10: Transiciones de fase y cambios de resistencia específica a 20 °C al agregar clorhidrato de ciclohexilamina (48,6 % en peso) a 25 ml de undecano-3-sulfato de sodio 10 % en peso [**4**].

El exceso de monoetanolamina también participa. En la fase I_1 las regiones hidrocarbonadas están encerradas en una estructura continua de anfifilo parecida a una espuma, mostrando una muy alta conductividad, lo que demuestra que la migración iónica a través de este continuo es fácil.

Sistemas de agua-Surfactante

Algunos sistemas jabón-agua fueron estudiados principalmente por François y col. [**7-13**], cuyos resultados fueron correlacionados con las características estructurales de las mesofases. Las curvas de las **Figuras 12 y 13** fueron obtenidas por François y Skoulios [**7**], que desarrollaron un método para evitar la formación de burbujas y mantener muestras homogéneas, ambos problemas de difícil solución al trabajar con sistemas tan viscosos y concentrados.

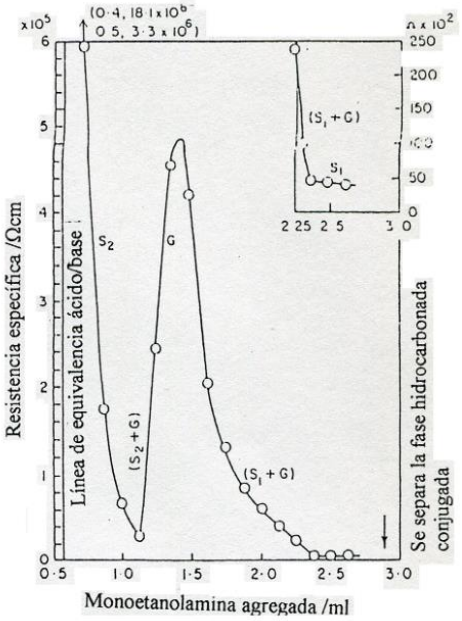


Figura 11: Transiciones de fase y cambios asociados de resistencia específica a 20 °C al adicionar monoetanolamina a 25 ml de solución 9,90 % en peso de solución de ácido oleico en ciclohexano. (en la notación de los autores, S = I y G = L) [**17**]

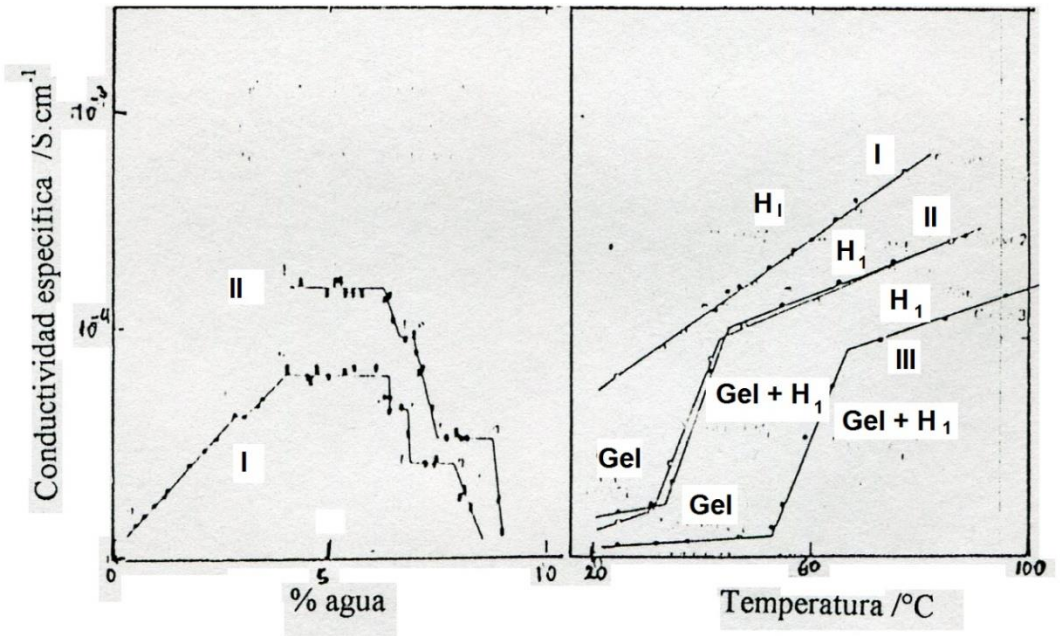


Figura 12: Variación con la concentración de la conductividad específica a 50 °C de dodecilasulfato de sodio -agua (curva I) y dodecanoato de potasio-agua (curva II) [**7**].

Figura 13: Variación con la temperatura en la conductividad específica de algunos sistemas Jabón-agua. Curva I dodecanoato de potasio (48 % de agua), Curva II: palmitato de potasio (50 % agua), Curva III: estearato de potasio (58,7 % agua) [**7**].

En la **figura 12** se puede notar que, aunque para la fase isotrópica I_1 (aa'), κ crece rectilíneamente con la concentración, en cada una de las mesofases H_1 (bc, intermedia (de) y L (fg) la conductividad es insensible a la concentración. Varía marcadamente con la razón de fases en la zona donde hay presentes dos mesofases conjugadas. La ruptura en la curva I en a', a lo largo de aa'b, fue atribuida por los autores a la formación de micelas cilíndricas a partir de las esféricas, en la región isotrópica. Sin embargo, parece más razonable suponer que corresponde al comienzo de la formación de mesofase hexagonal y que la zona a'b corresponde a la región (I_1+ H), que de otra forma no se detectaría.

La fase gel

En la **Figura 13** las conductividades muy bajas de la fase gel, en comparación con la alta conductividad de la fase H_1 (y la L de la figura anterior) es bastante sorprendente debido a que se supone que en esta fase cuasicristalina los grupos polares están "disueltos". Los resultados de conductividad parecen indicar que los contraiones en la fase gel son considerablemente menos móviles que en las mesofases H y L. Además, la conductividad de la fase gel es muy sensible a la presencia pequeñas cantidades de impurezas iónicas, lo que no ocurre en las mesofases H, L y las intrermedias. Esto indica que la baja conductividad se debe a la poca concentración de contraiones ***libres***, en lugar de la presencia de obstáculos particulares a su pasaje producidos por las regiones hidrocarbonadas ***"cristalinas***" en lugar de las ***"fundidas***" en las mesofases. Esto fue confirmado por François y Varoqui [**8],** mediante el uso de litio radioactivo en sales de litio. La baja conductividad y movilidad del trazador eran estrechamente paralelas.

La Mesofase Laminar

La conductividad de las fases laminares en sistemas de agua-jabón fue estudiada por François y Skoulios [**9**] quienes encontraron que la κ medida dependía de los detalles del método para introducir la fase en la celda y decrecía con el tiempo. Realizando la medición inicial inmediatamente después de llenar la celda, la velocidad de decrecimiento es mayor a mayor temperatura (**Figura 14)**. Esto es probablemente debido a la tendencia de la muestra a asumir un arreglo homeotrópico entre los electrodos, en los que las lamelas caen paralelas a los mismos [**6**].

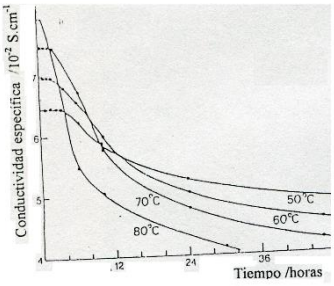


Figura 14: Variación en el tiempo de la conductividad medida de la fase laminar L en el sistema miristrato de potasio -agua conteniendo 74,8 % de surfactante [**9].**

Localmente las partículas de fase L al ser introducidas a la celda están orientadas al azar, pero al dejarlas en reposo se reorientan ***("recristalizan")*** más rápidamente a mayor temperatura, en la cual la movilidad del sistema es mayor, con lo que gradualmente se colocan las lamelas normales al campo eléctrico, aumentando la resistencia al pasaje de corriente.

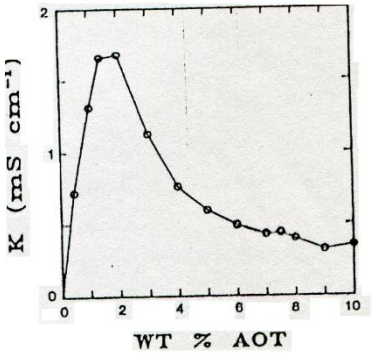


Figura 15: Conductividad de muestras de Aerosol OT-agua a 25 °C [**20**].

Alexopoulos y col. [**20**] midieron conductividad de cristales líquidos de Aerosol OT (**Figura 15**), a relativamente bajas concentraciones de surfactante (hasta 10 % en peso). La conductividad específica creció hasta 1,4 %, como se encontró en trabajos previos [**21,22**], concentración a la cual aparecen esferulitas de mesofase laminar. Luego la conductividad cae rápidamente. La caída de κ fue explicada por estos autores por la baja conductividad del cristal líquido (~ 0,45 $mS.cm^{-1}$), comparado con la de la solución acuosa saturada (1,65 $mS.cm^{-1}$). Debido a su estructura en forma de bicapas concéntricas, como una cebolla, las esferulitas son además menos conductoras que una fase laminar pura. Usando la ecuación de Bruggeman [**23**], la caída de conductividad es mayor que en el caso de una suspensión de esferas no conductoras, lo que es sorprendente. Los autores sugirieron que se debe a la no esfericidad de las partículas de cristal líquido emulsionadas en la matriz de

solución, o a una fracción en volumen de la fase dispersa mayor que la supuesta [**24**], lo que se puede deber a la presencia de vesículas [**25**].

Fontell [**21**] estudió la fase cristalina líquida laminar del sistema Aerosol OT-agua. Los resultados están en la **Figura 16**.

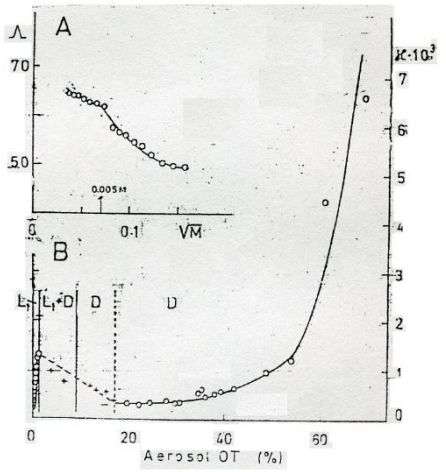


Figura 16: Conductividad del sistema agua-Aerosol OT a 20 °C. A: conductividad equivalente en la región diluída, B: conductividad específica en la región acuosa (I_1), en la región de mesofase laminar L, y en la región bifásica intermedia I_1 + L. En la región de la mesofase la separación puede haber sido afectada por centrifugación en la región de 8-17 % de Aerosol OT. [**21**]

La conductividad específica de la mesofase en su región rica en agua fue más baja que en las soluciones acuosas más concentradas y fue independiente del contenido de surfactante hasta cerca del 30 % del mismo.
Luego subió primero lenta y luego rápidamente a concentraciones por encima del 50 %. Los resultados concordaron con mediciones previas. [**26**].

La conductividad específica en la mesofase a contenidos altos de agua correspondió con la de la cmc (0,26 %). La mesofase laminar está en equilibrio a 20 °C con una solución acuosa 1,3 % de AOT. Fontell no da una explicación del aumento de la conductividad específica con la concentración de AOTen la región de mesofase laminar.
La explicación surgió posteriormente en un trabajo de Soltero y col. [**27**] que estudiaron conductimétricamente las mesofases que aparecen en el sistema bromuro de didodecilcimetilamonio (DDAB) - agua. Los resultados pueden verse en las **Figuras 17 y 18**. La **Figura 17** muestra el logaritmo de la conductividad específica vs. el logaritmo de la concentración (% en peso de DDAB), en que se magnifica la zona de bajas concentraciones de DDAB. Los distintos cambios estructurales pueden seguirse por los cambios de pendiente.

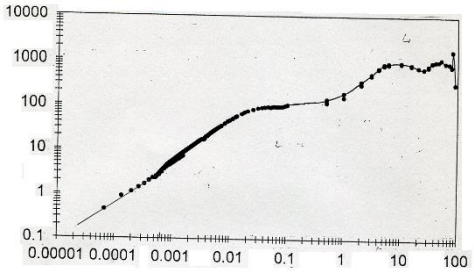


Figura 17: log κ (μScm^{-1}) vs. log $\%_{DDAB}$ (en peso), sistema DDAB-agua [**27**]

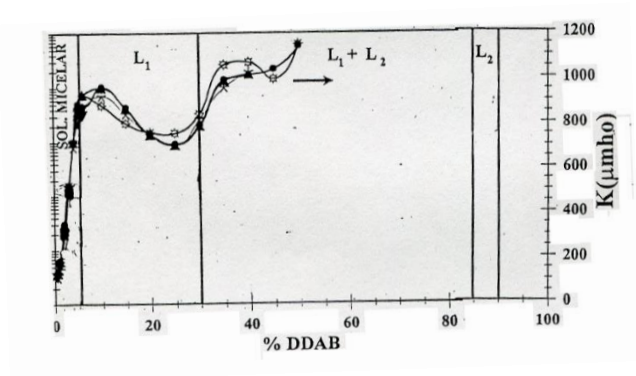


Figura 18: log κ (μScm^{-1}) vs $\%_{DDAB}$ (en peso), sistema DDAB-agua [**27**]

A 6,5x10^{-4} % DDAB (1,4x10^{-5} M) se tiene la cmc. Aproximadamente a 0,02 % aparece la mesofase laminar en equilibrio con la solución micelar, estabilizándose κ en función de c hasta aproximadamente 0,45 %, donde comienza a subir nuevamente, probablemente por un cambio en la orientación de las partículas de mesofase. Se comienza a estabilizar a aproximadamente 5 %, donde termina la zona bifásica y comienza la región monofásica de mesofase laminar L_1. Se alcanza un máximo en aproximadamente 10 % y luego la conductividad disminuye hasta aproximadamente 25 %, subiendo luego nuevamente. La **Figura 18** muestra con mas detalle la zona de concentraciones mayores. El mínimo de κ cerca de 25 % DDAB cae cerca del comienzo de la zona bifásica donde aparece una nueva mesofase laminar, L_2 [**28**]. Puede notarse la irreproducibilidad de los valores de conductividad en la zona de mesofases en tres corridas diferentes, típica de mesofases laminares, pero se nota que el mínimo está en la misma concentración. La explicación dada por estos autores de los fenómenos observados es que la conductividad específica del sistema en la región de cristales líquidos depende de la relación entre el espesor de las capas de agua intercaladas entre las lamelas (*d*) y el espesor de la atmósfera iónica de las superficies hidrofílicas de las

lamelas (κ^{-1}). Si $d > 2\kappa^{-1}$, el efecto de las lamelas es reducir el área específica efectiva disponible para la conducción, y un cierto aumento de la longitud específica efectiva por la sinuosidad de los canales conductores [**29**]. La conductividad específica total (medida) κ_T está relacionada con la de la solución acuosa intermicelar en equilibrio con las lamelas $\kappa°$ por:

$$\kappa_T = k\Phi\kappa° \qquad (1)$$

donde Φ es el volumen relativo de la solución acuosa interlamelar en el sistema y k un factor que toma en cuenta la geometría y tortuosidad de los canales conductores. Este efecto causa una reducción κ_T de al aumentar la concentración de mesofase.

Cuando $d \leq 2\kappa^{-1}$, se produce un aumento de concentración de contraiones debido a que prácticamente la totalidad de la solución conductora pertenece a la capa de Gouy-Chapman de las superficies de las lamelas, y hay también una notable participación de la conductividad superficial (contraiones pertenecientes a la capa de Stern), lo que se traduce en un aumento de conductividad específica, denominado ***"superconductividad capilar"*** [**29**] con:

$$\kappa_T = \kappa° \kappa_S S_1/V_1 \qquad (2)$$

siendo S_1 y V_1 la superficie y el volumen por unidad de longitud de un canal capilar y κ_S la conductividad superficial específica. Para un sistema laminar, $S_1/V_1 = 2/d$.

El espesor de las capas de agua, d, se puede calcular con el espesor de las lamelas D, la proporción de surfactante en el sistema $\%_{surf.}$ (suponiendo que la casi totalidad del surfactante forma parte de las lamelas), y los volúmenes molares parciales del agua V_{H2O} y del surfactante V_{surf}:

$$d = \frac{DV_{H2O}\, M_{surf}(100 - \%_{surf})}{V_{surf}\, M_{H2O}\, \%_{surf.}} \qquad (3)$$

donde M_{H2O} y M_{surf} son las masas molares del agua y el surfactante. Suponiendo que en el mínimo de κ a aproximadamente 25 % DDAB comienza el efecto de superconductividad capilar, entonces en ese punto

$$d = 2\kappa^{-1} = \frac{2(1000k_B T\varepsilon/8\pi N_A e^2)^{1/2}}{\sqrt{I}} \qquad (4)$$

donde I es la fuerza iónica de la solución interlamelar, e la carga elemental, N_A el número de Avogadro, k_B la constante de Boltzmann, ε la constante dieléctrica del solvente y T la temperatura absoluta. Esto permite calcular la fuerza iónica de la solución interlamelar, con la que a su vez se puede estimar la conductividad $\kappa°$, suponiendo que se debe exclusivamente a los contraiones X. Se usa la ley de Onsager:

$$\lambda_X = \lambda°_X - (A + B\lambda°_X)\sqrt{I} \qquad (5)$$

donde $\lambda°_X$ es la conductividad equivalente límite del contraión y λ_X la del mismo en la solución interlamelar. La conductividad específica de la solución interlamelar en el mínimo es entonces:

$$\kappa° = \frac{\lambda_X\ I}{1000} \qquad (6)$$

donde se toma la concentración de X igual a la fuerza iónica. Entonces, con los valores de d y $\kappa°$ y la fórmula [2] puede calcularse la conductividad superficial κ_S.

El valor de la constante k en la ecuación [1] puede calcularse fijando la condición de que en el minimo las expresiones {1] y {2] son iguales, con lo que

$$k = 2\kappa_S/\Phi d \qquad (7)$$

Suponiendo que k es constante a concentraciones entre 5 y 25 % de surfactante, puede calcularse $\kappa°$, la conductividad de la solución interlamelar con la ecuación {1}, y de allí la concentración del contraión (suponiendo que la de ión tensoactivo libre es mucho menor, estando la casi totalidad del surfactante

formando parte de las lamelas), con las ecuaciones [5] y [6]. Con la concentración del contraión libre [X] = I, y la concentración total de surfactante, puede obtenerse la relación β = m/n, el grado de unión de los contraiones a las lamelas, como:

$$\beta = m/n = \frac{[\text{surfactante}] - [X]}{[\text{surfactante}]} \qquad (8)$$

Se calculó *d* para toda la zona de existencia de cristal líquido laminar, con la ecuación [3], usando D = 2,3 nm para las región de existencia de L_1 (entre 5 y 30 % DDAB) y 2,6 nm para la región de existencia de L_2 (entre 85 y 90 %) [**28**]. En la región de coexistencia de ambas fases laminares (entre 30 y 85 %) se calculó un valor medio usando la regla de la palanca:

$$\text{fracción de } L_1 = \Phi_{L1} = \frac{1}{1 + (\%_{surf} - 30)/(85 - \%_{surf})} \qquad (9)$$

siendo la fracción de L_2: $\Phi_{L2} = 1 - \Phi_{L1}$. y

$$\bar{D}\ (n\text{m}) = 2{,}3\Phi_{L1} + 2{,}6\Phi_{L2} \qquad (10)$$

Usando volúmenes molares parciales del agua y del surfactante obtenidos por cálculo sobre un modelo, se encontró que en el mínimo *d* = 4,006 nm, con lo que κ^{-1} = 2,003 nm, I = 0,023 M, de donde $\lambda_{Br^-} = 66{,}55\ Scm^2$ y $\kappa° = 1{,}53x10^{-3}\ Scm^{-1}$, mientras que la conductividad total medida fue $\kappa_T = 7{,}2x10^{-4}\ Scm^{-1}$, lo que permitió calcular $\kappa_S = 9{,}42x10^{-8}$ S. Los valores comunes para filtros son del orden de 10^{-9} S [**29**]. Era de esperar el valor obtenido casi dos órdenes de magnitud mayor, porque las interfases lamela/solución acuosa están constituidas por grupos dimetilamonio densamente empaquetados que incluyen una gran cantidad de contraiones en la capa de Stern, los cuales contribuyen a la conducción superficial, mientras que los filtros comunes posiblemente tengan menos iones conductores en su capa de Stern. El factor de tortuosidad *k* resultó ser en el mínimo de 0,502. En sistemas capilares con canales cilíndricos, un valor común es $k \approx 0{,}33$ [**29**]. Si bien se postuló que *k* permanece contante en el dominio de existencia de la fase L_1, es probable que no lo sea. Si bien la forma de los canales laminares permanece constante, es posible que su tortuosidad no, y que en el límite con la región bifásica L_1 + solución micelar, $k \rightarrow 1$. A concentraciones por encima del mínimo, se utilizó el valor de κ_S como constante. Nuevamente debe hacerse cierta reserva acerca de la constancia de la conductividad superficial, ya que la continua incorporación de contraiones a la capa de Stern al aumentar la concentración probablemente varíe el valor de esta. La **Figura 19** muestra la conductividad específica de la solución interlamelar, κ°, β y la concentración de bromuro libre [Br^-] con la concentración total. El continuo descenso de κ° y [Br^-] refleja que a medida que aumenta la compacidad de las lamelas, con el consecuente aumento del potencial superficial Ψ°, más contraiones son incorporados a la capa de Stern, aumentando consecuentemente β. Este último valor tiene en el límite inferior del dominio de existencia de la mesofase L_1 un valor cercano al que tiene en micelas, del orden de 0,5

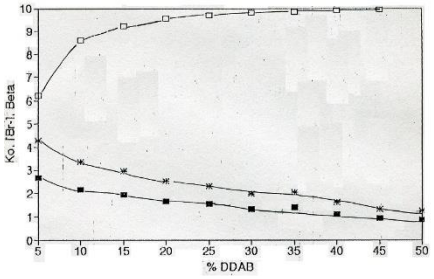


Figura 19: Sistema DDAB-agua, (□) $1000\kappa° / Scm^{-1}$; (□): $100[Br^-]/mol.dm^{-3}$; (□): 10β. [**27**]

La Mesofase Hexagonal

Aunque la κ de la fase L es dependiente del tiempo y del método de introducir la muestra, esto no ocurre con la fase H (hexagonal) en la cual la conductividad de una región uniformemente orientada debe ser menos fuertemente dependiente de la orientación y consecuentemente del tiempo. En esta fase entonces se obtienen valores reproducibles de κ, que probablemente representen valores medios correspondientes a orientaciones de los dominios al azar dentro de la muestra **[9,10**]. En la **Figura 14** se ven valores obtenidos por François [**10**] con fases hexagonales de jabones de sodio, potasio, cesio y rubidio, en los cuales se grafica κ contra la normalidad (en iones metálicos) de la región acuosa N_i:

$$N_i = \frac{1000.W_s.d_w}{\ } \qquad (11)$$

$(W_i + W_w)M_s$

donde W_s, W_i y W_w son las concentraciones en peso de surfactante, iones y agua, M_s el peso molecular del surfactante y d_w la densidad de la región acuosa, calculada de datos de literatura. De la figura surge claramente que, para un dado contraión y una dada concentración, la conductividad disminuye al alargar la cadena. Para una dada longitud de cadena, un incremento de N_i reduce κ en jabones de sodio, permanece casi constante para los de potasio, y crece para los de rubidio y cesio. Para explicar esto François supuso que las partes hidrocarbonadas de los surfactantes no poseen prácticamente movilidad y que sólo la parte acuosa (agua + contraiones) contribuye a la conductividad. Puesto que esta parte ocupa solamente una muy pequeña proporción del volumen total de la fase, su conductividad real κ_r es muy diferente de la medida, κ. Si se introduce un factor estérico $f > 1$, se puede poner:

$$\kappa_r = f\kappa \qquad (12)$$

El problema es entonces determinar el factor estérico que permita relacionar las conductividades medida y real de la región acuosa, tomando en cuenta no sólo la geometría estructural y las dimensiones de la región acuosa sino también las interacciones eléctricas entre los contraiones y las cargas estacionarias de las moléculas de jabón.
Otros estudios conductimétricos sobre mesofase hexagonal fueron hechos por Shinoda y col. [**30,31**].

El sistema N,N,N-trimetilaminododecanoimida-agua.

Este sistema muestra, en un intervalo pequeño de concentraciones la siguiente secuencia de fases al aumentar la temperatura [**17**]:

$$H_1 \rightarrow (H_1 + V_1) \rightarrow V_1 \rightarrow (V_1 + L) \rightarrow L \rightarrow (L + I) \rightarrow I$$

donde las regiones bifásicas cubren intervalos muy estrechas de temperatura y composición. La **Figura 20** muestra los cambios de fase y los cambios correspondientes de κ de una solución 65 % en peso del surfactante en agua, al variar cíclicamente la temperatura entre 20 y 90 °C [**6**]. Los intervalos de temperatura correspondientes a las zonas bifásicas son demasiado estrechos para ser detectados, de modo que parecen detectarse transiciones de fase directas:

$$H_1 \rightarrow V_1 \rightarrow L \rightarrow I$$

La conductividad específica del agua empleada fue de 5,2 $\mu S.cm^{-1}$ a 20 °C, y la de la imida líquida fue muy baja (0,45 $\mu S.cm^{-1}$ a 25 °, sobreenfriada). No se investigó la naturaleza de los iones conductores.

Se usó una celda de inmersión miniatura. Para evitar la formación de burbujas primero se calentó la muestra para fluidificarla como I y hacer que las burbujas se eliminaran. Las mediciones de conductividad fueron reversibles en las fases hexagonal, cúbica e isotrópica, pero dependieron del tratamiento en la L.

Cuando se eliminó el efecto general de la temperatura sobre la conductividad, las diversas fases no mostraron mayores diferencias en el orden de κ. Independientemente de las diferencias de viscosidad de las fases, la conductividad vs. temperatura de las fases H_1, V_1 e I cayeron sobre una misma curva y fueron reversibles en calentamiento y enfriamiento. La curva para la fase L en cambio mostró histéresis marcada y estaba desplazada hacia menores conductividades. El sobreenfriamiento de la fase L, aproximadamente 5 °C es notable. Al terminar el sobreenfriamiento la fase traslúcida y birrefringente L rápidamente se transforma en una fase transparente y ópticamente isotrópica cúbica V, creciendo hacia fuera desde centros de iniciación.

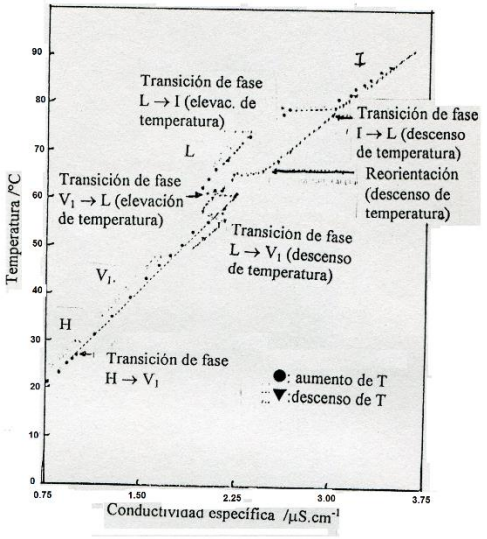


Figura 20: Cambios de fase y cambios asociados de conductividad eléctrica mostrados por una solución acuosa de N,N,N, -trimetilaminododecanoimida (65 % en peso) con los cambios de temperatura [**6**]

Cristales líquidos nemáticos discoidales

Bajc y col [**32**] estudiaron la anisotropía de conductividad de un cristal líquido nemático en un capilar cilíndrico. La anisotropía de conducción depende del tamaño y forma de las micelas, el orden de orientación y la temperatura [**33**]. Usaron perfluoroctanoato de cesio (CsPFO), que con 51 % en peso de agua forma un cristal líquido laminar esméctico hasta los 35,5 °C, seguido de una fase nemática consistente en agregados discoidales, que se transforman en solución isotrópica a 40,1 °C [**34].** Tanto la mesofase laminar como la nemática son uniaxiales, con dos conductividades principales κ_1 y κ_2.
Las mediciones se hicieron en una celda en forma de H (l = 50 mm, R = 0,3 mm, 1,25 mm) sin ningún tratamiento en las paredes internas. Los discos tienden a yacer con un lado plano paralelo a las paredes del tubo. Se aplicó un voltaje pequeño de corriente alterna entre dos electrodos a los extremos del tubo. En equilibrio, el director "escapa" a lo largo del eje del tubo (**Figura 21a).** La anisotropía de susceptibilidad magnética de la solución nemática de CsPFO es positiva y el director nemático tiende a alinearse paralelo del campo magnético. Si el campo magnético se aplica a lo largo del eje del cilindro, la estructura es deformada **(Figura 21b**), mientras que si se aplica un fuerte campo perpendicular al tubo puede ser más estable una estructura diferente con el director normal al eje del tubo (**Figura 21c**). Aparte de mediciones estáticas, pueden hacerse mediciones de la dependencia de la corriente en el tiempo cuando se produce un súbito cambio de campo magnético, para determinar la viscosidad rotacional γ_1.

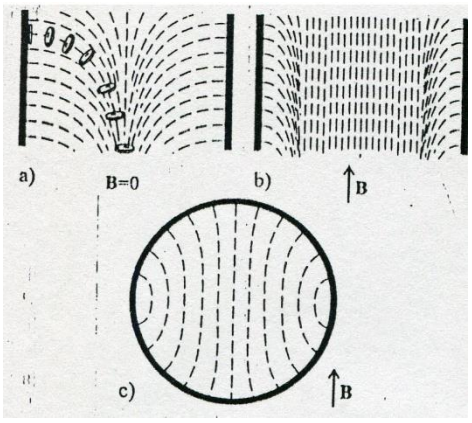
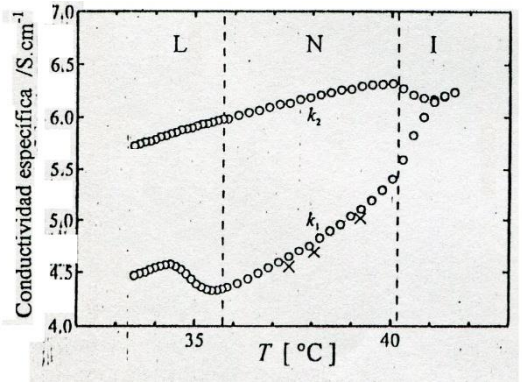


Figura 21: Presentación esquemática de un típico campo director en un tubo cilíndrico, mostrando la sección transversal conteniendo el eje del tubo. (a), (b), y en la sección transversal perpendicular al eje del tubo (c). La figura (a) muestra la así llamada estructura de escape radial, que es estable en ausencia de campo aplicado. Se dibujaron algunas micelas para ilustrar su orientación. La figura (b) muestra modificacioens de esta estructura cuando se aplica B a lo largo del eje del tubo. El espesor de la capa quepermanece no alineada con el campo es aproximadamente igual a la longitud de coherencia magnética ξ_m. Si el campo es aplicado normal al eje del tubo, se establece el campo director de la figura (c), con una capa no alineada de espesor aproximadamente igual a ξ_m. . [**32**]

En la **Figura 22** se ve un ejemplo de mediciones de las dos conductividades principales κ_1 (campo magnético paralelo al eje del tubo) y κ_2 (campo magnético perpendicular al eje del tubo) con un fuerte campo magnético aplicado. Ambas mediciones se hicieron con una longitud de coherencia magnética $\xi_m = (\mu_o K_{11}/\chi_a B^2)^{1/2}$ mucho menor que el radio R del tubo. Aquí χ_a es la anisotropía magnética, B del campo magnético aplicado y K_{11} la constante elástica de cizalladura. Los valores reales de κ_1 difieren ligeramente de los medidos debido a que una delgada capa a lo largo de la superficie, con espesor ξ_m, permanece normal al campo. El valor real de κ_1 se puede determinar por extrapolación a campo infinito (**Figura 23**) Cuando un fuerte campo

magnético se aplica normal al eje del tubo, aparece una estructura planar con el director n(r) perpendicular a la dirección de la corriente eléctrica. Las constantes elásticas del material se determinan mediante mediciones estáticas en diferentes campos magnéticos. También se puede determinar la viscosidad rotacional a partir de la respuesta dinámica frente a cambios bruscos del campo magnético **(Figura 24**). Se remite al trabajo original de Bajc y col. para mayores detalles.

Figura 22: Conductividades principales κ_1 (campo magnético paralelo al eje del tubo) y κ_2 (campo magnético perpendicular al eje del tubo) para CsPFO/H_2O = 49/51 % en peso en secuencia de enfriamiento (círculos). En la fase isotrópica la conductividad es independiente de la orientación ($\kappa_1 = \kappa_2$). Los valores exactos de κ_1 (cruces) están un poco debajo de los medidos. En la vecindad de la transición nemática-isotrópica las dos fases coexisten. La línea punteada de la derecha indica la temperatura por debajo de la cual no hay fase isotrópica. El punto de aclaramiento está aproximadamente 0,8 °C por encima de esta temperatura. [**32**]



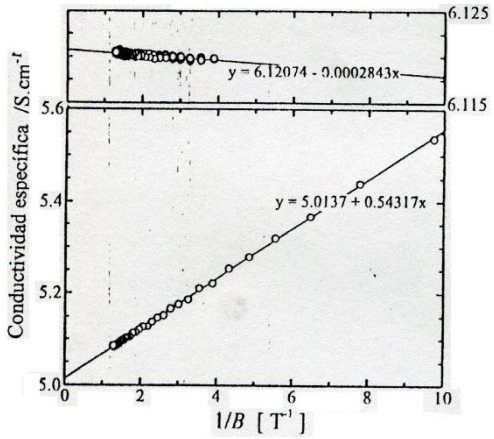
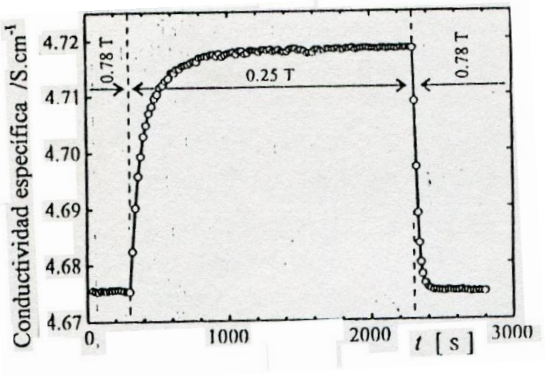


Figura 23: Conductividades medidas en función de 1/B. En la parte inferior, κ_1 , T = 39,219 °C. La bien desarrollada pendiente a altos campos magnéticos confirma la dependencia de la película no alineada en la paredes con 1/B. La extrapolación a 1/B = 0 da el valor corregido de κ_1. Parte superior: κ_2, T = 38,036 °C. No se nota una dependencia significativa. La pendiente de la relación lineal es cuatro órdenes de magnitud menor que la de κ_1, y se puede atribuir a cambios de temperatura inducidos por los cambios de campo. La escala de ordenadas es veinte veces menor que en la figura inferior. [**32**]

Figura 24: Conductividad medida κ_1 vs. tiempo luego de un abrupto cambio del campo magnético a lo largo del tubo. Las flechas indican intervalos de tiempo con campo magnético constante. La relajación es más rápida cuando el campo es aumentado, debido a que los torques magnéticos que actúan en la muestra entera gobiernan la relajación. Por otro lado, cuando el campo decrece, la reorientación del director es gobernada por los torques elásticos, que son transferidos de la capa no alineada a la parte interior del tubo, con lo que la relajación es más lenta. [**32**]



BIBLIOGRAFIA

1.-Vold RD, Heldman, M, *J. Phys Chem*. **52**, 148 (1948)
2.-Winsor, PA, *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds,* Butterworths, London (1954)
3.-Winsor, PA, *Trans Faraday Soc*. **46**, 762 (1950)
4.- Bromilow J , Winsor PA, *J. Phys Chem*. **57**, 889 (1953)
5.- Winsor PA, *J. Colloid Sci.*, **10**, 101 (1955)
6.- Gilchrist CA, Rogers J., Steel, G., Vaal, EG, Winsor PA, *J. Colloid Interface Sci*., **25**, 409 (1967)
7.-François J, Skoulios A, *Kolloid Z. u. Z. Polymere* **219**, 144 (1967)
8.-François J , Varoqui R., *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, Série C*, **267**, 517 (1968)
9.-François J, Skoulios A, ., *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, **269,** 61 (1969)
10.-François J, *J. Phys. Radium* **30**, C4-89 (1969)
11.-François J , Varoqui R., Schmitt, A, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris Série C*, **270**, 789 1970)
12.-François J, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris Série C*, **272,** 876 (1971)
13.-François J, *Kolloid Z. u. Z. Polymere***, 246**, 606 (1971)

14.-Heckmann K , Götz, KG, *Discuss. Faraday Soc*. **25,** 71 (1958)
15.-Götz, KG, Heckmann K, *J. Colloid Sci*, **13**, 266 (1958)
16.-Götz, KG, *J.Colloid Sci*, **20**, 289 (1965)
17.-*Liquid Crystals and Plastic Crystals*, vol. I, cap. 5, Gray W, Winsor PA, Eds., Ellis Horwood, Chichester (1974)
18.-Doscher, TM, Vold RD, *J. Phys. Colloid Chem* **52,** 98 (1948)
19.-Ubbelhode AR, Michels HJ, Duruz JJ, *Nature* **228**, 50 (1970)
20.-Alexopoulos AH, Puig JE, Franses EI, *J Colloid Interface Sci*, **128(1),** 26 (1989)
21.-Fontell, K, *J. Colloid Interface Sci.* **44**, 318 (1973)
22.-Kamrath RF, *Ph.D. Thesis*, Purdue University (1984)
23.-Hanai, T, en *"Emulsion Science*", P. Sherman, Ed., Academic Press, New York, , p 353 (1968)
24.-Franses, EI, Hart, TJ, *J. Colloid Interface Sci***. 94**, 1 (1983)
25.-Miller DD, Bellare, JR, Evans, DF, Talmon, Y., Ninham BW, *J. Phys. Chem*. **91**, 674 (1987)
26.-Ekwall P, Mandell L, Fontell K, *J. Colloid Interface Sci*. **33**, 215 (1970)
27.-Soltero JFA, Puig JE, Schulz PC, "Estudios Reológicos y Conductimétricos de Cristales Líquidos Liotrópicos. Sistema Bromuro de Didodecildimetilamonio - Agua". *XXI Congreso Argentino de Química*, Bahía Blanca, Argentina 18-20 Sept. 1996
28.-Fontell K, Ceglie A, Lindman B, Ninham B, *Acta Chem.Scand*. **A40**, 247 (1986)
29.-Schukin ED, Perstov AV, Amélina EA*, "Química Coloidal*" Mir, Moscú (1988)
30.-Kunieda H. Shinoda K. *J. Phys. Chem*. **80(22)** 2468 (1976)
31.- Nakayama, H., Shinoda K., Hutchinson E., *J. Phys. Chem***. 70(11),** 3502 (1966)
32.-Bajc J, Hillig G, Saupe A, *J. Chem. Phys.* **106(17**), 7372 (1997)
33.-Photinos PJ, Saupe, A, J. *Chem. Phys*. **84**, 517 (1986)
34.-Boden N, Holmes MC, *Chem. Phys. Lett.* **109**, 76 (1984)

-07-
CONDUCTIVIDAD DE MICROEMULSIONES

Conductividad de microemulsiones

La conductividad se usa para estudiar la formación de microemulsiones y probar cambios estructurales.
La conductividad de microemulsiones ha sido estudiada con anterioridad [**1,2**] con la intención principal de determinar la naturaleza de la fase continua y estudiar el fenómeno de inversión de fases. Así, Rebinder y col. [**1**] mostraron que un abrupto salto en conductividad se observa cuando se adicionan pequeñas cantidades de agua o alcohol a una solución coloidal de surfactante en aceite, indicando una inversión de fase en el sistema estructurado. Se ha sugerido que puede ser posible un estudio conductimétrico de la transformación de un oleogel a hidrogel. Los hidrogeles que aparecen son aceites solubles o concentrados de emulsiones finamente dispersas y estables dependiendo de la condiciones experimentales. El estudio de la conductividad específica junto con mediciones de permitividad dieléctrica da información esencial acerca de los estados estructurales y de fases de la microemulsión. La conductividad de emulsiones W/O con contenido acuoso creciente ha sido estudiada bastante extensamente [**3-8**] Los resultados de esos estudios se discuten en una forma más complicada que los datos en sistemas de emulsiones gruesas. En particular, se nota que el carácter anómalo de la conductividad observada en algunos casos no permite siempre determinar la naturaleza de la fase continua en forma confiable. Anomalías similartes en conductividad son explicadas [**9**] sobre la base de varios tipos de solubilización de agua en un sistema multicomponente surfactante/cosurfactante/agua/aceite y varios estados de agua correspondientes, p.ej., agua en jabón molecular hidratado, micelas inversas insolubles en agua, o racimos micelares. Se ha mostrado que la longitud de la cadena del cosurfactante, alcohol alifático, afecta sustancialmente el comportamiento conductimétrico de las microemulsiones W/O. En el sistema microemulsión de agua/hexadecano/oleato de potasio/pentanol [**4**] se observó un fenómeno de conductividad de percolación similar al visto en microemulsiones típicas W/O. Los autores de la ref. [**9**] propusieron que la conductividad eléctrica observada (anómala o no) se adopte según se clasifique el sistema bajo estudio como microemulsión o un sistema cosoluble (soluble molecularmente).
La conductividad eléctrica de dispersiones no acuosas se debe medir en forma de evitar efectos de cargas espaciales y capacitivos espurios. [**10**] Se suelen usar celdas con electrodos planos paralelos de gran área, separados 1-2 mm para amplificar la señal. El área de los electrodos es del orden de 50 mm^2. Las celdas son frecuentemente cilindros concéntricos. Un método común es usar un pulso eléctrico de 5-50 V, 5-50 Hz. Si la capacitancia es pequeña, la conductividad se puede medir directamente. Se pueden anular capacitancias espurias. El uso de estas mediciones como mediciones estáticas supone que la conductividad es independiente de la frecuencia a bajas frecuencias.

La conductividad de las microemulsiones W/O de partículas conductoras aisladas.

Estabilidad de iones en líquidos no polares

La atracción entre iones 1:1 de carga eléctrica opuesta en un medio de constante dieléctrica ε se puede calcular razonablemente con:

$$E_{coul} = -e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_o d \qquad (1)$$

donde e es la carga elemental, ε_o la permitividad en el vacío y *d* la distancia entre centros de los iones. La energía térmica k_BT contrarresta a la energía culómbica, si la distancia entre iones es mayor que 0,7 nm en agua (ε = 80), o 28 nm en hidrocarburo (ε = 2), a temperatura ambiente. Fuoss [**11]** estudió el equilibrio entre iones libres y pares de iones, que en sistemas diluidos se puede poner en la forma:

$$2\alpha n_o = \sqrt{\frac{3n_o}{\pi d^3}\exp\left(-z^2e^2/\varepsilon\varepsilon_o d k_B T\right)} \qquad (2)$$

donde $2\alpha n_o$ es el número de iones libres por unidad de volumen, α el grado de disociación y n_o el número total de iones por unidad de volumen. Aún si la distancia interiónica es menor que el tamaño crítico estimado arriba, habrá algunos iones sueltos en equilibrio con pares iónicos. Cuanto mayor sea el ión, más se corre el equilibrio hacia las cargas libres [**12**]
Una forma común de estimar aproximadamente el número de iones libres por unidad de volumen es usar la regla de Walden, que establece que el producto de la conductividad equivalente límite y la viscosidad del líquido es una constante independiente del solvente [**13**]:

$$\Lambda_o^w \eta^w = \Lambda_o^{na} \eta^{na} \qquad (3)$$

y si se conoce la conductividad equivalente límite en agua Λ_o^w , la viscosidad del agua η^w y la del solvente no acuoso η^{na}, puede ser calculada la conductividad equivalente límite en el solvente no acuoso Λ_o^{na}. Si los electrólitos no acuosos son estructuras cuya existencia o tamaño depende de la concentración, Λ_o^{na} no se puede obtener por extrapolación [**14]** La regla de Walden es mejor obedecida por electrólitos consistentes de grandes iones simétricos, y es ejemplificado por los valores experimentales de la conductividad equivalente de picrato de tetraetilamonio en agua, cianuro de metilo, los alcoholes alifáticos menores, acetona y cloruro de etileno [**15**] La regla de Walden no es obedecida por electrólitos conteniendo pequeños iones, tales como amonio o iones elementales [**16**].
La conductividad específica y la equivalente están relacionadas por la relación:

$$\kappa = \frac{n_o z e \Lambda_o}{F} \qquad (4)$$

donde F es la constante de Faraday. Considerando soluciones de la misma concentración en diferentes solventes, la ley de Walden implica que la relación:

$$\kappa^w \eta^w = \kappa^{na} \eta^{na} \qquad (5)$$

es cierta cuando la razón del grado de disociación del electrólito al tamaño del ión es el mismo en agua como en el solvente no acuoso. Esto parece improbable.
Retomando la cuestión de la estabilidad de los iones en medios de baja constante dieléctrica, la conclusión es que los iones sólo permanecen disociados en ese caso si son grandes o están contenidos en una estructura grande, como puede ser una micela o un polímero. Con un diámetro crítico de al menos 28 nm, los iones permanecerán separados. Si la estructura es menor que este valor, aparece un equilibrio entre iones libres y unidos, y cuanto mayor sea el ión, mayor será la fracción de iones libres. [**12**].

Conductividad de soluciones no acuosas

Los mecanismos de conducción eléctrica en sistemas no acuosos fueron examinados por Alj y col. [**17]** encontrando, en concordancia con Muller [**18**], que los aditivos que aumentan la conductividad del ciclohexano pueden ser divididos en dos clases [**12**]. El primer tipo consiste en moléculas parecidas a la del picrato de triisoamilamonio que no tienen una concentración micelar crítica (cmc) y cuyo número de asociación es pequeño y dependiente de la concentración. Esos materiales se adsorben sobre los electrodos, donde ocurre disociación e intercambio electrónico con el electrodo, y una de las cargas (generalmente la negativa) escapa de su carga imagen y difunde hacia el electrodo opuesto. La corriente es portada por los iones inyectados. La movilidad de esos iones es típicamente mayor que 10^{-8} $m^2V^{-1}s^{-1}$, implicando que son bastante pequeños. El segundo tipo consiste en moléculas semejantes al AOT, que tienen una cmc y cuyo número de asociación es grande [**18,19**] y generalmente independiente de la concentración. Esos materiales se disocian espontáneamente en la solución dando una conductividad en volumen. No se inyectan cargas desde los electrodos, posiblemente debido al gran tamaño de la entidad portadora de carga, que impide una aproximación estrecha al electrodo. También son importantes diferencias químicas, como la capacidad de un ión para ser reducido u oxidado. La movilidad de los portadores de carga es pequeña, $(6\text{-}7)x10^{-9}$ m^2V^{-1} s^{-1}, lo que es consistente con su gran tamaño. La movilidad, y consecuentemente el tamaño del portador de carga es la misma a concentraciones apreciablemente por debajo y por encima de la cmc, lo cual implica la presencia de estructuras a tanto como tres órdenes de magnitud por debajo de la cmc. La conductividad κ de un electrólito diluido es:

$$\kappa = \sum n_i \mu_i z_i e \qquad (6)$$

donde n_i es el número de especies cargadas del tipo i por unidad de volumen, μ_i es la movilidad electroforética y z_i la valencia del ión. Suponiendo que las únicas especies portadoras de carga sean las micelas y haciendo la aproximación razonable de que son esféricas con un diámetro *d*, su movilidad es:

$$\mu = ze/3\pi d\eta \qquad (7)$$

donde η es la viscosidad del líquido [**20**] Asumiendo que los iones positivos y negativos son del mismo tamaño e iguales en concentración, entonces:

$$\kappa = \frac{2\alpha z^2 e^2 n_o}{3\pi d\eta} \qquad (8)$$

donde α es la fracción de micelas cargadas y n_o es el número total de micelas por unidad de volumen. La ecuación (9) se ha usado para estimar el grado de disociación de micelas de lecitina en un alcano sintético, Isopar H de Exxon [**21**] Midiendo el diámetro micelar por difusión de luz, 7,0 nm, y asumiendo que toda la lecitina forma micelas monodispersas esféricas, cada una de las cuales tiene una única carga, Davis y col. [**21**] estimaron que aproximadamente 0,29 % de las micelas de lecitina están cargadas. Puesto que el diámetro de las micelas de lecitina (7 nm) es menor que el tamaño crítico estimado para especies iónicas estables, de 28 nm, se puede esperar que sólo una pequeña fracción de las micelas de lecitina porte una carga.
Los datos de Davis y col. comprenden la dependencia con la concentración de la conductividad. Es sorprendente que encontraron (igual que con AOT en benceno [**22**]) que la conductividad es lineal en un amplio intervalo de concentraciones. Para electrólitos débiles, el grado de disociación varía con la concentración y la conductividad debe variar (a bajas concentraciones) con la raíz cuadrada de la concentración. Cuando el grado de disociación es independiente de la concentración, como en las reacciones bimoleculares, la conductividad varía linealmente con la concentración. Esto indica que las micelas de lecitina cargadas no se forman por disociación de una micela no cargada, sino por por colisión bimolecular de dos micelas descargadas, intercambio iónico y creación entonces de dos micelas cargadas de signo opuesto.
Molski y Dutkiewicz [**23**] presentaron una teoría de fluctuaciones para la conductividad de emulsiones de agua en aceite que se ajusta a lo anterior. El mecanismo de generación de cargas es del tipo:

dos gotas neutras = gota positiva + gota negativa

con una constante de equilibrio K

$$K = \exp(-\lambda_B/r) \qquad (9)$$

donde λ_B es la distancia de Bjerrum y r el radio de las gotas. El radio de Bjerrum es:

$$\lambda_B = e^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_o k_B T \qquad (10)$$

y para un sistema con isooctano-AOT-agua, λ_B = 3nm, r = 5 y entonces $K = 2{,}5\times10^{-3}$. El proceso ocurre en varios pasos, que incluyen: acercamiento difusional de dos gotas, intercambio de especies iónicas y separación difusional de las gotas. En el intercambio de cargas, una posibilidad es un mecanismo de fusión-fisión, mientras que otra es que una molécula de surfactante salte entre dos gotas vecinas. En esta caso, sin embargo, debería esperarse una diferencia clara entre el efecto de surfactantes iónicos y no iónicos (**Figura 1)**.

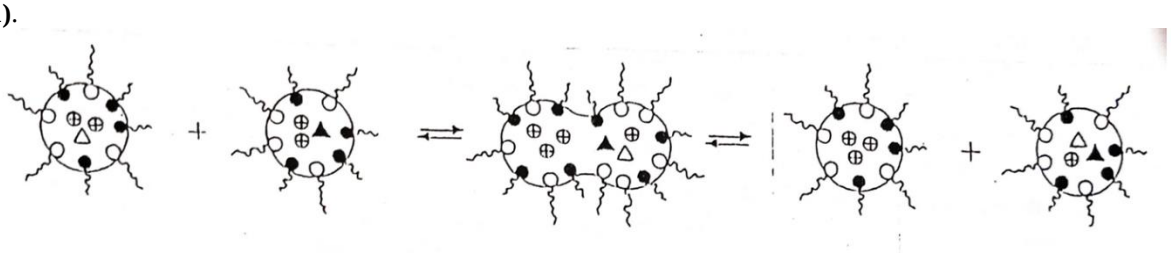


Figura 1; Posible mecanismo de intercambio de contraiones y contenidos de micelas inversas al producirse un proceso de fusión-fisión. O------ : surfactante; •------ : cosurfactante, ⊕ : contraión.

Otra posible explicación es que esos materiales contienen una pequeña fracción de un componente completamente ionizado (electrólito fuerte) [**22,24**], Si existe este electrólito fuerte, debe estar asociado como algunas de las micelas puesto que para existir como una especie aislada debe tener que ser grande y consecuentemente detectable.
Si se supone un equilibrio de Fuoss entre iones libres y pares de iones, entonces se puede poner:

$$\kappa = \frac{z^2e^2}{\pi d\eta}\sqrt{\frac{\exp(-z^2e^2/d\varepsilon\varepsilon_o k_B T)}{3\pi d^3}}\sqrt{n_o} \qquad (11)$$

que implica que la conductividad debe variar con la raíz cuadrada de la concentración del electrólito. La ecuación (10) es el modelo de electrólito débil. Los datos de Davies y col. parecen implicar que las micelas cargadas son formadas por colisiones bimoleculares.

La conductividad se puede medir solamente aplicando un campo eléctrico. Si el soluto contiene pares iónicos cargados débilmente unidos, entonces el campo eléctrico aplicado puede inducir la formación de más partículas cargadas. La indicación de conductividad inducida por el campo aplicado es una desviación de la ley de Ohm. Este fenómeno fue analizado por primera vez por Onsager [**25**] quien mostró que el incremento de la constante de equilibrio es proporcional al campo eléctrico e inversamente proporcional a la constante dieléctrica. En medios no acuosos de baja constante dieléctrica, esto significa un mayor efecto que en agua [**17, 22,24**].

El comportamiento de electrólitos no acuosos es obviamente sólo poco comprendido. Los materiales tales como el tensoactivo aniónico AOT claramente forman micelas inversas por encima de la cmc. Sin embargo, la conductividad de soluciones de AOT en alcanos no muestran un cambio abrupto en comportamiento en la cmc [22, 24]. Una posible explicación es que las mediciones de conductividad son sensibles a los portadores más móviles, que necesariamente son los más pequeños. La presencia de micelas inversas puede no ser importante para la conductividad eléctrica por su baja movilidad. Sin embargo, la presencia de micelas puede ser importante para la fuerza iónica y consecuentemente para la distancia de Debye.

Abbott y col. [**26**] trabajaron con sales de alquilamonio y tretrafenilborato en ciclohexano. La **Figura 2** muestra la conductividad molar de tetrafenilborato de tretrakis (decil) amonio (TDATPhB), tetrafenilborato de tetradodecilamonio (TDDATPhB), tetrakis(4-fluorofenil)borato de tretrakis (decil)amonio (TDATF-PhB) y tetrakis(4 clorofenil) borato de tretrakis (decil)amonio (TDATClPhB) en ciclohexano a 25 °C. Puede verse que a concentraciones de aproximadamente 0,001 M hay un mínimo en la conductiviad molar que corresponde a un cambio de los portadores dominantes de carga de iones simples a triples.

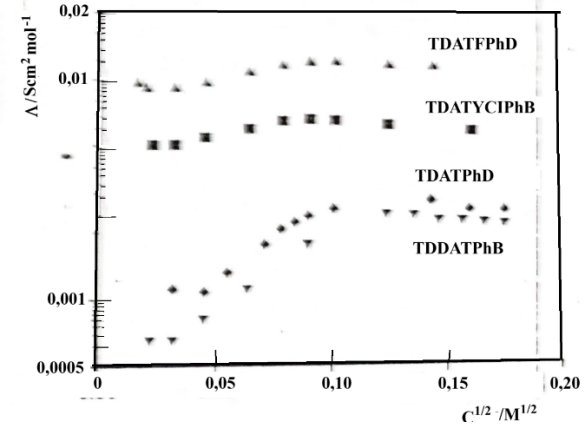


Figura 2: Gráfico de la conductividad molar vs. la raíz cuadrada de la concentración para varios electróitos en ciclohexano a 25 °C. [**26**]

Los datos pueden ser ajustados con una ecuación modificada de Fuoss-Kraus [**27**] para obtener la constante de equilibrio para la formación de pares iónicos K_p, y la de formación de iones triples K_t:

$$\frac{\Lambda\gamma\sqrt{c}}{\Lambda_s} = \sqrt{K_p} + \frac{2c\sqrt{K_p}}{K_t} \qquad (12)$$

donde γ es el coeficiente de actividad, c es la concentración de electrólito y Λ_s la conductividad molar de los iones libres. En algunos casos, Λ_o se puede obtener de la regla de Walden, pero si no se puede estimar mediante el radio r del ión (calculado mediante un modelo) y la ecuación:

$$\lambda_{o,i} = \frac{z^2F^2}{6N_A\pi r\eta} \qquad (13)$$

donde N_A es el número de Avogadro, F la constante de Faraday y η la viscosidad del solvente. Obviamente $\Lambda_o = \lambda_{o,+} + \lambda_{o,-}$ para un electrólito 1:1. Los datos obtenidos se muestran en la **Tabla 1.**

Tabla 1

Propiedades de electrólitos en ciclohexano [**26**]						
Electrólito	K_D/M	K_I /M	Λ_o/Scm^{2}mol^{-1}	r+/Å	r-/Å	*a*/Å
TDATPhB	$5{,}49\times10^{-13}$	$1{,}5\times10^{-3}$ 37.6		5,54	4,32	9,60
TDDATPhB	$6{,}13\times10^{-14}$	$3{,}61\times10^{-4}$	36,4	5,98	4,32	8,86
TDATClPhB	$1{,}08\times10^{-12}$	$1{,}65\times10^{-3}$	36,4	5,56	4,57	9,87
TDATFPhB	$3{,}72\times10^{-11}$	$1{,}89\times10^{-3}$	37,2	5,56	4,40	11,48

Si el anión puede acercarse al centro de carga del catión, debido a su geometría, independientemente del tamaño de éste, por ejemplo, si se puede meter en el espacio entre las cadenas alquílicas, la asociación no es afectada por el tamaño de los iones, lo que ha sido verificado en otros electrólitos [**27-29**] denominándose a los agregados ***"pares iónicos penetrados".*** La movilidad, y consecuentemente la conductividad, es afectada por el tamaño de los iones.

En los electrólitos estudiados en el trabajo de Abbott y col [**26**] hubo un decrecimiento de la conductividad molar cuando la concentración aumentó arriba de unos 0,01 M. Esto es clásicamente descrito como causado ya sea por un aumento de la viscosidad de la solución, que disminuye la movilidad de los iones, o por la formación de cuadrupolos que disminuyen el número de portadores de carga.

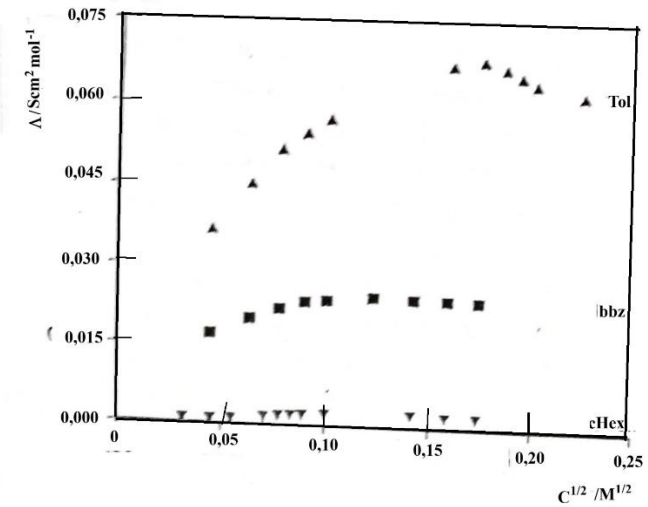


Figura 3: Gráfico de la conductividad molar vs. la raíz cuadrada de la concentración para TDDATPhB en ciclohexano, butilbenceno y tolueno a 25 °C. [26].

El efecto del solvente sobre la concentración a la cual ocurre el máximo de conductividad puede ser visto en la **Figura 3**, donde se graficó la conductividad de TDDATPhB en ciclohexano (ε = 2,02, η= 0,898 cP), butilbenceno (ε = 2,36, η= 1,04 cP), y tolueno (ε = 2,38, η= 0,59 cP). Si el máximo es causado por la formación de cuadrupolos, debería aparecer a menores concentraciones en el solvente menos polar (ciclohexano) mientras que, si es debido a cambios de viscosidad, debería hacerlo en el más viscoso (butilbenceno) y a mayores concentraciones en el menos viscoso (tolueno). Esto es lo que sucede en la práctica. El máximo aparece a unos 0,03 M en tolueno, aprox. a 0,01 M en ciclohexano y en butilbenceno, lo que sugiere que es causado principalmente por el aumento de viscosidad de la solución. Este aumento de viscosidad se debe al menos en parte al efecto de interacción entre los iones, ya que la viscosidad relativa de soluciones electrolíticas se describe clásicamente con la ecuación de Jones-Dole [**30**]:

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{c} + Bc \qquad (14)$$

donde A y B son constantes. La constante A surge del efecto rigidizante sobre la solución de las fuerzas eléctricas entre los iones. que en solución acuosa tienden a mantener una estructura de red espacial. El coeficiente A está dado por la ecuación de Falkenhagen-Vernon [**31]**

$$A = \frac{0{,}2577\Lambda_o}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}\lambda_o^{+}\lambda_o^{-}}\{1 - 0{,}6863[(\lambda_o^{+} - \lambda_o^{-})/\Lambda]^2\} \qquad (15)$$

El coeficiente B es semiempírico y describe el efecto del electrólito sobre la estructura de la solución. Un valor positivo implica que la solución es más ordenada que el líquido puro, mientras que uno negativo indica que el electrólito es desestructurador del solvente. Está compuesto de cuatro efectos mayores: solvatación de los iones, efectos desestructuradores, efectos estéricos y la capacidad del campo iónico para producir orden de largo alcance en las moléculas del solvente [**31**]. En soluciones no acuosas, obviamente, las interacciones ión-solvente y solvente-solvente son despreciables debido al gran tamaño de los iones y baja polaridad del solvente.

Consecuentemente los factores controlantes deben ser el tamaño de los iones y el flujo de las moléculas del solvente pasando a los iones. La **Figura 4**. muestra la gráfica de $(\eta_r - 1)/\sqrt{c}$ vs. $\sqrt{c}$ para los electrólitos estudiados por Abbott y col., que ajustan bien a la ecuación de Jones-Dole, pudiéndose obtener los valores de B, que son grandes y positivos (típicamente más de 100 veces mayores que en soluciones electrolíticas en agua) mostrando que las soluciones son altamente estructuradas comparadas con el solvente puro.

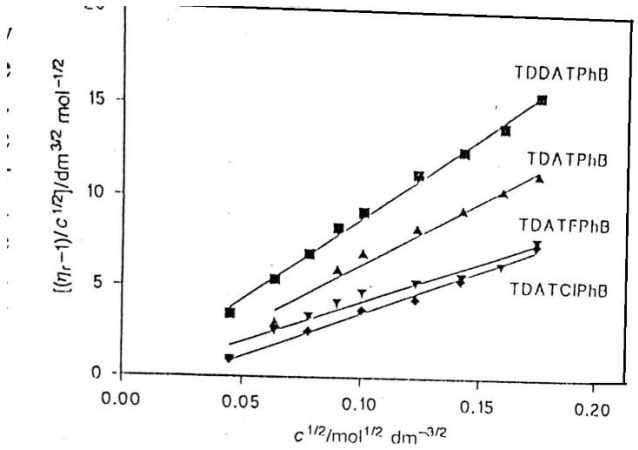


Figura 4: Gráfico de Jones-Dole para los datos de viscosidad de varios electrólitos en ciclohexano a 25 °C.

La transformación de iones sueltos hidratados a microgotas

Chittofrati y col. [**32**] trabajaron con surfactantes y aceites perfluorados estudiando la zona de bajas razones agua/surfactante (W/S) y la formación de máximos. A muy bajos valores de W/S se tienen especies fuertemente interactuantes e hidratadas, que al agregar agua se transforman en gotículas. Mediante mediciones de RMN se verificó que el comienzo de la formación de gotículas es en el máximo, que en estos sistemas ocurrió para W/S = 5-6, a razón constante O/S (aceite/surfactante), verificándose también interacciones atractivas muy fuertes en la misma zona (con coeficiente virial de -20), que se reducen después del máximo, donde a su vez hay comportamiento de esferas duras.

La gran variación de conductividad en el máximo (10^{-5} - 10^{-1} Sm^{-1}) puede no ser explicada por la migración de gotículas cargadas, y las bajas conductividades por la zona de W/S por encima de 14-15 (10^{-5} - 10^{-4} Sm^{-1}) se pueden explicar por un modelo de fluctuación de carga [**33-38**] (**Figura 5**)

A composiciones correspondientes al máximo de conductividad, las mediciones de coeficiente de autodifusión del agua sugieren la aparición de una red continua en agua [**39**] consistente con la rápida movilización de los contraiones en el aceite [**40**], como fue propuesto en otros sistemas [**41,42**] Antes del máximo, la conductividad se debe a portadores de carga iónicos, y a altos valores de W/S (por 14-15) sólo a gotículas de agua cargadas estadísticamente (todo el agua está en ellas), mientras que en situaciones intermedias hay contribuciones de las dos especies.

En la figura se ve también el efecto de aumentar la longitud de la cadena del aceite o del surfactante [**40**], considerando la curva *a* para aceite similar al surfactante (límite superior de formación de gotículas), un aceite de cadena más larga (curva *b*) aumenta la conductividad por encima de la curva *a* con separación de fase a menor contenido acuoso, mientras que un aceite más corto reduce la conductividad por debajo de la curva *a* y aumenta el intervalo de composición de las microemulsiones. (flechas en la **Figura 5**).

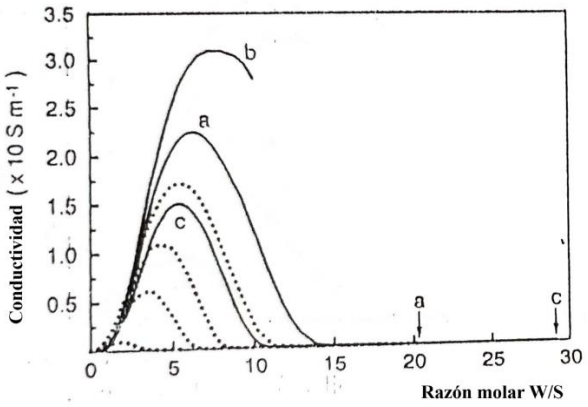


Figura 5: Corrimiento de las curvas de conductividad (a una razón O/S de 1.83) con el peso molecular de componentes perfluorpolietileno (PFPE). La curva a se refiere a aceite y surfactante de la misma longitud de cadena, las otras curvas se refieren a aceites homólogos (líneas llenas) y surfactantes (líneas punteadas) de diferentes pesos moleculares, como se describe en el texto. [**32**]

Lo opuesto ocurre al aumentar la longitud de la cadena del surfactante (líneas punteadas). Esto está relacionado con una mayor penetración de aceite en la monocapa (mayor razón de empaquetamiento[o] V/*al* [**43**] que favorece la formación de gotículas.

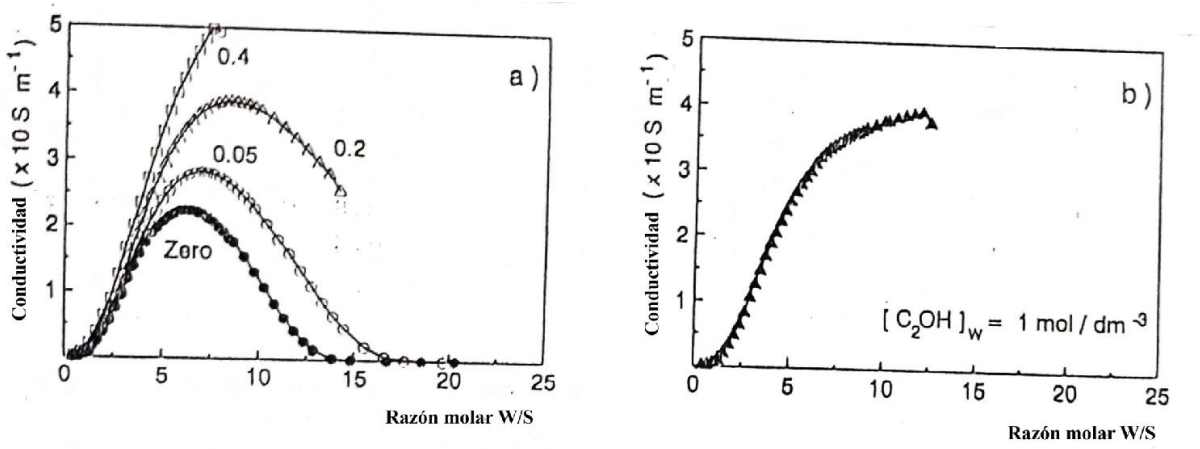


Figura 6: Conductividad en función de la razón W/S obtenida adicionando agua a las soluciones de aceite-surfactante-etanol a un razón O/S = 1,83 y razones molares etanol/surfactante de 0 a 0,4. El último punto de cada curva indica la composición más cercana al límite de separación de fases. (b) conductividad en función de W/S obtenida por adición de solución 1 M de etanol en agua al sistema aceite -surfactante con O/S = 1,83. [**32**]

Cuando se agrega etanol al sistema (**Figura 6**) aumenta la conductividad y se reduce el dominio de existencia de la microemulsión, produciéndose separación de fases (incluso de cristal líquido birrefringente). Esto se debe a que el etanol inhibe la formación de gotas en el sistema, actuando como cosolvente (aunque esto es raro en microemulsiones W/O). La **Figura 7** muestra el efecto de cambiar la longitud de la cadena del alcohol. Los alcoholes de cadena larga bajan la conductividad del máximo y producen separación de fases a mayores contenidos de agua. La reducción de conductividad refleja el aumento de la contribución de dominios cerrados.

[o] También llamado número IMN (de Israelachvili -Mitchel- Ninham)

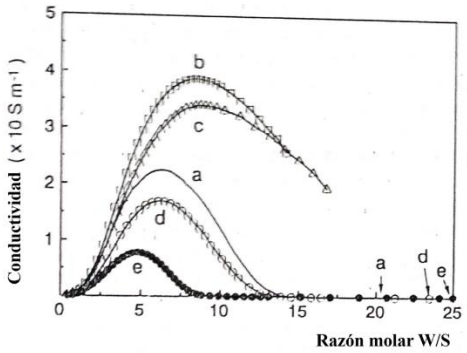


Figura 7: Conductividad en función de W/S obtenida por adición de agua a soluciones de O-S-alcanol a razón molar alcanol/S = 0,2 y O/S = 1,83. El sistema sin alcohol (curva *a*) es comparado con los correspondientes sistemas con etanol (curva *b*), butano (curva *c*) , hexanol (curva *d*) y nonalnol (curva *e*). Las flechas indican los puntos finales de las curvas. [**32**]

Las mediciones de conductividad dependen de la concentración y movilidad de los transportadores de carga. En el caso de movimientos traslacionales la movilidad es controlada por la ley de Stokes para nanogotas esféricas cargadas. [**44**].

Aún para gotas no esféricas de acuerdo con Overbek [**45**] hay una relación del tipo de Stokes. El radio efectivo de la partícula esférica hidrodinámicamente equivalente (R_{ef}) reemplaza al verdadero tamaño de la partícula no esférica.

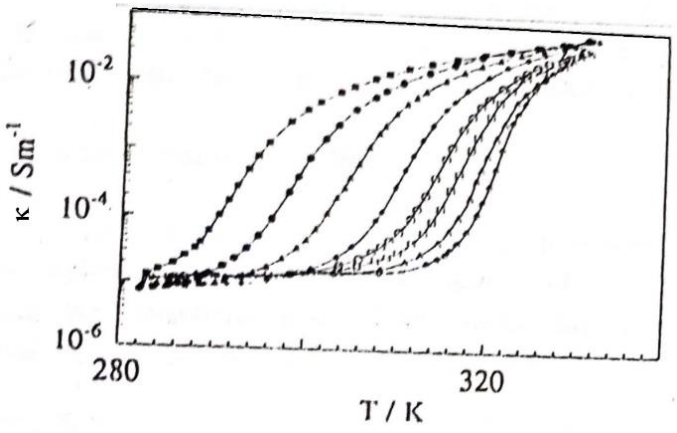


Figura 8: Conductividad específica vs. temperatura. Fracción molar de $C_{12}E_5$: ▼: 0; Δ: 0.0301; □: 0.0637; o: 0.0956; ♦: 0.1353; ▲: 0.1746; ●: 0.2164; ■: 0.2611. Sistema agua/AOT, $C_{12}E_5$/isooctano. [**44**]

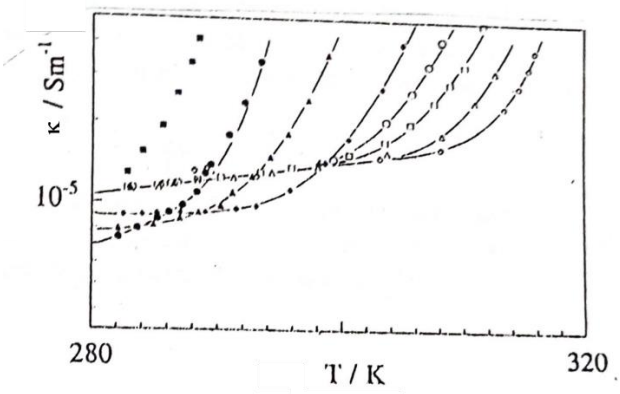


Figura 9: Conductividad eléctrica específica vs. temperatura. Escala aumentada para temperaturas bajas. Sistema y símbolos de la **Figura 8**. [**44**]

Tomando la **Figura 9** [**44**] se puede extraer importante información de la zona de bajas temperaturas mirando las propiedades de las nanopartículas acuosas. Si esta porción de la **Figura 9** es ampliada se ve un hecho importante de sistemas de surfactantes mezclados: todas las curvas de κ-T dentro del intervalo de concentración de $x_{C12E5} < 0,1$ se unen en el único gráfico que corresponde a la migración tipo Stokes de nanogotas esféricas cubiertas únicamente por una monocapa de AOT. Las conductividades en el intervalo de concentración $x_{C12E5} > 0,1$ sin embargo, decaen con el descenso de temperatura a curvas individuales κ-T. La conductividad disminuye al aumentar x_{C12E5}. Este patrón de conductividad gobernado por el contenido de surfactante no iónico es sorprendente.
Se interpretó la conductividad debajo de los 300 K para $x_{C12E5} < 0,1$ por un transporte regido por la ley de Stokes de nanogotículas esféricas cargadas uniformemente. La conductividad experimental puede ser reproducida cuantitativamente con un conjunto de datos experimentalmente asequibles de concentración de nanogotas, movilidad, viscosidad y grado de disociación. Esto lleva a una independencia del tamaño y volumen de las partículas cuando se adicionan pequeñas cantidades de surfactante no iónico. Para concentraciones mayores de no iónico ($x_{C12E5} > 0,1$), sin embargo, la conductividad isotérmica decrece al aumentar la cantidad de surfactante no iónico. Se concluyó que las nanopartículas son de forma no esférica, lo que también implica un cambio en volumen dado que la cantidad total de surfactante que determina la interfase O/W se mantiene contante. Aplicando la ley de Stokes en este caso se tiene el radio efectivo de una esfera hidrodinámicamente equivalente a la partícula no esférica (R_{ef}). De la razón de la conductividad de las partículas no esféricas a la de las esféricas se tiene la razón inversa de sus radios (R_o/R_{ef}). El radio efectivo de la partícula deducido de movimientos traslacionales debe concordar con radio hidrodinámico obtenido del coeficiente de difusión rotacional obtenido por mediciones de efecto Kerr.
De consideraciones de geometría molecular y energía de curvatura [**46**] en el caso de surfactantes mezclados en interfases saturadas, se puede concluír que una mezcla de AOT (que parece estructuralmente un cono truncado invertido [**47**] y $C_{12}E_5$ con una forma cónica, tiende a formar una configuración planar al aumentar la concentración de $C_{12}E_5$. Esto llevaría a formar partículas discoidales o elipsoides oblatos. La existencia de partículas no esféricas es apoyada por el hecho que que para $x_{C12E5} > 0,4$ aparece un cristal líquido laminar entre 273 y 335 K
Mediante modelación de la percolación inducida por campos eléctricos Ilgenfritz [**48**] mostró que la ecuación de Bruggeman de la conductividad en sistemas dispersos es válida en un intervalo mayor que lo que se pensaba, lo que se puede usar en el estudio de los mismos.

Algunas relaciones útiles

La carga por unidad de masa, la movilidad electroforética y el tamaño de las partículas en dispersiones en medios de baja conductividad se pueden medir independientemente. Esas tres características están interrelacionadas [**49**]. Para dispersiones monodispersas de esferas aislantes la función que las relaciona es

$$(Q/M)d^2/\mu = 18\eta/\rho_2 \qquad (16)$$

donde Q/M es la razón promedio carga a masa, *d* es el diámetro medio de las partículas, cuya densidad es ρ_2, y su movilidad electroforética es μ, siendo η la viscosidad del fluido. Esta ecuación permite ver si, midiendo independientemente estas tres propiedades, éstas son consistentes. Esta verificación es especialmente útil para mediciones en sistemas de baja conductividad. Otras ecuaciones de interés son:

$$(Q/M)d^2/\zeta = 12\varepsilon\varepsilon_o/\rho_2 \qquad (17)$$

donde ζ es el potencial zeta de las partículas, ε la constante dieléctrica del medio y ε_o la permitividad del vacío, y

$$(Q/M)d^2/\kappa \approx 12\eta/\Phi\rho_1\rho_2 \qquad (18)$$

donde κ es la conductividad específica de la suspensión, Φ la fracción en peso de las partículas, ρ_1 la densidad del líquido interpartículas y ρ_2 la densidad de las partículas. Estas tres ecuaciones se pueden usar para controlar la consistencia de mediciones independientes de las cantidades involucradas. Si las dispersiones no son monodispersas en tamaños y movilidades, habría que utilizar ecuaciones modificadas.

El fenómeno de Percolación

Percolación

El fenómeno de percolación constituye una característica de casi todas las microemulsiones W/O. Su descripción puede seguirse en un trabajo de Sineva [**50]**, quien estudió la conductividad específica (κ) de una microemulsión de octano/agua/pentanol/SDS para elucidar la naturaleza de la inversión de fase en un amplio intervalo de valores de Φ (= fracción en volumen de agua), y en más detalle, en el intervalo de valores de Φ pequeños ($\Phi < 0,1$) y grandes ($\Phi > 0,7$).
Los resultados se ven en **la Figura 10**.(curva 1) y se ve que κ es pequeño en la región de bajos Φ y depende casi linealmente de este último hasta un cierto valor crítico de Φ. La microemulsión se transforma de oleocontinua a hidrocontinua en Φ_{cr}; y el valor de κ en tal situación es sólo un orden de magnitud inferior a la del agua pura. Los datos de literatura indican que hay una relación entre las transiciones crítica y de percolación observadas en microemulsiones y la formación de racimos [**51**].

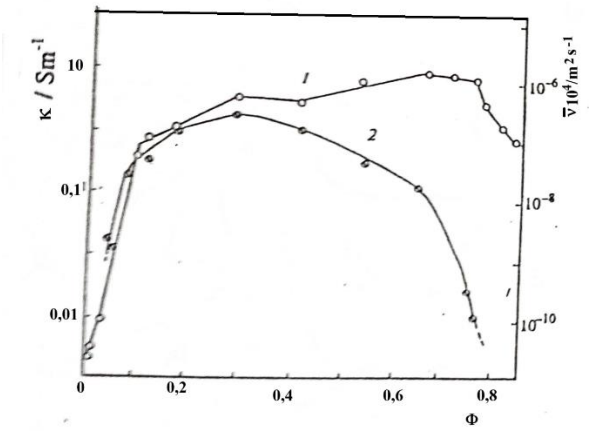


Figura 10: Dependencia la conductividad específica κ (I) y coeficiente de difusión promedio <D> (2) con la fracción en volumen de agua Φ en la microemulsión octano/agua/pentanol/SDS. [**50**]

El brusco incremento de conductividad (de varios órdenes de magnitud) observados en algunas microemulsiones W/O con gotículas esféricas se han caracterizado como una percolación [**52-55**]. La percolación se ha explicado mediante mecanismo de salto [**56-58**] o por una fusión transiente de gotas vecinas con intercambio de masa [**41, 59-61**] Se suele considerar que durante la percolación las microgotas de agua se ponen en contacto y los portadores de carga pueden propagarse mediante saltos entre gotas [**62**] y / o por intercambio del contenido de las gotas cuando las gotas coalescen y se redispersan [**41,63**]. La percolación resulta de la formación de racimos interconectados que actúan como un semiconductor dopado cuando se considera su conductividad en función de la frecuencia [**64**]. Un cambio de fase desde un sistema micelar inverso a un sistema bicontinuo también lleva a un brusco aumento de la conductividad. Tales transiciones suelen ocurrir en sistemas formulados con bajo contenido de surfactante y fracciones en volumen comparables de agua y aceite; las microemulsiones formadas con surfactantes con oligocadenas de óxido de etileno exhiben tal comportamiento [**65,66**]. Para los sistemas de microemulsioens con AOT/agua/alcano, sin embargo, los estudios de dispersión de luz muestran que la integridad de la estructura de gotículas se mantiene por encima del umbral de percolación [**67-69]**. Además, no se informaron cambios en el tamaño de las gotículas ni de la forma esférica cuando se aproxima a la separación de fases por aumento de la temperutura

[**70**]. Muchos de los datos de percolación en la literatura de microemulsiones W/O se refieren al incremento de conductividad al agregar agua [**40,61, 71-74**] Han sido también publicados informes de percolación inducida por aumento de la temperatura [**51, 59, 60, 75-79**] Un resumen de las diversas teorías se puede ver en la **Figura 11.**

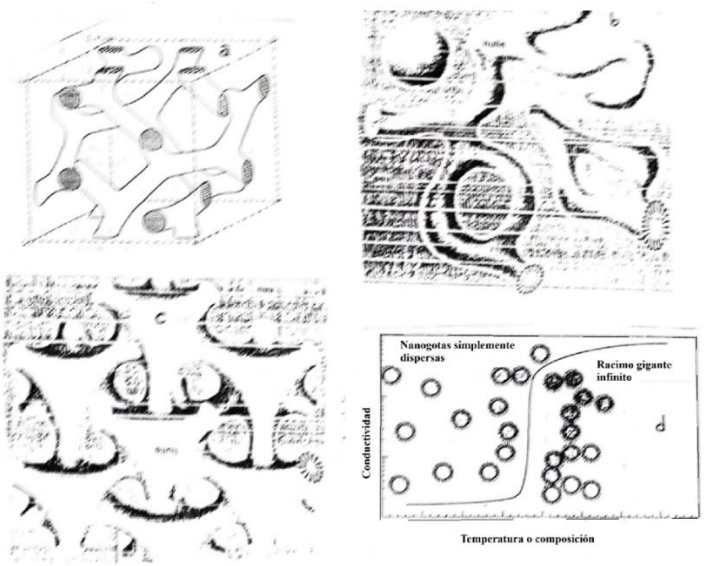


Figura 11: Estructuras bicontinuas propuestas a) cúbica de varillas inteconectadas. b): estructura en esponja, c) dos volúmenes iguales imbricados regularmente, con todos los puntos de la superficie en forma de puntos de ensilladura. d) representación esquemática de la formación de racimos de gotículas y su crecimiento a racimos infinitos en la percolación.

El umbral de percolación para microemulsiones W/O depende del potencial atractivo entre gotículas, En la F**igura 12** se ve que en el sistema ATP, una microemulsión del tipo de esferas duras no hay percolación, a pesar de que existe un camino infinito de gotículas que se tocan entre si a $\Phi > 0{,}14$. Los dominios interfasiales vecinos deben abrirse para crear canales entre los núcleos acuosos de las gotículas. Sin embargo, la probabilidad de apertura es muy baja. En el sistema αTB, la conductividad comienza a $\Phi_{cr} \approx 0{,}14$, mientras que en la serie de ATB el umbral de percolación es más bajo: $\Phi_{cr} \approx 0{,}08$. Las fuerzas atractivas causan grandes fluctuaciones de densidad, permitiendo a las gotitas formar grandes racimos más fácilmente. Si estas fluctuaciones se hacen muy fuertes, como en la vecindad de un punto crítico (sistema ATB), las gotitas ya no están distribuídas al azar y el umbral de percolación se corre hacia valores más bajos de Φ.

La conductividad eléctrica prueba la formación de un camino continuo infinito a través de la muestra. Por encima del umbral de percolación el sistema es bicontinuo, como fue notado por primera vez por Sciven [**80**] Sin embargo, el medio es aún una dispersión de gotitas y no una estructura en forma de esponja.

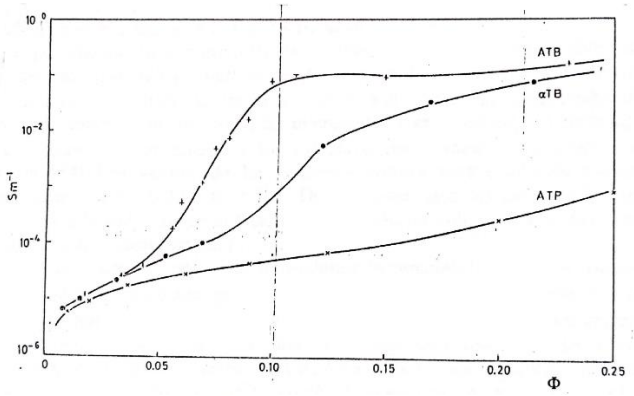


Figura 12: Gráfico logarítmico de la conductividad eléctrica vs. Φ para varios sistemas W/O estabilizados con SDS, ATB: agua, tolueno, butanol, ATP: agua, tolueno, pentanol, αTB: tolueno butanol.

La transición de percolación observada en Φ_{cr} es, en opinión de Sineva [**50**], debida al hecho de que por encima de Φ_{cr} una parte de los elementos estructurales existen en forma de agregados (glóbulos de agua junto

con una membrana consistente de surfactante compuesto (surfactante + cosurfactante) o a una dispersión de las partículas hidratadas de moléculas de surfactante en el medio de alcohol-hidrocarburo, formadas por asociación de moléculas de agua y de surfactante. Los glóbulos se localizan próximos entre si, de manera que posibilitan la transferencia de portadores de carga entre sí.
Una alternativa a la percolación de una fase de partículas esféricas en un medio continuo puede ser la formación de una fase continua de agua unida que sea responsable de un salto de conductividad (la así llamada estructura bicontinua o mosaico, o poliedros de Voronoi). Una tal posibilidad es discutida, en particular, en la referencia [**81**] en el análisis de la relación entre los puntos críticos y el umbral de percolación de una microemulsión. En las **Figuras 11** puede verse la diferencia entre una estructura bicontinua (en varias de las formas propuestas) y la formación de un racimo infinito de microgotas.
A fin de analizar la dependencia de κ con Φ puede usarse la teoría de percolación (flujo) que toma en cuenta la formación de agregados de partículas (racimos) y permite describir dichadependencia [**82**] El valor de κ de una composición depende de la fracción en volumen del componente conductor Φ, y las conductividades de los componentes (κ_1 del conductor y κ_2 del no conductor):

$$\kappa = \kappa_2(\Phi_{cr} - \Phi)^{-s} \text{ a } \Phi < \Phi_{cr}$$

$$\kappa = \kappa_2(\kappa_1/\kappa_2)^{q} \text{ a } \Phi = \Phi_{cr} \qquad (19)$$

$$\kappa = \kappa_1(\Phi - \Phi_{cr})^{t} \text{ a } \Phi > \Phi_{cr}$$

donde Φ_{cr} es la concentración crítica (umbral de percolación) a la cual se observa un súbito cambio de conductividad de la mezcla, s, t y q son exponentes interrelacionados (índices críticos). La estima de Sineva por análisis mumérico [**83**] dió: $\Phi_{cr} = 0{,}073$, $t = 0{,}845$; $s = 1{,}3$, siendo válido para el sistema de la **Figura 10** hasta $\Phi = 0{,}5$.
La percolación en una microemulsión, que es una suspensión de gotas conductoras, tiene un carácter dinámico y difiere de la de esferas sólidas conductoras. La dinámica de los racimos en la microemulsión resulta en la existencia de un valor no despreciable de κ en Φ_{cr} (debido al movimiento Browniano de las microgotas) y en discrepancias entre los valores de Φ_{cr}, t y s obtenidos por Sineva y los calculados en términos del modelo estático de percolación [**84**] Los valores de los umbrales críticos para diferentes microemulsiones estudiadas caen entre 0,07 y 0,75 [**85]** Debe notarse que los datos de literatura son en algunos casos calculados sobre la base de la fracción en volumen de la fase dispersa total (agua+ surfactante + cosurfactante).
En algunos casos se notan dos transiciones de percolación en una microemulsión. Una segunda transición es detectada por un brusco cambio de κ en las regiones de concentración de agua mayor que Φ_{cr}, (en **Figura 10**, en $\Phi = 0{,}6$ [**86**] Esta transición corresponde a la inversión de una emulsión W/O en una O/W. Los resultados de Eike y col. [**87**] en conductividad, viscosidad, y efecto electroóptico Kerr en una microemulsión de Aerosol OT/decano/solución acuosa de NaCl también indican dos procesos de percolación en la microemulsión: el primero de una microemulsión hidrocontinua a una estructura bicontinua con un contenido de aceite de aproximadamente 20 % (la percolación de hidrocarburo); la segunda, en una estructura oleocontinua a un contenido de aceite de aproximadamente 80 % (umbral de percolación de agua).
La **Figura 10** (curva 1, rama de la derecha) muestra un cambio en la dependencia de $\kappa(\Phi)$ como resultado de cambios en el tamaño de los agregados cuando el contenido de octano en la microemulsión decrece (el intervalo de Φ de 0,65 a 0,83). Una estimación del umbral de percolación del sistema con las ecuaciones **(19)** dio los valores de $\Phi^*_{cr} = 0{,}85$, $t^* = 1{,}3$. El decrecimiento de la conductividad de esta región cuando cambia la geometría de las gotas puede deberse a cambios en las contribuciones de las conductividades en volumen y superficial a la conductividad total, siendo la conductividad superficial una función del tamaño de las gotas y el número de iones en la interfase. Sin embargo, no está claro si la segunda transición es una característica de una trasformación estructural de un sistema solubilizado de microemulsión o está conectado a un punto crítico de una transición de fase.

Coeficiente de temperatura de conductividad de percolación y adsorción de surfactantes en las interfases de las microgotas.

Eicke y col. [**88**] midieron conductividad de microemulsiones W/O con mezclas binarias de surfactantes iónico-no iónico para estudiar los coeficientes de temperatura de la conductividad. La **Figura 7** muestra la conductividad de sistemas de microemulsión con agua, aerosol OT/$C_{12}E_5$/isooctano. La conductividad

eléctrica específica fue graficada contra la temperatura y muestra una forma sigmoide bien pronunciada, es decir, la existencia de racimos de nanogotas que atraviesan el sistema.
Estas curvas sigmoides se corren hacia temperaturas menores aumentando la cantidad de $C_{12}E_5$. Todos los gráficos tienden a acercarse a un nivel de conductividad aproximadamente común al aumentar la temperatura, aunque un examen más profundo se ve que las microemulsiones más diluidas con respecto al Aerosol OT alcanzan una ligeramente mayor conductividad. Son de particular interés las pendientes de los puntos de inflexión de los gráficos sigmoidales de conductividad, es decir, el comienzo de la percolación de κ. Físicamente representan el coeficiente de temperatura de la conductividad (al comienzo de la percolación), es decir, $[d(\log \kappa)/dT]_{crit}$. El coeficiente de temperatura da información del mecanismo de transporte de cargas en el sistema de racimos de nanogotículas que atraviesan el sistema (**V. Figura 13**) este gráfico muestra que esos coeficientes disminuyen en el intervalo de concentración hasta aproximadamente una fracción molar de $C_{12}E_5$ (en la mezcla se surfactante: $x_{C12E5} + x_{AOT} = 1$) $x_{C12E5} \approx 0{,}1$ y se acerca a un valor constante a $x_{C12E5} > 0{,}1$.
Debe notarse en relación con esto que los electrólitos en medios apolares muestran una marcada dependencia con la concentración (sujeta al solvente) del coeficiente de temperatura, mientras que los electrólitos acuosos muestran un casi constante coeficiente de temperatura a temperaturas medias sobre un amplio intervalo de concentraciones [**89**]. Esta observación puede ser interpretada en términos de cambio del mecanismo de conducción: para $x_{C12E5} < 0{,}1$, el transporte de carga ocurre mediante nanogtículas individuales, es decir, al menos parcialmente en contacto con un medio apolar, mientras que para $x_{C12E5} > 0{,}1$, la conducción procede a través de racimos de nanogotículas en un medio acuoso (¿bicontinuo?).

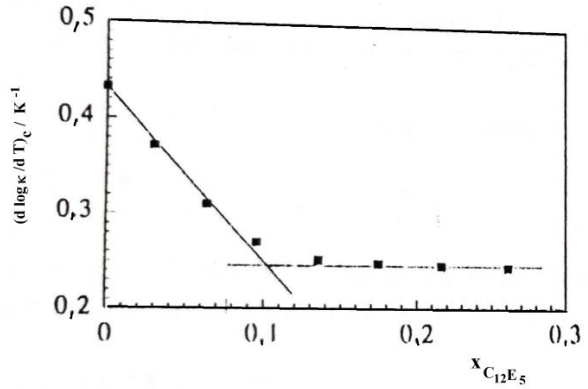


Figura 13: Coeficientes de temperatura de la conductividad eléctrica específica al comienzo de la percolación vs. x_{C12E5}. Sistema agua/AOT, $C_{12}E_5$/isooctano [**88**]

Si se grafican los puntos de inflexión (percolación) de κ vs. T contra las fracción molar del surfactante no iónico, se obtienen dos líneas rectas con pendiente finita (**Figura 14**). La ruptura del gráfico está localizada nuevamente en $x_{C12E5} \approx 0{,}1$. Eicke y col. supusieron [**88**] que las pendientes negativas de los gráficos de T vs. x_{C12E5} se deben a un equilibrio de adsorción de $C_{12}E_5$ en la interfase agua/AOT/isooctano y monómeros en estado disuelto, y, correspondientemente, a un equilibrio de adsorción del AOT en la interfase agua/ $C_{12}E_5$/isooctano y moléculas de AOT en estado disuelto (ver inserto).

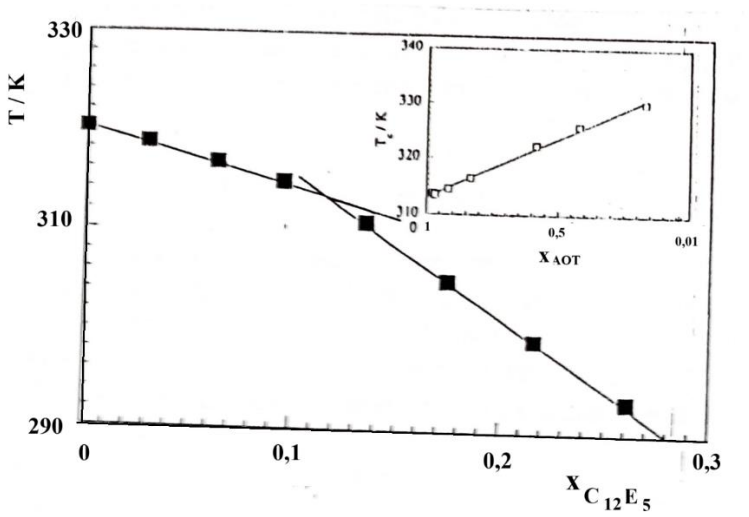


Figura 14: Temperatura crítica de percolación vs. x_{C12E5} Sistema agua/AOT, $C_{12}E_5$/isooctano. Inserto: gráfico análogo para el sistema agua/ $C_{12}E_5$/isooctano con adición de AOT. [**88**]

El equilibrio de adsorción es descrito por:

$$\mu_i^{dis} = \mu_i^{ads} \qquad (20)$$

donde i es el surfactante que se adsorbe. Considerando la dependencia con la temperatura del potencial químico, Eicke y col [**88**] dedujeron la ecuación:

$$\partial T/\partial x_i = RT^2/x_i \Delta H_i^{ads} \qquad (21)$$

donde $\partial T/\partial x_i$ es la pendiente de los gráficos T_c- x_i, R la constante de los gases y ΔH_i^{ads} el calor de adsorción del respectivo surfactante. Esta ecuación permite calcular el calor de adsorción en función de la composición de cada uno de los surfactantes en la respectiva interfase agua/surfactante/aceite (**Figura 15**)

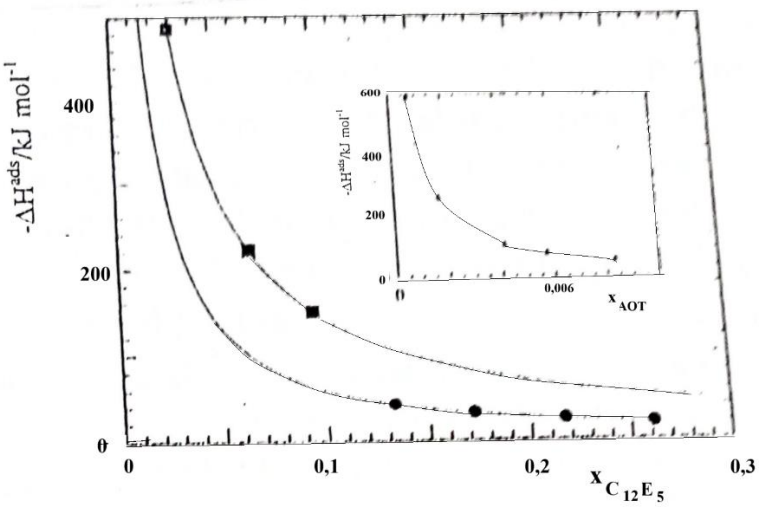


Figura 15: Calores de adsorción de $C_{12}E_5$ y AOT (inserto) en la respectiva interfase agua/ surfactante/ isooctano vs. fracción molar $C_{12}E_5$ de y AOT. [**88**]

Se observan dos particularidades (i) puesto que el gráfico de temperatura de percolación tiene dos ramas, se deben considerar dos calores de adsorción, que se adscriben a dos diferentes estados de la interfase, es decir, nanogotículas y estructuras no esféricas con diferente curvatura, (ii) los calores de adsorción de $C_{12}E_5$ y AOT tienen diferentes signos. El AOT se puede adsorber solamente proveyendo energía a las interfases cubiertas con $C_{12}E_5$. El valor inesperadamente grande de ambas entalpías a dilución infinita se debe probablemente a una interacción fuerte entre grupos polioxietilénicos del $C_{12}E_5$ y los iones sodio del AOT [**90]**

Modelos de percolación

El fenómeno de súbito aumento de conductividad en el umbral de percolación es generalmente explicado por el mecanismo sugerido por Kirkpatrik [**91**] en el compuesto de partículas conductoras en un medio aislante, los componentes conductores permanecen en forma de racimos aislados si su fracción en volumen Φ permanece por debajo del valor crítico de percolación Φ_{cr} o Φ_p. El fenómeno de conducción en masa está inhibido y la conductividad observada es debida al medio de fondo. Cuando Φ crece, y excede ligeramente el valor crítico, cierto número de racimos comienzan a interconectarse entre sí formando un racimo infinito que actúa como un camino conductor a través del sistema entre los electrodos. Justo debajo del umbral la conductividad del sistema no es la misma que la de la matriz y la conductividad no nula en esta región puede ser explicada sobre la base de movimientos electroforéticos de las gotículas dispersas, como fue sugerido por Peyrelasse y col. [**92,93**]

Un modelo para percolación fue propuesto por Kim y Huang [**94**], con un alcance de saltos dependiente de la temperatura, para describir el efecto de la temperatura sobre la fracción en volumen de la fase dispersa que da lugar a la percolación (Φ_{cr}). De acuerdo con este modelo, la percolación debe ocurrir cuando el volumen efectivo de gotículas (definido por el alcance de salto o distancia que puede cubrir un salto) excede el límite de empaquetamiento cercano de esferas duras de 0,65, de modo que las cargas pueden ser transferidas entre racimos de gotículas. El alcance de interacción depende de la temperatura, reflejando los efectos combinados de la probabilidad aumentada de ionización del surfactante y mayor alcance de la difusión de los iones al aumentar la temperatura. Maitra y col. **[95**] dedujeron de mediciones de coeficiente de autodifusión de agua en microemulsiones AOT/agua/isooctano que la conducción percolativa ocurre a través de salto de los portadores de carga a través de la monocapa de surfactante de las gotas y que los agregados se encontrarían solamente en el comienzo de la formación de una microemulsión bicontinua, lo que ocurría luego de la percolación. Sin embargo, Jada y col. [**41, 63**] llegaron a la conclusión de que la conductividad eléctrica en microemulsiones W/O por encima del umbral de percolación era debido al movimiento de los contraiones del surfactante dentro de canales acuosos transientes que surgen en racimos de gotículas al abrirse las monocapas de surfactante. El intercambio de contenido de gotículas fue estudiado en microemulsiones ternarias [**96**] mostrándose que para que haya un comportamiento percolativo, la constante de velocidad para la colisión de gotículas con intercambio de material debe alcanzar un valor de al menos 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ independientemente del parámetro variado para inducir la percolación. En un sistema microemulsión cuaternario, Hamilton y col **[97**] hallaron que el umbral de percolación hallado por conductividad estaba en la misma o ligeramente mayor fracción en volumen de agua que el determinado por RMN, indicando que la conducción involucraba movimiento de los iones en canales conectando a las gotas y no a través de la interfase de surfactante o por un mecanismo de saltos de carga. Se propuso además que el comienzo de la percolación aparece en las microemulsiones cuando las atracciones interpartícula exceden un valor crítico de $2k_BT$ [**97**] Varias técnicas, incluyendo espectroscopía dieléctrica [**98**] apoyan la noción de que el arracimamiento de las gotículas en sistemas AOT/agua/isooctano debidas a fuerzas de atracción de corto alcance causan la elevación de conductividad observadas. El efecto de los aditivos tales como alcanoles, colesterol, éteres corona, o el aumento de la temperatura sobre la percolación de sistemas con AOT/decano, fue interpretado por Mukhopadhay y col. [**61**] en términos de modulación de la interfase de surfactante por los aditivos. Las estimaciones de energía de activación para la conducción apoyaron el mecanismo de percolación inducida por calentamiento a causa de un eficiente transporte de los contraiones a través de canales de agua formados en los racimos de microgotículas de agua al colisionar, en lugar del salto de los iones AOT de una gota a otra. De lo de arriba surge que los racimos de gotículas son responsables del comportamiento percolativo de las microemulsiones. La formación de racimos será influenciada por factores tales como la temperatura, tamaño y concentración de las gotículas y la naturaleza del medio apolar en el cual las gotas están dispersas. [**52**] El fenómeno de percolación se ha asociado a la velocidad de coalescencia de las microgotas [**96**]. El mecanismo de intercambio de solubilizado se piensa que involucra la formación de dímeros de corta vida, seguidos de su separación **[99,100**]. Para que se forme un dímero, la monocapa de surfactante debe deformarse o romperse, un proceso gobernado por la elasticidad de plegado de la interfase [**101**] Bajas velocidades de intercambio indican gotas más estables.

Es generalmente aceptado que en microemulsiones de microgotas esféricas la percolación resulta de un arracimado de las microgotículas. Como se muestra en la **Figura 16**, las gotas individuales mantienen una baja conductividad, la cual aumenta cuando las gotas se unen en racimos y se facilita la difusión de iones o el intercambio de contenidos de las gotas, y eventualmente se forma una red infinita de gotículas percolantes [**52**].

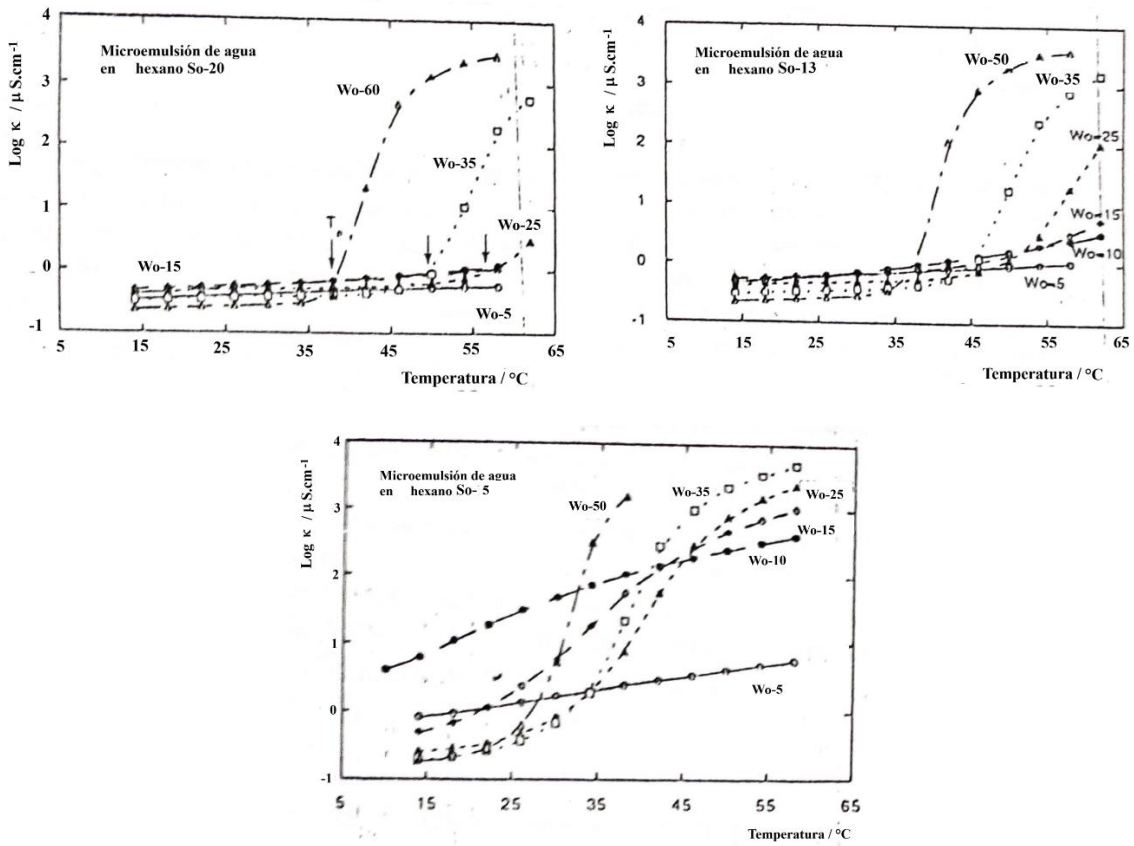


Figura 16: Conductividad en función de la temperatura de microemulsiones W/O a S_o = 13 formuladas con isooctano, decano y dodecano. [**52**]

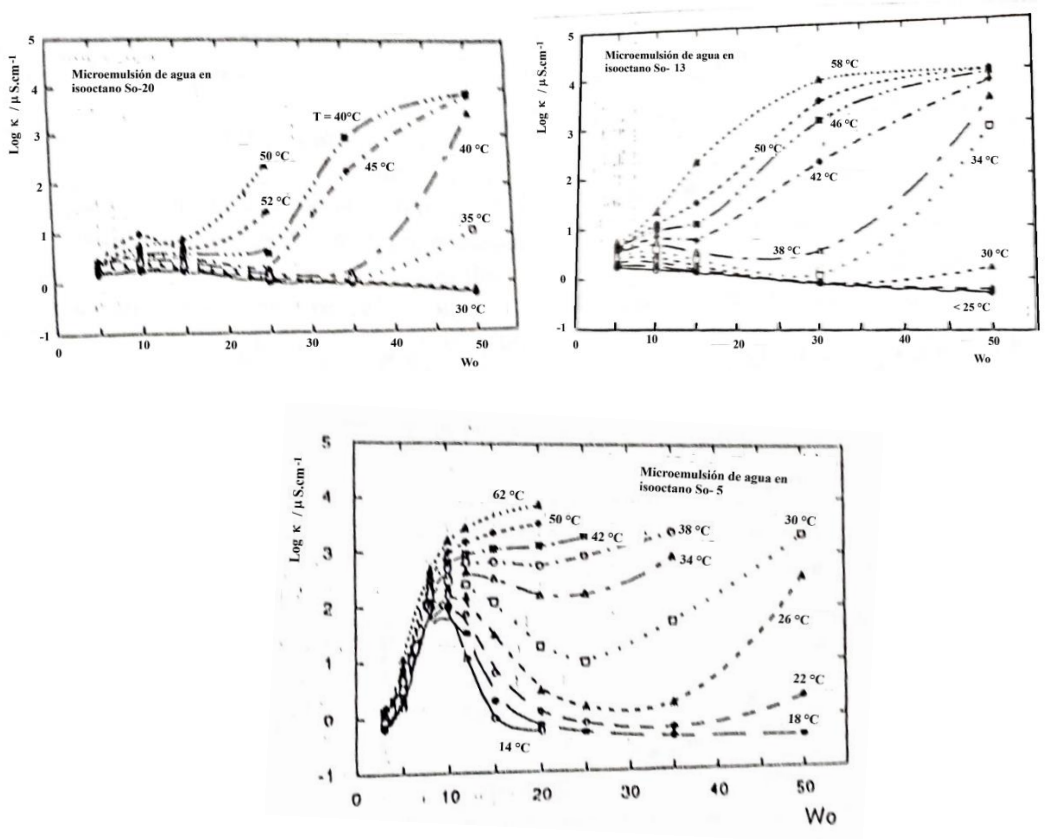


Figura 17: Conductividad normalizada con respecto a la fracción en volumen de la fase dispersa en función de la razón W_o = [agua]/[AOT] (proporcional al tamaño micelar) para microemulsiones de agua en isooctano a varias temperaturas. [**52**]

Algunos datos de conductividad de sistemas microemulsiones de AOT/ agua/ alcano (n-hexano, isooctano, n-decano y n-dodecano) con el aumento de temperatura se ven en la **Figura 17**, donde S_o es la razón de concentración de surfactante a aceite y $W_\circ$, la razón de concentraciones molares de agua a surfactante.

$W_\circ$ determina esencialmente el tamaño de las microgotas, y S_o su concentración en la fase acuosa [**102**] Para una dada razón $W_\circ$, la concentración de gotículas es proporcional a $1/S_o$ para microemulsiones de agua en hexano. En la **Figura 18** se ven mediciones para S_o = 13 con diferentes hidrocarburos. Para cada curva de conductividad con $W_\circ$ constante, el radio de las microgotas permaneció aproximadamente constante e independiente de la temperatura [**94**]. Para $W_o \leq 10$ el logaritmo de la conductividad de la microemulsión aumenta linealmente con la temperatura para todos las concentraciones de gotas y solventes y no sugirieron un proceso de percolación. La conductividad a bajos valores de W_o se cree que se origina en fluctuaciones en el contenido iónico de las gotas de microemulsión, tales fluctuaciones resultan en gotas cargadas que pueden conducir la electricidad.[**104**].

Un incremento de temperatura puede aumentar la frecuencia de las fluctuaciones de carga y aumentar la conductividad. La coalescencia de microgotas seguida de intercambio de sus contenidos, un proceso que facilita las fluctuaciones de carga, aumenta con la temperatura **[99,100**]

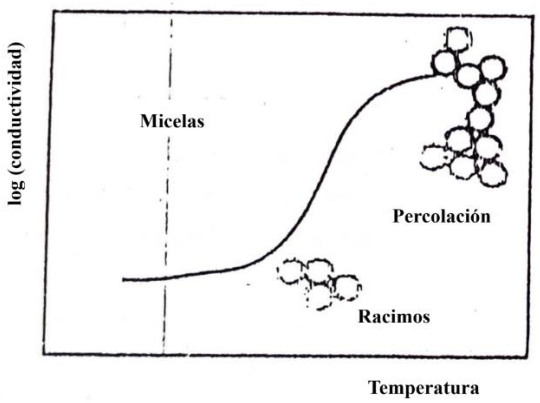
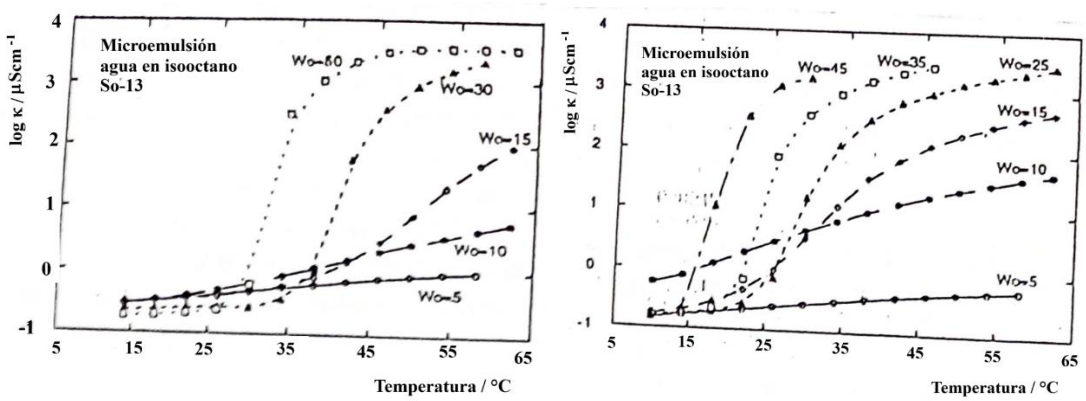


Figura 18: Diagrama esquemático de la percolación en un sistema microemulsión W/O.[**52**]

Temperatura de percolación

La temperatura de percolación T_p, se define usualmente como el punto en que aparece un cambio dramático de pendiente en la curva de κ vs. T, manteniendo constante la composición de la microemulsión (mostrado con una flecha en la **Figura 19**), indicando la transición de un estado no percolado a otro percolado. Para S_o = surfactante/agua constante, T_p disminuye al aumentar el tamaño de las gotas, y con un aumento de la concentración de gotículas al mantener constante W_o = agua/aceite. Este efecto se puede atribuir a un aumento de las interacciones intergotículas al aumentar su tamaño, como el aumento del volumen de solapamiento de las colas de surfactante cuando se acercan dos gotas, y a un aumento de la fluidez de la interfase de surfactante.



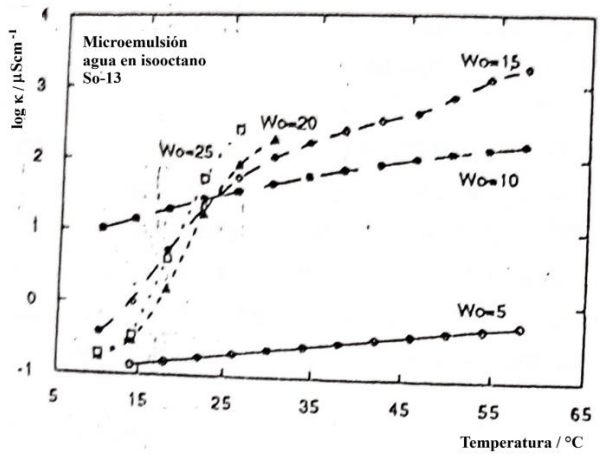


Figura 19: Conductividad en función de la temperatura para microemulsiones W/O de S_o = 13 formuladas con isooctano, decano y dodecano [**52**].

La temperatura de percolación decrece al aumentar el peso molecular del solvente, para gotas del mismo tamaño y concentración, lo que se puede atribuir nuevamente a un aumento de la interacción intergotículas porque el solvente puede penetrar menos en la monocapa de surfactante. La estructura de la monocapa que puede ser interpenetrada puede verse en la **Figura 20**.

Efecto del tamaño de las gotas sobre la conductividad

La **Figura 17** muestra la conductividad (dividida por la fracción en volumen de agua y AOT que constituye la fase dispersa de las microemulsiones) graficada en función de W_o, a fin de analizar el efecto del tamaño de las gotículas sobre la conductividad. En los casos de S_o = 20 o 13, la conductividad permaneció por debajo de 1 μScm^{-1} para temperaturas debajo de unos 25 °C. Para este intervalo de concentración de gotas y temperaturas encima de 30 °C, la conductividad comenzó a crecer hasta 2-4 órdenes de magnitud a un cierto valor de W_o, indicando percolación. Esto puede ser debido a un incremento de las interacciones de gotas al aumentar el tamaño de las gotas y del contenido de agua.
Un interesante aspecto de los efectos de W_o sobre la conductividad es el pronunciado máximo local observado en W_o = 10 para S_o = 5. Las propiedades dieléctricas de las microemulsiones de agua/AOT/isooctano muy por debajo del umbral de percolación han sido interpretados en términos de la polarizabilidad de los racimos de gotículas de agua en un equilibrio de agregación [**102,103**]

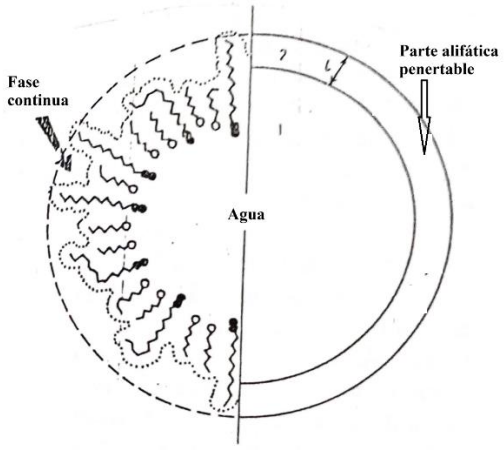


Figura 20: Modelo de gotícula penetrable.

Las conductividades de microemulsiones W/O del orden de 10 μScm^{-1} o menos fueron interpretadas en términos de un modelo de fluctuaciones de carga, de acuerdo con el cual las gotas cargadas se forman por un número de fluctuaciones espontáneas de los iones residentes en las gotas [**34,37, 104-106**].
Esto explica el hecho experimental de que la conductividad de microemulsiones W/O es aproximadamente proporcional a la fracción en volumen de las gotículas para un amplio intervalo de composiciones. Para dar cuenta de la variación no monótona de la conductividad observada experimentalmente a bajos valores de W_o se debe considerar la naturaleza discreta de las cargas eléctricas [**34,105]**. A temperaturas muy bajas, la conductividad decreció luego del máximo a $W_o = 10$ (agua/aceite) y no se observó percolación al aumentar W_o. A temperaturas intermedias, la conductividad luego del máximo decreció y pasó por un mínimo, aumentando luego. Resultados similares fueron presentados por Peyrelasse y Boned [**107**] quienes sugieren que el máximo y el mínimo no se deben a cambios estructurales, sino que están relacionados con $|\Phi - \Phi_{cr}(W_o)|$, donde $\Phi_{cr}(W_o)$ es la fracción en volumen de agua y AOT en el umbral de percolación. Un límite superior de conductividad aparece a aprox. 5000 μScm^{-1}, y un aumento de W_o llevaría a conductividades de magnitud comparable o a separación de fases. El solvente tiene un significativo efecto en el valor de W_o correspondiente al máximo y a la altura del mismo.

Efecto del solvente apolar sobre la conductividad de microemulsiones W/O

Un aumento del peso molecular del solvente apolar que forma la fase continua de la microemulsión conduce a un decrecimiento de la temperatura, tamaño de gotas y concentración de gotículas necesarias para la percolación, lo que ha sido explicado por Shah y col. [**108**] quienes mostraron que una interacción atractiva grande entre gotas es el factor principal que limita la capacidad de solubilización de agua cuando el volumen molar del aceite es aumentado por encima del del pentano o heptano [**109**] Hou y col [**110**] usando difusión de luz, hallaron que la interacción atractiva intergotículas en microemulsiones W/O creció significativamente al aumentar W_o y la longitud de la cadena del aceite. Experimentos de dispersión de neutrones a bajo ángulo en sistemas microemulsión cuaternarios también mostraron que la magnitud de la interacción atractiva entre microgotas crecía al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada del solvente [**97**]. Un amento en el radio de las gotas aumentará el volumen de solapamiento entre dos gotas (formado cuando se juntan para formar un racimo) aumentando el potencial de interacción [**111**] y facilitando la percolación. También es importante la interfase de las gotas. Para que ocurra la percolación, deben intercambiarse contenidos de las microgotas para lo cual deben romperse las interfases. Jada y col. [**41, 63**] encontraron que la velocidad de intercambio entre gotículas aumenta y disminuye el umbral de percolación cuando aumenta la longitud de la cadena del solvente apolar en sistemas estabilizados con AOT. Esto fue atribuído a la reducción de la entrada del solvente en la interfase al aumentar el peso molecular del solvente, resultando en una mayor interacción atractiva intergotículas. Johansson y col [**112**] observaron la formación de grandes racimos en microemulsiones de AOT/dodecano bastante lejos del punto crítico, mientras que en microemulsiones de isooctano sólo se observaron pequeños racimos o dímeros. La formación de racimos aumenta con la concentración de las micelas.
En sistemas ternarios (**Figura 20**), cuando se quita agua a una relación aceite/surfactante constante, la conductividad va a cero abruptamente, cambiando hasta 8 órdenes de magnitud. El tetradecano no muestra este efecto [**113**].

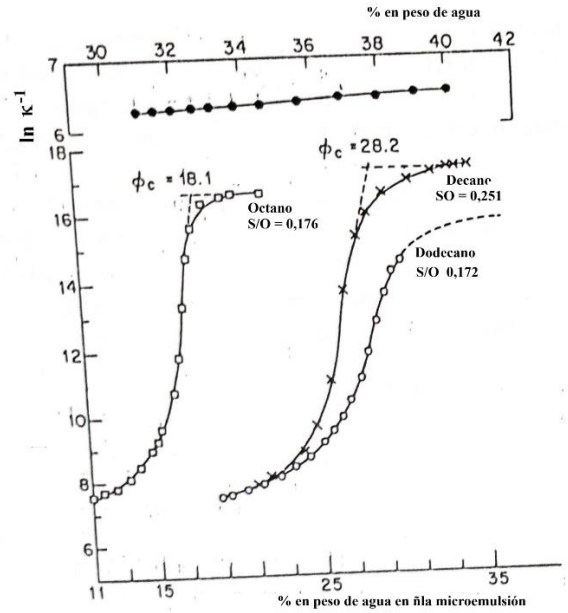


Figura 21: Datos típicos de conductividad para microemulsiones de alcano-DDAB-agua. Las unidades de conductiancia específica son $Scm^{-1.}$ La conductividad en la región del *plateau* es la del aceite en masa. Notar que el tetradecano (círculos cerrados) no muestra percolación. [**113**]

Efecto de la rigidez de la membrana de surfactante

Cuando se agrega colesterol al sistema, la temperatura umbral de percolación se corre hacia valores mayores. La fusión de las gotículas para formar racimos infinitos al ocurrir la percolación conduce al transporte de cargas entre los núcleos acuosos cubiertos de surfactante, y consecuentemente la rigidez de la monocapa de surfactante parece jugar un importante papel en la formación de racimos interconectados. En la temperatura umbral de percolación, la capa de surfactante se hace altamente flexible haciendo que las colisiones inelásticas entre gotitas den lugar a un intercambio de portadores de carga altamente conductores entre gotas. La presencia de colesterol aumenta la rigidez de las monocapas haciendo que la temperatura umbral de percolación aumente [**64**] .

Las leyes de conducción en la percolación (leyes de escalado)

A temperatura constante y por encima del umbral de percolación, la conductividad específica κ de microemulsiones W/O sigue la ley de escalamiento para la percolación inducida por adición de agua a temperatura constante [**73, 91, 114**, **115**]:

$$\kappa = k(\Phi - \Phi_{cr})^{\mu} \qquad (22)$$

o

$$\ln \kappa = \ln k + \mu \ln (\Phi - \Phi_{cr}) \qquad (23)$$

donde κ es la conductividad específica del sistema microemusión, Φ es la fracción en volumen de la fase dispersa, Φ_{cr} es la fracción en volumen crítica en el umbral de percolación, k es una constante relacionada con la conductividad específica de la dispersión y el exponente μ para percolación estática o dinámica es, según la teoría, de 1,9 [**116**] aunque en la práctica usualmente cae entre 1,6 y 2,2. [**79, 117-119**], mientras que a concentraciones altas es la unidad.
En la teoría del medio efectivo (EMT) se propusieron ecuaciones para la conductividad de mezclas binarias por varios autores [**91,120-122**] Granqvist y Hunderi [**123**] extendieron la EMT con interacciones dipolo-dipolo para tener en cuenta los sistemas binarios con inclusiones elipsoidales, lo que permite tratar sistemas con esferas formando racimos o partículas no esféricas. (Teoría EMTDD).
Cuando el medio de dispersión es no conductor, la ecuación de Böttcher [**121**] se transforma en la ecuación de escalamiento con t = 1. La aplicabilidad de la ecuación de Böttcher a los sistemas de microemulsiones

W/O fue establecida por varios autores [**79,117,119,124**] En términos de conductividades de la solución (κ), el medio continuo (κ_c) y la fase dispersa esférica (κ_d), la ecuación de Böttcher toma la forma:

$$\frac{\kappa - \kappa_c}{3\kappa} = \frac{\kappa_d - \kappa_c}{\kappa_d + 2\kappa} \Phi \qquad (24)$$

donde Φ es la fracción en volumen de la fase dispersa. Para microemulsiones oleocontinuas, κ_c puede ser tomada como nula, de modo que la ecuación (24) se transforma en la forma de escalado con $\mu = 1$

$$\kappa = (3/2)\,\kappa_d\,(\Phi - 1/3) \qquad (25)$$

donde κ_d es la conductividad de la fase dispersa. Entonces, la conductividad es directamente proporcional a Φ, y κ_d se puede evaluar de la pendiente del gráfico lineal de κ vs. (Φ - 1/3). El valor de Φ_{cr} se obtiene mediante la intersección de las líneas punteadas en la **Figura 22**. Graficando ln κ vs. ln (Φ - Φ_{cr}) se puede obtener k y μ. La ecuación sugiere que las microemulsiones tienen un umbral de percolación a 33 % de fracción en volumen de gotículas.

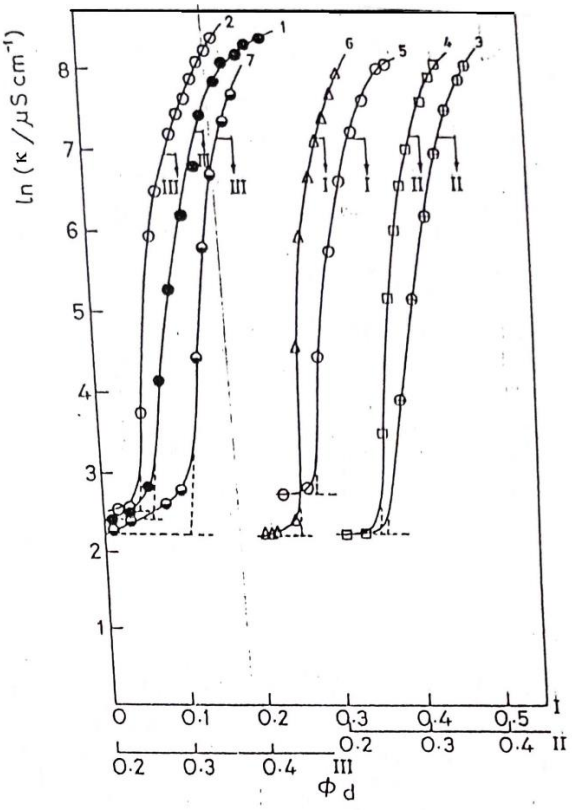


Figura 22: ln κ vs. Φ en microemulsiones de agua/AOT/heptano en presencia de los siguientes aditivos: deoxicolato de sodio 1: 0,18 M; 2: 0,35 M; colato de sodio 3: 0,18 M, 4: 0,35 M; 5: 0,70 M; 6: 0,20 M, 7: 0,10 M [**118**]

De acuerdo con la teoría EMT de Böttcher [**121**], ec. (25) y la teoría ENTDD de Granqvist y Hunderi [**123**], los gráficos de κ vs. Φ en un medio de muy baja conductividad debe intersecar el eje x en Φ = 1/3. La teoría EMTDD para dispersiones de materiales no esféricos da una relación aproximadamente lineal con una intersección en el eje x a Φ < 1/3. El umbral de percolación, por consiguiente, depende del tipo de dispersión, y debe usarse la teoría apropiada para el sistema para deducir información estructural. En el caso de microemulsiones con AOT, hay bastante evidencia de que las gotículas son esféricas [**125 -129].** El valor de Φ se refiere al agua + surfactante + cosurfactante, suponiendo que todas las moléculas de estos dos últimos componentes están asociadas con el agua. Siguiendo a Fang y Venable [**124]**, la fracción en volumen de la fase dispersa se puede calcular por:

$$\Phi = \underline{\rho_t}[w_s(1 + rM_{cs}/M_s) + w'_{cs} + w_w] \qquad (26)$$

ρ_d

donde ρ_d y ρ_t son las densidades de la fase dispersa y de la solución total, respectivamente, w_s, w'_{cs} y w_w son las fracciones en peso de surfactante, cosurfactante y agua, respectivamente, M_{cs} y M_s los pesos moleculares de cosurfactante y surfactante, respectivamente, y r la razón de moles de cosurfactante a moles de surfactante en la interfase (en la práctica, se puede usar como un factor ajustable). Las **Figuras 23 y 24** muestran algunos sistemas representativos.

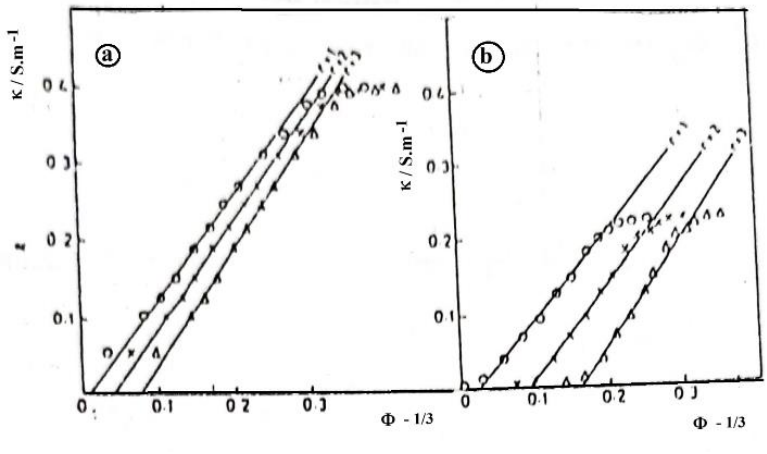


Figura 23: a) conductividad específica vs. (Φ - 1/3) para el sistema AOT-butanol/heptano/agua a 293 K y razón en peso surfactante/cosurfactante = 0,5. b) idem para el sistema AOT-hexilamina/heptano/agua.[**73**]

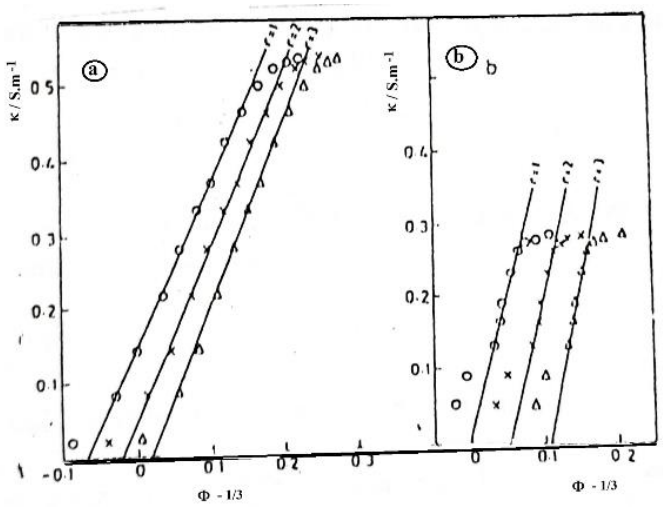


Figura 24: a) conductividad específica vs. (Φ - 1/3) para el sistema CTAB-butanol/heptano/agua a 293 K y razón en peso surfactante/cosurfactante = 0,5. b) idem para el sistema CTAB-hexilamina/heptano/agua. [**73**]

El valor correcto de r se obtiene graficando la intersección con el eje Φ en función de r y hallando para qué valor de r es 1/3. Los gráficos en general fueron lineales. Se encontraron desviaciones de la linealidad de κ vs. (Φ - 1/3) por debajo del umbral de percolación, en la zona de bajo agregado de agua y a muy altas concentraciones de agua, por lo que para analizar los datos hay que usar sólo la zona lineal de las figuras. El radio de las gotículas de agua dispersas se puede calcular con la relación **[124]**:

$$R_w = 3\frac{[M_s + rM_{cs} + \{(w_w + w'_{cs})/ w_s\}}{N_A\rho_d (a_s + r\, a_{cs})} \qquad (27)$$

donde N_A es el número de Avogadro y a_s y a_{cs} son las secciones transversales de los grupos cabeza de las moléculas del surfactante y cosurfactante, respectivamente, considerados independientes de la temperatura. El número de gotículas de agua por cm^3 de microemulsión, N_g, se puede evaluar con la relación:

$$N_g = 3\Phi/4\pi R_w^3 \qquad (28)$$

y el área total superficial de gotículas por cm^3 por:

$$A_t = 4\pi R_w^2 N_g \qquad (29)$$

que también puede ponerse como

$$A_t = N_s N_A (a_s + r a_{cs}) \qquad (30)$$

donde N_s es el número de moles de surfactante.
El radio efectivo de la gotícula (núcleo acuoso + interfase) se puede obtener por la relación:

$$R_g = (3v/4\pi)^{1/3} \qquad (31)$$

donde *v*, el volumen efectivo de una gotícula de microemulsión, está dada por la relación:

$$v = 4\pi R_w^3/3 + \frac{n_s M_s}{N_A \rho_s} + \frac{n_{cs} M_{cs}}{N_A \rho_{cs}} \qquad (32)$$

en la cual n_s y n_{cs} representan los números de agregación del surfactante y cosurfactatne por gotícula, respectivamente. El valor de n_{cs} se puede obtener en términos de n_s con r.

A composición constante (Razón agua/surfactante fija), la ley de escalado para la percolación inducida por temperatura en microemulsiones W/O es [**130**]:

$$\kappa \propto (\theta - \theta_{cr})^n \qquad (33)$$

donde θ es la temperatura correspondiente a la conductividad específica κ, θ_{cr} es la temperatura de transición y n es un exponente. En forma logarítmica:

$$\ln \kappa = \ln C + n \ln(\theta - \theta_{cr}) \qquad (34)$$

donde C es la constante de proporcionalidad. El valor esperado de n es nuevamente de 1,9 [**116, 117**] como μ, y los valores experimentales caen entre 1,9 y 3,8 en presencia de aditivos y 1,8 en su ausencia [**118**] En otros trabajos se informaron valores de n entre 1,33 y 2,35 [**61**] Otro trabajo da el intervalo 1,9-3,8 **[79]**. El valor de C varía en un amplio intervalo, dependiendo de la composición de la microemulsión.

La energía de activación para la conducción se puede obtener de la gráfica ln κ vs. 1/T, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$\kappa = Ae^{-Ea/RT} \qquad (35)$$

Ray y col [**118**] estudiaron el efecto de aditivos sobre la percolación en microemulsiones W/O de agua/AOT/heptano. Los aditivos pueden facilitar la percolación, como las sales biliares hidroxiladas, o dificultarla, como el ioduro de tetraetilamonio, benceno, tolueno, naftaleno, xileno y colesterol. El sistema no percolante agua/AOT/xileno puede hacerse percolante por adición de colato de sodio 0,5 M. Las leyes de escalado para ambos tipos de percolación son obedecidas, pero los parámetros de la ecuación difieren en magnitud de los predichos por la teoría.

Distinción ente percolación y transformación en mesofase laminar

Meier [**131**] usó un sistema de agua/pentaetilénglicol monotetradeciléter ($C_{14}E_5$)/ n-octano. El sistema exhibe durante toda la zona de existencia de la monofase isotrópica una conductividad del orden de 10^{-6} Sm^{-1} [**132**] que corresponde a "***transporte de Stokes"*** de nanogotas cargadas [**133**]. Esta zona existe a una fracción en volumen de aceite (Φ_o) mayor que 0,8. A medida que crece el contenido de agua, las gotas aisladas crecen. En una composición particular del sistema, aparece un racimo infinito de gotitas, a aproximadamente Φ_o = 0,8. Se espera a concentraciones mayores de agua un sistema bicontinuo.[**87**].

Las determinaciones de viscosidad permiten distinguir entre racimos de gotas y sistemas bicontinuos. Las gotas esféricas se comportan hidrodinámicamente como esferas duras y la dependencia de la viscosidad con la concentración a altos valores de ésta se puede describir con la relación de Saitô [**134**] y Bedeaux [**135**]. El arracimado de las gotas es directamente reflejado por un notable aumento de la viscosidad.

La **Figura 25** muestra la conductividad y la variación de la viscosidad relativa $\eta_{rel} = \eta_{microemulsión}/\eta_{solvente\ puro}$ vs. Φ_o. La viscosidad muestra un incremento sigmoide al disminuir Φ_o y muestra un punto de inflexión en $\Phi_o \approx 0{,}85$. Hasta este punto la viscosidad sigue la relación de Saitô-Bedeaux [**134,135**], Para $\Phi_o < 0{,}75$, la viscosidad alcanza un suave máximo, que es consistente con la formación de un racimo inifinto que determina el comportamiento viscoso.
A pesar de esta percolación, la conductividad permanece en la región de transporte de Stokes, aunque el sistema está en estado percolado. Un incremento de conductividad, sin embargo, coincide con la transformación de fase de las nanogotas a una estructura líquido-cristalina laminar L_α a $\Phi_o \approx 0{,}4$, bien separada de la transición de percolación.

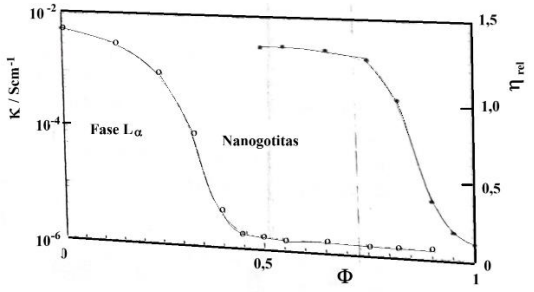


Figura 25: Conductividad (o) y viscosidad relativa (•) para r_w (= masa de agua/masa de surfactante) = 2 a 300 K en función de la fracción en volumen de n-octano Φ_o. [**131**]

La formación de un racimo infinito puede inducirse también por variación de la temperatura. Meier investigó sistemas con r_w (= masa de agua/masa de surfactante) entre 0 y 4 a varias temperaturas. Nuevamente la viscosidad indica percolación mientras la conductividad permanece baja, pero sube cuando se forma la mesofase laminar **(Figura 26**).

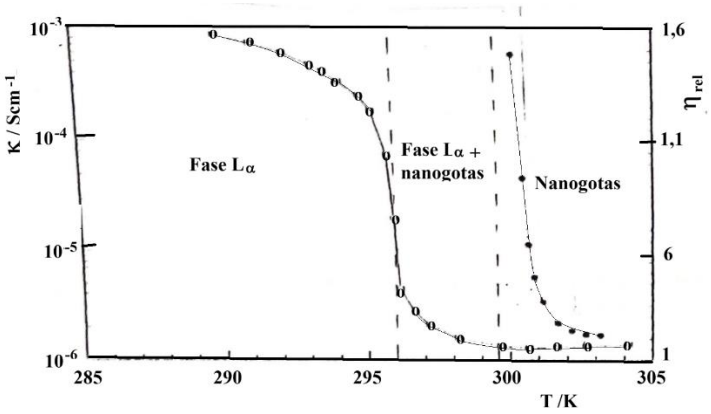


Figura 26: Conductividad (o) y viscosidad relativa (•) para $r_w = 2$ en función de la temperatura. [**131**]

Todo esto indica que la percolación no puede ocurrir a través de una estructura bicontinua, ya que ésta tendría una conductividad similar a la de la mesofase laminar. En cambio, una cadena de gotículas con una barrera formada por la bicapa de surfactante puede impedir la transferencia de portadores de carga, debido a la longitud de las cadenas hidrocarbonadas del surfactante

La resistencia de los racimos en la percolación

Eicke y col. [**132**] estudiaron la conductividad en la región de percolación. Manteniendo constantes los otros parámetros [T, r_w (= $m_{agua}/m_{surfactante}$), c_w = fracción en masa de agua + surfactante = $(m_w + m_s)/(m_w + m_s = m_o)$] se supone que la conductividad específica en el umbral de percolación κ_{perc} está compuesta de dos contribuciones, una de la nanogota ($\kappa_{nanogota}$) y otra de la bicapa de surfactante (κ_{bicapa}). Entonces se puede interpretar el camino conductor como una ristra infinita de nanogotas consistente en *n* unidades repetitivas de dos resitores en serie como los de la **Figura 27**.

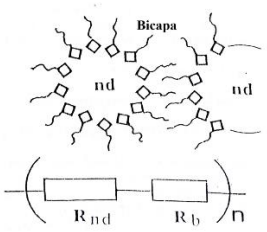


Figura 27: Superposición de nanogotas en estado percolado. R_{ng} y R_b son las resistencias de una nanogota y de la bicapa entre las dos gotas. *n* es el número de tales resistores a lo largo de un camino infinito del racimo percolante. [**132**]

La resistencia de la nanogota se puede escribir:

$$R_{ng} = (1/\kappa_{ng})(1/r_{ng}) \qquad (36)$$

y la de la bicapa:

$$R_b = (1/\kappa_b)(d/r_{ng})^2 \qquad (37)$$

donde r_{ng} es el radio de la nanogota y *d* el espesor de la bicapa. El número de nanogotas *n* a lo largo del camino al azar a través de la ristra infinita se espera que dependa críticamente del potencial de interacción entre las nanogotas, que a su vez es una función sensible del tamaño de las nanogotas. Consecuentemente $n = n(L/r_{ng})$. Para surfactantes no iónicos:

$$\kappa = (1/\{n(L/r_{ng})\, r_{ng}/\kappa_{ng} + n(L/r_{ng})d/\kappa_b\}r_{ng} \qquad (38)$$

y una pendiente constante requiere que

$$d \approx \text{constante}.\kappa_b/n(L/r_{ng}) \qquad (39)$$

y puesto que es improbable que *d* dependa del radio de la gota, se concluye que $r_{ng}/n(L/r_{ng})$ es constante. Para surfactantes no iónicos, como el AOT, la situación se hace más compleja porque el número de cargas en la nanogota depende críticamente de la cantidad de agua solubilizada, de modo que la conductividad también lo es: $\kappa = \kappa(r_{ng})$(ver **Figura 28**).

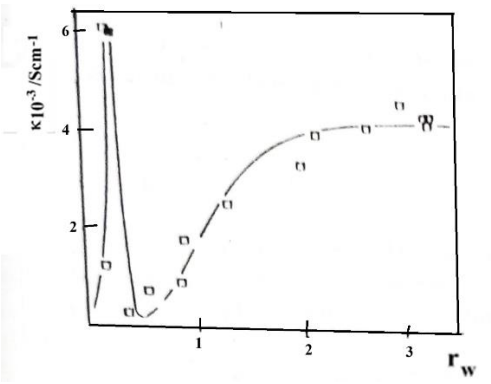


Figura 28: Conductividad isotérmica específica de AOT/agua/n-hexano e isooctano (o) vs. r_w. El gráfico por encima de $r_w = 0{,}5$ se ha ajustado de acuerdo con el modelo. [**132**]

La conductividad total depende de la temperatura y de r_w. La conductividad total varía entonces como:

$$d\kappa_{perc} = (\partial\kappa/\partial T)_{rw}dT + (\partial\kappa/\partial r_w)_T dr_w \qquad (40)$$

o

$$(\partial\kappa/\partial r_w)_{perc} = (\partial\kappa/\partial r_w)_T + (\partial\kappa/\partial T)_{rw}(dT/dr_w)_{perc} \qquad (41)$$

donde se describe la variación de la temperatura umbral de percolación con el radio de las gotas. El coeficiente isotérmico de tamaño de gotita de la conductividad específica es:

$$(\partial\kappa/\partial r_w)_T = (\partial\kappa/\partial r_w)_{perc} - (\partial\kappa/\partial T)_{rw}(dT/dr_w)_{perc} \qquad (42)$$

y describe la dependencia de la conductividad con el tamaño de las nanogotas. Este ecuación considera la dependencia de la conductividad del camino conductor con la temperatura y el coeficiente de la temperatura de percolación por radio de gotas. El primer componente ($(\partial\kappa/\partial r_w)_{perc}$) está formado por contribuciones de gotas y bicapas, las que se forman cuando dos gotas se acercan de modo que se superponen las capas de surfactante. El cálculo de la conductividad isotérmica requiere en particular los coeficientes de temperatura de las partes componentes del camino conductor. El coeficiente de temperatura del electrólito componente de las gotas es fácil de determinar. El de la bicapa puede ser estimado de consideraciones de transporte iónico a través de membranas, p.ej. las de MacDonald y Persegian [**136,137**]. De acuerdo con esos autores el pasaje de un ion hidratado es considerablemente facilitado cuando se lo compara con el de un ion no hidratado, por una drástica reducción de la energía de activación del transporte del ion. La mínima energía de activación se obtiene, según esos autores, con iones hidratados con radio de 0,4 nm, dando una energía de activación de unos 120 kJ/mol. El coeficiente de temperatura de las bicapas resulta así de un 5 % del de las nanogotas (despreciando pequeñas variaciones de las distancias entre gotas). Las propiedades e interacciones del surfactante con el solvente orgánico están contenidos en el último factor ($(dT/dr_w)_{perc}$), que describe la variación de la temperatura umbral de percolación con el tamaño de las nanogotículas.

Un gráfico de la conductividad específica isotérmica vs. el radio de las gotas (expresado por la razón de la masa del agua a la del surfactante) se obtiene expandiendo en serie de Taylor hasta el término lineal:

$$\kappa = \kappa_o + (\partial\kappa/\partial r_w)_T (r_w - r_{w,o}) + (\partial\kappa/\partial T)_{rw}(T - T_{c,o}) \qquad (43)$$

donde κ_o es la conductrividad de una solución hipotética en la concentración particular de electrólito y surfactante, pero sin agua, y $T_{c,o}$ la temperatura crítica en ese mismo sistema. La **Figura 29** muestra las conductividades isotérmicas contra r_w para tres surfactantes no iónicos en n-octano.

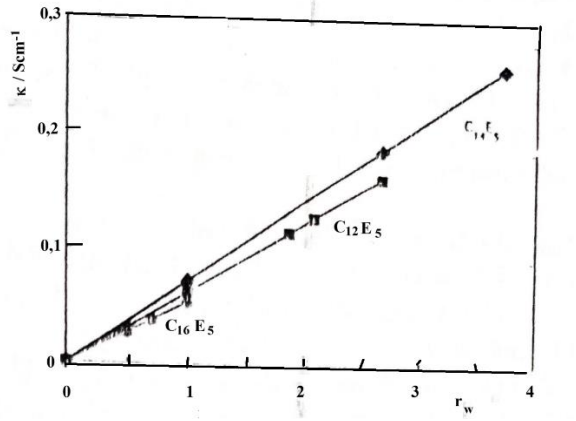


Figura 29: Conductividades isotérmicas vs. r_w para microemulsiones W/O. [**132**]

BIBLIOGRAFIA

1.-Rebinder, PA, *Zh. Vses. Khim. O-va im D.I. Mendeeleva* 1996, 362 [*Mendeleev Chem J*., 1966 (Engl. Transl.)

2.-Sherm F., Ed, *Emulsions* , Khimiya, Leningrad (1972)

3.-Smith GD, Donelan CE, Barden RE, *J. Colloid Interface Sci***. 60**, 488 (1977)

4.-Clause M, Boned C, Peyerlasse I, Lagourette B, Mc Clena VER, Sheppard, RJ, en *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, Shah DO, Ed., Plenum, New York- London (1979), pp. 199.

5.-Sineva, AV, *Russ Chem. Bull* **42(9)** 1451 (1993)

6.-Ray S, Moulik SP, *J. Colloid Interface Sci*. **173,** 28 (1995)

7.- Shioi A, Harada, M, Matsumoto K, *J. Phys. Chem*. **95**, 7495 (1991)

8.-Almgren M, van Stam J, Swarup S, Löfroth JE, *Langmuir* **2**, 438 (1986)

9.-Shah, DO, Bansal VK, Chan K, Hsieh WS, en *Improved Oil Recovery by Surfactants anmd Polymer Flooding*, Shah DO, Schechter RS, Eds., Academic Press, New York, 1977 p 293

10.-Novotny V, *ACS Sym. Ser. n° 200*, 281
11.-Fuoss RM, *J. Am. Chem. Soc*. **80**, 5059 (1958)
12.-Morrison ID, Colloids Surf. A, 71, 1 (1993)
13.-Walden P, *Z. phys Chem* **55**, 207 (1906)
14.-Kitahara, A., Nonaqueous Systems, en *Electrical Phenomena alt Interfaces*, Kitahara A, Watanabe A, Eds., Dekker, New York 1984 p. 123
15.-Walden P. Busch, G., *Z. Phys. Chem*. **140**, 89 (1929)
16.-Moelwyn-Hughes EA, *Physical Chemistry*, 2nd ed., Peregamon Press, New York, 1947, p. 847
17.-Alj A., Gosse B, Denai A, Nemamcha M, *Rev. Phys. Appl*. **22 ,** 1043 (1987)
18.-Muller N, J. *Colloid Interface Sci*. **63**, 383 (1978)
19.-Eicke H, Arnold V, *J. Colloid Interface Sci*. **46**, 101 (1974)
20.-Morrison ID, Tarnawskyj, CJ, *Langmuir* **7,** 2358 (1987)
21.-Davis TG, Gibson GA, Luebbe RH, Yu K, *Proc. 5th. Int. Congr. on Advances in Non-impact Printing Techniques, SPSE*, Springfield ,VA, 1989 pp. 404-416
22.-Denat A, Gosse B, Gosse JP, *Rev. Phys. Appl*. **16**,637 (1981)
23.-Molski A, Dutkiewicz E, Colloid Poly. Sci. 271, 1177 (1993)
24.-Denat A, Gosse B, Gosse JP, *J Electrostatics*, **12** 197 (1982)
25.-Onsager L, *J. Chem. Phys*. **2**, 599 (1934)
26.-Abbott, AP, Griffith GA, Harper JC, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 93(4), 577 (1997)
27.-Abbott, AP, Schiffrin DJ, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. **86**, 1453 (1990)
28.-Pochapsky TC, Stone PM, *J. Am. Chem. Soc*. **112,** 6714 (1990)
29.-Boche G, *Angew. Chem. Int Ed. Engl*. **31**, 731 (1992)
30.-Robertson CT, *Educ. Chem*. **10**, 219 (1973)
31.-Sacco, A, de Giglio A, Dell'atti A, Petrella M, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, **77**, 2693 (1981)
32.-Chittofrati A, Visca M. Kallay N, Colloids Surf. A, 74, 251 (1993)
33.-Eicke HF, Borkovec M, Das Gupta B, *J. Phys. Chem* **93**, 314 (1989)
34.- Hall DG, *J. Phys. Chem* ., **94,** 429 (1990)
35.-Kallay N, Chittofrati A, *J. Phys,. Chem*. **94,** 4755 (1990)
36.- Tomic M, Kallay N, *J. Phys. Chem*. **96**, 3874 (1992)
37.-Halle B, *Progr. Colloid Polym. Sci*.**82 ,** 211 (1990)
38.-Kallay N, Tomic M, Chittofrati A, *Colloid Polym Sci*. **270**, 194 (1992)
39.-Monduzzi M, Chittofrati A, Visca M, *Langmuir* **8,** 1278 (1992)
40.-Chittofrati A, Sanguinetti A, Visca M, Kallay N, *Colloids Surf*. **63** , 219 (1992)
41.-Jada A, Lang J, Candau S-J,Zana R, *Colloids Surf*. **38**, 215 (1989)
42.-Jada A, Lang J, Zana R., Makhloufi R, Hirsh E, Candau SJ, *J. Phys. Chem* **94**, 384 (1990)
43.-Israelachvili JN, Mitchell DJ, Ninham BW, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, 72 1525 (1976)
44.-Eicke HF, Meier W, Hammerich H, *Colloids Surfaces A*, **118,** 141 (1996)
45.-Overbek A, *Crelle's J*, **81**, 62 (1876)] 46.-{11.-De Gennes PG, Taupin C, *J. Phys. Chem*. **86**, 2294 (1982)
47.-Eicke HF, Kvita P., en Luisi PL y Straub BE, Eds, *Reverse Micelles*, Plenum New York 1984, p. 21
48.-Ilgenfritz G, Runge F, *Physica A*, **181**, 69 (1992)
49.-Morrison ID, Tarnawskyj CJ, *Langmuir* **7**, 2358 (1991)
50.-Sineva, AV, *Russ Chem. Bull* **42(9)** 1451 (1993)
51.-Chen SH, Kotlarchyk M, en *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*, Degiorgio V, Conti M, Eds, Bolognma 1985, p. 768
52.-Alexandridis P, Holzwarth JF, Hatton TA, *J. Phys. Chem*. **99**, 8222 (1995)
53.-Landauer R, *J. Appl. Phys*. **23**, 779 (1952)
54.-Kirkpatrick S, *Rev. Mod. Phys*. **45**, 574 (1973)
55.- Bernasconi, J, *Phys. Rev*. B **7,** 2252 (1973), **9,** 4575 (1974)
56.-Bhattacharya S, Stokes, JP, Kim MW, Huang JS, *Phys. Rev. Lett*. **55**, 1884 (1985)
57.- Huang JS, Sarfan SA, Kim MW, Grest GS, Kotlarchyk M, Quirke N, *Phys. Rev. Lett*, **53**, 593 (1984)
58.- Hilfiker R, Eicke, HF, Geiger S, Fyurler G, *J. Colloid Interface Sci*. **105**, 378 (1985)
59.-Fletcher PDI, Robinson BH, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem*. **85**, 863 (1981)
60.-Dutkiewiez E, Robinson BH, *J. Electroanal. Chem.* **256**, 11 (1988)
61.-Mukhopadhyay L, Bhaattacharya PK, Mulik SP, *Colloids Surf*. **50**, 295 (1990)
62.-Grest GS, Webman I, Safran SA, Bug. ALR, *Phys. Rev. A* **33**, 2842 (1986)
63.-Jada A, Lang J, Zana R, *J. Phys. Chem*. **94**, 381 (1990)
64.-Mathew C, Maitra A, en "Surfactants in Solution", Mittal KL, Ed., vol. 10, p.191, Plenum, New York (1989)
65.-Olson U, Wennerström H, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **49** 113 (1994)

66.-Lindman B, Shinoda K, Olsson U, Anderson D, Karlström G, Wennerstrtöm H, *Colloids Surf* **38,** 205 (1989
67.-Kotlarchyk M, Chen S-H, Huang JS, Kim MW, *Phys. Rev. Lett***. 53**, 941 (1984)
68.-Kotlarchyk M, Huang JS, Chen S-H, *J. Phys. Chem.* **89**, 4382 (1985)
69.-Huang JS, Kotlarchyk M, *Phys. Rev. Lett*. **57,** 2587 (1986)
70.-Kotlarchyk M, Chen S-H, Huang JS, Kim MW, *Phys. Rev. A*, **29**, 2054 (1984)
71.-Lagües M, J. Phys Lett, 40, L331 (1979)
72.-Lagües M, Sauteray C, *J. Phys. Chem*. **84**, 3503 (1980)
73.- Bisal S, Bhattacharya PK, Moulik SP, *J. Phys. Chem*. **94**, 350 (1990)
74.-Ponton A, Bose TK, Delbos G, *J. Chem. Phys*. **94**, 6879 (1994)
75.-van Dijk MA, Casteleijn G, Joosten JGH, Levine YK, *J. Chem. Phys***. 85**, 626 (1986)
76.-van Dijk MA, Broekman E, Joosten JGH, Bedeaaux D, *J. Phys* **47,** 727 (1986)
77.-Bhattacharya S, Stokes JP, Kim MW, Huang JS, *Phys. Rev. Lett*. **54,** 2253 (1985)
78.-Moha -Ouchane M, Peyrelasse J, Boned C, *Phys. Rev. A*, **35**, 3027 (1987)
79.-Ray S, Bisal SR, Moulik SP, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. **89**, 3277 (1993)
80.-Scriven, LE, *Nature (London)* **263**, 123 (1976)
81.-Cazabat, M, Chatenay D, Guering P, Langevin D., Meanier J, Sorba A, en *Surfactants in Solution*, Mittal KL, Lindman B, Eds. Plenum, New York- London 1984, p. 1737
82.-Shilovskii BI, Efros AL, *en Elektricheskie svoistva legirovannykh poluprovodnikov*, Nauka, Moscú 1979, cap. 3
83.-Shineva AV, Shubina MD, Matveenko, VN, *Vestn. Mosk. Un-ta, Ser. 2. Khim*. **31**, 397 (1990)
84.-Efros A, *Fizika i geometriya besporyadka* , Nauka, Moscú 1982, p. 76
85.-Clarke PS, Otton JW, Quest AJ, *Phys. Rev*., **18,** 1813 (1978)
86.-Laques M, Sauterey, C, *J. Phys Chem.* **84**, 3503 (1980)
87.-Borcovec M, Eicke F, Hammerich H, Gupta BD, *J. Phys Chem*. **92**, 206 (1988)
88.-Eicke HF, Meier W, Hammerich H, *Colloids Surfaces A*, **118,** 141 (1996)
89.-Falkenhagen H., *Theorie der Elektrolyte*, Hirzel, Leipzig (1971)
90.-Cabane B, Duplessix R, *J. Phys*. 43, 1529 (1982)
91.-Kirkpatrik, S, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1972 (1971)
92.-Peyrelasse J, Boned C, en "Emulsion, Latices and Dispersions". P. Becher, Yudenfreund MN, Eds., p. 221, M. Dekker, New York (1978)
93.-Peyrelasse J, Boned C, *J. Phys. Chem***. 89**, 370 (1985)
94.-Kim MW, Huang JS, *Phys. Rev. A* **34,** 719 (1986)
95.-Maitra A, Mathew C, Varshney M, *J. Phys. Chem*. **94**, 5290 (1990)
96.-Zana, R, Lang J, Candau D, *J. Phys Chem*. **95**, 3364 (1991)
97.-Hamilton RT, Billman JF, Kaler EW, *Langmuir* **6**, 1696 (1990)
98.-van Dijk MA, *Phys. Rev.Lett*, **55**, 1003 (1985)
99.-Fletcher PDI, Howe AM, Robinson BH, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **83**, 895 (1987)
100.-Bommarius AS, Holzwarth JF, Wang DIC, Hatton TA, *J. Phys. Chem*. **94,** 7232 (1990)
101.-Flertcher PDI, Horsup DI, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **88**, 855 (1992)
102.-van Dijk MA, Casteleijn G, Joosten JGH, Levine YK, *J. Chem. Phys***. 85**, 626 (1986)
103.-,van Dijk MA, Broekman E, Joosten JGH, Bedeaaux D, *J. Phys* **47,** 727 (1986)
104.-Eicke H-F, Borkovec M, Das-Gupta B, *J. Phys. Chem* **93**, 314 (1989)
105.-Kallay N, Chittofrati A, *J. Phys. Chem.* **94**, 4755 (1990)
106.-Pan H-Y, *Chem. Phys. Lett*. *185*, 344 (1991)
107.-Peyrelasse J, Boned C, *Phys. Rev. A*, **41**, 938 (1990)
108.-Hou M-J, Shah DO, *Langmuir* **3**, 1086 (1987)
109.-McFann GJ, Johnston KP, *Langmuir* **9**, 2942 (1993)
110.-Hou MJ, Kim M, Shah DO, *J. Colloid Interface Sci* **123**, 389 (1988)
111.-Lemaire B, Bothorel P, Roux D, *J. Phys. Chem*. **87**, 1023 (1983)
112.-Johansson R, Almgren M, Alsins J, *J. Phys Chem* **95**, 3819 (1991)
113.-Evans DF, Mitchell DJ, Ninham BW, *J. Phys. Chem***. 90**, 2817 (1986)
114.-Lagourette B, Peyrelasse J, Boned C, Clausse M, *Nature* **281** , 60 (1979)
115.-Lagües M, Ober, R, Taupin C, *J. Phys. Lett (Paris)*, **39**, L-487 (1978)
116.-Feldman Y, Kozolovich N, Nir I, Garti N, *Phys. Rev. E* **51**, 478 (1995)
117.-Mitescu CD, Musolf MJ, *J,. Phys. Lett. (Paris)* (L), 679 (1983)
118.-Ray, S, Paul S, Moulik SP, J. Colloid Interface Sci. , 183, 6 (1996)
119.-Clausse, M, Peyrelasse J, Boned, C, Heil J, Nicoles L, Zradba A, en *Solution Properties of Surfactants*, Mittal, KL, Ed., Plenum, New York (1983)
120.-Bruggeman DAG, *Ann. Phys*. **24,** 636 (1935)

121.-Böttcher CJF, *Rec. Trav. Chim*. **64**, 47 (1945)
122.-Stroud D, *Phys. Rev. B*, **12**, 3368 (1975)
123.-Granqvist CG, Hunderi O, *Phys. Rev. B*, **18**, 1554 (1978)
124.-Venable RL, Fang J, *J Colloid Interface Sci*. **116**, 269 (1987)
125.-Jahn W, Strey R, *J. Phys. Chem***. 92**, 2294 (1988)
126.-Dvolaitzky, M, Guyot M, Lagües M, Le Pesant JP. Ober R, Sauterey C, Taupin C, *J. Chem. Phys*. **69,** 3279 (1978)
127.-Lagües M, Saauterey C, *J. Phys. Chem*. **84**, 3505 (1984)
128.-Belloq MA, Biais J, Clin B, Lalane P, Lemaneau B, *J. Colloid Interface Sci*. **70,** 524 (1979)
129.-Cazabat AM, Langevin D, Pouchelon A, *J. Colloid Interface Sci***. 73**, 1 (1980)
130.-Ray S, Bisal SR, Moulik SP, *Proc. Natl. Conf. Physical and Chemical Aspects of Organized Biological Assemblies*, pp. 85, Indian Soc. of Surface Science and Technology, Jadaavpur Univ., Calcutta, India, 1991
131.-Meier W, Colloids Surf. A, 94, 111 (1995)
132.-Eicke HF, Hammerich H, Meier W, *Langmuir* **10**(7), 2223 (1994)
133.-Eicke HF, Borkovec, Das Gupta B, *J. Phys. Chem.* **92**, 206 (1988)
134.-Saitô N, *J. Phys. Soc. Japn*, **5**, 4 (1950)
135.-Bedeaux DJ, *J. Colloid Interface Sci*. **118**, 80 (1987)
136.-MacDonald RC, *Biochim. Biophys. Acta* **448**, 193 (1976)
137.- Persegian A, *Nature* **221**, 844 (1969)

-08-

APLICACIONES VARIAS DE CONDUCTIVIDAD

Existen varias aplicaciones de conductividad en sistemas con surfactantes que no se han contemplado en los capítulos precedentes, y que se estudian en el presente.

Determinación punto de Krafft por conductividad.

La Mesa y Sesta [1] trabajaron con perfluorononanoatos, determinando el punto de Krafft mediante mediciones de conductividad variando la tempertura. Para ello se preparan muestras con una cantidad determinada de surfactante en agua, se calientan hasta solución clara y se vuelven a enfriar, para tener el surfactante hidratado en equilibrio con la solución saturada. La solución con precipitado se fue calentando por pasos, midiendo la conductividad específica luego de 15 min. de estabilización de la temperatura.
Colocaron las muestras en un termostato con agitación, dejando unos 20 min. luego de cada cambio de temperatura antes de medir la conductividad para evitar gradientes de temperatura, a pesar de lo cual se encontró una histéresis témica al medir conductiviad al enfriar (**v. Figura 1**). Dependiendo de la velocidad de enfriamiento, es posible tener las muestras bien debajo de la temperatura de Krafft por varios días antes de que ocurra precipitación. Puede verse en la **figura 1** que el punto de Krafft es fácilmente determinable de las curvas de κvs. c.

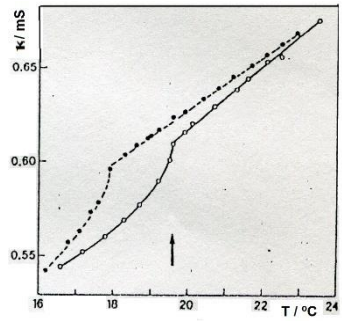


Figura 1: Conductividad en mS vs. temperatura para solución acuosa $7x10^{-3}$ m de perfluorononanoato de sodio. El punto de Krafft es indicado por una flecha en el fondo de la figura. Los puntos • se obtuvieron enfriando [1] .

Furuya y col. [**2**] usaron el mismo método para determinar el punto de Krafft mediante mediciones de conductividad en perfluorocarboxilatos de dodecilamonio. La conductividad fué graficada contra la temperatura, obteniendo la temperatura a la cual se disolvió la cantidad de surfactante que había en el sistema. El aumento luego de la solubilización se debe a un pequeño aumento de conductividad por aumento de temperatura. La curva para perfluoroacetato de dodecilamonio puede verse en la **Figura 2.**

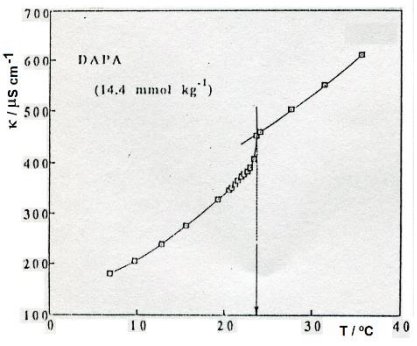


Figura 2: cambio de la conductividad específica con la temperatura, y determinación de la temperatura a la cual la solubilidad es la especificada, en perfluoroacetato de dodecilamonio [**2**].

Determinación de la aparición de cristalilos en soluciones superenfriadas de surfactantes

Una determinación asociada con la anterior es la determinación de la aparición de microcristales en soluciones saturadas. Davis y col. [3] usaron mediciones de conductividad vs. tiempo para determinar la formación de dichos microcristales en soluciones superenfriadas de SDS con NaCl. Tanto las soluciones sobresaturadas como las suspensiones de cristalillos tenían conductividades independientes de la frecuencia entre 0,2 y 20 kHz. Las dependencias típicas de las resistencias de las soluciones cuando fueron calentadas por encima de 30 °C para obtener soluciones claras y luego enfriadas a 25 °C se muestran en las **Figuras 3 y 4** .

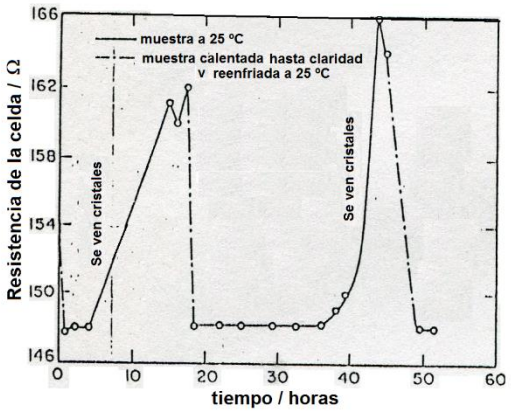


Figura 3: dependencia de la resistencia de la celda con el tiempo, solución 1,99 % en peso de SDS y 3,50 % en peso de NaCl. Para R = 148,0 Ω, la conductividad es 5,569 S/m. [**3**]

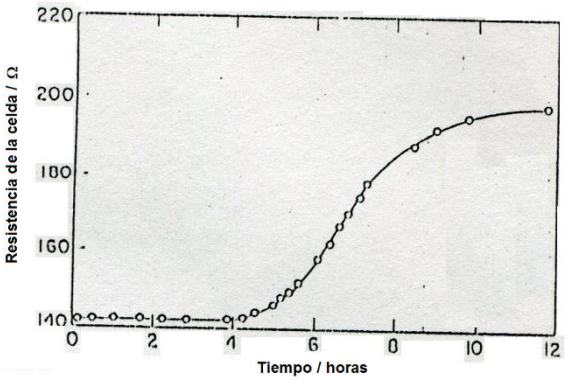


Figura 4: dependencia en el tiempo de la resistencia de 5,56 % en peso de SDS en 3,40 % en peso de NaCl, el tiempo se midió luego de calentar para clarificar y reenfriar a 25 °C. Para R = 142 Ω,κ = 5,189 S/m. [**3**]

El tiempo para equilibración térmica fue de unos 3 minutos. La conductividad fue constante cuando no había cristalitos e independiente de la historia térmica, y reproducible dentro del error experimental. En cuanto comenzaron a formarse cristalillos, la conductividad comenzó a decrecer y continuó haciéndolo hasta que no se formaron más cristales. El tiempo que tardó entre el enfriamiento y la formación de cristales fue de 1 h hasta 90 h, según los casos. Como antes de la precipitación hay micelas, el estudio de la conductividad antes y después de la precipitación permitió además establecer que las micelas tienen un aporte significativo a la conductividad total.

Otros autores que sostienen que las micelas hacen un aporte sustancial a la conductividad son Franses [**4**], Mysels [5] y Schulz y col. [**6**].

Interacción entre surfactantes y aditivos determinadas mediante conductividad

Interacción entre surfactante y polímero

Ródenas y Sierra [7] estudiaron la interacción entre SDS y polpropilén glicol (PPG) en agua. la **Figura 5** muestra algunas mediciones de conductividad específica vs. concentración de SDS sobre soluciones con concentraciones fijas de PPG.

Se ven quiebres a dos concentraciones c_1 y c_2, igual que en otros sistemas surfactante - polímero [**8**]. El primer quiebre (c_1) corresponde a la concentración crítica de agregación (cac), a la cual se forman pequeños agregados de surfactante sobre la cadena de polímero, y aparece por debajo de la cmc del surfactante.

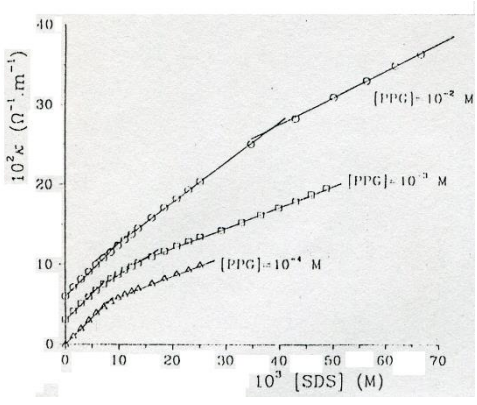


Figura 5: Conductividad específica de sistemas SDS/PPG (M = 1000) con la concentración del surfactante, a concentraciones fijas de PPG (Δ): [PPG] = 0,0001 M, (□):[PPG] = 0,001 M, (O):[PPG] = 0,01 M. Las curvas para [PPG] = 0,001 M y [PPG] = 0,01 M fueron desplazadas 3 unidades en la escala de las ordenadas. [7]

El segundo quiebre (c_2) debe corresponder a la saturación de las cadenas de polímero, apareciendo a concentrción mayor que la cmc del surfactante, y crece con la concentración de polímero en el sistema, como fue informado por otros autores [9- 16], aunque este incremento no es lineal con la concentración de polímero. El grado de ionización de los agregados en la superficie del polímero fue calculado con la razón de las pendientes de las gráficas κ vs. c, como en micelas por el método de Evans. Los resultados se muestran en la **Tabla I**. la combinación de los datos de conductividad con los de electrodos selectivos permitiría hallar estos datos en forma independiente y más confiable.

Tabla I

Valores de c_1 y c_2, e ionización de micelas superficiales entre c_1 y c_2 y por encima de c_2, para el sistema SDS/PPG (M = 425 y 1000) en agua. [7]

	[PPG](M = 425)			[PPG](M = 1000)		
	0,001 M	0,01 M	0,1 M	0,0001 M	0,001 M	0,01 M
c_1 (mM)	6,64	6,49	7,38		5,50	9,07
c_2 (mM)	12,8	17,1	18,6	8,10	13,5	38,4
α_1	0,498±0,082	0,85±0,077	0,786±0,056		0,688±0,145	0,781±0,056
α_1	0,771±0,107	0,730±0,048	0,837±0,022	0,407±0,038	0,580±0,067	0,617±0,037

Puede notarse además que concentraciones muy bajas de polímero no afectan a las micelas, como en el caso de PPG (M= 1000) a concentración 10^{-4} M.

De acuerdo con los modelos de asociación entre polímeros y surfactantes [**17-22**], el SDS se agrega sobre las cadenas de polímero entre c_1 y c_2, y una vez que las cadenas de PPG se saturaron con agregados micelares comienzan a formarse micelas simples en la solución, a concentración de surfactante por encima c_2.

Estudios de los efectos de alcanoles en micelas.

Manabe y col. [**23**] midieron la conductividad específica de soluciones micelares de SDS como función de la concentración m_a de 1-alcanoles (C_4 a C_7). La pendiente límite $\Delta\kappa/\Delta m_a$ a una dada concentración de surfactante [SDS], crece de negativa a positiva al aumentar [SDS] por encima de la cmc.

Por debajo de la cmc, el agregado de alcanoles produce gráficos como los de la **Figura 6**. A una concentración constante de SDS, graficando $\Delta\kappa = \kappa_{SDS} - \kappa$, donde κ_{SDS} es la conductividad específica de la solución de SDS sin alcanol, y κ la de la solución con alcanol, a una dada concentración m^c_a hay un quiebre que corresponde a la formación de micelas de SDS en presencia de esa concentración del alcanol en cuestión. La concentración (fija) de SDS en esa curva es entonces la cmc afectada por el alcanol.

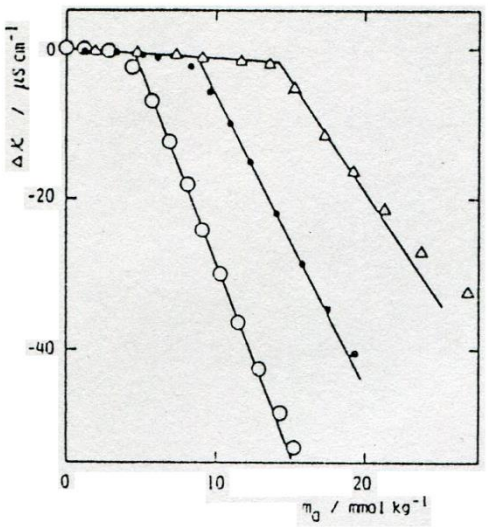


Figura 6: cambio de conductividad específica con la concentración de hexanol agregado a soluciones de SDS debajo de la cmc, [SDS] = (A), (Δ) 5,03 mM, (•) 6,06 mM, (O) 7,01 mM.[**23**]

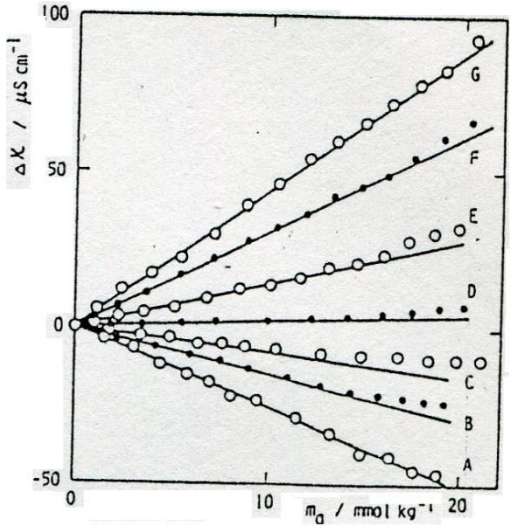


Figura 7: cambio en la conductividad específica con la concentración de pentanol agregado a soluciones de SDS por encima de la cmc [SDS] (mM) = 8,51 15,0 (B), 20,0 (C), 25,0, (D), 39,9(E), 60.0 (F), 79.9 (G).[**23**]

Por encima de la cmc, el efecto del agregados de alcanoles se ve en la **Figura 7**: es evidente que κ decrece más fuertemente justo encima de la cmc, y que aumentando [SDS] el decrecimiento se hace menos importante llegando a una concentración de SDS por encima de la cual $\Delta\kappa$ se hace positivo. Los gráficos tienden a desviarse de la linealidad a altas concentraciones de alcohol. El decrecimiento se puede atribuir a la sucesiva micelización de moléculas de surfactante a medida que aumenta la concentración de alcohol. El incremento

probablemente se deba a un incremento de la concentración de contraiones liberados desde las micelas al ser "diluida" la carga superficial. La pendiente límite ($\Delta\kappa/\Delta m_a$ a baja concentración de alcohol) guarda una relación con la concentración de SDS dada por la **Figura 8**. La pendiente límite crece continuamente pasando de negativa a positiva a cierta concentración de alcohol denotada $m_a°$, que parece independiente del tipo de alcanol, aaunque es ligeramente mayor para heptanol que para los otros alcoholes (C_4 a C_6).

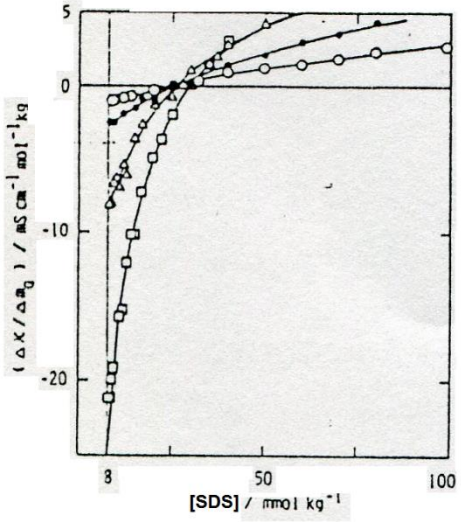


Figura 8: Relación entre $\Delta\kappa/\Delta m_a$ y [SDS] Alcanol: O: butanol,•: pentanol, Δ: hexanol, □: heptanol. [**23**]

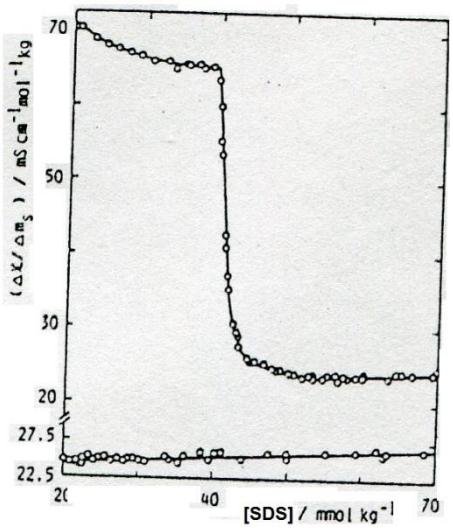


Figura 9: Relación entre conductividad diferencial y concentración de SDS en agua. [**23**]

En la **Figura 9** se ve la conductividad diferencial de soluciones de SDS (sin alcohol) vs. [SDS].

Mediante el uso del modelo de micelización regido por la ley de acción de masas, Manabe y col [[**23]** dedujeron la expresión:

$$\partial\kappa/\partial\, m_a = (\kappa'_f - \kappa'_m)k + [\kappa^*_m(\partial\alpha/\partial x^m_a) - (\kappa'_f - \kappa'_m)k]j \qquad [1]$$

donde $\kappa'_f = \Delta\kappa/\Delta m_a$ debajo de la cmc, $\kappa'_m = \Delta\kappa/\Delta m_a$ por encima de la cmc, κ^*_m es la conductividad diferencial hipotética de micelas totalmente ionizadas, de modo que la de las micelas normales es $\kappa_m = \kappa^*_m\alpha$, siendo α el grado de ionización micelar. *k* y *j* se definen como:

$$k = \partial[SDS]^f/\partial\, m^f_a\ ; \quad j = \partial\, m^m_a/\partial\, m_a \qquad [2]$$

donde $[SDS]^f$ es la concentración de SDS no micelizado, m^f_a y m^m_a son las concentraciones de alcohol disuelto en la solución intermicelar y en las micelas, tal que

$$m_a = m^f_a + m^m_a \qquad [3]$$

y x^m_a es la fracción de alcanol en la fase micelar. La constante de reparto del alcanol entre las micelas y el agua se puede definir como:

$$K_x = x^m_a / x^f_a = \frac{j\, n_W}{(1 - j)[SDS]^m} \qquad [4]$$

siendo n_W los moles de agua en 1 kg de solución, y $[SDS]^m$ la concentración de SDS micelizado.

La ecuación [1] muestra que $\partial\kappa/\partial\, m_a$ es una función de *j*, y graficando las pendientes límites $\Delta\kappa/\Delta m_a$ contra *j* (**Figura 10**) mediante el uso de constantes de reparto obtenidas de la literatura [24] se obtuvieron líneas rectas. Su linealidad indica que cada término de la ecuación [8] es independiente de [SDS].
Manabe y col. obtuvieron los valores de κ'_f = 65 mS/mol y κ'_m = 25 mS/mol, el primero en la cmc y el segundo como valor medio encima del mínimo de la **Figura 9**. $\partial\alpha/\partial x^m_a$ es positivo e independiente del número de átomos de carbono del alcohol, siendo su valor aproximado 0,25 para este sistema.

En cuanto a la concentración de SDS a la cual el agregado no produce cambios en la conductividad diferencial al agregar alcohol, definida en la **Figura 8**, [SDS]°, Manabe y col. dedujeron que:

$$[SDS]° = cmc°\{1 + (1 - \alpha)\theta / (\partial\alpha/\partial x^m_a)\} \qquad [5]$$

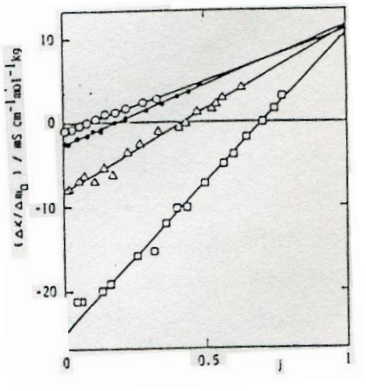


Figura 10: Relación entre la pendiente límite y j. Alcanol: O: butanol, •: pentanol,Δ: hexanol, □: heptanol [[**23]**.

donde cmc° es la cmc del surfactante puro, y θ es un parámetro que representa la interacción del surfactante con el aditivo, independiente de la longitud de la cadena de la molécula de alcanol disuelta en solución de SDS [**25, 26]**. La ecuación [5] indica que [SDS]° es constante porque cada término del lado derecho es constante, y entonces es independiente de la longitud de la cadena del alcohol. Para el mismo sistema, θ fue calculado como 0,68 [**23]** o 0,69 [**25]**.

Contenido de Vesículas analizado por conductividad

Mediante conductividad, Schönfelder y Hoffmann [**27]** calcularon la cantidad de agua contenida en las vesículas de mezclas de lecitina y óxido de tetradecildimetilamina (C_{14}DMAO). La solución se preparó en NaCl 20 mM, para proveer suficiente conductividad. El agregado de electrólito no afectó a las vesículas.
Se obtuvo el gráfico de la **Figura 11**. La idea era que la solución interior a las vesículas no conduce la electricidad. Con esta suposición es posible calcular la cantidad de agua encapsulada de la diferencia de la conductividad entre la de la fase micelar y la de la vesicular (que se forma al agregar lecitina al C_{14}DMAO). La fracción en volumen de agua encapsulada Φ_{IN}:

$$\Phi_{IN} = \frac{4\pi C(R - d)^3}{3} \qquad [6]$$

donde R es el radio de las vesículas, d su espesor y C el número de vesículas por unidad de volumen. Los datos necesarios para calcular esto deben ser obtenidos de otros experimentos.

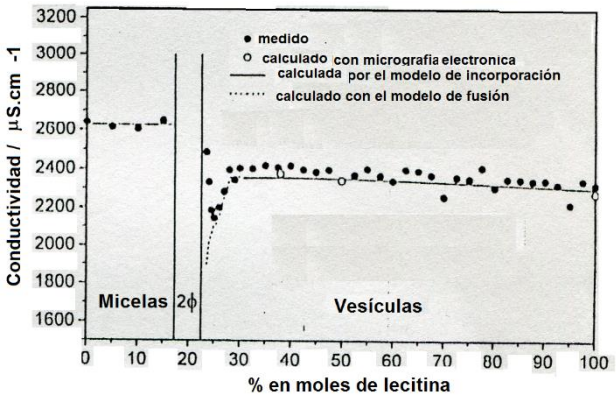


Figura 11: Gráfico de conductividad específica vs. fracción molar de lecitina en la mezcla de surfactante, en solución con 100 mM de mezcla de lecitina y C_{14}DMAO conteniendo 20 mM NaCl a 25 °C. [**27].**

Estudio de agregados vesiculares de DDAB

Soltero *et al.* [28] estudiaron la agregación de un surfactante de dos colasa, bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB) en agua mediante conductividad, obteniendo el gráfico de conducividad equivalente diferencial de la **Figura 12**.

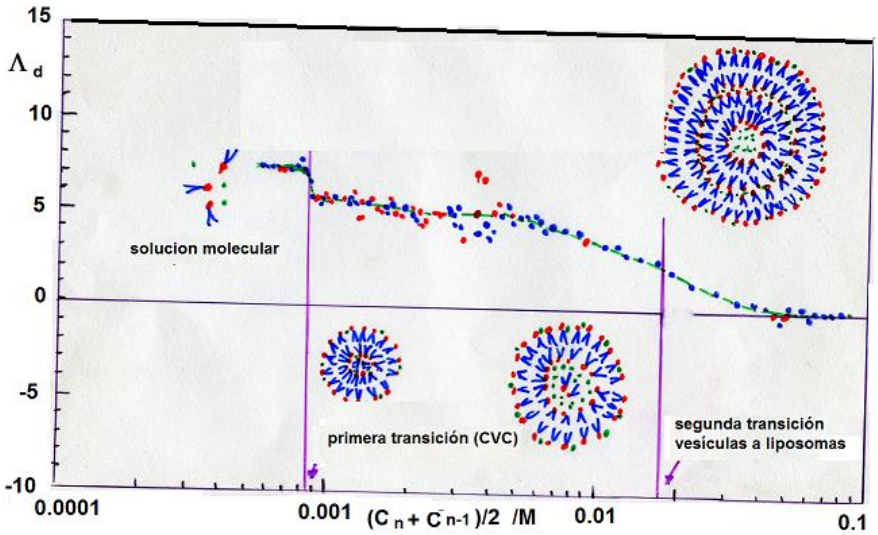


Figura 12: conductividad equivalente diferencial Λ_d en función de la concentración media $\bar{c}$ de DDAB en agua. Puntos de diferente color provienen de distintas corridas. [28][p].

El gráfico de conductividad específica vs. c (**Figura 13**) mostró dos transiciones a baja concentración, evidenciados por cambios en la pendiente: una a alrededor de 0,018 mM ($8{,}5\times10^{-4}$ % en peso) y la otra en 0,43 mM (2×10^{-2} %). Como se ve en la **Figura 13,** los puntos donde ocurren los cambios de pendiente en el gráfico de conductividad específica vs. c son poco definidos, por lo que se cambió la representación a conductividad equivalente Λ vs.$\sqrt{c}$ (**Figura 13**, inserto arriba, izquierda) y a conductividad equivalente diferencial vs. concentración media $\bar{c}$ = (c_n + c_{n-1})/2 (inserto derecha, abajo, **Figura 13**, y **Figura 1**2)

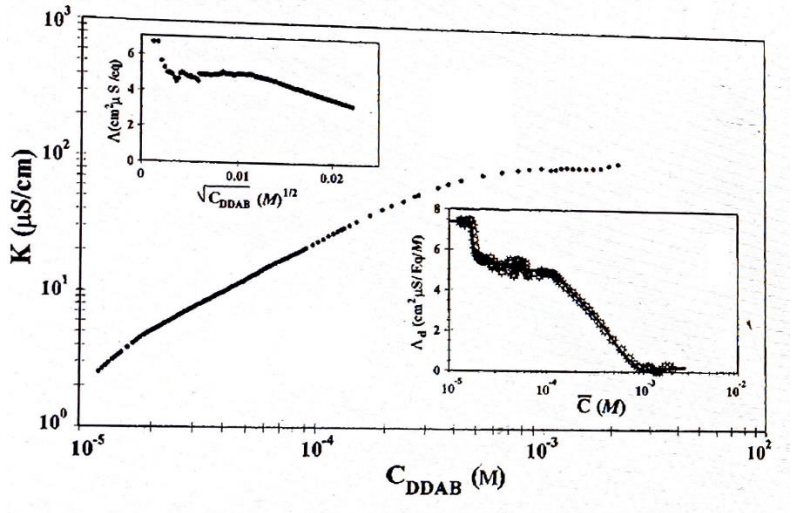


Figura 13: Conductividad específica eléctrica κ vs. la concentración c de DDAB en agua. Insertos: conductividad equivalente Λ vs. $\sqrt{c}$ y conductividad equivalente diferencial Λ_d vs. media $\bar{c}$ [28].

[p] En realidad, este gráfico no se extrajo de la referencia [28], sino que se dibujó a partir de los datos originales, dado que PCS es uno de los coautores de dicho trabajo.

En el gráfico Λ vs. $\sqrt{c}$ Λ cae bruscamente en las primera transición a un pequeño mínimo seguido de *un plateau*, luego cae al crecer la concentración sin evidencia de la segunda transición.
Los cambios son ampliamente magnificados en la **Figura 12**, de donde se pueden sacar muchas conclusiones. La Λ_d cae bruscamente en las primera transición, mostrando un *plateau* a baja concentración seguido de una transición gradual a un segundo *plateau* a mayor concentración. Las caídas de Λ_d ocurren en las mismas concentraciones donde ocurren los cambios de pendiente en la curva κ vs. c. Los estudios se complementaron con electrodos selectivos de iones, generando la **Figura 14**.

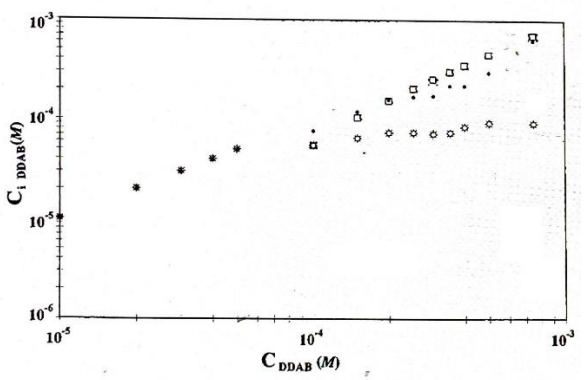


Figura 14: Concentración de iones Br^- libres (●) y DDA^+ libres (☼), y DDAB agregado (□), en función de la concentración total de DDAB a 25 °C. [28].

Tanto la concentración de los iones Br^- como DDA^+ libres crece con [DDAB] hasta 0,05 mM donde se forman los agregados, entonces la concentración de DDA^+ libre se hace casi constante mientras que la de Br^- libre continúa creciendo, lo que muestra que los agregados están fuertemente ionizados. Los datos de conductividad y electrodos selectivos fueron también comparados con medidas de viscosidad, tensión superficial, solubilización de Sudan III, turbidez e información de literatura. La turbidez (medida a 600 nm) crece rápidamente encima de la primera transición indicando que se forman vesículas en lugar de micelas, puesto que estas últimas son demasiado pequeñas para ser detectadas mediante esta técnica. El gran incremento de la capacidad de solubilización de Sudan III por los agregados (**Figura 15**) y el gran incremento de la pendiente en el gráfico de la viscosidad relativa vs. la fracción en volumen nominal de DDAB ϕ_{nom} (**Figura 16**) en la segunda transición indican cambios estructurales y crecimiento de los agregados en esa concentración.

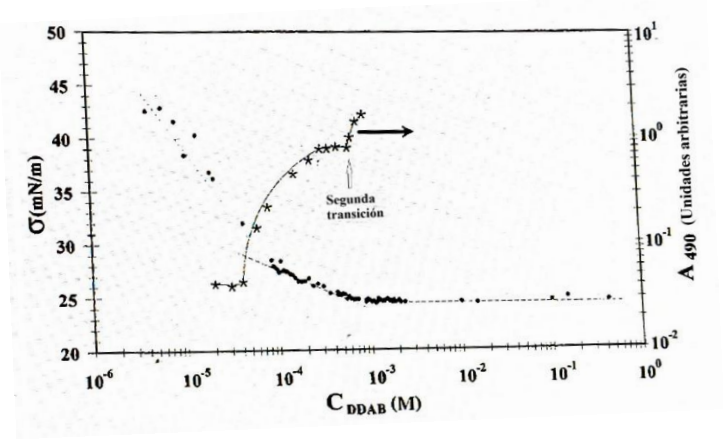


Figura 15: Tensión superficial y absorbancia de Sudan III (medida a 490 nm) solubilizado de soluciones de DDAB acuoso a 25 °C vs. [DDAB] total [28].

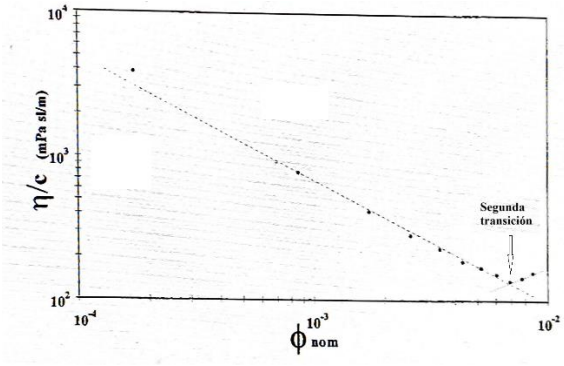


Figura 16: Viscosidad relativa en función de la fracción en volumen nominal de DDAB en agua [28].

El gráfico de Λ vs. $\sqrt{c}$ muestra claramente que los agregados formados en la primera transición son menos conductores que los iones monoméricos, como era de esperar. Se obtuvieron gráficos similares para cloruros de dialquildimetilamonios de cadena larga [29], sales de alquilpiridinio de cadena larga [30] y mezclas de alcoholes y surfactantes [31].
En el gráfico de Λ_d vs. $\bar{c}$ aparecen dos *plateaux*, dos caídas y una zona intermedia con pequeña pendiente. Aunque el método fue propuesto para micelas [32, 33] y no había sido aplicado a vesículas, es también válido para estas. La chatura del primer *plateau* (c < CVC = concentración vesicular crítica) se interpretó como la ausencia de dímeros y otros oligómeros, o que al menos estas especies no están presentes en concentración apreciasble [34-36]. La brusca caída luego del primer *plateau* indica la formación de agregados con alto número de agregación (n = 491). Para estimar n y el número de agregación de la capa externa de las vesículas (aproximadamente 305) y la capa interna (aprox. 186), se emplearon la suposición de que las vesículas son esféricas y los datos de Matsumoto [33] (diámetro 10 nm con una única bicapa de 4,1 nm de espesor).
El valor de Λ_d en la zona intermedia se interpretó como la conductividad molar de los agregados, Λ_{agr}, incluyendo la doble capa iónica difusa, [32, 35]. En el comienzo de la zona intermedia Λ_{agr} = 28 $S.cm^2mol^{-1}$. Este valor es mayor que el de micelas de anfifilos monocola de la misma longitud de cadena, del orden de 10 $S.cm^2mol^{-1}$ [32.36], lo que indica que las vesículas son más conductoras que las micelas. Sin embargo, a medida que las vesículas crecen, su conductividad equivalente diferencial decrece debido a que aumentan tanto la cantidad de DDA^+ en la capa interna como el volumen de solución interno en la vesícula, conteniendo iones Br^- y DDA^+, que son retirados del proceso conductivo. Por ejemplo, asumiendo una única bicapa y usando los datos de Matsumoto [33], para las vesículas al principio (10 nm de diámetro) y el final (22 nm) de la zona intermedia, la razón de surfactante en la capa interna al surfactante total crece del 35,6 al 42,2 % cuando la vesícula crece de 10 a 22 nm; el volumen de la solución acuosa dentro de la vesícula también crece del 0,58 al 24,7 % del volumen total de las vesículas en el mismo intervalo de concentración. Ambos procesos claramente reducen la concentración de portadores de carga [37], en consecuencia, la conductividad de las vesículas.
La segunda caída en la **Figura 12** es menos abrupta y corresponde a la transformación gradual de pequeñas versículas unilamelares a grandes liposomas plurilamelares. Matsumoto [33] informó liposomas de 215 nm de diámetro al final del segundo *plateau*, en concordancia con la interpretación de Soltero *el al*. [28]. En el *plateau* de alta concentración, $\Lambda_d = \Lambda_{agr} \approx 0$ indica que los liposomas gigantes contribuyen muy poco a la conductividad total del sistema. Sin embargo, esto no implica necesariamente que los

liposomas no están cargados. De los argumentos previos, es evidente que los liposomas gigantes son pobres conductores debido a que la cantidad de DDAB en la capa externa es sólo una pequeña fracción de la concentración total de surfactante y la solución interna (incluyendo las bicapas internas) es una gran porción del volumen de los liposomas.
Otra evidencia de que las vesículas cerca de la primera transición son altamente conductoras surge de las mediciones con electrodos ion-selectivos (**Figura 14**). El grado de ionización estimado de las vesículas es mayor ($\alpha \approx 0,5$) que la de micelas de bromuros de alquiltrimetilamonio ($\alpha = 0,19 – 0,3$) [38-41]. Zana [42] estimó para una serie de micelas de bromuros de n-alquildodecildimetilamonio en función de la longitud de la cadena alquílica ($n_C = 2$ -10) mediante conductividad y potenciometría de electrodo selectivo de ion Br^-, con la suposición de que la concentración de iones libres del surfactante se mantiene constante encima de la CMC, y halló que α crece con la longitud de la cadena alquílica. Extrapolando los datos de Zana a $n_C = 12$ (DDAB), da $\alpha = 0,74$ a partir de mediciones con electrodo ion-selectivo y 0,87 a partir de conductimetría, lo que corrobora los resultados de Soltero y col. Sin embargo, McNeil y Thomas [43] estimaron de mediciones de conductividad que $\alpha \approx 0$ para vesículas de DDAB cerca de la CVC y explicaron sus resultados en términos de la baja curvatura de la superficie vesicular, que causaría un acercamientio de los grupos polares y un aumento de la captura de los contraiones. Sin embargo, Matsumoto [33] mostró mediante dispersión de bajo ángulo de rayos X que las vesículas tienen una superficie rugosa, hallando que la superficie efectiva de las vesículas es cinco veces la de una esfera lisa del mismo radio. Entonces esto aumenta la superficie por grupo polar, disminuye el potencial eléctrico superficial, y en consecuencia la atracción de los contraiones, aumentando α.
En resumen, como para otros surfactantes de doble cola, el DDAB tiene la tendencia a agregarse en estructuras con curvartura cercana a cero, es decir, vesículas, liposomas y mesofase laminares, debido a su parámetro de empaquetamiento IMN = $v/al_c \approx 0,62$ [44]. De hecho, el DDAB forma pequeñas vesículas unilaminares y no micelas a concentraciones entre 0,012 y 0,086 mM, dependiendo de la sensibilidad del método empleado, con una segunda transición detectada entre 0,36 y 0,66 mM, correspondiente a un crecimiento gradual de las vesículas generando grandes liposomas multilamelares.
En la CVC las vesículas son muy conductivas, pero a medida que crecen se hacen menos conductoras debido a que cada vez una mayor cantidad de portadores de carga (DDA^+ y Br^-) son capturados dentro de los agregados y retirados del proceso conductivo.

BIBLIOGRAFIA

1.-La Mesa C, Sesta B, *J. Phys. Chem*. **91**, 1450 (1987)
2.-Furuya, H, Moroi, Y, Sugihara G, *Langmuir* **11**, 774 (1995)
3.-Davis HT, Miller WG, Scriven LE, *J. Phys. Chem*. **84,** 2413 (1980)
4.-Franses EI, Ph.D. Thesis, Univ. of Minnesota, Minneapolis, MN (1979)
5.-Mysels KJ, Otter RJ, *J. Colloid Sci*. **16,** 462 (1961)
6.-Schulz PC, Hernándes-Vargas ME, Puig JE, *Latin American Appl. Res*. **25**, 153 (1995)
7.-Rodenas E, Sierra ML, *Langmuir* **12**, 1600 (1996)
8.-Goddard, ED, *Colloid Surf* **19**, 255 (1986)
9.-Nagarajan, R, *Colloids Surf*. **13,** 1 (1985)
10.-Schwuger, MJ, *J. Colloid Interface Sci*. **43**, 491 (1973)
11.-Turro NJ, Baretz, BH, Kuo, P-L, *Macromol.* **17**, 1321 (1984)
12.-Ruckenstein E, Huber G, Hoffmann, H, *Langmuir* **3**, 382 (1987)
13.-Xia J, Dubin PL, Kim, Y, *J. Phys. Chem*. **96,** 6805 (1991)
14.-Brown W, Fundin J, Miguel MG, *Macromol*, **25**, 7192 (1992)
15.-Hoffmann H, Huber G., *Colloids Surf.* **40,** 181 (1989)
16.-Gao Z, Wasylishen RE, Kwak, JCT, *J. Colloid Interface Sci*. **137,** 137 (1990)
17.-Goddard, ED, *Colloid Surf* **19**, 255 (1986)

18.-Nagarajan, R, *Colloids Surf*. **13,** 1 (1985)
19.-Cabane, B, *J. Phys. Chem*. **81**, 1639 (1977)
20.-Lissi EA, Abuin E, *J. Colloid Interface Sci*., **105**, 1 (1985)
21.-Brackman JC, Engberts JBFN, *J. Colloid Interface Sci*, **132**, 250 (1989)
22.-Gao Z, Wasylisken RE, Kwak JCT, *J. Phys Chem*. **95,** 462 (1991)
23.-Manabe M, Kawamura H, Yamashita A, Tokunaga S, *J. Colloid Interface Sci* **115**, 147 (1987)
24.-Hayase K, Hayano S., *Bull. Chem. Soc. Japn.*, **50**, 83 (1977)
25.-Shirahama K, Kashiwabara, T, *J. Colloid Interface Sci*. **36**, 65 (1971)
26.-Sasaki, T, Yasuda, M, Suzuki H, *Bull. Chem. Soc., Japn*, **48**, 2538 (1977)
27.-Schönfelder E, Hoffmann H, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. **98(6),** 842 (1994)
28.-J.F.A. Soltero, F. Bautista, E. Pecina, J.E. Puig, O. Manero, Z. Proverbio, P.C. Schulz, "Rheological Behavior in the Didodecyldimethylammonium Bromide/Water System", *Colloid Polym Sci* 278: 37-47 (2000)
29.-Ralston A W, Eggenberger DN, Brown PL (1948*) J Am Chem Soc 70*:977
30.-Brown GL, Grieger PF, Evers EC, Klaus CA (1947) *J Am Chem Soc* 69:1835
31,-Evers EC, Grieger PF, Klaus CA (1946) *J Am Chem Soc* 68:1137
32.-AsakawaT, Shiraishi T, Sunasaki S, Muyaguishi S (1995) *Bull Chem Soc Jpn* 68:2503
33.-Matsumoto T (1992) *Colloid Polym Sci* 270:492-497
34.-Hartley GS (1936) *Aqueous solutions of paraffin chain salts*. Herman et Cie, Paris
35.-Stiger D (1954) *Recl Trav Chim Pays Bas* 73:611
36.-Sugihara G, Era Y, Tunatsu M, Kunitake T, Lee S, Sasaki Y (1987) J Colloid Interface Sci 187:435
37.-Schonfelder, Hoffmann H (1994) *Ber Bunsenges Phys Chem* 98:842
38.- Anacker EW, Ghose HM (1963) *J Phys Chem* 67:1713
39.- Anacker EW, Westwell AE (1994) *J Phys Chem* 68:3490
40.- Zana R (1980) *J Colloid Interface Sci* 87:330
41.- Lianos P, Zana R (1983) *J Phys Chem* 87:1289
42.- Zana R (1980) *J Colloid Interface Sci* 78:330
43.- McNeil R, Thomas JK (1980) *J Colloid Interface Sci* 73:522
44. -Warr GG, Se nR, Evans DF, Trend JE (1988*) J Phys Chem* 92:774

-09-

MEDICIONES DE CONSTANTE DIELECTRICA

INTRODUCCION

Un experimento dieléctrico es primariamente un estudio sobre orientación molecular. Otras técnicas son sensibles a esta propiedad y se puede obtener una mejor imagen molecular completa se se usa un ataque experimental multitécnica.

La presencia de las partículas de una fase dispersa puede ejercer una influencia considerable en la ***constante dieléctrica*** del sistema disperso. En algunos casos, por ejemplo, en las emulsiones inversas no coaguladas (no floculadas), la constante dieléctrica del sistema está ligada a la fracción en volumen de las gotas en la emulsión Φ. Dujin demostró que la floculación (coagulación) de las gotas de emulsión provoca el incremento de la constante dieléctrica; en este caso, la magnitud Φ. resulta igual a la fracción en volumen de los flóculos en su totalidad (incluyendo también el medio de dispersión que entra en éstos).

Se observan efectos fuertes del crecimiento brusco de la constante dieléctrica al variar la frecuencia, a determinadas frecuencias, en los sistemas dispersos directos: soles y emulsiones, en que las partículas están rodeadas de una doble capa fuertemente desarrollada. Los valores insólitamente altos de la constante dieléctrica, característicos para los sistemas de este tipo están relacionados con el movimiento de la partícula como carga de gran magnitud con respecto a la atmósfera iónica que la rodea. Para altas frecuencias del campo exterior (ω) este movimiento es imposible, y la constante dieléctrica toma valores comunes. La observación de la dispersión de la constante dieléctrica (***dielectrometría***) es uno de los métodos eficaces de estudio de los sistemas dispersos.

Además de las aplicaciones que se ven más detalladamente en este curso, las mediciones dieléctricas se han usado para estudiar adsorción sobre sólidos y en sistemas multifásicos, detallados en la revisión de la referencia [**1**], en estudios de sedimentación [**2**], hidratación de macromoléculas [**3,4**], asociación dipolo-dipolo en moléculas fuertemente polares [**5**], geles [**6,7**], monocapas insolubles [**8],** asociación en líquidos polares puros como ácido docosanoico **[9**] y agregación en mezclas de agua/n-butoxietanol [**10**], cristales líquidos [**11**] y liposomas [**12**].

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

En sistemas dispersos la relación entre la polarización y el campo eléctrico aplicado está dada por:

$$\langle D \rangle = \langle \varepsilon \rangle \langle E \rangle \qquad (1)$$

donde <D> y <E> son la polarización media y el campo eléctrico medio aplicados, y <ε> la constante dieléctrica media.

Cuando la fracción en volumen Φ de las partículas dispersas es pequeña, la ec. (**1)** permite expresar <ε> en términos de ε_o, la constante dieléctrica del solvente, Φ y el momento dipolar efectivo d_e de la partícula.

Constante dieléctrica compleja

Los fenómenos dieléctricos son complicados por la conductividad. Los dieléctricos se denominan ***perfectos*** si no son conductores e ***imperfectos*** si son conductores. En un dieléctrico imperfecto el mecanismo de polarización actúa junto con una polarización adicional debida al desplazamiento de cargas reales en una distancia sustancial como resultado de la aplicación de un campo eléctrico. El concepto de ***constante dieléctrica compleja*** es introducido para describir los fenómenos de polarización en un dieléctrico imperfecto sobre la base de ecuaciones formalmente análogas a las que describen la polarización en dieléctricos perfectos. La necesidad de esto surge de considerar los métodos experimentales de medición de constantes dieléctricas determinando capacidad de un condensador en un campo eléctrico variable.

El proceso periódico se describe más simplemente por representación de las propiedades físicas en un plano complejo. En este plano, $e^{i\alpha}$ representa un vector unitario dibujado en el origen de coordenadas a un ángulo α del eje real. Las proyecciones de este vector en el eje real y el imaginario son respectivamente cos α y sen α, por lo que el número complejo se puede escribir:

$$e^{i\alpha} = \cos\alpha + i.\mathrm{sen}\,\alpha \qquad (2)$$

Si el tiempo es designado t, el vector $e^{i\omega t}$ rota uniformemente con frecuencia angular ω alrededor del origen de coordenadas, mientras que la parte real describe un movimiento armónico satisfaciendo la ley del coseno:

$$\text{Re } e^{i\omega t} = \cos \omega t \qquad (3)$$

En consecuencia, cualquier propiedad física que varíe armónicamente puede ser expresada en forma análoga. Por ejemplo, un voltaje que varíe cosinusoidalmente con el tiempo, $V(t) = V_o \cos \omega t$, puede ser representado por su análogo complejo:

$$V(t) = V_o\, e^{i\omega t} \qquad (4)$$

donde sólo la parte real tiene significado físico. El uso de un análogo complejo es conveniente no solamente debido a que describe gráficamente procesos en el plano complejo, sino también debido a la simplicidad de su formalismo matemático. Por ejemplo, la derivada de un exponencial es igual al exponencial por la derivada del exponente.

La corriente de conducción dentro del capacitor altera la carga en sus placas. En el tiempo dt, la carga de las placas cambia en la cantidad $dQ_{cond} = Idt$ de modo que:

$$I = \frac{dQ_{cond}}{dt} \qquad (5)$$

donde el subscripto ***cond*** indica que no es la variación total de carga sobre las placas, sino sólo la asociada con la conductividad. Si la variación de carga es armónica:

$$I = dQ = Qi\omega \qquad (6)$$

Teniendo en cuenta la naturaleza de la corriente alterna y la carga inducida en el capacitor, se puede demostrar que la capacidad del capacitor adopta la forma compleja:

$$C^* = C' + iC'' \qquad (7)$$

$$\text{donde } C'' = 1/R\omega \qquad (8)$$

donde R es la resistencia del capacitor:

$$R = \kappa S/l \qquad (9)$$

siendo κ la conductividad específica del dieléctrico y S/l las características geométricas del capacitor (S = sección y l = longitud). Con esto:

$$C^* = \varepsilon^* S/4\pi l \qquad (10)$$

siendo ε^* la constante dieléctrica compleja:

$$\varepsilon^* = \varepsilon^\circ + 4\pi\kappa^\circ/i\omega \qquad (11)$$

donde ε° y κ° son la constante dieléctrica y la conductividad específica del material entre placas. Puede verse que ε^* es definido como el cociente entre la carga del capacitor medida y la diferencia de potencial aplicado, igual que para materiales no conductores. Cuando la conductividad κ a la frecuencia ω difiere de la conductividad a frecuencia nula (campo eléctrico constante) κ_l, (de *low frecuency*) la forma de ε^* es:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - 4\pi i\kappa_l/\omega - i\varepsilon'' \qquad (12)$$

donde

$$\varepsilon'' = \frac{4\pi(\kappa - \kappa_l)}{\omega} \qquad (13)$$

cantidad denominada ***pérdida dieléctrica***, y que refleja la contribución a la pérdida de energía de los procesos de relajación que ocurren en un campo variable. El corrimiento de fase entre la carga entre placas Q(t) y la diferencia de potencial eléctrica variable V(t) es entonces relacionada a una conductividad independiente de

la frecuencia a través del dieléctrico κ_l y a un tiempo finito para establecer la polarización dentro de la sustancia dieléctrica, lo que determina ε".

Cualquier proceso de polarización está caracterizado por un tiempo de relajación finito, de modo que a suficientemente alta frecuencia, cuando el período del campo es conmensurable con el tiempo de relajación, el corrimiento de fases entre la polarización y el campo se hace perceptible y se manifiesta en una pérdida dieléctrica. Esto significa que la capacitancia, y la constante dieléctrica, no sólo son complejas, sino que además dependen de la frecuencia. La dependencia de la constante dieléctrica compleja con la frecuencia está dada por la ecuación (**11).** La parte real ε' de constante dieléctrica también depende de la frecuencia a frecuencias no demasiado bajas, puesto que la polarización comienza a retardarse detrás de los valores instantáneos del campo eléctrico.

En el caso de sistemas dispersos, se introduce la constante dieléctrica compleja de un medio disperso, usualmente un líquido. Debe ser recordado que los valores de la constante dieléctrica y la conductividad de los líquidos no dependen de la frecuencia sobre un amplio intervalo de ésta. Se restringirá este tratamiento a tales frecuencias razonablemente bajas y se indicarán la constante dieléctrica y la conductividad del medio disperso con ε_o y κ_o, respectivamente.

Si ε^* tiende a ε_o cuando $\omega \rightarrow \infty$, y entonces $i\omega\varepsilon^* \rightarrow \kappa_l$ cuando $\omega \rightarrow 0$, es natural interpretar a la cantidad $i\omega\varepsilon^*/4\pi$ como el análogo complejo de la conductividad:

$$\kappa^* = i\omega\varepsilon^*/4\pi \qquad (14)$$

$$\kappa^* = \kappa_l + i\omega\varepsilon_l/4\pi \qquad (15)$$

Está claro de consideraciones físicas que la principal contribución en la región de altas frecuencias es proporcionada por las propiedades dieléctricas, mientras que en la región de bajas frecuencias se debe a propiedades de conductividad. Esto justifica la introducción de dos características que en general son equivalentes, que se expresan en términos mutuos por la ecuación (**14).** La cantidad $\varepsilon^* + 4\pi\kappa/\omega$ se llama ***factor de pérdida***, proporcional al calor generado como pérdida de energía, y el ***factor de disipación*** o ***pérdida tangente***,

$$\text{tg}\,\delta = \frac{\varepsilon^* + 4\pi\kappa/\omega}{\varepsilon'} = \frac{C^*}{C'} \qquad (16)$$

donde el ángulo δ se denomina ***ángulo de pérdida***.

La dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia se conoce como ***dispersión dieléctrica***. Una propiedad interesante de los sistemas heterogéneos es que muestran dispersión dieléctrica a frecuencias sustancialmente corridas con relación a las frecuencias características de dispersión de las sustancias que constituyen el sistema. El problema de la teoría de fenómenos dieléctricos en medios heterogéneos consiste en expresar la constante dieléctrica media $<\varepsilon>$ en términos de las características volumétricas de los componentes y parámetros de la interfase. Se usa como modelo el circuito de la **Figura 1**.

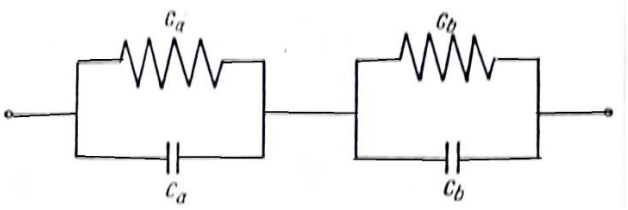


Figura 1: Modelo de formación de las leyes de dependencia con la frecuencia de la conductividad y constante dieléctrica en un sistema heterogéneo [**13**] .

De este modelo surge que, si C_h y C_l son las capacitancias a frecuencia muy alta o muy baja ($\omega\tau >> 1$ o $\omega\tau << 1$), siendo τ un único tiempo de relajación, se tiene una gráfica del tipo de la **Figura 2**.

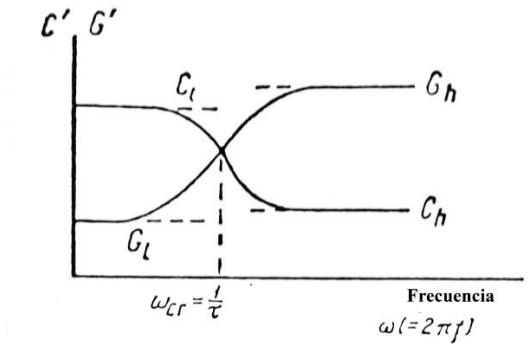


Figura 2: Dependencia con la frecuencia de la capacitancia C' y la conductancia G' (=1/R') de un sitema heterogéneo [**13**].

Si la dependencia con la frecuencia de la parte real de la capacitancia crece monótonamente con la reducción de frecuencia, se obtiene una curva de C" con un máximo

$$C'' = \frac{\omega\tau(G_h - G_l)}{1 - (\omega\tau)^2} \qquad (17)$$

La frecuencia a la cual se obtiene el máximo se llama ***frecuencia crítica*** o ***característica***, definida por la condición

$$\omega_{cr}\tau = 1 \qquad (18)$$

La dispersión ocurre en casi todos los casos, salvo cuando

$$C_a G_b = C_b G_a \qquad (19)$$

En el caso de que sólo existe un tiempo de relajación, la dependencia de G'/ω con C' puede ser expresada en el plano complejo por un semicírculo (**Figura 3**). La construcción de este círculo a partir de datos experimentales es una forma convencional para determinar la existencia de un único tiempo de relajación.

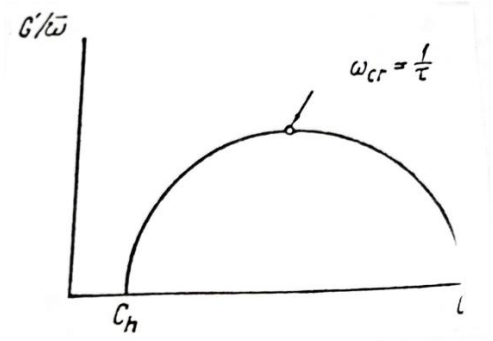


Figura 3: Gráfico de G'/ω vs. C' para un sistema heterogéneo. [**13**]

Explicación de la dispersión dieléctrica debida a la polarización interfasial

Una de las características de la dispersión dieléctrica debida a polarización interfasial es que las emulsiones W/O la muestran, mientras que las O/W no lo hacen. Para explicar este hecho obsérvese la **Figura 4**, correspondiente la aplicación de un voltaje continuo a dispersiones de partículas esféricas entre placas paralelas de un condensador. Para mayor claridad, se indican de diferente forma varios tipos de cargas. Una carga inducida electrostáticamente se indica con ∇. Este tipo de cargas se acumula en las cercanías de los electrodos y en los límites de fases. En los límites de fases hay dos tipos de cargas conductivas. Una de ellas es capaz de ser transferida a través del límite de fase de los dieléctricos y es fácilmente descargable en los electrodos, y se indica con ●. La otra carga conductiva está unida a los límites de fases y no puede ser descargada, indicándose con el símbolo o. Estas características no son intrínsecas de cada una de las cargas, sino que en promedio dependen de las conductividades y las constantes dieléctricas de las dos fase que forman el límite.

En el momento de aplicar el voltaje continuo a los electrodos, aparece en el espacio entre placas una cierta cantidad de carga dieléctrica ∇, pero no carga conductiva. La distribución de carga, consecuentemente, muestra el comportamiento de una mezcla binaria cuyas fases constituyentes poseen solamente las contantes dieléctricas mostradas en la **Figura 4a**.

A medida que pasa el tiempo, las cargas conductivas aparecen, resultando en estados de distribución de carga bastante diferentes en emulsiones W/O y O/W.

En la emulsión del tipo W/O, donde la conductividad es mayor en los glóbulos que en el medio continuo, las cargas conductivas o aparecen dentro de los glóbulos (**Figura 4b**). Puesto que éste está aislado por la fase oleosa, que en general es un aislante efectivo, las cargas conductivas o son incapaces de transferirse del glóbulo a la fase oleosa.

Una vez que pasó suficiente tiempo, (**Figura 4c**), se acumula una alta densidad de cargas conductivas o dentro del glóbulo, mientras que sólo una pequeña cantidad de ellas (●) pueden fluír fuera del glóbulo debido a la ligera conductividad de la fase oleosa. También aparece una pequeña carga conductiva en la fase oleosa que rodea al glóbulo, que es fácilmente descargada en los electrodos (marcados con cuatro ● en la figura). Por otro lado, el instrumento usado para medir constantes dieléctricas sólo es capaz de discriminar dos tipos de cargas: una que puede ser descargada y otra que no puede ser descargada en los electrodos. En otras palabras, todas las cargas conductivas contenidas en el glóbulo en la **Figura 4c** son observadas por el instrumento como si fueran ∇. Consecuentemente, el resultado observado con el instrumento a $t \rightarrow \infty$ se muestra en la **Figura 4d** distinguiendo solamente entre dos tipos de cargas: una ∇ que produce la constante dieléctrica aparente, y la otra o, la conductividad aparente.

Una comparación de los estados a $t = 0$ y $t \rightarrow \infty$ muestran que en el primer caso hay una pequeña cantidad de ∇, mostrando una pequeña constante dielectrica (**Figura 4a**), mientras que en el segundo (**Figura 4d**) la cantidad de ∇ creció generando un gran valor de la constante dieléctrica.

Justo luego de la aplicación del voltaje continuo a $t = 0$, el sistema está en un estado transiente de no equilibrio. Cuando $t \rightarrow \infty$ el sistema está en equilibrio. Si se aplica un campo alterno de baja frecuencia, un ciclo es suficientemnente largo como para que el sistema pueda seguir los estados de equilibrio en cualquier momento del campo variable aplicado en el ciclo. Es decir, a bajas frecuencias las características de la constante dieléctrica medida son las de $t \rightarrow \infty$ en un campo continuo.

A muy altas frecuencias de voltaje alterno, con ciclos muy cortos, el campo cambia tan rápidamente que el sistema permanece solamente en los estados transientes muy lejos del estado de equilibrio durante todo el ciclo. Esto significa que las características en el campo de alta frecuencia corresponden a la parte inicial de los transientes, es decir, a $t = 0$ en el campo continuo. Los diferentes valores de la constante dieléctrica entre $t = 0$ y $t \rightarrow \infty$ corresponden a cambios en la constante dieléctrica con la frecuencia del campo alterno aplicado. Esta dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia se denomina ***polarización interfasial***, debido a las cargas inductivas se acumulan en la interfase o los límites entre fases, resultando en un aumento en la polarización dieléctrica aparente.

En los sistemas O/W, donde la fase continua es altamente conductora comparada con los glóbulos dispersos, una gran cantidad de carga conductiva está en la fase continua siendo descargada en los electrodos como se muestra en la **Figura 4b** con seis puntos ●. Luego de un tiempo largo, una pequeña cantidad de cargas conductivas (señaladas en la **Figura 4c** con cuatro ● y dos o) se producen dentro del glóbulo oleoso rodeado de agua conductora. Consecuentemente, mucha de la carga conductiva puede pasar a través de la interfase y se descargan en los electrodos, como se ilustra con cuatro marcas ● en la figura, y muy pocas de ellas quedan dentro del glóbulo, como se ilustra con dos ●. Sin embargo, el instrumento detecta las cargas ● como si fueran ∇, y da información acerca de la proporción de cargas o y ●, como se ve en la **Figura 4d** (para sistemas O/W). Una comparación entre los pasos A y D revela que el número de cargas ∇ es aproximadametne el mismo para $t = 0$ y para $t \rightarrow \infty$.

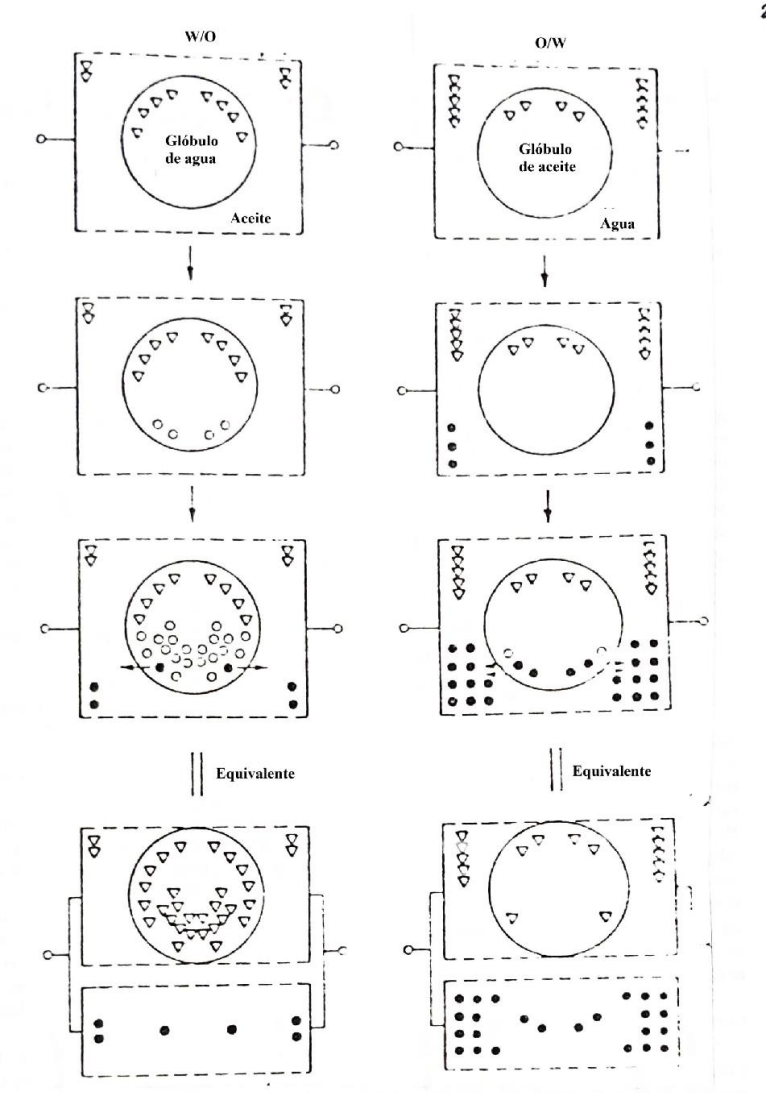


Figura 4: Explicación de la polarización interfasial para sistemas dispersos de partículas esféricas: ∇: cargas inductivas no descargables, permaneciendo en los límites de los electrodos; o: carga conductiva no descargable, unida a los límites de la fase interna; ●: carga conductiva descargable, que puede pasar a través de los límites de fase. El intrumento es incapaz de distinguir entre dos tipos de cargas, ∇ y ●, las cuales son detectadas como si ambas fueran ∇. Las cargas dentro y fuera del glóbulo son observadas como cargas conductivas por el intrumento [**14**].

En otras palabras, la constante dieléctrica es aproximadamente la misma a bajas y a altas frecuencias, es decir, no muestra dependencia con la frecuencia.

Esta explicación es simplificada y para una discusión detallada ver la referencia [**14**]

Constante dieléctrica compleja de un sistema disperso

El problema de la constante dieléctrica de un sitema disperso fue estudiado inicialmente por Maxwell en 1892 y proseguido por Volger [**15**] y Wagner. Para un sistema consistente en partículas esféricas no conductoras con constante dieléctrica ε_1, disperso en un medio no conductor con constante dieléctrica ε_o, se deduce la fórmula de Wagner [**16**]:

$$\langle\varepsilon\rangle = \varepsilon_o \frac{2\varepsilon_o + \varepsilon_1 - 2(\varepsilon_o - \varepsilon_1)}{2\varepsilon_o + \varepsilon_1 + \Phi(\varepsilon_o - \varepsilon_1)} \qquad (20)$$

donde $\Phi = 4\pi a^3 N/3$ es la fracción en volumen de la fase dispersa. En este caso la polarización adicional y la desviación de la constante dieléctrica de la mezcla de la de la fase dispersa son debidas a la generación por el campo interno de cargas de polarización en la interfase entre los medios con diferente constante dieléctrica.

Esta ecuación es válida para bajos valores de Φ porque no tiene en cuenta la polarización mutua de las partículas. Si se expande en serie de potencias de Φ, se puede retener al término lineal, dando la expresión para el cambio de constante dieléctrica debido a la presencia de una pequeña fracción en volumen de partículas dispersas:

$$\delta\varepsilon = \langle\varepsilon\rangle - \varepsilon_o = \frac{3\varepsilon_o(\varepsilon_1 - \varepsilon_o)}{2\varepsilon_o + \varepsilon_1}\Phi \qquad (21)$$

Partículas conductoras en un medio no conductor

Considérese ahora el caso en que el medio de dispersión es no conductor, mientras que las partículas conductoras dispersas no están en contacto, lo que elimina la formación de puentes conductores entre electrodos, que podrían formarse mediante cadenas de partículas conductoras (percolación). En condiciones estáticas no habrá corriente dentro de las partículas. Se produce una acumulación de iones positivos del lado del electrodo negativo de la partícula, y de iones negativos del otro lado, cuando se aplica el campo eléctrico variable, produciendo una ***polarización por migración***. [**17**]. Las cargas se generan en las interfases, por lo que se denominan también ***polarización superficial***. Esta polarización se acompaña por un incremento del campo eléctrico de la carga de polarización dirigido contra el campo externo aplicado. Este crecimiento termina cuando el campo de la carga de polarización compensa completamente al campo aplicado, de modo que no hay campo o corriente en una partícula en condiciones estáticas.

Cuanto mayor es la constante dieléctrica de un material disperso no conductor, menor es el campo dentro de la partícula, y su completa desaparición sólo se da si la constante dieléctrica es infinita, por lo que que para partículas conductoras en un campo externo estático se puede considerar que la constante dieléctrica es infinita. De modo que, para campos eléctricos aplicados estáticos en sistemas dispersos de partículas conductoras en medios no conductores, las ecuaciones (**20)** y (**21)** pueden describir la situación comparándolas con las de partículas de constante dieléctrica infinita.

Si el campo es variable y la frecuencia es baja, las partículas pueden acomodar sus cargas de modo que no haya campo dentro de ellas. Consecuentemente, la partícula puede ser tratada como teniendo constante dieléctrica infinita al calcular la ε del sistema disperso. En el intervalo de altas frecuencias, las cargas libres no pueden redistribuirse para seguir el campo macroscópico externo y la constante dieléctrica prevaleciente no es afectada por polarización por migración. Así p. ej., su valor para gotículas de agua es cercana a 80. Consecuentemente, la constante dieléctrica del sistema será diferente a bajas y a altas frecuencias. La constante a bajas frecuencias se designa ε_l, y la de altas frecuencias como ε_h[q] y estos son los valores límites de ε(ω). La dependencia de ε con ω es la ***ecuación de dispersión***, y el intervalo de frecuencias dentro de la cual ε varía es la ***región de dispersión***. En esta región la polarización por conducción no se manifiesta completamente.

Partículas conductoras en un medio conductor

En este caso, se puede tratar el sistema despreciando la polarización superficial como el de un dieléctrico dentro de otro, reemplazando ε_o y ε_1 por $\varepsilon^\bullet_o$ y $\varepsilon^\bullet_1$, las constantes dieléctricas complejas, obteniéndose la fórmula de Wagner:

$$\langle\varepsilon^*\rangle = \varepsilon^\bullet_o \frac{2\varepsilon^\bullet_o + \varepsilon^\bullet_1 - 2\Phi_p(\varepsilon^\bullet_o - \varepsilon^\bullet_1)}{2\varepsilon^\bullet_o + \varepsilon^\bullet_1 + \Phi_p(\varepsilon^\bullet_o - \varepsilon^\bullet_1)} \qquad (22)$$

y luego de sustituir las expresiones:

$$\langle\varepsilon^*\rangle = \langle\varepsilon\rangle - 4\pi i\kappa/\omega, \quad \varepsilon^\bullet_o = \varepsilon_o - 4\pi i\kappa_o/\omega, \qquad \varepsilon^\bullet_1 = \varepsilon_1 - 4\pi i\kappa_1/\omega$$

se obtiene:

$$\langle\varepsilon^*\rangle = \langle\varepsilon^*_h\rangle - \frac{\langle\varepsilon_l\rangle - \langle\varepsilon_h\rangle}{1 + i\omega\tau} - 4\pi i\langle\kappa_l\rangle/\omega \qquad (23)$$

[q] De *low* y *high*.

donde ε_l y κ_l son la constante dieléctrica y conductividad específica a baja frecuencia, y ε_h la constante dieléctrica a alta frecuencia.

Para el tiempo de relajación τ y la constante dieléctrica y conductividad límites:

$$\tau = \frac{.1.}{4\pi} \frac{2\varepsilon_o + \varepsilon_1 + \Phi(\varepsilon_o - \varepsilon_1)}{2\kappa_o + \kappa_1 + \Phi(\kappa_o - \kappa_1)} \qquad (24)$$

$$\varepsilon_h = \frac{2\varepsilon_o + \varepsilon_1 - 2\Phi(\varepsilon_o - \varepsilon_1)}{2\varepsilon_o + \varepsilon_1 + \Phi(\varepsilon_o - \varepsilon_1)} \qquad (25)$$

$$\varepsilon_l - \varepsilon_h = \frac{9(\varepsilon_o\kappa_1 - \kappa_o\varepsilon_1)^2\Phi\,(1 - \Phi)}{[2\varepsilon_o + \varepsilon_1 + \Phi(\varepsilon_o - \varepsilon_1)][2\kappa_o + \kappa_1 + \Phi(\kappa_o - \kappa_1)]^2} \qquad (26)$$

$$<\kappa_1> = \kappa_o \frac{2\kappa_o + \kappa_1 - 2\Phi(\kappa_o - \kappa_1)}{2\kappa_o + \kappa_1 + \Phi(\kappa_o - \kappa_1)} \qquad (27)$$

Se puede ver que la dispersión dieléctrica ocurre cuando $\varepsilon_o\kappa_1 \neq \kappa_o\varepsilon_1$, es decir, virtualmente siempre.

La teoría de Maxwell-Wagner fue extendida a inclusiones elipsoidales por Sillars [**18**] y Fricke [**19**], y para pequeñas fracciones en volumen por Hanai [**20**].

La teoría de Maxwell-Wagner supone que la acumulación de cargas en la interfase que separa los diversos medios por migración produce una carga superficial. Sin embargo, lo que realmente sucede es que las cargas se distribuyen en una capa de espesor de la distancia de Debye, y la acumulación de cargas en la superficie produce un flujo de difusión en dirección opuesta, aparentemente notado primero por Frenkel [**21**].

Trukhan [**22**] investigó el efecto de la naturaleza finita del espesor de la región de la localización de la carga libre de polarización sobre las propiedades dieléctricas de los sistemas dispersos. Estudiaron el sistema de partículas esféricas conductoras de radio r en un medio no conductor. Su tratamiento da:

$$<\varepsilon^*> = \varepsilon_o^*\left(1 + 3\Phi \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_1 + \beta^*}{2\varepsilon_o + \varepsilon_1 - 2\beta^*}\right) \qquad (28)$$

donde

$$\beta^* = \frac{\kappa^2}{\gamma^2} \frac{[3 + (\gamma r)^2]\,\mathrm{th}\,(\gamma r) - 3\gamma r}{[2 + (\gamma r)^2]\,\mathrm{th}\,(\gamma r) - 2\gamma r} \qquad (29)$$

y

$$\gamma^2 = \kappa^2 + i\omega/D \qquad D = \text{coeficiente de difusión iónico}$$

$$\kappa^2 = \frac{8\pi F^2 C_o}{\varepsilon RT} \qquad (30)$$

siendo κ la recíproca de la distancia de Debye. La expresión de la frecuencia característica de dispersión es la generalización de la fórmula de Wagner para $\kappa r \sim 1$:

$$\omega_{cr} = 4\pi \frac{2k_1 + k_2}{(2\varepsilon_o + \varepsilon)} \frac{(\kappa r)^2\,\mathrm{th}(\kappa r/2) - 4(\varepsilon_o/\varepsilon_1 - 1)[2\,\mathrm{th}\,(\kappa r/2) - \kappa r]}{(\kappa r)^2\,\mathrm{th}\,(\kappa r/2) + 6[2\,\mathrm{th}\,(\kappa r/2) - \kappa r]} \qquad (31)$$

Para el valor estático de la parte real del incremento específico en la constante dieléctrica compleja, es decir, cuando $\delta'(0) = \mathrm{Re}\,[(<\varepsilon^*>/\varepsilon_o - 1)/\Phi_p]|_{\omega\to 0}$, la ecuación (**28)** da:

$$\delta'(0) = 3\frac{(\kappa r)^2\,\mathrm{th}\,(\kappa r/2) + 2(2 + \varepsilon_o/\varepsilon_1)[2\,\mathrm{th}\,(\kappa r/2) - \kappa r]}{(\kappa r)^2\,\mathrm{th}\,(\kappa r/2) + 4(1 - \varepsilon_o/\varepsilon_1)[2\,\mathrm{th}\,(\kappa r/2) - \kappa r]} \qquad (32)$$

En el caso límite de capas de disfusión relativamente delgadas las ecuaciones (**28)** y (**32)** se convierten en las fórmulas correspondientes de Maxwell-Wagner, lo que es natural porque estas últimas fueron obtenidas suponiendo que el espesor de la doble capa de difusión puede ser despreciada. Al reducir κr crece la frecuencia característica de dispersión, mientras $\delta'(0)$ crece, puesto que una capa de difusión gruesa no proporciona pantalleo completo del campo externo a las inclusiones, lo que corresponde al máximo

valor de $\delta'(0)$. Aparecen sustanciales desviaciones de la teoría de Maxwell-Wagner para $\varepsilon_o/\varepsilon_1 = 10$ cuando $\kappa\tau \leq 1$. para $\varepsilon_o/\varepsilon_1 = 1$ cuando $\kappa\tau \leq 10$ y para $\varepsilon_o/\varepsilon_1 = 10^{-4}$ cuando $\kappa\tau \leq 100$.

Inclusiones conductoras en un medio no conductor

Para inclusiones conductoras en un medio no conductor, $\varepsilon_1 >> \varepsilon_o$, y la teoría de Maxwell-Wagner es válida aun a altas conductividades de las partículas. En los experimentos de Hanai [**23**] el tamaño de las partículas excedía de 1 μm, mientras que la conductividad era tal que $\kappa\tau \sim 100$. Notar además que en la ecuación (**31**) ω_{cr} es dependiente del tamaño de las partículas, mientras que en las teorías de Wagner y Hanai no lo es. Consecuentemtne el espectro de tiempos de relajación encontrado por Terenin [**24**] puede ser debido a la distribución en volumen de la carga de polarización.

El refinamiento de Trukhan de la teoría de Maxwell-Wagner es especialmente importante para interpretar mediciones de la conductividad de pequeños objetos orgánicos [**25**] y biológicos [**26**] .

Efecto de la conductividad superficial sobre los fenómenos dieléctricos

El primer tratamiento teórico del efecto de la doble capa en las propiedades dieléctricas de las suspensiones fue realizado por O'Konski [**27-29**]. Supone que la doble capa introduce una conductividad superficial de las partículas independiente de la frecuencia, debido a la alta concentración de portadores de carga dentro de la doble capa. Sus resultados son válidos para $\kappa\tau >> 1$. El factor responsable de la distribución de carga debido a un campo aplicado son la migración tangencial de los iones en la capa superficial de conductividad aumentada, permitiéndose además un intercambio de iones entre la doble capa y la masa de la solución. La presencia de la conductividad superficial κ_{sup} conduce a reemplazar en las fórmulas de Wagner la conductividad en masa κ por $\kappa + 2\kappa_{sup}/r$.

Schwarz [**30**] examinó las propiedades de dispersiones a baja frecuencia con un modelo que emplea una conductividad superficial dependiente de la frecuencia, pero suponiendo que los iones de la doble capa no pueden intercambiarse con el medio. Se supone que los contraiones cerca de la capa cargada están unidos lo suficientemente fuerte como para que el campo externo no los pueda remover de la superficie, pero que están capacitados para moverse a lo largo de la misma en respuesta al componente tangencial del campo. El campo externo puede inducir diferencias grandes en la concentración de los iones unidos, dando lugar a la aparición de grandes flujos de difusión tangenciales. Si el campo es constante, la migración y la corriente tangenciales se compensan mutuamente, apareciendo una distribución de Boltzmann de los iones unidos a lo largo de la superficie. En un campo variable esta distribución de Bolzmann no se establece y esto es responsable de la dependencia con la frecuencia de la conductividad superficial. El mismo modelo se usó para calcular la polarización y constante dieléctrica de una suspensión de partículas cilíndricas [**31,32**].

El tiempo de relajación dieléctrica τ es dependiente en este modelo de la velocidad de difusión superficial de los iones a lo largo del tamaño de la partícula, es decir, es aproximadamente igual a r^2/D_s, siendo D_s el coeficiente de difusión de los iones unidos a la superficie.

Schurr [**33**] revisó los modelos anteriores sobre la base de una doble capa compuesta de la capa de Stern y la de Gouy-Chapman, en la cual la primera tiene iones unidos y la segunda puede intercambiarlos con el medio.

Proceso de difusión fuera de la doble capa y dispersión dieléctrica de baja frecuencia.

En medios dispersos con medio de dispersión conductor puede haber una componente real de la constante dieléctrica de muy alto valor. La causa de la amplificación de la misma es el tiempo finito necesario para establecer un estado estacionario. En un medio conductor, el campo eléctrico de polarización de las inclusiones produce corrientes en fase con él. Puesto que los campos eléctricos de polarización están retardados detrás del campo eléctrico aplicado, las corrientes de conducción inducidas por el primero tendrán también un retardo de fase relativo a la del campo aplicado y aparecerán como corrientes de desplazamiento relativas a ésta última. Por otro lado, la aparición de corrientes de desplazamiento grandes en un espécimen a bajas frecuencias se puede censar experimentalmente como una alta constante dieléctrica del mismo.

El tiempo de relajación requerido para establecer la diferencia de concentración electrolítica fuera de la doble capa de una partícula de dimensión lineal l cuando $\kappa l >> 1$ es nuevamente

$$\tau_D = l^2/D_s \qquad (33)$$

y el efecto de seguir lentamente la diferencia de concentración fuera de la doble capa por los flujos tangenciales de iones de la parte difusa de la doble capa resulta en un campo de polarización sobre la partícula retardado detrás del campo eléctrrico a bajas frecuencias del orden de $\omega_{cr} \sim \tau_D^{-1}$. Esto a su vez resulta en una

mayor constante dieléctrica a bajas frecuencias de soluciones coloidales y soluciones de polielectrolitos con solvente conductor.

Suspensiones de esferas no conductoras con baja carga en agua

Los tiempos de relajación τ dependen del mecanismo molecular de conducción. Si el mecanismo involucra reorientación rotacional de dipolos de esferas de radio R, entonces [**34**]:

$$\tau = 4\pi\mu R^3/k_BT \qquad (34)$$

Para soluciones coloidales y suspensiones en agua, las partículas están rodeadas por una doble capa eléctrica. Schwan y col. [**35**] mostraron que para microesferas de poliestireno dispersas en solución acuosa:

$$\tau \propto R^2 \text{ y } \nu_o \propto 1/R^2 \qquad (35)$$

Esta dependencia indica que no hay involucrado un mecanismo de orientación y es consistente con el hecho de que el momento dipolar de las partículas esféricas es despreciable.

Para microesferas de poliestireno de diámetro d (en μm) y fracción en volumen Φ, Schwan y col. [**35**] hallaron:

$$\tau\,(s) = 2{,}89\text{x}10^{-4}d^2$$

$$\nu_o\,(Hz) = 550d^{-2} \qquad (36)$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_o - \varepsilon_\infty = 1{,}7\text{x}10^5\Phi d$$

$$\Delta\kappa\,(\mu S/cm) = \kappa_o - \kappa_\infty = 52\Phi/d$$

ecuaciones que permiten estimar el tamaño de partículas no conductoras con características de carga superficial similar a las del poliestireno (1/500 Å^2), aunque la última no da datos concordantes para la totalidad de los tamaños examinados por Schwan y col.

El proceso de relajación de baja frecuencia

La espectroscopía dieléctrica proporciona más información que los métodos estáticos de movilidad o conductividad debido a la presencia de la relajación dieléctrica a frecuencias por debajo de 100 kHz [**35-37**]. Esta relajación es de particular interés debido a que surge del comportamiento temporal de procesos de transporte que polarizan la doble capa eléctrica. Los efectos debidos a transporte en la doble capa difusa están incluidos en la teoría electrocinética clásica [**38,39**] y están disponibles las predicciones para la permitividad y la conductividad como función de la frecuencia. Consecuentemente, dado el tamaño de partícula, la composición del electrólito y el potencial ζ, las predicciones teóricas pueden ser comparadas con los resultados experimentales. Sin embargo, las predicciones de constante dieléctrica a baja frecuencia son sustancialmente menores que las experimentales [**36,40,41**] Las discrepancias sistemáticas pequeñas en los experimentos de campos estáticos [**42-44**], son amplificados grandemente en mediciones de respuesta a baja frecuencia.

Para profundizar el tema se pueden encontrar estudios teóricos avanzados de relajación dieléctrica en las referencias [**45-51**].

LAS DIVERSAS DEPENDENCIAS CON LA FRECUENCIA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA

Interpretación del gráfico de Cole-Cole

El gráfico de Cole-Cole [**52**] surge de la ecuación de un semicírculo [**53**]:

$$[\varepsilon - (\varepsilon_o + \varepsilon_\infty)/2]^2 + \varepsilon''^2 = [(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)/2]^2 \qquad (37)$$

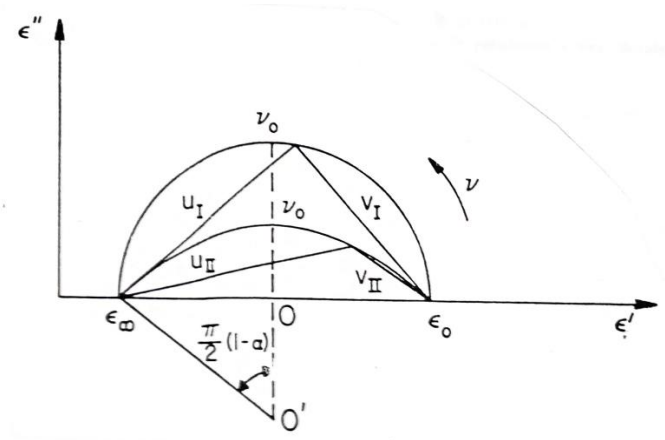


Figura 5: Gráficos típicos de Cole-Cole para un único tiempo de relajación (I) y una distribución de tiempos de relajación (II) [ecuación (40)] [**54**]

El método implica graficar ε" vs. ε a cada frecuencia (**Figura 5**). Si los datos caen en un arco circular con centro en el eje ε, entonces hay un solo tiempo de relajación $\tau = 1/2\pi\nu_o$. Las intersecciones del semicírculo con el eje ε dan ε_o y ε_∞. Alcanzan una serie de datos a unas pocas frecuencias para encontrar los tres parámetros. Sin embargo, si los datos caen sobre un arco circular con el centro debajo del eje ε **(Figura 5 II**), entonces existe una ancha distribución de tiempos de relajación. Para describir estos arcos asimétricos, Cole y Cole [**52**] eligieron una función empírica, que representa bien los datos experimentales:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \qquad (38)$$

determinándose α del gráfico de Cole-Cole como se muestra en la **Figura 5 II.** La frecuencia característica ν_o para los valores de u y v definidos en la **Figura 5 II**, se obtiene de la ecuación

$$u/v = = (2\pi\nu_o\tau)^{1-\alpha} \qquad (39)$$

El parámetro α es una medida de la distribución de tiempos de relajación si ésta es de la forma:

$$F.d\log(\tau/\tau_o) = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{\operatorname{sen}\alpha\pi}{\cosh[1-\alpha)\log(\tau/\tau_o)] - \cos\alpha\pi}\right] d\log(\tau/\tau_o) \qquad (40)$$

Para α = 0,5, el 95 % de los tiempos de relajación caen en el intervalo $0{,}001\tau_o < \tau < 1000\tau_o$. Para α = 0,75, sólo el 72 % cae en ese intervalo.

El gráfico de Robert Cole **(Figura 6)**

Se puede poner la constante dieléctrica en función de la conductividad específica, dando, si hay un sólo tiempo de relajación, una línea recta de pendiente $-\tau/\varepsilon_r$, donde ε_r corresponde a la constante dieléctrica en la frecuencia de relajación. [**35,55**]

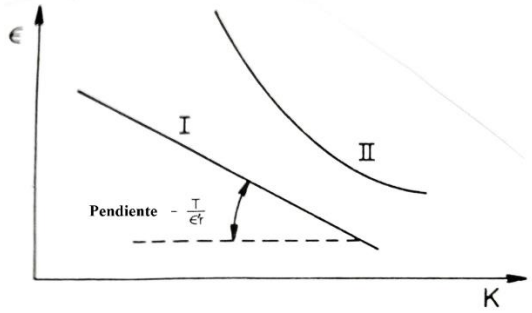


Figura 6: Gráfico de Robert Cole para un único tiempo de relajación (I) y una distribución de tiempos de relajación (II). [**54**]

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0\kappa_\infty - \varepsilon_\infty\kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_0} - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\kappa_\infty - \kappa_0}\kappa \qquad (41)$$

o

$$\varepsilon = (\varepsilon_o + \tau\kappa_o/\varepsilon_r) - (\tau/\varepsilon_r)\kappa \qquad (42)$$

Para una distribución de tiempos de relajación, el gráfico de Robert Cole no es una línea recta. La desviación de la recta es una medida de la distribución del tamaño de las partículas, con tiempos de relajación en el intervalo detectable por el intervalo de frecuencias disponible. El gráfico de Robert Cole no requiere una medición precisa de la conductividad a frecuancia nula κ_o, que es necesaria para calcular ε" para calcular el gráfico de Cole-Cole. Para frecuencias características de 100 Hz a 10 kHz, cuanto más baja es la frecuencia más difícil es medir κ y ε debido a mayor polarización de los electrodos y menor resolución de los puentes [**35**]. Las incertezas en κ_o producen grandes incertezas en ε", que iguala a $(\kappa - \kappa_o)/2\pi\nu\varepsilon_r$ especialmente a bajas frecuencias. Si entonces, el gráfico de Cole-Cole se desvía de la forma circular, la determinación del tiempo de relajación característico τ es difícil.

El gráfico de Cole - Cole no puede describir distribuciones sesgadas de tiempos de relajación [**56**].

Otros tipos de dependencia con la frecuencia de las constantes dieléctricas

Regla del arco semicircular para un sistema con relajación única.

Hay muchos ejemplos de comportamiento dieléctrico representados por un arco semicircular en el plano complejo. La constante dieléctrica compleja está dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_h}{1 + i\omega\tau} \qquad (43)$$

Alternativamente,

$$\varepsilon' = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_h}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad (44)$$

y

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_l - \varepsilon_h)\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad \omega = 2\pi f \qquad (45)$$

donde ε_l y ε_h son las constantes dieléctricas límites a baja y alta frecuencia, respectivamente. La **Figura 7** muestra las características gráficas de este tratamiento.

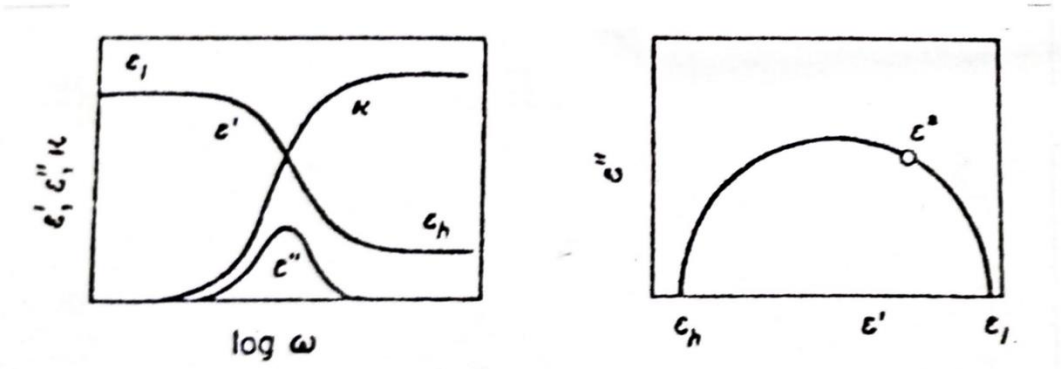


Figura 7: gráficos de la dependencia con la frecuencia y del plano complejo para sistemas que siguen la regla del arco semicircular con tiempo de relajación única [**14**].

Originalmente, la forma funcional de la ecuación (**43)** fue encontrada en la teoría de polarización interfasial propuesta por Maxwell [**57]**. Luego Debye [**34**], tomando en consideración la orientación de los dipolos moleculares sujetos a un campo eléctrico externo, dedujeron una expresión teórica dada por la ecuación (**43)** para dispersión dieléctrica anómala en líquidos y sólidos polares. En el tratamiento de Debye un sistema que muestra este comportamiento se denomina sistema de relajación única.

Este tipo de dispersión dieléctrica se encuentra en una variedad de dieléctricos líquidos tales como agua, alcoholes y algunas soluciones de proteínas, y se ha discutido en relación con el carácter de las partes polares de los constituyentes moleculares. Para detalles, ver las referencias [**34, 58-61]**].

Regla del arco circular para una distribución de tiempos de relajación

Para muchos dieléctricos, los gráficos complejos de ε*, es decir, el diagrama de la parte imaginaria ε" de la constante dieléctrica graficada contra la parte real ε', da un arco circular. La **Figura 8** muestra este comportamiento.

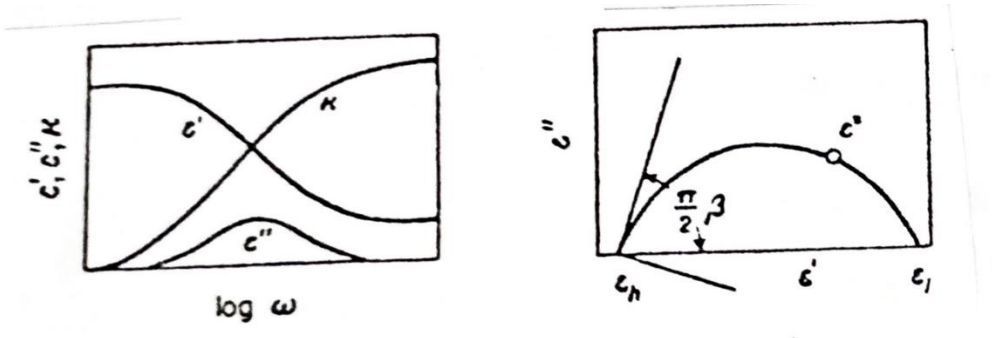


Figura 8: gráficos de la dependencia con la frecuencia y del plano complejo para sistemas que siguen la regla del arco semicircular con una distribución de tiempos de relajación [**14].**

Cole y Cole [**52**] propusieron la siguiente fórmula empírica para expresar el arco circular en el plano complejo:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_h}{1 + (i\omega\tau_o)^{\beta}} \qquad 1 > \beta > 0 \qquad (46)$$

Alternativamente,

$$\varepsilon' - \varepsilon_h = \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_h)[1 + (\omega\tau_o)^{\beta}\cos(\pi\beta/2)]}{1 + 2(\omega\tau_o)^{\beta}\cos(\pi\beta/2) + (\omega\tau_o)^{2\beta}} \qquad (47)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_h)(\omega\tau_o)^{\beta}\operatorname{sen}(\pi\beta/2)}{1 + 2(\omega\tau_o)^{\beta}\cos(\pi\beta/2) + (\omega\tau_o)^{2\beta}} \qquad (48)$$

donde β es una constante empírica. El comportamiento dieléctrico surge de una distribución de tiempos de relajación, caracterizada por β, alrededor del tiempo de relajación más probable τ_o. Muchos líquidos y sólidos polares muestran este comportamiento.

Regla del arco sesgado para la distribución de tiempos de relajación

En algunos casos, los gráficos en el plano complejo de ε* dan un arco sesgado, cuya expresión analítica es:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_h = \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_h)}{(1 + i\omega\tau_o)^\beta} \qquad 1 > \beta > 0 \qquad (49)$$

$$\varepsilon' - \varepsilon_h = (\varepsilon_l - \varepsilon_h) \cos^\beta \phi \cos(\beta\phi) \qquad (50)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_l - \varepsilon_h) \cos^\beta \phi \operatorname{sen}(\beta\phi) \qquad (51)$$

$$\text{donde } \operatorname{tg} \phi = \omega\tau_o \qquad (52)$$

La **Figura 9** muestra las características de este comportamiento dieléctrico.

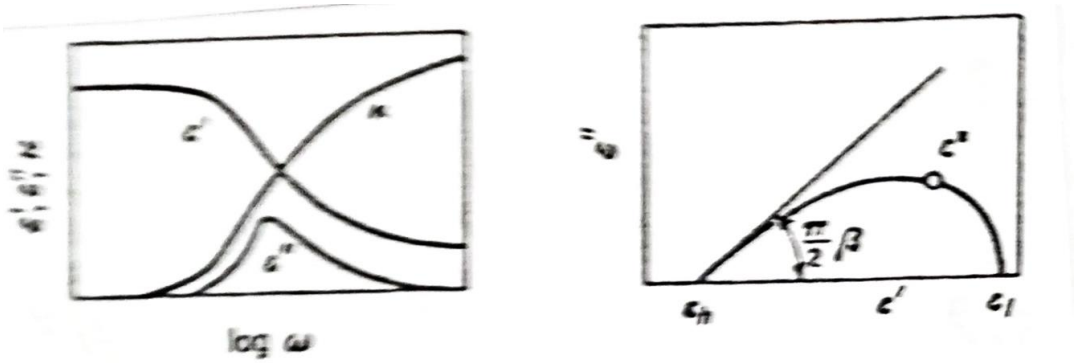


Figura 9: gráficos de la dependencia con la frecuencia y del plano complejo para sistemas que siguen la regla del arco sesgado para la distribución de tiempos de relajación. [**14]**

Entre otros, muestran este comportamiento el glicerol, propilénglicol, y los haluros de alquilo.

La regla de la m-ésima potencia para la distribución de tiempos de relajación.

En algunos casos de sistemas heterogéneos, el plano complejo da una línea recta con una ordenada en el origen ε_h en el eje ε', y la dependencia con la frecuencia de ε*, ε', ε'' y κ sigue las ecuaciones:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_h = A(i\omega)^{-m} \qquad (53)$$

$$\varepsilon' - \varepsilon_h = A\cos(\pi m/2)\omega^{-m} \qquad (54)$$

$$\varepsilon'' = A \operatorname{sen}(\pi m/2)\omega^{-m} \qquad (55)$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_h} = \operatorname{tg}(\pi m/2) \qquad (56)$$

$$\kappa\,(S/cm) = \varepsilon_o A \operatorname{sen}(\pi m/2)\omega^{1-m} \qquad (57)$$

donde A y m son constantes empíricas. Este tipo de dependencia de la frecuencia fue formulado por von Schweidler, [**62**] Fricke [**63**] y otros, y se encuentra en hidrosoles, suspensiones, dieléctricos sólidos, etc. En el campo de la reología, la distribución de tiempos de relajación de este tipo se suele llamar una ***distribución de tipo cuña***. Este tipo de comportamiento se puede ver en la **Figura 10**.

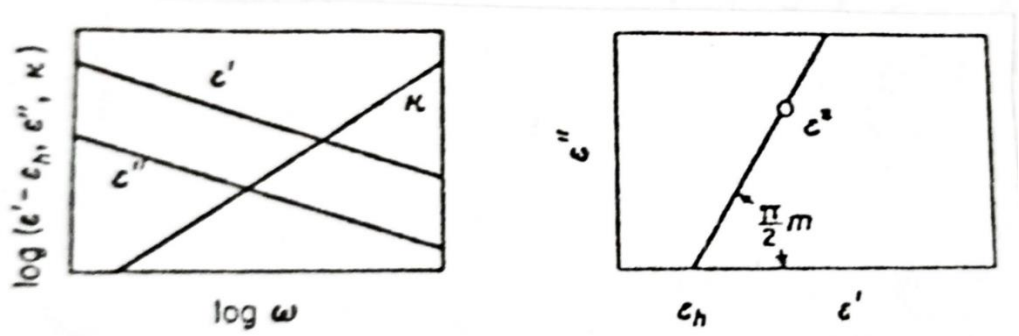


Figura 10: gráficos de la dependencia con la frecuencia y del plano complejo para sistemas que siguen la regla de la potencia m-ésima (tipo cuña). [**14**]

Como comparación, se presentan en la **Figura 11** el comportamiento típico de los sistemas que siguen el tipo de Maxwell-Wagner (polarización interfasial)

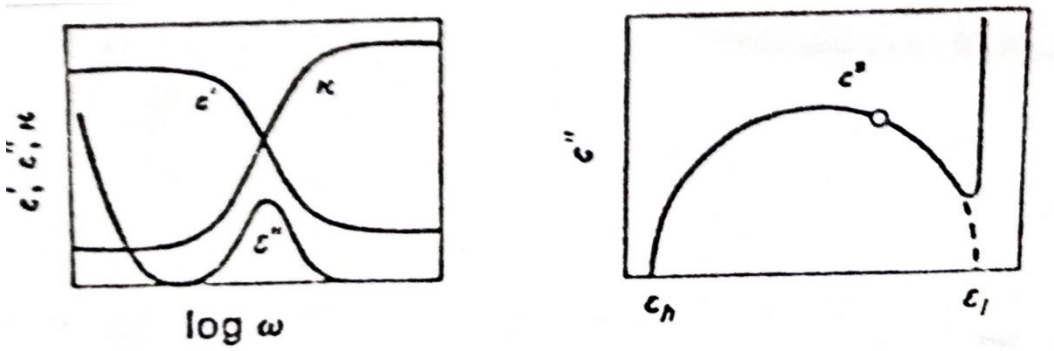


Figura 11: gráficos de la dependencia con la frecuencia y del plano complejo para sistemas que presentan polarización interfasial (tipo Maxwell-Wagner). [**14].**

MÉTODOS DE MEDICIÓN

Los aparatos para mediciones de capacitancia consisten en sensores electródicos y la circuitería eléctrica de soporte. Hay varios diseños disponibles de los sensores. Se usan ampliamente tanto los electrodos invasivos (en contacto directo con la muestra) como los no invasivos, aunque Stott y col. [**64**] recomiendan los sensores invasivos por su mayor sensibilidad. Los sensores invasivos, sin embargo, están sujetos a recubrimientos con ceras, suciedad, etc. presentes en muestras industriales.

En el caso de sensores industriales en línea, un ejemplo de electrodos invasivos es un par de éstos en los cuales uno es un elemento tubular metálico, montado coaxialmente dentro de la tubería, y el otro en forma de una varilla metálica posicionada axialmente mediante patas no conductoras.

En la **Figura 12** se ven ejemplos de electrodos invasivos y no invasivos [**65,66**] .

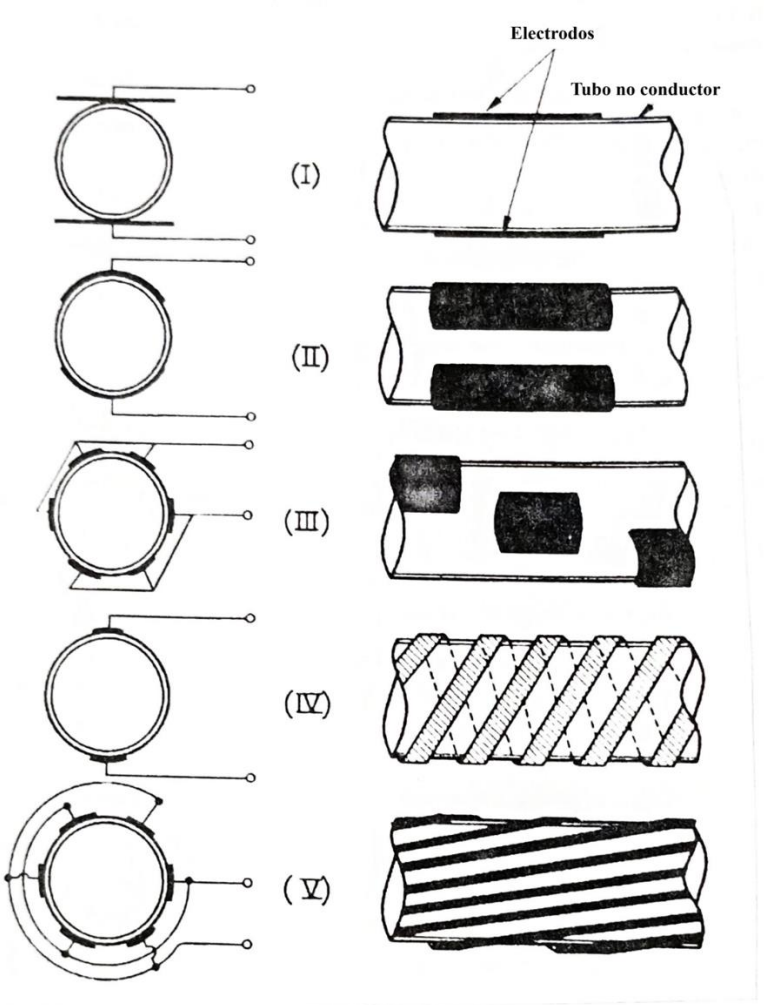


Figura 12: ejemplos de electrodos invasivos y no invasivos [**65,66**] (I) Par de placas metálicas paralelas colocadas dentro de la tubería o montadas sobre la parte externa de una tubería no conductora.(II) Par de placas metálicas cóncavas colocadas dentro o fuera de de una tubería no conductora.(III) Serie de placas cóncavas metálicas pegados alternadamente en forma de espiral fuera del tubo no conductor.(IV) Par de hélices metálicas continuas montadas en la parte exterior no conductora de la pared.(V) Tres pares de hélices metálicas montadas fuera del tubo no conductor conectadas alternativa-mente en paralelo.

Se prefiere el sistema IV (par de hélices continuas) por ser menos sensible a los patrones de flujo [**66**]. Debe notarse que los sensores prácticos de capacitancia deben tener una pantalla conectada a tierra para proteger al sensor de campos externos [**67**].
Un ejemplo de celda para medir constantes dieléctricas de suspensiones electrolíticas está ilustrada en la **Figura 13**. [**35**]

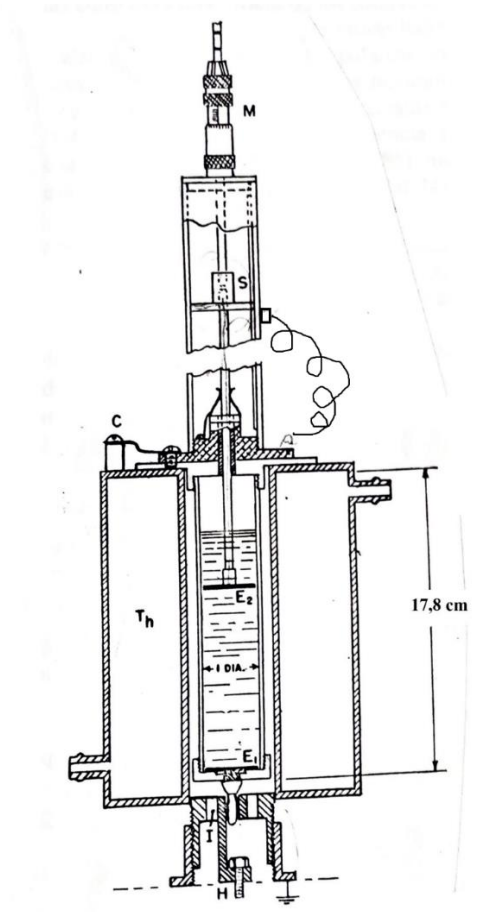


Figura 13: Celda electrolítica. El electrodo E_2 es móvil y está conectado a tierra. El aislante I separa la terminal "caliente" H de tierra; C conecta E_2 a tierra; M es un micrómetro, S transmite el movimiento del micrómetro a E_2; T_h es un escudo termostático para control de temperatura mediante circulación de agua y definición del campo eléctrico. [**35**]

Los circuitos eléctricos para medir capacitancias pueden ser agrupados en cuatro categorías principales [**67**]: circuitos puente de corriente alterna, circuitos de carga/descarga, circuitos de oscilación LC y RC, y circuitos resonantes. Para frecuencias bajas por debajo de los 100 kHz se recomienda un circuito puente de corriente alterna; en el intervalo de frecuencias entre 100 kHz y aproximadamente 5 MHz, se prefiere un circuito de carga/descarga. Por encima de 5 MHz se prefieren circuitos de oscilación o resonancia.

Un problema mayor comúnmente encontrado en mediciones de capacitancia es la alta capacitancia permanente (capacitancia perdida) del sensor, lo que produce baja sensibilidad en la señal medida de capacitancia a cambios de composición en emulsiones. En muchos casos, la capacitancia permanente puede ser mucho mayor que la capacitancia del fluido monitoreado [**67, 68**]. Es consecuentemente necesario minimizar los efectos de pérdidas para mejorar la sensibilidad y exactitud del sistema de medidas.

Una discusión detallada de varios métodos para minimizar los efectos de la capacitancia permanente puede ser consultada en la referencia [**67**]. Las referencias [**69-82**] también contienen información útil acerca de los sensores electródicos y circuitos de medición. Para más información teórica y práctica, ver [**13**] y [**14**]

EMULSIONES DILUIDAS

Constante dieléctrica de emulsiones

La constante dieléctrica de las emulsiones depende de varios factores. Si un dieléctrico dispersado en agua se somete a un campo eléctrico, una parte de la corriente pasa a través del sistema en las interfases y se polariza en parte **[83**], con lo que las propiedades dieléctricas de tales sistemas serían bastante diferentes de lo que se podría esperar de una relación lineal con las constantes dieléctricas de los componentes y sus concentraciones.

Hanai [**84**] señaló que puede haber una complicación adicional por una dispersión dieléctrica procedente de una polarización interfasial, con lo que las constantes dieléctricas determinadas a bajas frecuencias tendrían un valor diferente de los valores límites de alta frecuencia. Este efecto sería despreciable en emulsiones O/W, pero sería considerable en las W/O. Las medidas de alta frecuencia serían de preferencia si se desea determinar la concentración en fase. Rayleigh [**85**] mostró que, para un arreglo regular de partículas esféricas en una formación rectangular, la constante dieléctrica está dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_c \left[1 + \frac{3\phi}{\frac{\varepsilon_d + 2\varepsilon_c}{\varepsilon_d - \varepsilon_c} - \phi - 1{,}65 \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_c}{\varepsilon_d + (4/5)\,\varepsilon_c}\,\phi^{10/3}} \right] \qquad (58)$$

donde ε, ε_c y ε_d son las constantes dieléctricas de la emulsión, del medio continuo y del disperso, respectivamente, y ϕ la fracción en volumen de la fase dispersa. En sistemas diluidos donde $\phi << 1$, el término que contiene $\phi^{10/3}$ se puede despreciar, quedando entonces la expresión de Wiener [**86**]:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{\varepsilon + 2\varepsilon_c} = \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_c}{\varepsilon_d + 2\varepsilon_c} \cdot \phi \qquad (59)$$

Esta ecuación fue extendida por Bruggeman [**83**] a sistemas más concentrados:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_d}{\varepsilon_c + \varepsilon_d} = (1 - \phi)(\varepsilon/\varepsilon_c)^{1/3} \qquad (60)$$

Böttcher [**88**] dedujo la siguiente ecuación, basado en la suposición de que el medio que rodea a una partícula esférica se puede considerar un medio continuo:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{3\varepsilon} = \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_c}{\varepsilon_d + 2\varepsilon} \cdot \phi \qquad (61)$$

Kubo y Nakamura [**89**], mediante un conjunto más elaborado de suposiciones, llegaron a la ecuación:

$$\frac{3\varepsilon_d}{(2+c)\varepsilon_d + (1-c)} \log \frac{\varepsilon_d - \varepsilon}{\varepsilon_d + \varepsilon_c} - \frac{(2+c)\varepsilon_d - 2(1-c)}{[(2+c)\varepsilon_c + (1-c)](2+c)} \log \frac{(2+c)\varepsilon - (1-c)}{(2+c)\varepsilon_c + (1-c)}$$

$$= \log(1 - \phi) \qquad (62)$$

con c = 0,19387. Fradkina [**90,91**] basado en un trabajo teórico previo de Frenkel [**92**] encontró la ecuación:

$$\varepsilon = \varepsilon_c [1 + 3\phi (1 - \alpha)/(1 + 2\alpha)] \qquad (63)$$

donde α es una función de la doble capa eléctrica que rodea a las gotitas. Para una solución acuosa no demasiado diluída de electrólitos dispersados en hidrocarburo, $\alpha = 0$, dependiendo ε únicamente del contenido de agua de la emulsión y no del electrólito contenido en el agua o del grado de dispersión. Esta situación corresponde a gotitas esféricas idealmente conductoras. Si las gotas tienen una constante dieléctrica (ε_d), entonces la ecuación de Fradkina se transforma en:

$$\varepsilon = \varepsilon_c [1 + 3\phi (\varepsilon_d - \varepsilon_c)/(\varepsilon_d - 2\varepsilon_c)] \qquad (64)$$

que es similar a la de Böttcher. Para agua pura dispersada en hidrocarburo ($\varepsilon_d = 80$, $\varepsilon_c = 2$), la ecuación anterior se transforma en:

$$\varepsilon = \varepsilon_c (1 + 2{,}778\,\phi) \qquad (65)$$

y teniendo en cuenta la perturbación mutua de las gotitas,

$$\varepsilon = \varepsilon_c [1 + 3\phi/(1 - \phi - 1{,}65\phi^{10/3})] \qquad (66)$$

Los valores calculados con esta última ecuación hasta $\phi = 0{,}30$, difieren menos del 1 % de los calculados con la ecuación de Wagner [**93]** para la conductividad eléctrica de un sistema de esferas isotrópicas. En el caso de gotas de emulsión idealmente conductoras, esto es, agua con alto contenido de sales, el campo eléctrico efectivo se reduce por un factor de $(1 - \phi)$, quedando entonces como:

$$\varepsilon = \varepsilon_c (1 + \phi)/(1 - 2\phi) \qquad (67)$$

ecuación que fue contrastada con emulsiones W/O hasta valores de $\phi = 0{,}30$, concordando satisfactoriamente con los valores experimentales.

Hanai [**94,95**] realizó extensos estudios de constantes dieléctricas de emulsiones, y encontró que en emulsiones O/W, donde el efecto de dispersión dieléctrica no es muy pronunciado [**84**], la ecuación de Bruggeman representa los datos con gran exactitud. Para emulsiones del tipo W/O la situación de complica por la dispersión dieléctrica, pero Hanai encontró que la constante dieléctrica límite, a altas frecuencias, está dada por la ecuación de Bruggeman, mientras que a bajas frecuencias está dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_c /(1 + \phi)^3 \qquad (68)$$

La constante dieléctrica de las emulsiones a veces aumenta con el tiempo, fenómeno que está relacionado con la agregación. Voet [**96**] sugirió que este cambio se puede usar como índice del grado de agregación o desagregación de sistemas dispersos.

Constante dieléctrica de emulsiones O/W.

La constante dieléctrica de emulsiones O/W se ha estudiado poco debido a sus considerables propiedades de conducción, comparada con las emulsiones W/O.

Para una discusión cuantitativa hay datos sistemáticos informados por Hanai y col. [**97**], que emulsionaron una mezcla de nujol y tetracloruro de carbono con los emulgentes Tween 20 y Span 20 en agua, midiendo la constante dieléctrica para varias concentraciones y frecuencias entre 20 Hz y 5 MHz. La **Figura 14** muestra la constante dieléctrica y la conductividad vs. la frecuencia para una emulsión 70 % O/W.

En la zona de menores frecuencias la constante dieléctrica crece rápidamente al disminuír la frecuencia debido a la polarización de los electrodos, mientras que la conductividad permanece constante. No se encontró dispersión dieléctrica debida a polarización interfasial en este intervalo de frecuencias.

El valor límite de la constante dieléctrica a más de 5 kHz se considera como la verdadera constante dieléctrica de la emulsión, y está graficada contra la concentración de la fase dispersa en la **Figura 15** junto con curvas teóricas calculadas con varios modelos. Como puede verse, la predicción de Bruggemann **[87**] es la que mejor ajusta:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon_m - \varepsilon_p} (\varepsilon_m/\varepsilon)^{1/3} = 1 - \Phi \qquad (69)$$

donde ε, ε_m y ε_p son la constnate dieléctrica total, la del medio de dispersión y la de las partículas, respectivamente, y Φ la fracción en volumen del medio disperso.

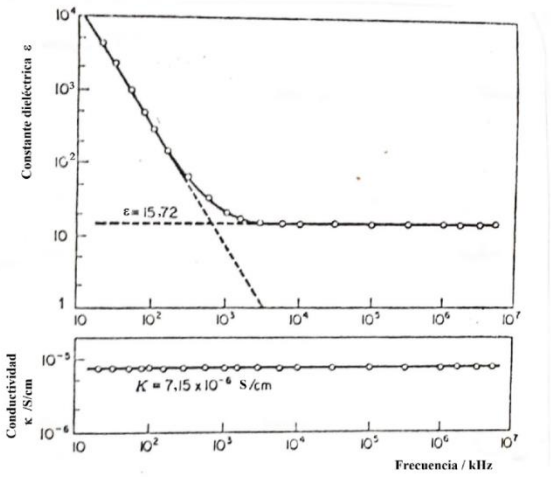


Figura 14 Contante dieléctrica y conductividad eléc-

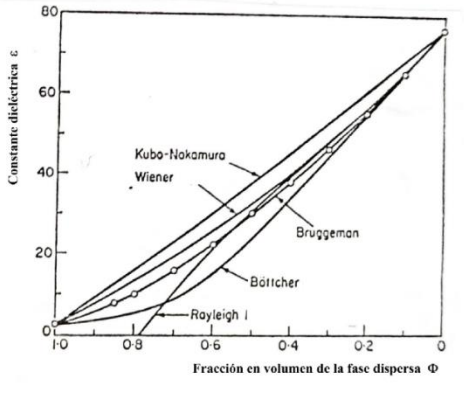


Figura 15. Dependencia con la concentración de

trica vs. la frecuencia para una emulsión O/W de nujol-tetracloruro de carbono 70 % en volumen a 30 °C. [**97**]

las consntates dieléctricas para las emulsiones O/W de nujol-tetracloruro de carbono a 30 °C. [**97**]

La mencionada ecuación de Bruggeman es válida para suspensiones desordenadas de esferas, mientras que, en el caso de esferas ordenadas, la ecuación que ajusta mejor es la de Wiener [**86**]:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}\Phi \qquad (70)$$

Los resultados de constante dieléctrica y conductividad observadas para emulsiones O/W no mostraron dispersión dieléctrica debida a polarización interfasial y está de acuerdo con las ecuaciones

$$\frac{\varepsilon_h - \varepsilon_p}{\varepsilon_m - \varepsilon_p}(\varepsilon_m/\varepsilon_h)^{1/3} = 1 - \Phi \qquad (71)$$

y

$$\kappa_l/\kappa_m = (1 - \Phi)^{3/2} \qquad (72)$$

Comportamiento dieléctrico de emulsiones W/O

A diferencia del caso de las emulsiones O/W, el comportamiento de las emulsiones W/O es muy variado desde el punto de vista de su dependencia con la concentración, frecuencia y condiciones de flujo. En particular se observan dispersiones dieléctricas debidas a polarización interfasial.

El primer intento de estudiar experimentalmente la dispersión dieléctrica debida a polarización interfasial fue hecho por Sillars [**98]**, quien midió la capacitancia y pérdida tangente de suspensiones de agua en cera. Sus resultados se pueden ver en la **Figura 16**. Para un análisis cuantitativo, usaron las ecuaciones de Wagner simplificadas bajo las condiciones $\Phi << 1$ y $\kappa_m << \kappa_p$.

$$\varepsilon^* = \varepsilon^*_m\left(1 - 3\Phi\frac{\varepsilon^*_m - \varepsilon^*_p}{2\varepsilon^*_m + \varepsilon^*_p}\right) \qquad (73)$$

$$= \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_h}{! + i\omega\tau} + \frac{\kappa_l}{i\omega\varepsilon_o} \qquad (74)$$

$$\varepsilon_h = \varepsilon_m\left(1 - 3\Phi\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p}{2\varepsilon_m + \varepsilon_p}\right) \qquad (75)$$

$$\varepsilon_l = \varepsilon_m(1 - 3\Phi) \qquad (76)$$

$$\varepsilon_l - \varepsilon_h = \frac{9\Phi\varepsilon_m^2}{2\varepsilon_m + \varepsilon_p} \qquad (77)$$

$$\tau = 1/2\pi f_o = [(2\varepsilon_m + \varepsilon_p)/\kappa_p + 3\Phi\varepsilon_m/\kappa_p]\varepsilon_o \qquad (78)$$

$$\kappa_l = \kappa_m(1 + 3\Phi) \qquad (79)$$

$$\text{tg}\,\delta = \varepsilon''/\varepsilon = \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_h)\omega\tau}{\varepsilon_l + \varepsilon_h\omega^2\tau^2} \qquad (80)$$

La curva de la pérdida tangente mostrada como una linea interrumpida en la **Figura 16** fue obtenida con la ecuación (**80)** usando los valores medidos de ε_m (cera) = 2,18, ε_p (agua) = 80, κ_m (agua) = $5x10^{-5}$ S/cm y Φ = 0,067. Como puede verse, los valores observados de tg δ son mucho mayores que los calculados, y la frecuencia del máximo de tg δ es mucho menor para los valores observados que para los calculados. Cuando la muestra fue calentada hasta 52,5 °C, lo que es 5 °C debajo del punto de fusión de la cera, tg δ decreció

hasta acercarse a los valores calculados. Se concluyó que las diferencias se debían a finas fisuras en la cera contraída a baja temperatura.

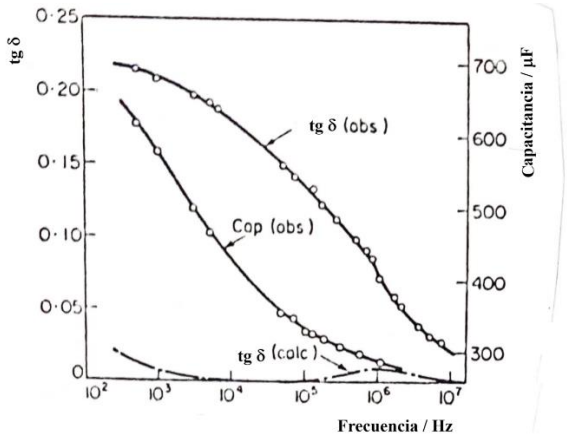


Figura 16: Dependencia con la frecuencia de la capacitancia en la tangente pérdida de suspensiones de agua en cera de parafina concentración en volumen 6,7 % a 15 °C [**98**]

Analisis de la polarización interfasial de emulsiones W/O.

Un estudio sistemático de Hanai [**99**] en emulsiones de agua en nujol-tetracloruro de carbono estabilizadas con Arlacel 83, Span 20 y Span 60, muestran un efecto interesante de mediciones dieléctricas bajo tensión de flujo en un viscosímetro de Couette.

Las **Figuras 17 y 18** muestran la dependencia con la frecuencia de la constante dieléctrica ε, el factor de pérdida ε", y la conductividad κ en reposo y en varias velocidades de rotación del viscosímetro, para las emulsiones W/O con 80 % en volumen. En la **Figura 19** se ven los gráficos en el plano complejo. Las dispersiones dieléctricas sorprendentes por encima de 30 kHz pueden ser atribuídas a polarización interfasial, lo que no ha sido hallado en las emulsiones O/W. Un gradual aumento de ε disminuyendo la frecuencia por debajo de 1 kHz se puede atribuír a polarización de los electrodos. Un decrecimiento notable de ε al aumentar la tensión de flujo, como se puede ver en la **Figura 17**, puede deberse a cambios en el estado de aglomeración de las partículas. Estos factores se analizan a continuación.

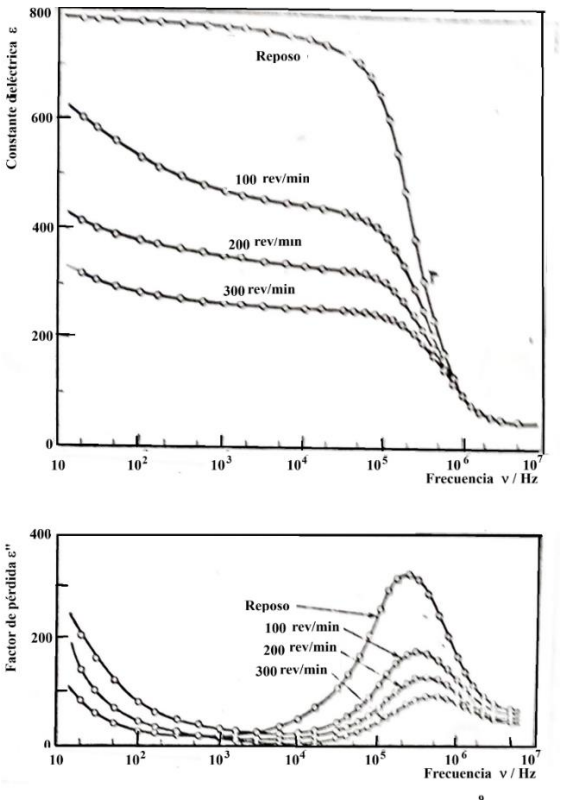


Figura 17: Dependencia con la frecuencia de la constante dieléctrica ε y el factor de pérdida ε" en reposo y a varias velocidades de rotación del recipiente, emulsión W/O 80 % en volumen, a 30 °C. [**99**]

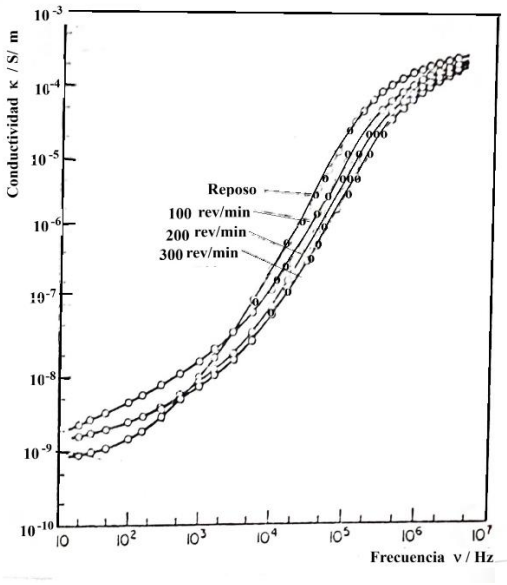


Figura 18: dependencia con la frecuencia de la conductividad eléctrica κ en reposo y a varias velocidades de deslizamiento para emulsión W/O 80 % en volumen a 30 °C [**99**]

La constante dieléctrica límite a altas frecuencias ε_h mostrada en las **Figuras 17 y 19** pueden ser vistas como la constante dieléctrica de un sistema disperso de glóbulos esféricos compuesto de dos fases no conductoras. De acuerdo con esto, los datos se pueden ajustar con las ecuaciones de Bruggeman, igual que los datos de varias emulsiones W/O preparadas por Naiki y col. [**100**].

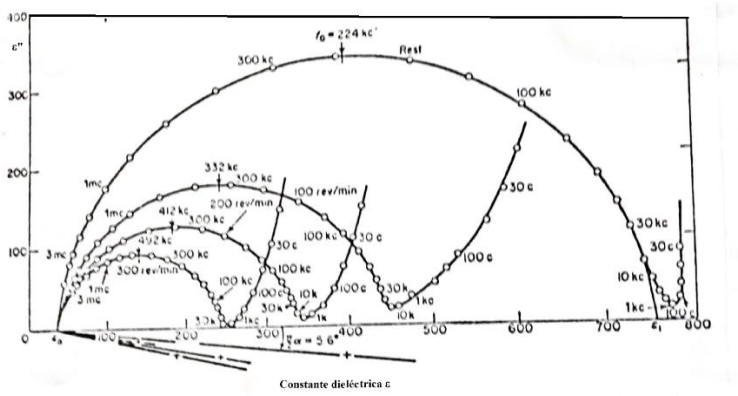


Figura 19: Gráfico en el plano complejo de ε y ε" en reposo y a varias revoluciones/min del recipiente, para una emulsión W/O 80 % en volumen a 30 °C. [**99**].

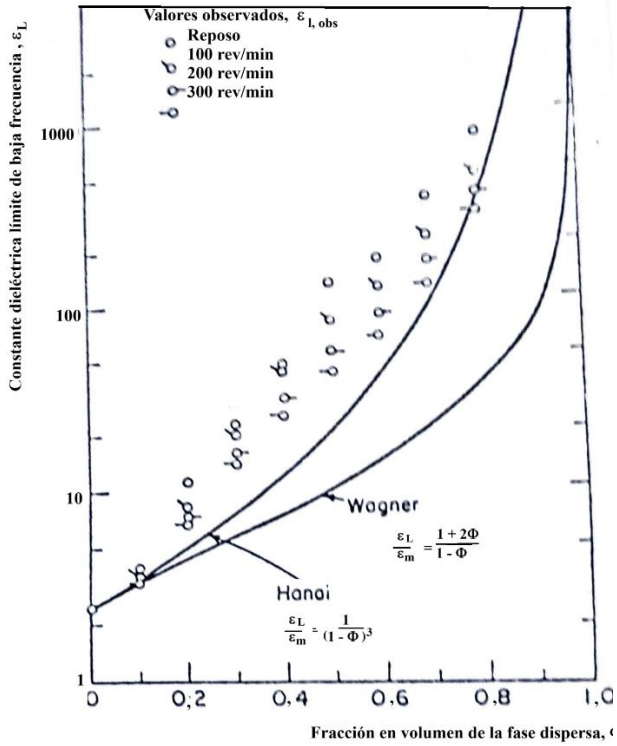


Figura 20: Dependencia con la concentración de la contante dieléctrica límite $\varepsilon_{l,obs}$ a bajas frecuencias para las emulsiones W/O en reposo y a varias velocidades de rotación [**99**]

La constante dieléctrica límite a bajas frecuencias $\varepsilon_{l,obs}$ se puede ver en la **Figura 20** comparada con las calculadas con las ecuaciones de Hanai

$$\varepsilon_l / \varepsilon_m = (1 - \Phi)^{-3} \qquad (81)$$

y la de Wagner:

$$\varepsilon_l / \varepsilon_m = (1 + 2\Phi)/(1 - \Phi) \qquad (82)$$

Los valores de $\varepsilon_{l,obs}$ son relativamente grandes en reposo, y decrecen hacia los valores calculados al aumentar la velocidad de rotación del cilindro, a diferencia del ε_h que es insensible a la velocidad de rotación. Consecuentemente el efecto de deslizamiento sobre las constantes dieléctricas se hace notable en la frecuencias donde las conductividades de las fases constituyentes contribuyen a las contantes dieléctricas del sistema disperso. De acuerdo con los resultados mostrados en la **Figura 20**, es algo incierto que los valores converjan a los teóricos a mayor velocidad de flujo.

Cuando la conductividad de la fase dispersa es alta, como en agua de mar [**101**] o mercurio [**102]** entonces los valores de ε_l caen sobre la predicción de la ecuación de Hanai, mostrando una alta polarización interfasial a muy altas frecuencias.

Las conclusiones generales que se pueden sacar de las propiedades dieléctricas de emulsiones son que:

1) Las emulsiones O/W no muestran dispersión dieléctrica debida a polarización interfasial ni apreciable cambio en la constante dieléctrica en condiciones de flujo. La dependencia de las constantes dieléctricas y las conductividades con la concentración son representadas por ecuaciones del tipo de Bruggeman. Los hechos se pueden interpretar cuantitativamente con la teoría de Hanai.
2) Las emulsiones W/O muestran una sorprendente dispersión dieléctrica debida a polarización interfasial, y las constantes dieléctricas límite a altas frecuencias se pueden representar con la ecuación de Bruggeman de acuerdo con la teoría de Hanai.
3) Las emulsiones de nitrobenceno en agua, que son del tipo O/W, muestran dispersión dieléctrica de acuerdo con la teoría de Hanai
4) La magnitud de las dispersiones dieléctricas debidas a polarización interfasial no está relacionada al tipo de emulsión, sino a la magnitud relativa de las constantes dieléctricas de las fases constituyentes.
5) Las emulsiones W/O muestran marcados cambios en propiedades dieléctricas con la agitación o bajo flujo, mientras que las O/W y de nitrobenceno en agua no muestran efectos de flujo.
6) La influencia del tamaño de las partículas en las propiedades dieléctricas es demasiado pequeña y oscura para proporcionar conclusiones definitivas.

Emulsiones concentradas

En general los tratamientos vistos hasta aquí en emulsiones son referidos a emulsiones de baja concentración. Ahora se tratará a las emulsiones concentradas y floculadas, del tipo w/o.
Hanai [**103, 104**] extendió la teoría de Wagner a altas concentraciones de gotículas basado en el procedimiento matemático de Bruggeman [**87],** obteniendo:

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon^*_m}{(1-\Phi)^3}\left(\frac{\varepsilon^*_p - \varepsilon^*}{\varepsilon^*_p - \varepsilon^*_m}\right)^3 \qquad (83)$$

donde ε^*, ε^*_m y ε^*_p son las permitividades dieléctricas de la emulsión, del medio continuo y de las partículas dispersas, y Φ es la frección en volumen de la fase dispersa. Esta ecuación se puede simplificar si se desprecia la permitividad del aceite frente a la del agua (fase dispersa):

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon^*_m}{(1-\Phi)^3}\left(1 - \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_p}\right)^3 \qquad (84)$$

que está escrita en forma compleja. Si se usan las permitividades a baja y alta frecuencia (ε_l y ε_h) antes y después de la frecuencia de Maxwell-Wagner, se puede escribir la relación anterior en forma real:

$$\varepsilon_h = \frac{\varepsilon_m}{(1-\Phi)^3}\left(1 - \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_p}\right)^3 \qquad (85)$$

A bajas frecuencias, la polarización es causada por flujos iónicos dentro de las gotículas creando una atmósfera iónica interna cercana a la interfase agua/aceite, con un espesor aproximadamente igual al radio de Debye. Esas cargas inducidas crean un campo eléctrico que compensa al externo, de modo que dentro de las gotas el campo eléctrico se anula. Formalmente esto puede ser expresado como $\varepsilon_p = \infty$, lo que lleva a

$$\varepsilon_h = \frac{\varepsilon_m}{(1-\Phi)^3} \qquad (86)$$

Esta ecuación describe sistemas emulsificados no floculados [**97, 105, 106**] Sjoblom y col. [**107**] extendieron el tratamiento a emulsiones floculadas. El proceso de floculación se puede describir cualitativamente en la **Figura 21**.

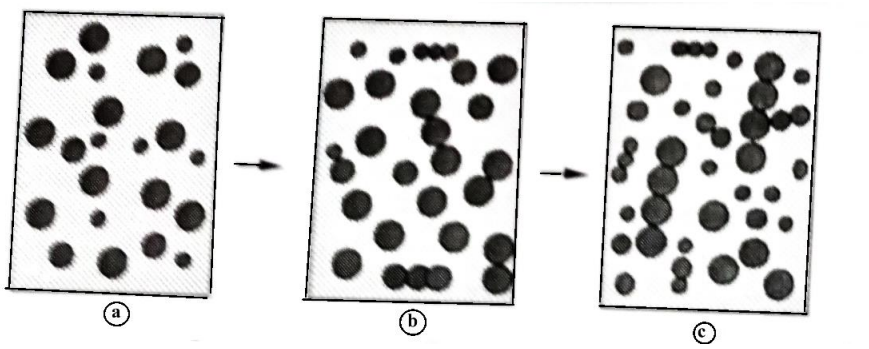


Figura 21: visualización esquemática de la floculación [**107**].

Las gotículas se adhieren entre sí. La influencia de los flóculos de diferente forma se puede tomar de la teoría de sistemas heterogéneos [**108, 109**] La permitividad compleja (ε*) de una mezcla heterogénea diluída de partículas esferoides (ε^*_p) con una distribución aleatoria en un medio de permitividad ε^*_m es:

$$\varepsilon^* = \varepsilon^*_m + (\Phi/3)\sum_i \frac{\varepsilon^*_m(\varepsilon^*_p - \varepsilon^*_m)}{\varepsilon^*_m + A_i(1 - \Phi)(\varepsilon^*_2 - \varepsilon^*_m)} \qquad (87)$$

donde $\Phi \leq 0{,}2$ y A_i es el factor de forma normalizado dependiente de la razón axial de los esferoides. Se puede encontrar en la refrencia [**110**]. En la **Figura 22.** se puede ver la funcionalidad. La suma de los factores de forma es normalizada ($\sum A_i = 1$). Cuando la fase continua es no conductora y la dispersa acuosa es conductora, la ecuación anterior se reduce a:

$$\varepsilon_l = \varepsilon_{m,l}\left[1 + (1/3)\sum_i \frac{\Phi}{A_i(1 - \Phi)}\right] \qquad (88)$$

Suponiendo que dos ejes tienen la misma extensión (2b = 2c), el factor de forma A_i proveerá la razón axial a/b, donde a es el eje de rotación de un elipsoide, representando el pequeño flóculo.

Las emulsiones más concentradas W/O pueden ser modeladas por dos diferentes tratamientos, el de Noned-Peyrelasse [**111**] y el de Boyle [**112**]. El primer tratamiento supone una orientación al azar de los elipsoides con $A = A_b = A_c$ y $A_a = 1\text{-}2A$, mientras que el último supone una orientación paralela al campo aplicado. La permitividad compleja total en el modelo de Boned-Peylrelasse está dada por:

$$1 - \Phi = (\varepsilon^*_m/\varepsilon^*)^{3D}\left(\frac{\varepsilon^* - \varepsilon^*_p}{\varepsilon^*_m - \varepsilon^*_p}\right)\left(\frac{\varepsilon^*_m(1 + 3A) + \varepsilon^*_p(2 - 3A)}{\varepsilon^*(1 + 3A) + \varepsilon^*_p(2 - 3A)}\right)^{3K} \qquad (89)$$

con

$$D = \frac{A(1 - 2A)}{2 - 3A} \qquad (90)$$

y

$$3K = \frac{2(1 - 3A)^2}{(2 - 3A)(1 + 3A)} \qquad (91)$$

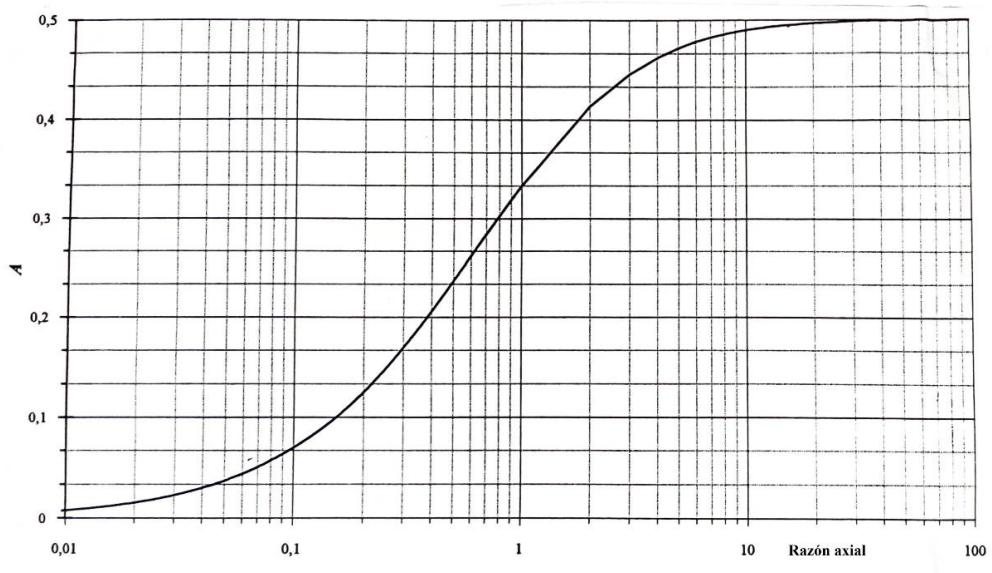


Figura 22: El factor de forma vs. el radio axial. [**107**]

Cuando A = 1/3, lo que corresponde a esferas, 3K = 0 y 1/3D = 3. Esta ecuación se puede aplicar para calcular el espectro dieléctrico completo conteniendo una relajación de Maxwell-Wagner. Introduciendo la permitividad de baja frecuencia (permitividad estática) ε_l, debajo de la frecuencia crítica correspondiente al tiempo de relajación de Maxwell-Wagner (τ), y la permitividad de alta frecuencia ε_h, por encima de ella. Los valores teóricos para ε_l , ε_h y τ para diferentes factores de forma y fracciones de volumen pueden ser calculados resolviendo numéricamente la ec. (**89)**. La permitividad compleja de la fase acuosa dispersa ε_w* se calcula usando la conductividad correspondiente a una solucion de NaCl 4 % en peso y un tiempo de relajación de 10 ps. Para un dado valor de Φ, se insertan diferentes valores de A_i en la ecuación (**89)**. El espectro dieléctrico resultante se ajusta con la función de Debye. Entonces, se puede determinar el tiempo de relajación como una función de la fracción en volumen de la fase dispersa.

Grandes flóculos secundarios

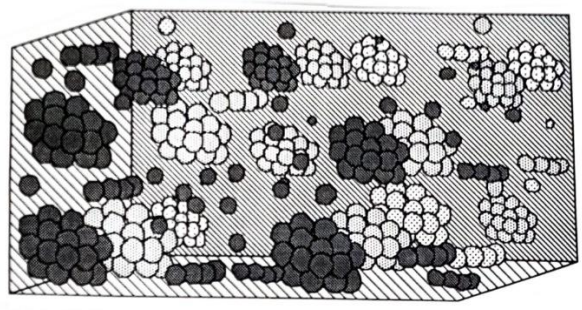


Figura 23: Floculación secundaria donde el proceso de floculación formó flóculos esferoidales.[**107**]

La diferencia con la situación de arriba es que ahora se consideran grandes flóculos formados con un gran número de flóculos primarios (**Figura 23**) Los flóculos son tan grandes que es posible introducir el concepto de permitividad media del flóculos $<\varepsilon_{fl}>$, que se describe como un sistema disperso con una fracción en volumen de los flóculos Φ_{fl}. Las fórmulas previas para los flóculos lineales deben ser genealizados en vista de la permitividad de los grandes flóculos y la forma de estos. La respuesta dieléctrica del sistema emulsificado completo contendrá las contribuciones de los flóculos (suscripto fl), de las gotitas dentro de los flóculos (pf), del aceite (o) y del agua (w). Las fracciones en volumen son:

$$\Phi_{pf} = V_w/V_{fl} \qquad y \qquad \Phi_{fl} = V_{fl}/V_{total} \qquad (92)$$

donde V_w es el volumen total del agua, V_{fl} es el volumen de los flóculos, y V_{total} el volumen total de la emulsión. Entonces:

$$\Phi_w = V_w/V_{total} = \Phi_{pf}.\Phi_{fl} \qquad (93)$$

Basados en la ecuación (**85)** y el tratamiento de Boned-Peyrelasse, se puede especificar la parte de alta frecuencia para el estado floculado de acuerdo con:

$$\langle\varepsilon^h_{fl}\rangle = \frac{\varepsilon_o}{(1 - \Phi_{pf})^{1/3Dpf}}[1 - \langle\varepsilon^h_{fl}\rangle/\varepsilon_w]^{1/3D_{pf}} \qquad (94)$$

donde D_{pf} puede ser calculado del factor de forma de la gotícula de acuerdo con la ecuación (**90)**. Expresiones similares se emplean para K_{pf} y β_{pf}. Para la parte de baja frecuencia se puede suponer $\varepsilon^l_w \rightarrow \infty$ y consecuentemente

$$\langle\varepsilon^l_{fl}\rangle = \frac{\varepsilon_o}{(1 - \Phi_{pf})^{1/3Dpf}} \qquad (95)$$

En la deducción de la ecuación se supone que las gotículas acuosas son conductoras. De acuerdo con la ecuación de Boned-Peyrelasse se puede escribir cualitativamente para flóculos orientados al azar

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon^*_l}{(1 - \Phi_{pf})^{1/3D_{fl}}} \frac{[(\varepsilon^*_2 - \langle\varepsilon^*\rangle)/(\varepsilon^*_2 - \varepsilon^*_1)]^{1/3D_{fl}}}{(1 + \beta\langle\varepsilon^*\rangle/\varepsilon^*_2)^{3Kfl}} \qquad (96)$$

donde los parámetros $1/3D_{pf}$, K_{pf} y β_{pf} son funciones del factor de forma de los flóculos A_{fl}, de acuerdo con las ecuaciones (**90) y (91)**

$$\beta_{pf} = \frac{1 + 3A_{fl}}{2 - 3A_{fl}} \qquad (97)$$

Las ecuaciones correspondientes para las partes de alta y baja frecuencia son:

$$\varepsilon^h = \frac{\varepsilon_o}{(1 - \Phi_{pf})^{1/3D_{fl}} (1 + \beta_{fl}\varepsilon^h/\varepsilon^h_f)^{3K_{fl}}}[1 - \varepsilon^h/\varepsilon^h_f]^{1/3D_{fl}} \qquad (98)$$

$$\varepsilon^l = \frac{\varepsilon_o}{(1 - \Phi/\Phi_{pf})^{1/3D_{pf}}} \qquad (99)$$

En la deducción de la ecuación (**99)** se supuso que el flóculo completo como tal es conductor con $\varepsilon^l_{fl} \rightarrow \infty$. En lugar de hacer esta última suposición, se pueden insertar los valores reales de ε^l_{fl} de la ecuación (**95)** en la (**96)**, obteniendo:

$$\varepsilon^l_2 = \frac{\varepsilon_o}{(1 - \Phi_{pf})^{1/3D_{fl}} (1 + \beta\varepsilon^l_2/\varepsilon^l_{fl})^{3K_{fl}}}[1 - \varepsilon^l_2/\varepsilon^l_{fl}]^{1/3D_{fl}} \qquad (100)$$

de forma que se puede calcular diferentes series de parámetros dieléctricos.
Posteriormente, Skodvin y Sjöblom [**113**] postularon modelos para las propiedades dieléctricas de emulsiones W/O floculadas,

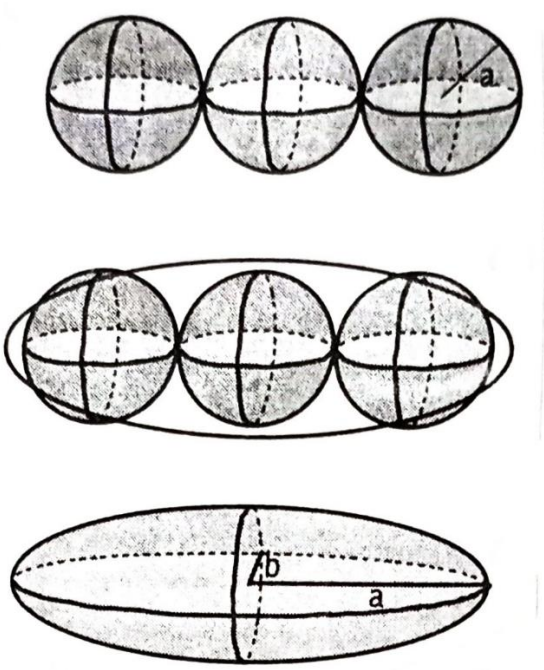


Figura 24: Flóculo lineal tratado como un esferoide (esquemático).[**113**]

La ecuación de Boned-Peyrelasse para esferoides orientados al azar es:

$$1 - \Phi = \frac{\varepsilon^* - \varepsilon^*_1}{\varepsilon^*_2 - \varepsilon^*_1} (\varepsilon^*_2/\varepsilon^*)^{3d} \left(\frac{\varepsilon^*_2(1 + 3A) + \varepsilon^*_1(2 - 3A)}{\varepsilon^*(1 + 3A) + \varepsilon^*_1(2 - 3A)} \right)^{3K}$$

(101)

donde $A = A_b = A_c = (1 - Aa)/2$, donde A_a, A_b y A_c son l;os factores de de polarización a lo largo de los ejes a,b y c normalizados ($A_a + A_b + A_c = 1$), los subíndices 1 y 2 corresponden a las fases dispersa y continua, respectivamente, y d y k son funciones de A, expresadas con:

$$d = 1/\sum^{c}_{k=a} 1/A_k = \frac{A(1 - 2A)}{2 - 3A} \qquad (102)$$

y

$$3K = \frac{2(1 - 3A)^2}{(2 - 3A)(1 + 3A)} \qquad (103)$$

La **Figura 25** muestra las relaciones entre factores de forma y la razón axial del esferoide (**Figura 24**) a/b (b = c), siendo a el eje de rotación.

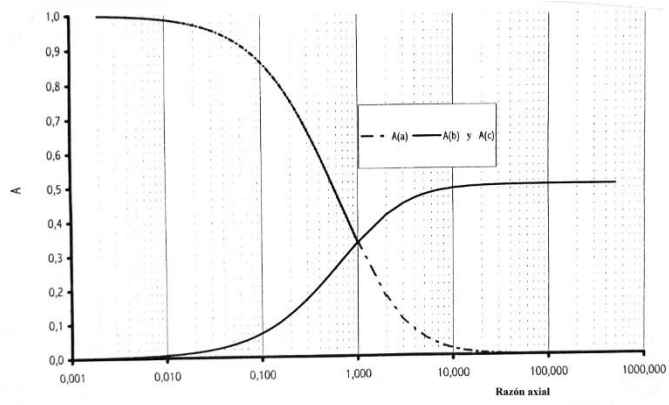


Figura 25: Factores de forma A_a y A_b (= A_c) vs. la razón axial. [**113**]

En general los modelos usados para emulsiones concentradas tienen sólo un éxito limitado en la representación de datos experimentales.

La **Figura 26** ilustra que sólo pequeños cambios en las propiedades de la fase continua pueden conducir a alteraciones mayores de las propiedades dieléctricas de una emulsión w/o. Un exceso de emulgente puede fácilmente aumentar la permitividad de la fase oleosa en un pequeño porcentaje. Esto puede causar un aumento de la permitividad de la emulsión en el mismo porcentaje.

Algunos estudios en emulsiones concentradas y floculadas de la literatura son: estudios de la coalescencia inducida eléctricamente de emulsiones w/o estabilizadas por fracciones interfasialmente activas de petróleo crudo mediante de espectroscopía dieléctrica [**114,115**]; cinética de formación de hidratos de gases en emulsiones w/o [**116]**; estudios en margarinas líquidas [**117**], envejecimiento de componentes interfasialmente activos y su efecto en la estabilidad de la emulsión [**118**] y efecto sobre la constante dieléctrica en emulsiones bajo flujo [**119**].

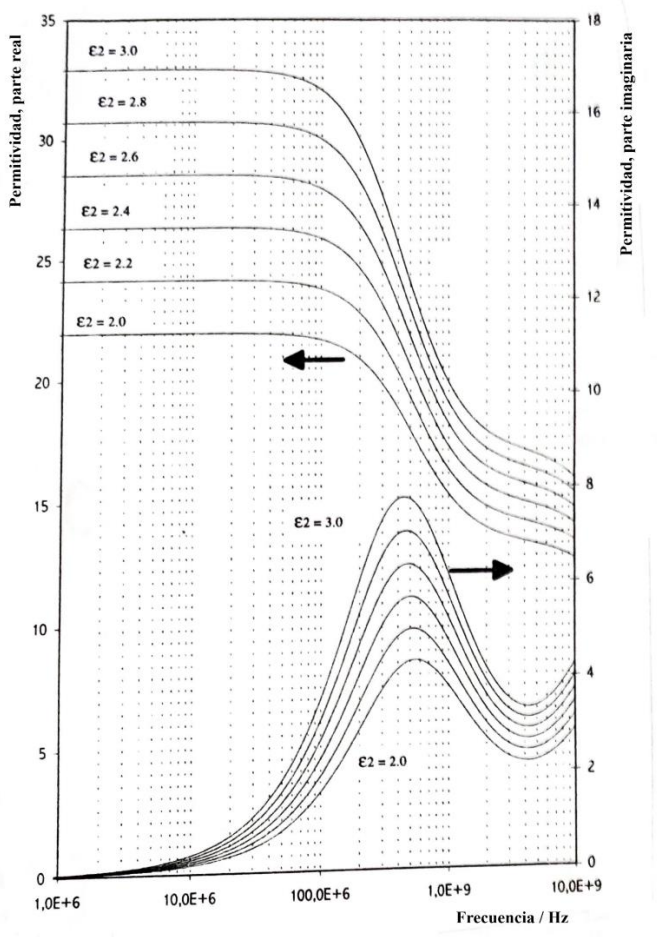


Figura 26: Espectro dieléctrico teórico para emulsiones w/o conteniendo un 55 % en volumen de fase acuosa. La permitividad de la fase continua se varió de 2 a 3. [**113**]

SUSPENSIONES

Las suspensiones tienen algunos puntos en común con las emulsiones, pero en ciertos casos las diferencias son bastante notables. En particular, puede haber suspensiones de materiales no polares en otros no polares, con o sin un tercer componente.

Las suspensiones de partículas coloidales en soluciones acuosas de electrólitos generalmente muestran constantes dieléctricas inusualmente grandes a bajas frecuencias [**120-123**]. Así, para partículas esféricas de aproximadamente 1 μm de diámetro, la constante dieléctrica puede subir bastante por encima de 10^4 a frecuencias menores de 1 kHz [**120,124**].

Sin embargo, las dificultades experimentales son considerables, debido a la apreciable conductividad electrolítica y las bajas frecuencias usadas.
Schwarz [**123**] propuso que la dispersión dieléctrica observada a bajas frecuencias en suspensiones de partículas suspendidas en electrólitos se debe a la polarización de la atmósfera de contraiones alrededor de las partículas por el campo eléctrico, y desarrolló una teoría para partículas esféricas. El desplazamiento de los contraiones es equivalente a la existencia de una capacitancia superficial desplazándose con una relajación controlada por difusión. El efecto puede ser expresado con una constante dieléctrica "aparente" adicional de las partículas suspendidas, que excede a su constante dieléctrica real a bajas frecuencias en varios órdenes de magnitud. La teoría fue aplicada a sistemas en los cuales el medio continuo es un buen conductor electrolítico, los cuales presentan un un efecto de dispersión dieléctrica a bajas frecuencias particularmente bien desarrollado.

La constante dieléctrica compleja es definida como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \qquad (104)$$

donde ε' es la constante dieléctrica real ε, ε'' es la pérdida dieléctrica $\kappa/\varepsilon_o\omega$, siendo ω la frecuencia, $i = \sqrt{-1}$, y κ la conductividad específica.

El comportamiento dieléctrico de una suspensión se puede ver en el siguiente ejemplo [**120**].

Los valores de conductividad y constante dieléctrica de suspensiones alcanzan valores constantes a frecuencias suficientemente altas y suficientemente bajas. En presencia de sólo un tiempo de relajación las dependencias con la frecuencia se pueden expresar con las ecuaciones:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad (105)$$

$$\kappa = \kappa_o + (\kappa_\infty - \kappa_o)\frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad (106)$$

donde ε_o, ε_∞, κ_o y κ_∞ son los valores límites de constante dieléctrica y conductividad específica medidas a suficientemente baja o alta frecuencia, comparada con una frecuencia característica $f_o = 1/2\pi\tau$. A la frecuencia característica $\varepsilon = (\varepsilon_o + \varepsilon_\infty)/2$ y $\kappa = (\kappa_\infty + \kappa_o)/2$, y la pérdida dieléctrica $\varepsilon'' = (\kappa - \kappa_o)/\omega$ tiene un máximo. Los cambios $(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)$ y $(\kappa_\infty - \kappa_o)$ están interrelacionadas por la ecuación:

$$\varepsilon_o - \varepsilon_\infty = \tau(\kappa_\infty - \kappa_o) \qquad (107)$$

Para partículas grandes la aproximación a valores constantes de ε a bajas frecuencias es difícil de observar, mientras que la aproximación a valores constantes de ε y κ a altas frecuencias es fácil de observar. Para partículas menores, sin embargo, los valores a bajas frecuencias se obtienen fácilmente, pero el valor de κ a altas frecuencias no se obtiene aún a 200 kHz. Usualmente se pueden obtener valores límites de ε_o, ε_∞, κ_∞ y κ_o mediante extrapolación. Se obtienen valores diferentes de la constante de tiempo a partir de las curvas de ε y de κ, siendo usualmente más baja la de la curva de conductividad (**Ver Figura 27**). Esto está en contradicción con las ecuaciones (**105) y (106)** que indican que los valores medios de ε y κ ocurren en la misma frecuencia $1/2\pi\tau$. Esto y el hecho de que las curvas son más planas que las calculadas con las ecuaciones (**105) y (106)**, indica que en vez de una sola constante de tiempo hay un espectro de ellas. El gráfico de ε'' vs. frecuencia alcanza una pico a una frecuencia que es virtualmente igual a la que hace que ε alcance la mitad de su dispersión. Esta es mucho menor que la frecuencia donde κ es idéntica a la media entre κ_∞ y κ_o.

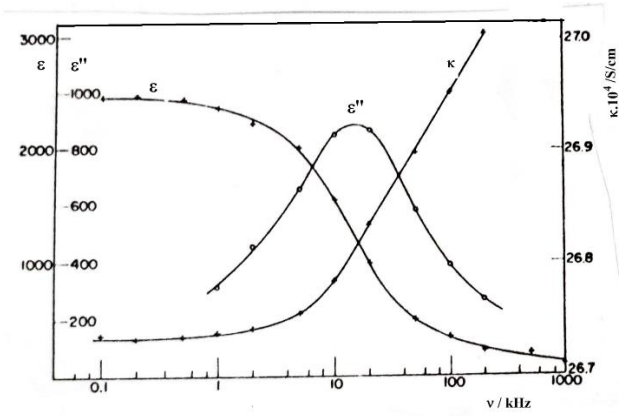


Figura 27: Constante dieléctrica real ε, constante dieléctrica imaginaria ε" y conductividad κ de una suspensión de partículas de poliestireno en función de la frecuenica. Diámetro de partícula 0,188 μm, concentración de partículas 30 %, 23 °C. [**120**]

La **Figura 28** muestra un gráfico típico de Cole y Cole, es decir, un gráfico de $(\kappa - \kappa_o)/\omega = \varepsilon''$ vs. ε, donde ε" es la parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja $\varepsilon^* = \varepsilon - i\varepsilon''$.
Este gráfico da un círculo en el plano complejo si la función de distribución de la constante de tiempo está dada por la función de distribución de Cole-Cole [**52**]. No obstante, el gráfico es aproximadamente circular para otras distribuciones que sean simétricas al graficarlas vs. ln τ.

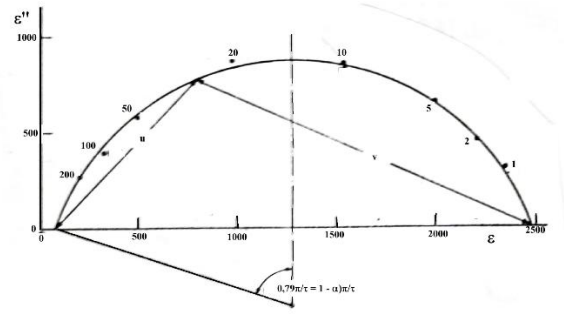


Figura 28: Círculo de Cole- Cole. Se usaron los datos de la **Figura 27**.

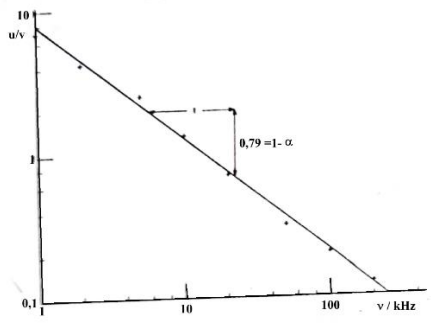


Figura 29: Razón *u/v* obtenida de los datos de la **Figura 28** en función de la frecuencia.

Los resultados dados en las **Figuras 28 y 29** significan que los datos dieléctricos pueden ser presentados en términos de una función de distribución Cole-Cole de tiempos de relajación. Los resultados dados en las figuras son típicos de suspensiones de partículas de poliestireno.

La distribución del parámetro de frecuencia *u/v* a lo largo del círculo de Cole-Cole es evaluado en la **Figura 29**. Esta curva debe ser una recta de pendiente α en una representación logarítmica y ajusta bien con la depresión del círculo caracterizada por un ángulo $(1 - \alpha)\pi/2$ como se indica en la **Figura 28**. Consecuentemente los datos indican la presencia de un espectro simétrico de tiempos de relajación si se grafica contra τ. Ligeras desviaciones sistemáticas de la linealidad en la **Figura 29** son indicación de que la función de distribución Cole-Cole puede no ser exactamente adecuada. Sin embargo, las desviaciones son demasiado pequeñas como para determinar la forma exacta de la función de distribución.

La **Figura 30** muestra ε como función de κ, siguiendo una sugerencia de Cole [**55**]. Si hubiera involucrado un sólo tiempo de relajación, se obtendría una línea recta con pendiente -τ e intersecciones a $\varepsilon_\infty + \tau\kappa_\infty$ y $\kappa_\infty + \varepsilon_o/\tau$. La presencia de una pendiente variable refleja la existencia de varios valores de τ.

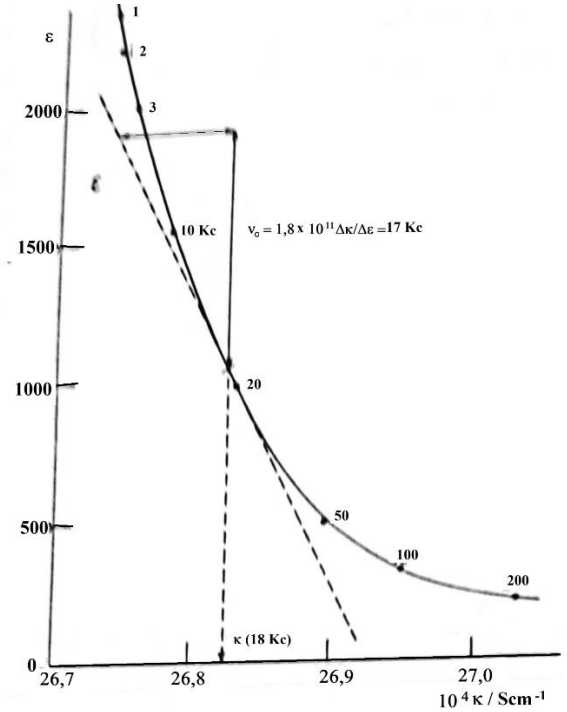


Figura 30: Gráfico de ε vs. κ. Este gráfico sería una recta si la dependencia con la frecuencia se debiera a un sólo tiempo de relajación.[**120]**

Los resultados mostrados en las **Figuras 27, 28 y 29** son típicos para una estrecha distribución de constantes de tiempo τ. El parámetro α de Cole-Cole definido por las **Figuras 28 y 29,** es una medida del ancho de la distribución supuesta de Cole-Cole.

Por ejemplo, en la **Figura 28** el valor 1 - α = 0,79 corresponde a un ancho relativo de semibanda de la función de distribución de τ , tomada a la mitad del pico, de 2,5. Esto significa que alrededor de 1/3 de todas las contantes de tiempo están contenidas dentro de un intervalo de τ de 1:6. Esto corresponde a un espectro de ln τ extendiéndose dentro de un intervalo de aproximadamente 1:2. Dos tercios de todos los valores de ln τ están en un intervalo de aproximadamente 1:3.

La teoría de Schwarz [**123**] da para el incremento dieléctrico complejo

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty^* = \Delta\varepsilon^* = \frac{\Delta\varepsilon_o}{! + i\omega\tau} \qquad (108)$$

siendo τ es el tiempo de relajación, con el incremento estático:

$$\Delta\varepsilon_o = \frac{9}{4} \cdot \frac{\Phi}{(1 + p/2)^2} \cdot \frac{e^2 R \sigma_o}{\varepsilon_o k_B T} \qquad (109)$$

donde Φ es la concentración en volumen de las partículas esféricas, e es la carga del electrón, $\varepsilon_o = 8,854 \times 10^{-12}$ f/m es la permitividad del vacío, R el radio de la esfera y σ_o es la densidad superficial de carga (unidades e por área unitaria).

Δε* presenta una dispersión simple del tipo de Debye, con la frecuencia característica:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{u k_B T}{\pi R^2} \qquad (110)$$

donde *u* es la movilidad superficial de los contraiones, que debe ser menor que la movilidad u_o que tienen en solución libre. En general la movilidad de un contraión a lo largo de una superficie está sujeta a una energía de activación adicional α, de modo que:

$$u = u_o e^{-\alpha/k_B T} \qquad (111)$$

Esta energía de activación α es de origen electrostático. Puesto que las cargas fijas en la superficie de la esfera están distribuídas en forma discreta, el potencial superficial cambia en forma periódica paralelamente a la superficie. Un contraión dentro de la doble capa debe saltar barreras de potencial para seguir un campo eléctrico aplicado. La altura de la barrera debe ser multiplicada por la carga del contraión dando una energía de activación adicional α. generalmente la distancia mínima δ entre un contraión individual y su contracarga sobre la superficie puede ser supuesta como varias veces menor que la distancia entre las cargas superficiales, en cuyo caso

$$\alpha \approx e^2/\varepsilon_a\delta \qquad (112)$$

donde ε_a es la constante dieléctrica en la capa de Stern. Para un valor de δ de unos pocos Ångstroms, esta ecuación da una barrera de energía α del orden de 4,2 kJ/mol.

El tiempo de relajación está dado por:

$$\tau = \tau_o e^{-\alpha/k_BT} \qquad (113)$$

con

$$\tau_o = \frac{R^2}{2u_o k_B T} \qquad (114)$$

Si las partículas dispersas no son monodispersas, aparecerá un espectro de relajación de acuerdo con la distribución de tamaños de partículas. Las curvas de dispersión resultantes serán más planas que las correspondientes a un único tiempo de relajación. El efecto se puede ver en las **Figuras 31 y 32,** donde se graficó arriba, el incremento de pérdida dieléctrica $\Delta\varepsilon$" dividido el incremento dieléctrico estático $\Delta\varepsilon_o$ (que es constante = límite de incremento de constante dieléctrica a bajas frecuencias), contra el producto $\omega\tau°$, donde $\tau°$ es el tiempo de relajación que corresponde a la energía de activación mínima $\alpha°$, dentro del intervalo $\Delta\alpha$ en una distribución de energías de activación.

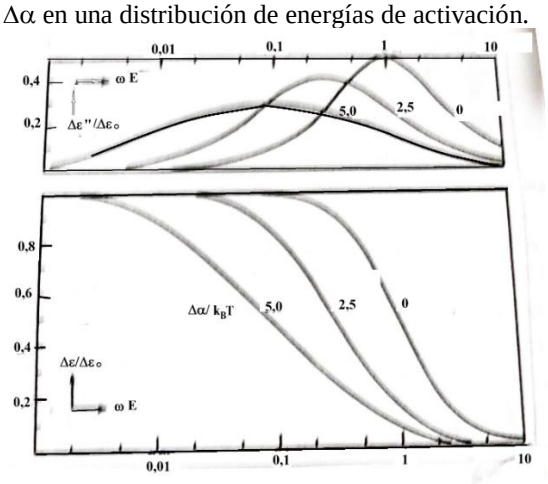


Figura 31: Efecto de la distribución estadística de energías de activación en un intervalo $\Delta\alpha$ en las curvas de dispersión ($\tau°$ = tiempo de relajación correspondiente a la energía de activación mínima $\alpha°$) [**123**]

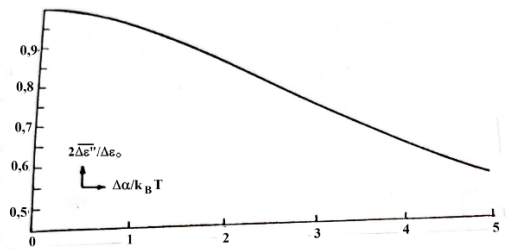


Figura 32: Efecto de la distribución de energía de activación sobre la razón del máximo incremento de la pérdida dieléctrica y el límite de baja frecuencia del incremento dieléctrico. [**123**]

La **Figura 33** muestra las medidas de dispersión dieléctrica de baja frecuencia $\Delta\varepsilon$ y $\Delta\varepsilon$" medidas para una muestra con 2R = 1,17 μm, Φ = 22 %, κ_o = 0,81 mS/cm (KCl) (conductividad de la solución).

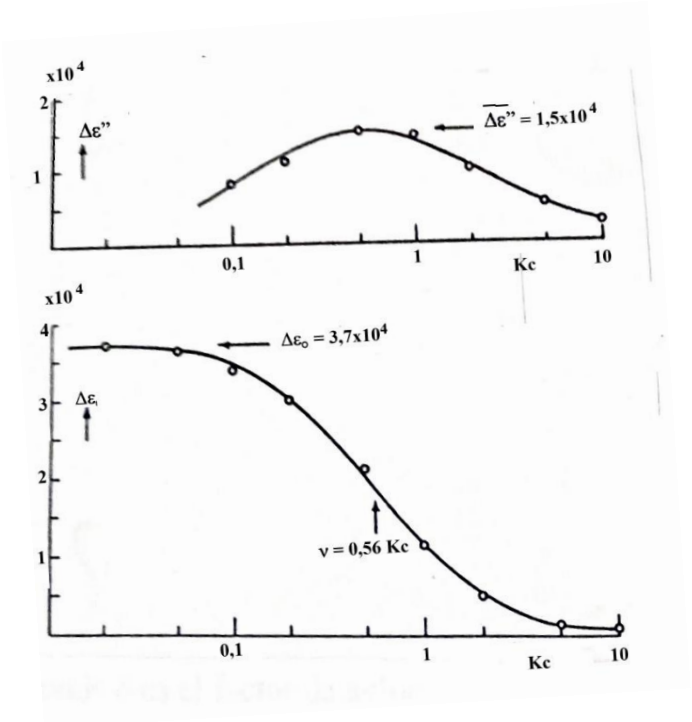


Figura 33: Dispersión dieléctrica de baja frecuencia de Δε y Δε" medidas para una muestra especial. [**123**]

Las curvas fueron computadas con $\alpha° = 0$ y $\Delta\alpha = 2{,}6k_BT$. De estos gráficos se puede calcular $\Delta\alpha$, el ancho característico de la distribución de energías de activación, definiendo

$$\xi_o = e^{-\Delta\alpha/k_BT} \qquad (115)$$

y

$$\tau° = \tau_o\, e^{-\alpha°/k_BT} \qquad (116)$$

$$\tau_m = \tau°/\sqrt{\xi_o} = \frac{1}{2\pi f} \qquad (117)$$

pudiéndose obtener fácilmente *f* de una cualquiera de las curvas mencionadas. Entonces,

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon_o}{2 \ln \xi_o^{-1}} \ln\left[(\xi_o^{-1} + \omega^2\tau_m^2)/(\xi_o + \omega^2\tau_m^2)\right] \qquad (118)$$

$$\Delta\varepsilon" = \frac{\Delta\varepsilon_o}{\ln \xi_o^{-1}} \operatorname{tg}^{-1}\left[(1-\xi_o)(\omega\tau_m)/(1 + \omega^2\tau_m^2)\sqrt{\xi_o}\right] \qquad (119)$$

con lo que se puede encontrar el valor de $\Delta\alpha$.

Comportamiento dieléctrico de suspensiones bajo flujo.

Se observa en general un decrecimiento de la constante dieléctrica de suspensiones cuando se las somete a flujo [**125,126**]. Voet [**126**] lo atribuyó a la ruptura de agregados de partículas supsendidas durante el flujo. Para partículas con alta constante dieléctrica o alta conductividad, con $\varepsilon_m << \varepsilon_p$ y $\varepsilon << \varepsilon_p$, la ecuación de Bruggeman se puede simplifacar a;

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_m}{(1 - \Phi)^3} \qquad (120)$$

que puede ser escrita como:

$$\varepsilon = \varepsilon_m(1 + 3\Phi) \qquad (121)$$

para bajas concentraciones ($\Phi << 1$). Para suspensiones no esféricas, Voet introdujo un factor de forma α que vale la unidad en suspensiones de esferas y es mayor que la unidad para partículas no esféricas, dando:

$$\varepsilon = \varepsilon_m(1 + 3\alpha\Phi) \qquad (122)$$

Sin embargo, en casos extremos como en el caso de partículas en forma de discos o hilos perpendiculares al campo eléctrico, α puede ser menor que la unidad. Se considera a la ecuación (**122)** aplicable a los valores límites de bajas constantes dieléctricas a las mayores tensiones de flujo obtenibles. Cuando las partículas se aglomeran en el estado estático, la ecuación (**122)** se puede modificar nuevamente como:

$$\varepsilon = \varepsilon_m(1 + 3\delta\alpha\Phi) \qquad (123)$$

donde δ es el factor de aglomeración. Para los sistemas mostrados en la **Figura 34**, la ecuación (**122)** parece ser satisfactoria para tres sistemas bajo flujo con un factor de forma $\alpha = 3,9$ independientemente del medio. La desviación del valor de α de la unidad implica que las partículas de negro de carbono no son esféricas.

Los aglomerados generalmente se pueden considerar como extremadamente anisométricos en estado de reposo, que se dividen en sus partículas componentes bajo agitación.

Los valores de δ, correspondientes a la diferencia de los valores en reposo y bajo flujo, dependen de la concentración y el tipo de medio. En aceite de castor, δ muestra valores muy grandes aún a bajas concentraciones, implicando un marcado grado de aglomeración de partículas. De hecho, este sistema mostró una marcada plasticidad y altos valores umbrales bajo flujo.

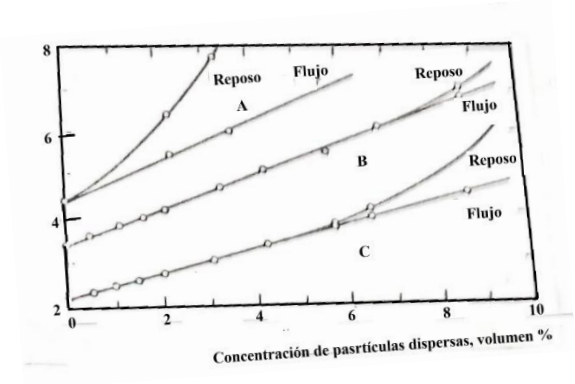


Figura 34: dependencia de las constantes dieléctricas de suspensiones de negro de carbono con la concentración en aceite de castor (curva A), aceite de lino (curvas B) y en aceite mineral (C) en reposo y bajo flujo. La frecuencia fue de 5 kHz. [**126**]

Para suspensiones de óxido de zinc en polvo $\alpha = 1,4$, y para las de óxido de titanio, $\alpha = 1,5$. Para partículas de polvos de aluminio y de cobre, con partículas en forma de plaquetas, Voet encontró $\alpha = 6,2$ y 4,5 respectivamente.

También se encontró este efecto en emulsiones (V. **Figura 35**) [**126**]. Los datos para una emulsión de NaOH 0,5 M en aceite mineral mostraron obedecer a la ecuación **(123)** con $\alpha = 2,0$. Además, se encontró un factor de aglomeración extremadamente alto en el estado de reposo. La **figura 36** muestra el cambio en el factor de aglomeración δ con el tiempo luego de detener la aplicación de la fuerza de deslizamiento, mostrando el crecimiento de los aglomerados.

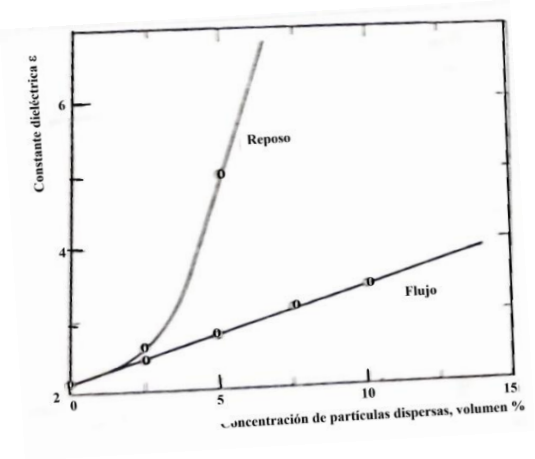


Figura 35: Dependencia con la concentración de las constantes dieléctricas para emulsiones de NaOH 0,5 M acuoso en aceite mineral en reposo y bajo flujo [**126**]

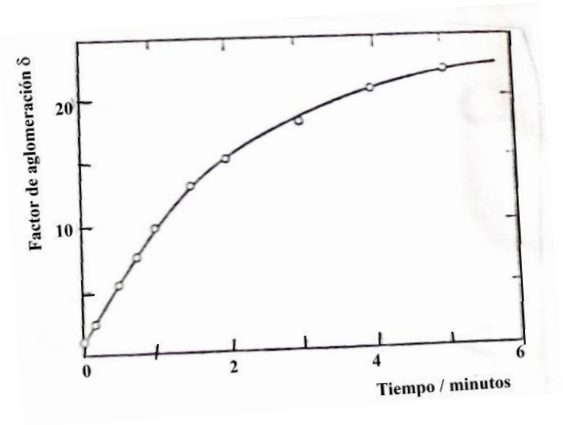


Figura 36: Cambio del factor de aglomeración con el tiempo luego de discontinuar el flujo de deslizamiento de solución acuosa de NaOH 0,5 M en aceite mineral con 10 % de concentración en volumen [**126]**

Para obtener la completa defloculación de los aglomerados en partículas individuales y consecuentemente la menor constante dieléctrica se necesitan velocidades bastante altas, del orden de 100 rpm.

Se obtuvieron resultados similares por Hanai [**99**].

VESICULAS Y LIPOSOMAS

Comportamiento dieléctrico de células biológicas, vesículas y liposomas en suspensión **[14]**

Las células biológicas (y las vesículas y liposomas) están compuestas por una membrana altamente resistiva conteniendo un material altamente conductor, lo que constituye un ejemplo de suspensiones de esferas conductoras cubiertas con una cáscara no conductora [**14**] .

Ha habido una buena cantidad de mediciones de este tipo desde que Pauly y Schwan [**127**] propusieron un método riguroso para analizar los datos dieléctricos para estos sistemas. [**128-135**].

El modelo de una partícula con una cáscara puede verse en la **Figura 37**.

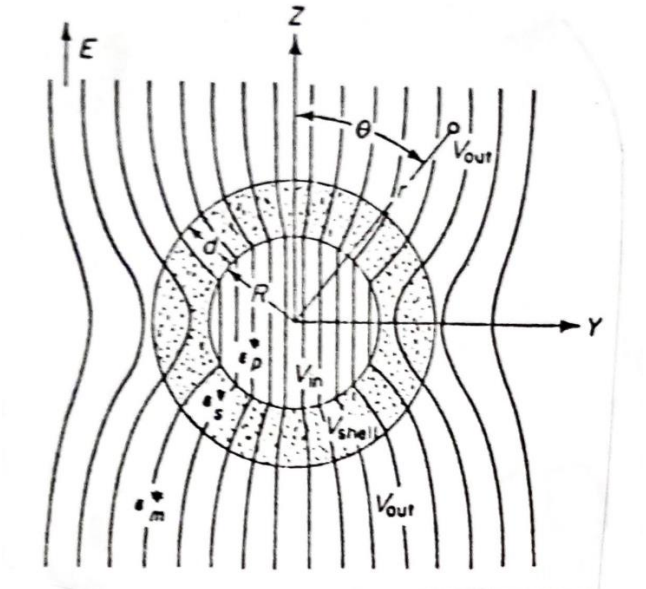


Figura 37: campo eléctrico en una partícula esférica de radio R cubierta con una cáscara de espesor d [**14**].

La constante dieléctrica compleja de la partícula es ε^*_p, la de la cáscara ε^*_s[r] y la del medio de dispersión, ε^*_m. La fracción en volumen Φ corresponde a las partículas con su cáscara.

El análisis de Pauly y Schwan [**127**] muestra las dispersiones de partículas esféricas con cáscaras tienen dos regiones de dispersiones dieléctricas caracterizados con los tiempos de relajación τ_p para frecuencias menores y τ_Q para las mayores, como se ve en la **Figura 38**.

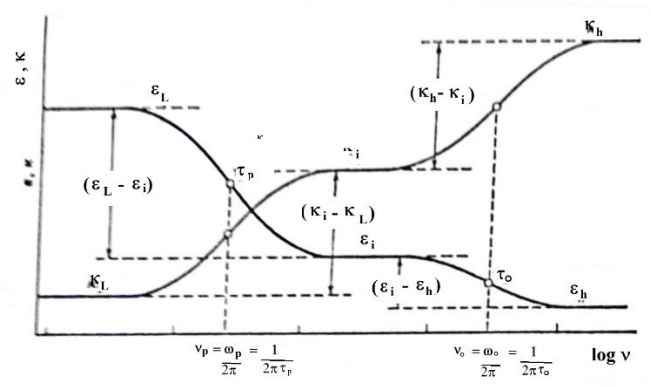


Figura 38: Dependencia con la frecuencia de la constante dieléctrica y la conductividad para suspensiones de esferas con cáscara. [**14**]

La dispersión dieléctrica relacionada con el tiempo de relajación τ_Q es la caracterizada con la dispersión de partículas esféricas suspendidas (ε_p, κ_p) sin la fase de la cáscara en el medio de dispersión (ε_m, κ_m). A frecuencias bajas la dispersión dieléctrica caracterizada por τ_p es completamente independiente de ε_m y ε_p. En este caso la existencia de la cáscara juega un importante rol en la dispersión dieléctrica, lo que a veces puede ser de gran magnitud para cáscaras gruesas.

Los resultados de Pauly, Packer y Schwam [**128**] se ven en la **Figura 39**, mostrando la dependencia con la frecuencia de suspensión de mitocondrias de hígado de rata a dos concentraciones de KCl acuoso, el espécimen A en 0,012 M, y el B en 0,13 M. Los gráficos complejos de A se muestran en la **Figura 40** y los de la muestra B en la **Figura 41**. Puede verse fácilmente que las muestras presentan notables dispersiones dieléctricas lejos de las predichas por la teoría de Wagner sin estructura celular. Entonces las dispersiones dieléctricas se consideran equivalentes a las indicadas con τ_p. Es decir, los resultados pueden ser aproximadamente representados por :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_i + \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_i}{1 + i\omega\tau} + \frac{\kappa_l}{i\omega\varepsilon_o} \qquad (124)$$

o

$$\kappa^* = \kappa_l + \frac{i\omega\tau_p(\kappa_i - \kappa l)}{1 + i\omega\tau_p} + i\omega\varepsilon_o\varepsilon_i \qquad (125)$$

Con respecto a la curva A en la **Figura 39**, el incremento de conductividad al aumentar la frecuencia por encima de 50 MHz se supone que se deba al comienzo de la dispersión de frecuencias mayores designado con τ_Q.

[r] De *shell*.

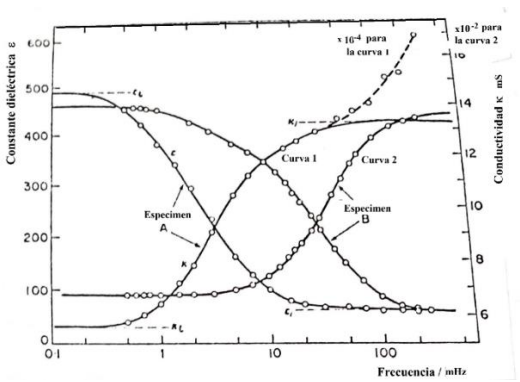


Figura 39: Dependencia con la frecuencia de la constante dieléctrica ε y la conductividad κ de suspensiones de mitocondrias de hígado de rata a 25 °C. Muestra A: suspensión en solución acuosa de KCl 0,012 M, Muestra B: suspensión en solución acuosa de KCl 0,13 M. Se encontraron dos dispersiones dieléctricas para la muestra A, una a menos de 30 MHz caracterizada por τ_P, otra a más de 50 MHz con τ_Q .[**127]**

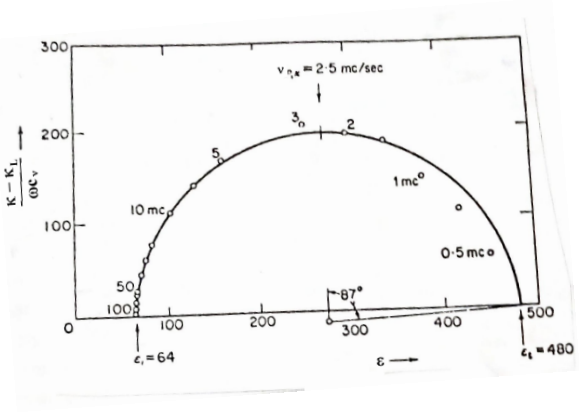


Figura 40: Gráfico complejo de la constante dieléctrica para la muestra A de suspensiones de mitocondrias de hígado de rata a 25 °C. [**127]**

Para el caso de células, vesículas y liposomas, se tiene que $\kappa_s/\kappa_p << d/R$ y $\kappa_s/\kappa_m << d/R$, lo que lleva a las ecuaciones siguientes de la teoría de Pauly y Schwan:

$$\kappa_l = \kappa_m \frac{2(1 - \Phi)}{2 + \Phi} \qquad (126)$$

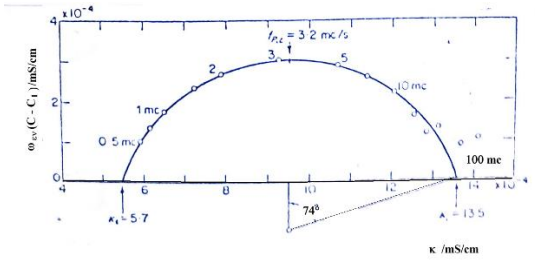


Figura 41: Gráfico complejo de la constante dieléctrica para la muestra B de suspensiones de mitocondrias de hígado de rata a 25 °C. [**127]**

$$\varepsilon_l - \varepsilon_i = \frac{9\Phi RC_s}{\varepsilon_o(2 + \Phi)^2} \qquad (127)$$

$$\tau_p = 1/2\pi f_p = RC_s[1/\kappa_p + \frac{1 - \Phi}{(2 + \Phi)\kappa_m}] \qquad (128)$$

de donde se puede calcular κ_p de la ecuación (**129)** usando κ_i y κ_m:

$$\kappa_i = \kappa_m \frac{(1 + 2\Phi)\kappa_p + 2(1 - \Phi)\kappa_m}{(1 - \Phi)\kappa_p + (2 + \Phi)\kappa_m} \qquad (129)$$

La ecuación (**126)** puede usarse para evaluar el valor de Φ. C_s es la capacidad de la cáscara:

$$C_s = \varepsilon_s\varepsilon_o/d \qquad (F/cm^2) \qquad (130)$$

y se puede evaluar de las ecuaciones (**127)** o (**128)** usando los valores de Φ y κ_p obtenidos de las ecuaciones (**126)** y (**129)**.

Puesto que las frecuencias f_p para constante dieléctrica y conductividad no son iguales, se ha tomado su media geométrica para el cálculo de C_s. La **Tabla I** muestra los resultados encontrados.

En la tabla se ve la buena concordancia entre los valores de C_s hallados con las dos ecuaciones. Se puede concluir que C_s para las mitocondrias de hígado de rata vale entre 0,5 y 0,6 $\mu F/cm^2$, y es casi independiente de la concentración salina del medio. Es un valor encontrado por otros investigadores para diferentes membranas celulares. Si se supone que está compuesta sólo por lípidos, su constante dieléctrica debe ser pequeña, $\varepsilon_s \approx 2$ a 5, lo que, usando la ecuación (**130)**, conduce a un espesor de membranas del orden de d = 3 a 8 nm, lo que está en concordancia con el espesor de una doble capa de moléculas de lípido. Además, la conductividad κ_p del interior de la célula es aproximadamente igual a la mitad de la de la solución externa, lo que implica que las mitocondrias pueden ajustar su contenido iónico interno en proporción al del medio externo.

Por lo general los estudios en liposomas y células biológicas se han hecho en intervalos de altas frecuencias, de kHz a GHz **[136-138**] En esta zona de frecuencias, estas estructuras muestran dos principales dispersiones, la llamada α en la zona de los kHz y la β, observada en la región de los GHz. Schwam y col. [**136**] usando un intervalo de frecuencias de 1-100 kHz, sugirieron que la dispersión de baja frecuencia se debía al movimiento de los contraiones tangencialmente a la superficie del liposoma, mientras que la respuesta de alta frecuencia se debía a la polarización interfasial entre la bicapa de fosfolípido y la fase acuosa interna de los liposomas. En un estudio posterior, liposomas consistentes de lípidos neutros mostraron dispersión β alrededor de una frecuencia de aproximadamente 40 MHz, nuevamente explicada por polarización interfasial de Maxwell-Wagner, mientras que vesículas cargadas negativamente mostraron una relajación α adicional adscrita a la relajación de contraiones. [**137].**

Tabla I

Comparación de datos experimentales y teóricos para supsensiones de mitocondrias de hígado de rata.

Muestra		A	B
Concentración de la solución de KCl	mM	12,0	130,0
Radio medio R	μ	0,75	0,75
κ_m	mS/cm	1,84	18,7
κ_l	mS/cm	0,57	6,8
κ_i	mS/cm	1,35	13,7
ε_l		480,0	440,0
ε_i		64,0	65,0
$f_p = (f_{p,\varepsilon} f_{p,\kappa})^{1/2}$		2,8	27,0
κ_p (de ec. **124**)	mS/cm	1,07	10,0
Φ (de ec. 126)		0,60	0,53
C_s (de ec **127**)	$\mu F/cm^2$	0,50	0,49
C_s (de ec **128**)	$\mu F/cm^2$	0,61	0,62
κ_p/κ_m		0,58	0,54

Kaatze y col. [**139**] no hallaron dispersión α en liposomas de dimiristoílfosfatidilcolina hasta una frecuencia de 3 kHz, pero sugirieron que una respuesta de mayor frecuencia vista a 80 MHz se debía a movimiento reorientacional de los grupos polares zwitteriónicos. La dispersión α es sensible a impurezas [**140**], particularmente contaminantes de ácidos grasos que se pueden encontrar en fosfolípidos poco purificados [**141**], aunque el aumento de tanto la parte real como la imaginaria de la capacitancia no puede ser fácilmente explicada solamente por la presencia de contaminantes.

Algunos tipos de liposomas han sido estudiados por Barker y col. [**142**], usando en la interpretación el modelo propuesto por Hill y Pickup [**143**], empleando bajas frecuencias.

MICROEMULSIONES Y MICELAS INVERSAS

Sistemas solubilizados

Los sistemas solubilizados muestran diferencias con los sistemas gruesamente dispersos. En estos sistemas pueden considerarse también los sistemas micelares (y micelares inversos), aunque en los límites de muy bajas concentraciones puedan ser dispersiones moleculares.

Por ejemplo, Koizumi y Hanai estudiaron las propiedades dieléctricas de un sistema de agua solubilizada en una solución de queroseno y Aerosol OT (150 g de AOT por litro de solución) La constante dieléctrica y la conductividad ε_l y κ_l resultaron independientes de la frecuencia a menos de 100 kHz, pudiéndose ver en la **Figura 42 a y b**, graficados vs. la temperatura, para diferentes proporciones de agua. Sin agua, ε_l y κ_l variaron con la temperatura como en muchos líquidos polares. Las muestras con alto contenido de agua mostraron un efecto de percolación a altas temperaturas. Los valores de las constantes dieléctricas a temperatura constante y concentración creciente de agua se muestran en la **Figura 43**, creciendo monótonamente al aumentar la fracción en volumen de agua, mostrando valores diferentes de las solucioens moleculares y de las emulsiones W/O.

Por encima de 100 kHz se puede encontrar un ligero aumento de la constante dieléctrica, probablemente debida a dispersión dieléctrica. Para sistemas con la más alta concentración de Aerosol OT, esta dispersión dieléctrica se corre a menores frecuencias medibles, como se ve en las **Figuras 44 y 45**. Estos resultados característicos sugieren que el estado del agua disuelta en el sistema solubilizado es marcadamente diferente que la de las soluciones moleculares.

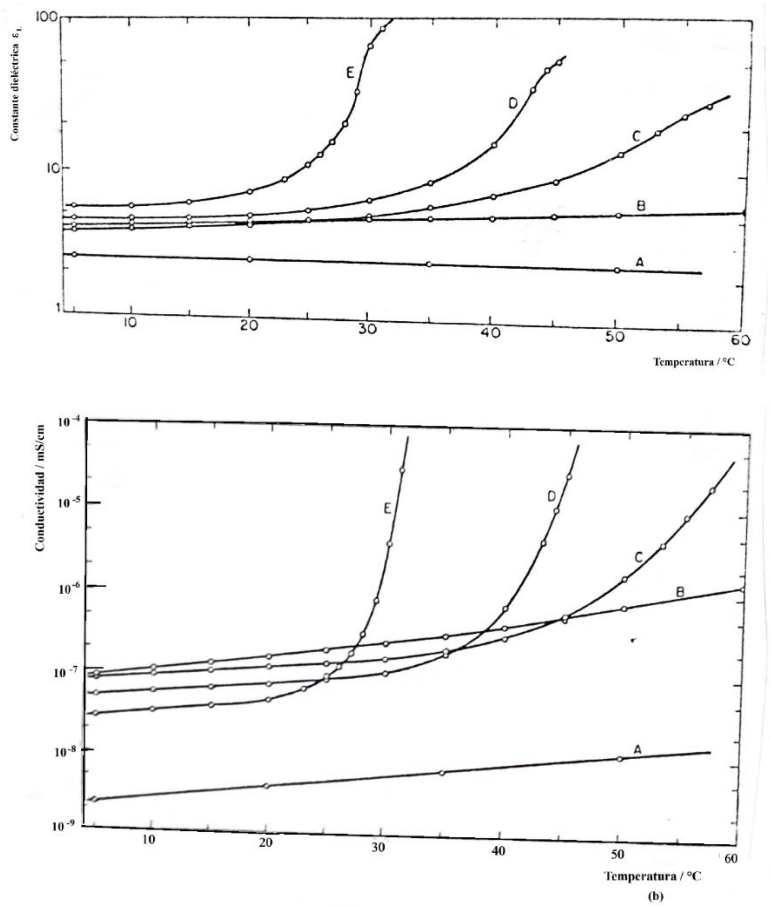


Figura 42: cambio en la constante dieléctrica ε_l (a) y conductividad κ_l (b) del sistema de agua solubilizada en solución de Aerosol OT en queroseno vs. temperatura. (150 g de AOT por litro de solución). Concentración en volumen de agua en el sistema completo: A: 0 %, B: 5 %, C: 10 %, D: 15 %, E: 20 %. [**14**]

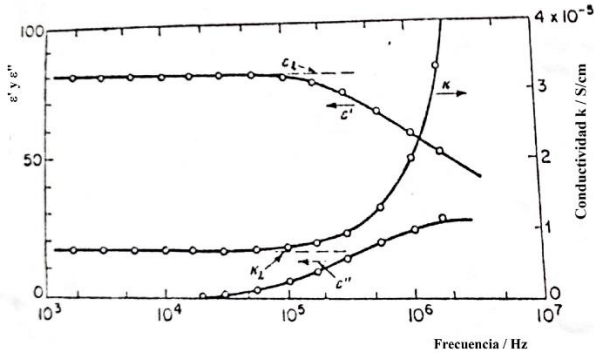


Figura 43: dependencia con la frecuencia de la constante dieléctrica ε', la conductividad κ y el factor de pérdida ε" para el sistema de agua solubilizada en solución de queroseno de Aerosol OT a 5 °C. La solución de queroseno contenía 500 g/L de Aerosol OT. La concentración en volumen de agua era de 15 %. [**14**]

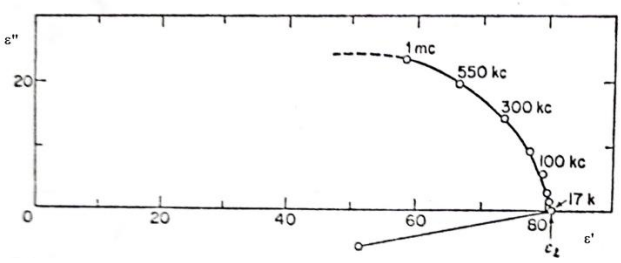


Figura 44: Gráfico en el plano complejo de la constante dieléctrica para el sistema de agua solubilizada en solución de queroseno de Aerosol OT a 5 °C. La solución de queroseno contenía 500 g/L de Aerosol OT. La concentración en volumen de agua era de 15 %. [**14**]

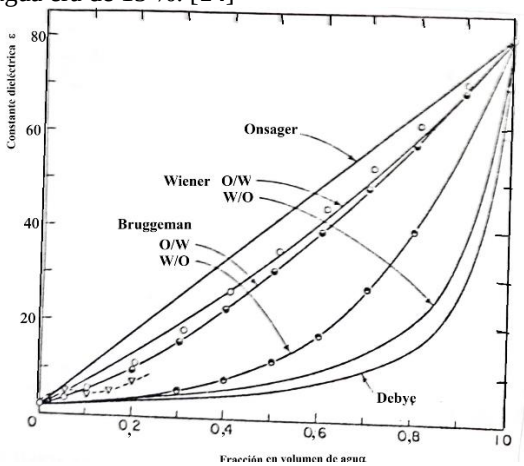


Figura 45: Comparación de las constantes dieléctricas de varios tipos de teorías correspondientes a estados de dispersión. Valores observados a 20 °C: O: emulsiones O/W de Hanai, Koizumi y Gotoh [**97**]; O: valores límite a altas frecuencias de emulsiones W/O de Hanai [**99**]; O: mezclas de agua-dioxano de Åkerlöf y Short (1936), ∇: sistema solubilizado de agua en Aerosol OT/queroseno.

Mezclas de líquidos

La teoría de Debye [**34**] indica para una mezcla de líquidos que la constante dieléctrica está dada por:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \left(\alpha_i + \mu_i^2/3k_BT\right) \qquad (131)$$

donde α_i es la polarizabilidad, y μ_i el momento dipolar, del i-ésimo componente de la mezcla, y N_i es el número de moléculas del mismo que hay en la unidad de volumen de mezcla. Para una mezcla de dos componentes a y b, esta ecuación se puede reducir a:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon_a + 2}\Phi_a + \frac{\varepsilon - \varepsilon_b}{\varepsilon_b + 2}\Phi_b = 0 \qquad (132)$$

donde Φ es la fracción en volumen de cada componente. Onsaguer [**144**] encontró, para una mezcla multicomponente (suponiendo aditividad de volúmenes) que:

$$\sum_i \frac{3\varepsilon(\varepsilon - n_i^2)\Phi_i}{2\varepsilon + n_i^2} = 4\pi\sum_i N_i \left[\frac{\varepsilon(n_i^2 + 2)}{2\varepsilon_i + n_i^2}\right]^2 \frac{\mu_i^2}{3k_BT} \qquad (133)$$

donde n_i es el índice de refracción del i-ésimo componente. En el caso de una mezcla binaria, se puede deducir que:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_a)(2\varepsilon\varepsilon_a + n_a^4)}{\varepsilon_a(2\varepsilon + n_a^2)^2}\Phi_a + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_b)(2\varepsilon\varepsilon_b + n_b^4)}{\varepsilon_b(2\varepsilon + n_b^2)^2}\Phi_b = 0 \qquad (134)$$

Alternativamente, se pueden obtener las siguientes expresiones:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_a)(2\varepsilon\varepsilon_a + n_a^4)}{\varepsilon_a(2\varepsilon + n_a^2)^2}\frac{w_a}{\rho_a} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_b)(2\varepsilon\varepsilon_b + n_b^4)}{\varepsilon_b(2\varepsilon + n_b^2)^2}\frac{w_b}{\rho_b} = 0 \qquad (135)$$

y

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_a)(2\varepsilon\varepsilon_a + n_a^4)}{\varepsilon_a(2\varepsilon + n_a^2)^2}\frac{x_a M_a}{\rho_a} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_b)(2\varepsilon\varepsilon_b + n_b^4)}{\varepsilon_b(2\varepsilon + n_b^2)^2}\frac{x_b M_a}{\rho_b} = 0 \qquad (136)$$

donde w_a, x_a, M_a, y ρ_a, son la fracción en peso, la fracción molar, el peso molecular y la densidad del componente i. Si el líquido a es no polar, la ecuación (**134)** se reduce a:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_a)}{2\varepsilon + \varepsilon_a}\Phi_a + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_b)(2\varepsilon\varepsilon_b + n_b^4)}{\varepsilon_b(2\varepsilon + n_b^2)^2}\Phi_b = 0 \qquad (137)$$

Sistemas con jabones de metales pesados

Las investigaciones en propiedades eléctricas de jabones de metales pesados en solventes orgánicos son de importancia para los ingenieros electricistas y otros con interés en la transmisión de potencia eléctrica. Cuando los aceites minerales u otros aceites aislantes se mantienen a altas temperaturas y bajo tensiones eléctricas en contacto con metales tales como cobre, hierro y aluminio en cables, transformadores, capacitores, etc., se producen pequeñas cantidades de jabones metálicos en solución (que puede ser molecular o micelar inversa) que afectan adversamente las propiedades aislantes del aceite aumentando la conductividad específica κ y el factor de pérdida dieléctrica ε" [**145].** Esas cantidades han sido medidas en un amplio intervalo de temperaturas y frecuencias usando soluciones diluídas de un número de jabones de metales pesados en una variedad de solventes [**146-150**]. Los datos muestran que en muchos casos la pérdida dieléctrica es inversamente proporcional a la frecuencia, si las medidas se hacen a baja frecuencia ($\nu < 10^4$ Hz) cuando no aparecen los efectos de relajación asociados con dipolos o agregados dipolares [**151,152**]. La totalidad de la pérdida es entonces debida a conductividad eléctrica continua, siendo los transportadores los iones micelizados cuya carga está localizada en el interior de las micelas inversas. Para esos sistemas la conductividad específica puede ser relacionada con el factor de pérdida dieléctrica por la ecuación:

$$\kappa = 5.5\times10^{13}\varepsilon"\nu \ \ S.cm^{-1} \qquad (138)$$

donde ν es la frecuencia (Hz) a la cual se hicieron las mediciones. Datos típicos en sistemas que exhiben este tipo de comportamiento se pueden ver en la **Tabla II** [**147-149**] da valores de las conductividades equivalentes de un número de jabones metálicos en condiciones en las cuales funciona la ecuación (**138)**.

Hay circunstancias, sin embargo, en que la referida ecuación falla aún a bajas frecuencias, mostrando un considerable apartamiento de la linearidad en el gráfico de log ε" vs. log ν para octadecanoatos de calcio y de plomo en parafina líquida a 90 °C y para didodecanoato de aluminio en tolueno a 25 °C.

Para cada sistema jabón-solvente hay una temperatura particular (en los casos de arriba, 90 y 25 °C, respectivamente), por debajo de la cual el jabón comienza a precipitar de la solución. El precipitado puede

consistir en partículas muy pequeñas de lento asentamiento, que imparten una opalescencia al sistema, o de partículas grandes, floculadas, de rápida sedimentación, dejando una capa clara sobrenadante. En otros casos, como en jabones de aluminio y ciertos octadecenoatos metálicos, el precipitado puede tomar la forma de un gel transparente estable en el cual las partículas de jabón son de tamaño coloidal.

El comienzo de la precipitación tiene un considerable efecto sobre la pérdida dieléctrica del sistema, que frecuentemente crece a un valor máximo en la temperatura de precipitación. Esto se interpreta como debido a un segundo mecanismo que comienza a operar además de la conducción de corriente continua. El factor de pérdida dieléctrica observado ε''_{obs} consiste en dos partes [**153**]:

$$\varepsilon''_{obs} = \varepsilon''_{cc} + \varepsilon''_{x} \qquad (139)$$

en que ε''_{cc} es debida a la conducción de corriente continua dada por la ecuación (16), y ε''_{x} es la pérdida que surge de la naturaleza heterogénea del dieléctrico. Considerando que este es un sistema de partículas esferoidales pequeñas en un medio continuo, el factor de pérdida dieléctrica ε''_{x} se puede expresar con [**98**]:

$$\varepsilon''_{x} = \frac{\varepsilon'_1 N i \omega \tau}{1 + \omega^2\tau^2} \qquad (140)$$

donde

$$\tau = \frac{\varepsilon'_1 (n - 1) + \varepsilon'_2}{4\pi\kappa_2} \qquad (141)$$

y

$$N = \phi \frac{n^2\varepsilon'_1}{\varepsilon'_1(n - 1) + \varepsilon'_2} \qquad (142)$$

siendo ε'_1 y ε'_2 las constantes dieléctricas de la fase continua y la dispersa, respectivamente, κ_2 la conductividad de la fase dispersa, ω la frecuencia angular y ϕ la fracción en volumen de la fase dispersa.

En general una micela esferoidal prolata es más probable que una oblata. Un esferoide con ejes a, b y c, en el cual a > b = c tiene un valor de n dado por:

$$n = \frac{a^2}{b^2[\ln(2a/b) - 1]} \qquad (143)$$

Todas las cantidades en las ecuaciones (**139) a (143)**, excepto n, son conocidas y es por consiguiente posible calcular la razón axial de las partículas esferoidales de jabón con exactitud razonable.

Este tipo de análisis ha sido aplicado a soluciones de jabones metálicos en parafinas líquidas, tolueno y xileno; el valor obtenido de la razón axial, a/b (donde b = c) de octadecanoato de plomo en parafina líquida a 90 °C, la temperatura de pérdida máxima dieléctrica, es de aproximadamente 17 [**154**].

Momentos dipolares de micelas inversas de jabones metálicos

Se han hecho mediciones de la constantes dieléctricas de soluciones de metales pesados a grandes frecuencias, hasta 10^6 Hz, para deducir valores de los momentos dipolares de los jabones [**155-159**]. Cuando se emplea el método de solución diluida, [**160**], es usual usar como solvente benceno. Sin embargo, a temperaturas comunes relativamente pocas de las sales de metales pesados son solubles en cantidad suficiente en benceno como para medir constantes dieléctricas, índices de refracción y densidades en un intervalo de concentraciones. Esto explica por qué, con excepciones menores, [**156,157**] la mayoría de los datos publicados se refieren a octadecenoatos de los metales pesados, que son más fácilmente solubles en benceno que los jabones de ácidos grasos saturados.

Los momentos dipolares pueden ser calculados de datos experimentales de varias maneras. Usando la ecuación de Debye:

$$P_{12} = P_1x_1 + P_2x_2 = \frac{(\varepsilon_{12} - 1)(M_1x_1 + M_2x_2)}{(\varepsilon_{12} + 2)d_{12}} \qquad (144)$$

en la cual P indica polarización, x la fracción molar, ε la constante dieléctrica, M la masa molar y d la densidad, con los suscriptos 1, 2 y 12, correspondientes al solvente, el soluto y la solución completa,

respectivamente. Los valores de P_2 se extrapolan a dilución infinita para dar $P_{2\infty}$, que a su vez se sustituye en las ecuaciones (**145) a (147)**:

$$\mu P = P_{2\infty} - P_D \qquad (145)$$

$$P_D = 1{,}05\ \frac{(n_2^2 - 1)\, M_2}{(n_2^2 - 1)\, d_{12}} \qquad (146)$$

$$\mu = 0{,}012812[T(P_{2\infty} - P_D)]^{1/2} \qquad (147)$$

donde n es el índice de refracción para la línea D del sodio y T la temperatura a la cual se efectuó la medición.

Un método alternativo y generalmente más conveniente es usar la ecuación:

$$P_{2\infty} = M\left[\frac{2\alpha\nu_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2} + \frac{(\varepsilon_1 - 1)}{(\varepsilon_1 + 2)}\right](\nu_1 + \beta) \qquad (148)$$

en la cual ν es la inversa de la densidad (volumen específico), α y β son los valores límites $\partial\varepsilon/\partial w$ y $\partial\nu/\partial w$ a concentración cero, siendo w la fracción en peso. Luego se sustituye como antes en las ecuaciones (**145) a (147)**. Otros métodos usados para determinar $P_{2\infty}$ incluyen los de Guggenheim [**161**], Hedestran [**162**] y Hoecker [**164**].

Además de las diferencias que surgen de los métodos usados en la extrapolación misma, hay otras razones por las cuales los valores de los momentos dipolares obtenidos por diferentes experimentadores difieren entre sí, en algunos casos en una cantidad bastante apreciable, como se puede ver en la **Tabla II**. Algunos autores tomaron M como el peso molecular fórmula del jabón, otros como el peso micelar a muy baja concentración. En algunos casos n ha sido tomado como el índice de refracción del jabón sólido, en otros de dedujo de los datos de la solución, usando la expresión:

$$\frac{(n_1^2 - 1)}{(n_1^2 + 2)}\nu_1 w_1 = \frac{(n_2^2 - 1)}{(n_2^2 + 2)}\nu_2 w_2 = \frac{(n_{12}^2 - 1)}{(n_{12}^2 - + 2)}\nu_{12} \qquad (149)$$

El número 1,05 en la ecuación (**146)**, que está basado en la suposición de que la polarización atómica es el 5 % de la polarización electrónica, no es necesariamente aplicable a jabones de metales pesados, y se han usado otros valores. La **Tabla II** muestra momentos dipolares de una serie de jabones.

Tabla II

Momentos dipolares

Jabón	momento dipolar D	ref.
hexadecanoato de Mg	3,32	[**157]**
octadecanoato de Mg	3,67	[**157]**
octadecenoato de Mg	2,96	[**157]**
	1,66	[**155**]
	2,19	[**158**]
	4,28	**[159**]
octadecenoato de Ca	4,49	[**155**]
Octadecenoato de Zn	0,29	[**155**]
	1,97	**[159**]
octadecenoato de Cu	1,20	[**155**]
octadecenoato de Pb	4,29	[**155**]
octadecanoato de Cd	4,80	[**157]**
octadecenoato de Cd	4,37	[**157]**
octadecenoato de Ni	2,67	[**155**]
tri-octadecenoato de Cr	4,32-4,63	[**156**]
tri dodecanoato de Fe	1,70-2,33	[**156**]
tri octadecanoato de Fe	3,03-3,46	[**156**]
tri octadecenoato de Fe	2,69-2,90	[**156**]
dibutanoato de Al	3,24	[**157]**
dipentanoato de Al	3,44	[**157]**
didodecanoato de Al	4,06	[**157]**

tritetradecanoato de Al	4,42	[**157]**
dihexadecanoato sw Al	5,22	[**157]**
dioctadecanoato de Al	5,49	[**157]**
monooctadecenoato de Al	2,20	[**158**]
dioctadecenoato de Al	2,59	[**164**]
	4,35	**[159**]
	4,29	[**157]**
	2,56-3,11	[**165**]

Puede verse que D aumenta con la longitud de las moléculas. Normalmente en una serie homóloga, los momentos dipolares rápidamente alcanzan un valor constante característico del grupo polar. Los valores de la **Tabla III** se calcularon sobre los pesos moleculares fórmula, y no sobre los pesos micelares a bajas concentraciones. Puesto que generalmente se conoce que los pesos micelares decrecen cuando crece la longitud de la cadena del jabón [**166, 167**], puede inferirse que el momento peso micelar crecerá en la serie homóloga menos rápidamente que el peso molecular fórmula. No hay una correlación aparente entre D y el tipo de metal pesado.

Constante dieléctrica y estado del agua en microemulsiones inversas

En micelas inversas a bajos contenidos de agua, examinadas entre 10^5 Hz y 10^{-5} Hz, por encima de 1 Hz el sistema puede ser descrito en términos de una capacitancia y una conductancia en masa paralelas. El efecto de la concentración del agua sobre la permitividad y la conductividad es pequeño, indicando que toda el agua está unida en las micelas y no puede ser polarizada. En el intervalo de bajas frecuencias se observan grandes dispersiones de capacitancia, que se pueden caracterizar en términos del efecto generalizado de Maxwell-Wagner debido a la formación de capas eléctricamente bloqueantes de surfactante en los electrodos [**168**].

Tanaka y col. [**169**] midieron la constante dieléctrica de microemulsiones W/O de Aerosol OT/agua/ciclohexano a 1 MHz y 298,15 K en función de la razón r = agua/AOT. Independientemente de la concentración total del material disperso, encontraron mínimos cuando r = 15, relacionado con la hidratación simétrica de los iones (**Figura 46**). Hanai y Koizumi [**172**] encontraron un comportamiento muy similar en las propiedades dieléctricas de un sistema de AOT/agua/queroseno a baja frecuencia y 298 K, pero no prestaron atención a los resultados anormales. Concluyeron que el núcleo de agua de las micelas inversas se hace menos polar alrededor de r = 15. Ello es debido a que los iones Na^+ y SO_3^- se hidratan fuertemente de modo que los momentos dipolares del agua son mutuamente compensados en los núcleos micelares cuando la razón molar es 15. Ello ocurre por la separación de los iones Na^+ del grupo iónico del AOT, de modo que el agua se puede situar simétricamente alrededor del catión. Se necesita más de r = 5 para que comiencen a separarse los iones Na^+, y con 15 esta separación se completa. Con r > 15, aparece agua libre y la constante dieléctrica comienza aaumentar.

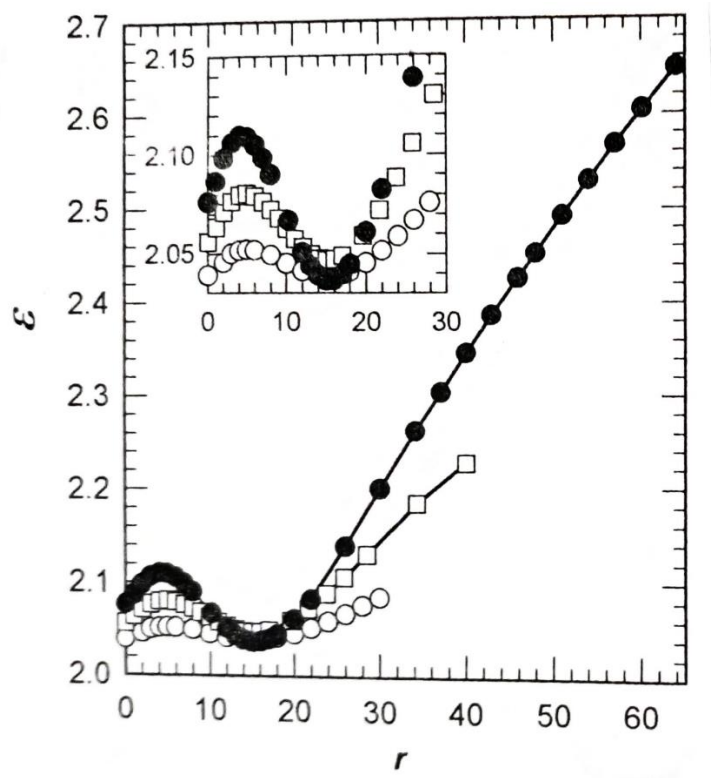


Figura 46: constantes dieléctricas para microemulsiones AOT/agua/ ciclohexano a 1 MHz y 298 K en función de la razón molar r de agua a AOT. Concentración molal de AOT m: O : 0,03156 mol/kg, □: 0,05997 mol/kg, ●: 0,09035 mol/kg. [**169**]

Posteriormente Tanaka y Okazaki [**171**] realizaron precisas determinaciones de constantes dieléctricas a 1 MHz para micelas inversas de AOT en ciclohexano variando r y la concentración de AOT calculando los momentos dipolares aparentes del soluto mezclado (AOT + rH_2O) con la ecuación [**172**]

$$V_m(\varepsilon - 1)/3\varepsilon = (1 - x)V^*_1(\varepsilon_1 - 1)/(\varepsilon_1 + 2\varepsilon) + xV^*_2(\varepsilon'_2 - 1)/(\varepsilon'_2 + 2\varepsilon)$$

$$+ 4\pi N_A x g\mu_o^2(\varepsilon'_2 + 2)^2(2\varepsilon + 1)/27k_BT(\varepsilon'_2 + 2\varepsilon)^2 \qquad (150)$$

donde x es la fracción molar de soluto mezclado (AOT + rH_2O), V_m es el volumen molar de la solución, V^*_1 es el volumen molar del solvente puro, V^*_2 el del soluto puro, N_A es la constante de Avogadro y k_B la de Boltzmann, μ_o es el momento dipolar del soluto puro y g es el factor definido por Kirkwood. El momento dipolar aparente del soluto se define como $\mu = (g\mu_o^2)^{1/2}$.

La constante dieléctrica ε'_2, responsable de la polarización eléctrica P_E y la atómica P_A del soluto puro se calculó con la aproximación:

$$P_E + P_A = 1{,}05P_E \qquad (151)$$

y calculando P_E con la ecuación de Lorenz-Lorenz con el índice de refracción para la línea D del sodio.

Se encontró un cambio discontinuo en el momento dipolar aparente del soluto al variar r, que se relacionó con las características de unión del agua con los grupos polares del AOT.

Otros estudios en microemulsiones inversas

Algunos de los estudios realizados en microemulsiones mediante mediciones de constantes dieléctricas son: cambios estructurales al agregar electrólitos en microemulsiones de bromuro de didodecildimetilamonio/agua/dodecano **[173]** y al variar la temperatura en microemulsiones AOT/agua/isooctano [**174**] y jabones en cetano [**175]**; mediciones de dinámica de microemulsiones W/O en un amplio intervalo de frecuencias (0,02 -20 GHz) [**176**]; efecto del agregado de electrólitos en mucroemulsiones [**177**]; estudio de reacciones químicas en microemulsiones [**178**] para distinguir entre microemulsiones y soluciones débilmente estructuradas, y efecto del agregado de agua en microemulsiones inversas [**179**].

MICROEMULSIONES Y MICELAS DIRECTAS

El estudio sistemático de las propiedades dieléctricas de micelas directas, especialmente las iónicas, ha sido hasta ahora muy escaso, y la interpretación teórica de los resultados bastante insatisfactoria.
Abe y col. [**180**] estudiaron solubilización de materiales oleosos en micelas directas de SDS en agua. La **Figura 47** muestra la dependencia de la constante dieléctica de soluciones de ácido octanoico solubilizado en micelas de SDS, y la **Figura 48** la de n-octano solubilzado en SDS acuoso.
Por debajo de los 10 kHz la constante dieléctrica es fuertemente dependiente de la frecuencia, y por encima de este valor es independiente de ésta, pero depende de la concentración del ácido octanoico, mientras que en el caso del octano son independientes de la concentración del mismo. La conductividad de las soluciones fue independiente de la frecuencia hasta 1 MHz, decreciendo con el aumento de la concentración de ácido octanoico, mientras que en el caso del n-octano, fue independiente de la frecuencia y de la concentración del octano. La frecuencia a la cual la constante dieléctrica se hace independiente de la frecuencia, corresponde al momento en el cual los dipolos de las moléculas ya no pueden seguir el cambio del campo aplicado.

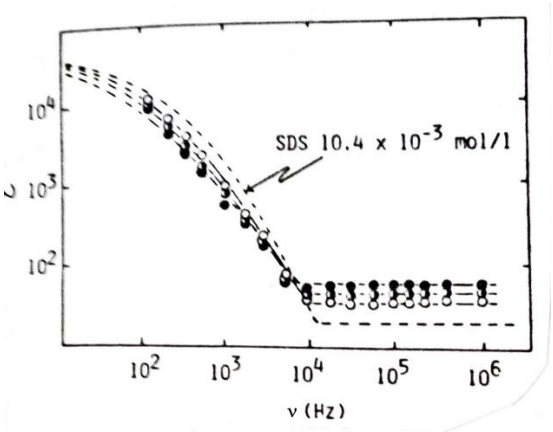


Figura 47: Dependencia con la frecuencia de las constantes dieléctricas de soluciones de ácido octanoico

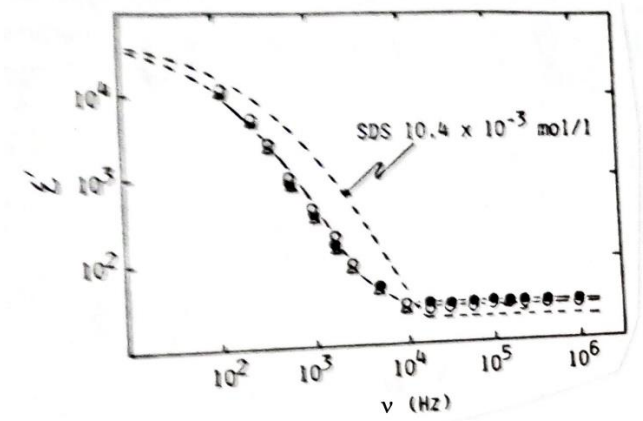


Figura 48: Dependencia con la frecuencia de las constantes dieléctricas de soluciones de n- octano

solubilizado en SDS acuoso a 20 °C. o: 4,0 mM, ▪: 8,0 mM, ●: 20 mM.[**180]**

solubilizado en SDS acuoso a 20 °C. □: 4,0 mM, ●: 8,0 mM, Δ: 11 mM. .[**180]**

Bansal y Shah [**145]** estudiaron la tolerancia sinergística a la salinidad de soluciones de mezclas de sulfonatos de petróleo (TRS 10-410) y sulfonatos etoxilados (EOR-200), analizando la capacitancia de las micelas en agua y su densidad de carga superficial.

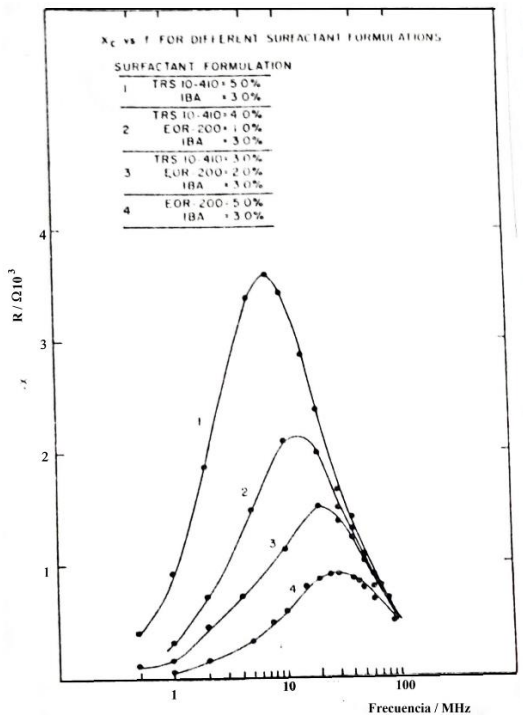


Figura 49: reactancia vs. frecuencia para varias mezclas de TRS-10-410 y EOR-200. [**181**]

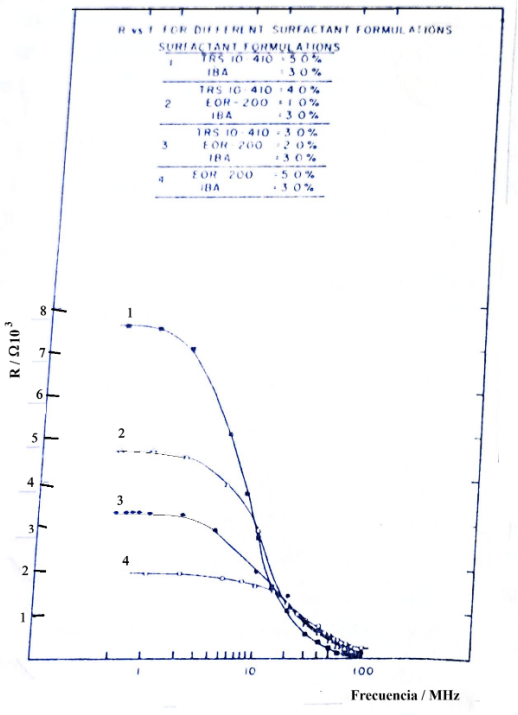


Figura 50: Resistencia vs. frecuencia para varias mezclas de TRS 10-410 y EOR -200. [**181]**

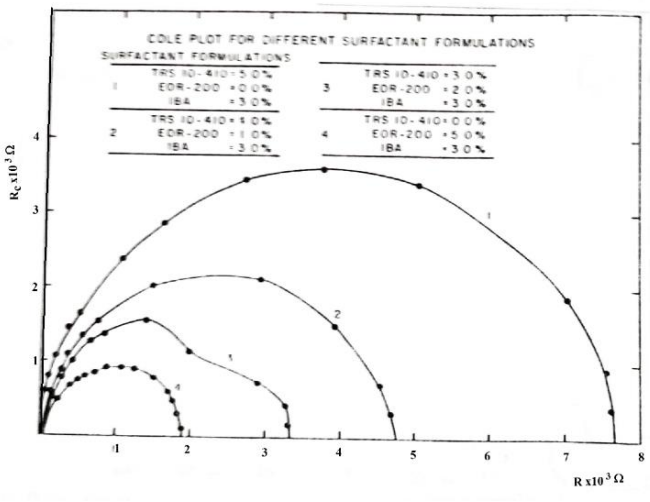


Figura 51: Gráfico de Cole para varias mezclas de TRS-10-410 y EOR-200. [**181**]

Las **Figuras 49 y 50** muestran la reactancia (X_c) y resistencia (R) de las mezclas de surfactantes en agua destilada, en función de la frecuencia. La frecuencia característica f_c fue obtenida del máximo de la **Figura 48** o del punto de inflexión de la curva R vs. *f* de la **Figura 50**. A medida que en la mezcla aumenta la proporción de EOR-200 aumenta el valor de f_c y simultáneamente decrece el valor de X_c en la frecuencia crítica. Cualitativamente el crecimiento f_c de puede interpretarse como un decrecimiento del espesor de la atmósfera iónica de las micelas [**184**]. El gráfico de Cole (**Figura 51**) [**183]** representa X_c vs. R, Si es una

semicircunferencia, indica que no hay fuga de corriente a lo largo de la doble capa eléctrica. Una de las formulaciones (TRS 10-410 3 % + EOR-200 2%) exhibe una desviación de un semicírculo, presumiblemente indicando un estado polidisperso. Del gráfico de Cole es evidente que el valor R_o (intersección con el eje de abscisas a la derecha) decrece al aumentar el agregado de surfactante etoxilado, lo que indica un aumento de la fuerza iónica que puede explicarse por la formación de micelas mezcladas o por el aumento del número de monómeros surfactantes, o ambas causas simultáneamente.
La capacitancia C de la solución se puede expresar por:

$$C = \frac{1}{2\pi f X_c} \qquad (152)$$

donde *f* es la frecuencia y X_c la reactancia. Para soluciones micelares considerablemente por encima de la cmc, la capacitancia C refleja la magnitud de la carga micelar, por lo que el menor valor de X_c en la frecuencia crítica al agregar el surfactante EOR-200, la capacitancia de la doble capa alrededor de las micelas crece, así como la carga micelar.
Otro trabajo en micelas directas se puede encontrar en la referencia [**184**].

Micelas directas varillares

Oizumi y col. [**185**] estudiaron la respuesta de alta frecuencia de la relajación de micelas cilíndricas de bromuro de cetiltrimetilamonio y salicilato de sodio en agua. La **Figura 52** muestra la constante dieléctrica compleja ($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$) de la solución de CTAB (60 mM) - NaSal (24 mM), donde se sustrajeron las contribuciones de la conductividad de corriente continua y de la constante dieléctrica del solvente. La línea sólida representa la curva mejor ajustada usando la fórmula semiempírica del tipo Havriliak-Negami [**186]**:

$$\varepsilon^* = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{\beta}} + \frac{\sigma(0)}{i\omega\varepsilon_o} + \varepsilon(\infty) \qquad (153)$$

donde $\Delta\varepsilon$ es el incremento dieléctrico y τ el tiempo de relajación promedio. El parámetro β representa el ancho de la distribución de tiempos de relajación, ε_o la permitividad del vacío y $\varepsilon(\infty)$ el el límite de alta frecuencia de ε^*. Las **Figuras 56 y 57** muestran la dependencia con la concentración y la razón C_s/C_{CTAB} de $\Delta\varepsilon$ y τ, respectivamente, obtenidas de los mejores ajustes de los datos con la ecuación (**153)**. La relajación de alta frecuencia de los polielectrolitos es atribuida a las fluctuaciones de los contraiones unidos laxamente en la dirección normal a la del eje del poliión [**187**], y se espera que en las micelas lineales esta relación se mantenga. Además de esta causa, las rotación de las micelas alrededor del eje micelar y las fluctuaciones de los surfactantes sobre la superficie micelar son posibles mecanismos para producir la relajación de alta frecuencia. Sin embargo, los tiempos de relajación para estos dos mecanismos son comúnmente determinados por el radio de las micelas lineales y no deberían ser afectados por la concentración del surfactante o del salicilato. La fuerte dependencia de τ con la concentración favorece el mecanismo de fluctuación del contraión, que da las relaciones:

$$\Delta\varepsilon \propto N l^2 \qquad (154)$$

$$\tau \propto l^2 \qquad (155)$$

donde N y *l* son la concentración en número y la distancia de fluctuación dfe los contraiones unidos laxamente, respectivamente. Se deduce que:

$$\Delta\varepsilon/\tau \propto N \qquad (156)$$

Para determinar el tipo de contraión que contribuye a la relajación de alta frecuencia, se grafica $\Delta\varepsilon/\tau$ vs. $C_s + C_{CTAB}$ en la **Figura 55**. Esta figura muestra que $\Delta\varepsilon/\tau$ es proporcional a $C_s + C_{CTAB}$ cualquiera sea la relación C_s/C_{CTAB}. Considerando la ecuación (**156)** implica una proporcionalidad entre N y $C_s + C_{CTAB}$, lo que implica que tanto los iones Br^- como los Na^+ contribuyen a la relajación de alta frecuencia. Los iones salicilato no contribuyen porque están unidos fuertemente a la micela. La proporcionalidad se mantiene incluso cuando las concentraciones de salicilato y CTAB son iguales. Esto implica que, aunque la micela sea en promedio eléctricamente neutra, hay un potencial eléctrico en su superficie que confina contraiones Br^- y

Na^{+}[s]. Esto se debe a una distribución no uniforme de los iones salicilato, que fluctúan a lo largo del contorno micelar mucho más lentamente que los contraiones unidos laxamente.

La **Figura 56** muestra la relacion entre $\sqrt{\tau} \propto l$ y la distancia de Debye κ^{-1}, presentando una relación lineal, justificando que comúnmente se considere $l = \kappa^{-1}$.

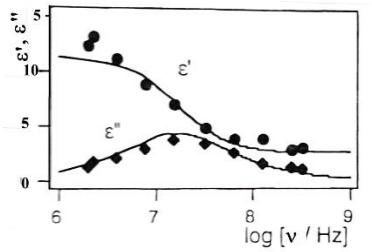


Figura 52: Constante dieléctrica compleja ε* (= ε' - iε") para la solución de CTAB (60 mM)/NaSal (24 mM) graficada contra el logaritmo de la frecuencia. Las curvas sólidas son las de mejor ajuste [**185**]

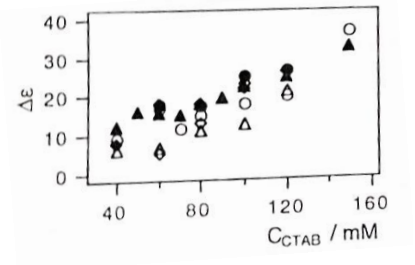


Figura 53: Incremento dieléctrico Δε vs. C_{CTAB} para valores fijos de C_S/C_{CTAB} = 0,6 ●; 0,8 ♦; 1,0 ▲; 1,2 o; 1,6 ◇; y 2,0 Δ..[**185**]

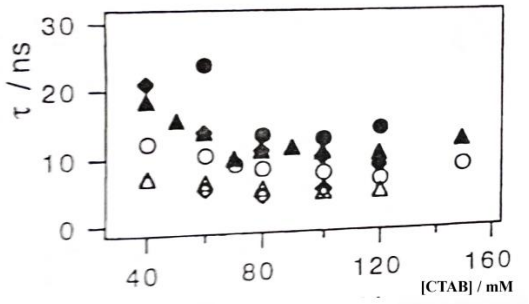


Figura 54: Tiempo de relajación τ vs. C_{CTAB} para valores fijos de C_S/C_{CTAB} C_{CTAB} = 0,6 ●; 0,8 ♦; 1,0 ▲; 1,2 o; 1,6 ◇; y 2,0 Δ..[**185**]

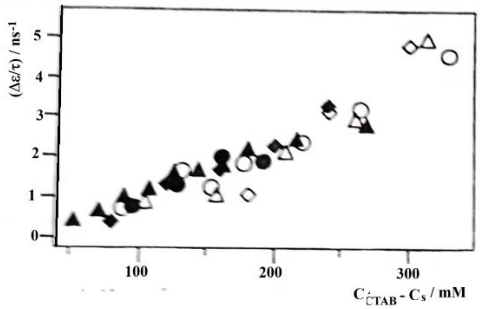


Figura 55: Δε/τ vs. C_{CTAB} + C_S para valores fijos de C_S/C_{CTAB} C_{CTAB} = 0,6 ●; 0,8 ♦; 1,0 ▲; 1,2 o; 1,6 ◇; y 2,0 Δ..[**185**]

[s] Además, aunque la superficie micelar en conjunto sea eléctricamente neutra, los iones Br^{-} debido a su alta polarizabilidad, son adsorbidos a la superficie por fuerzas de van der Waals-London.

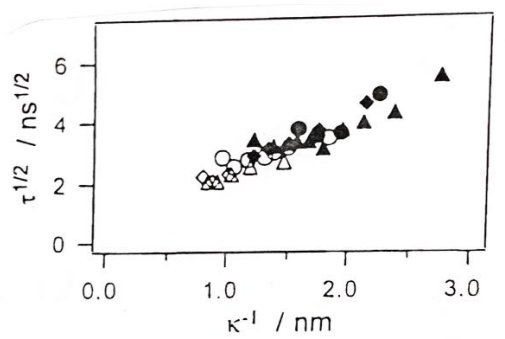


Figura 56: $\sqrt{\tau}$ vs. κ^{-1} para valores fijos de C_S/C_{CTAB} C_{CTAB} = 0,6 ●; 0,8 ♦; 1,0 ▲; 1,2 o; 1,6 ◇; y 2,0 Δ..[**185**]

Análisis teórico de la constante dieléctrica de micelas directas

Barchini y Pottel [**188**] estudiaron las constantes dieléctricas de soluciones de CTAB y de SDS sin agregado de sales, postulando un modelo para su interpretación y representación. Las **Figuras 57 y 58** muestran ejemplos del espectro dieléctrico complejo para una solución de SDS y una de CTAB. De la curva de ε" se restó la contribución de la conductividad estática σ de acuerdo con la ecuación:

$$\varepsilon''_d(\omega) = \varepsilon''(\omega) - \sigma/\omega\varepsilon_o \qquad (157)$$

Los espectros muestran dos regiones de dispersión/pérdida dieléctrica a las que se puede ajustar las siguientes funciones espectrales con una suma de un término de relajación de Debye y uno de Cole-Cole:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_w}{1 + i\omega\tau_w} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-h}} + \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_o} \qquad (158)$$

La dispersión de alta frecuencia ($\partial\varepsilon/\partial\nu$) < 0 y la correspondiente pérdida dieléctrica (ε" > 0) se representan por la función de Debye (subíndice w). Resulta del comportamiento de relajación del solvente (agua). Independientemente de la concentración del surfactante, los valores de ε_∞ y τ_w se encontró que eran iguales a los del agua pura (ε_∞ = 5,3, τ_w = 8,3 ps [**189**].

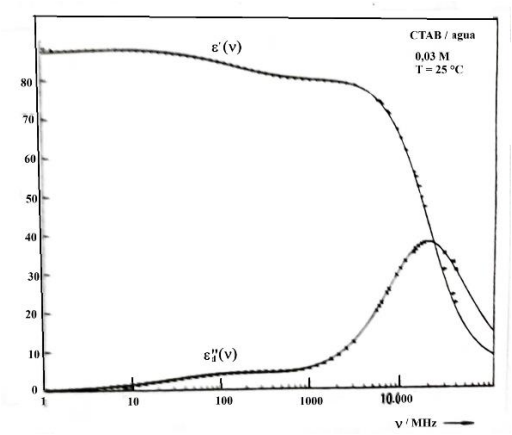


Figura 57: Parte real (ε'(ν)) y contribución dieléctrica (ε"$_d$(ν)) a la parte imaginaria negativa de la permitividad compleja a 25 °C graficada semilogarítmicamente vs. la frecuencia ν para una mezcla de CTAB con agua a concentración c = 0,03 M. Las curvas dibujadas corresponden a los ajustes de la función espectral de la ecuación (**158)**. [**188**]

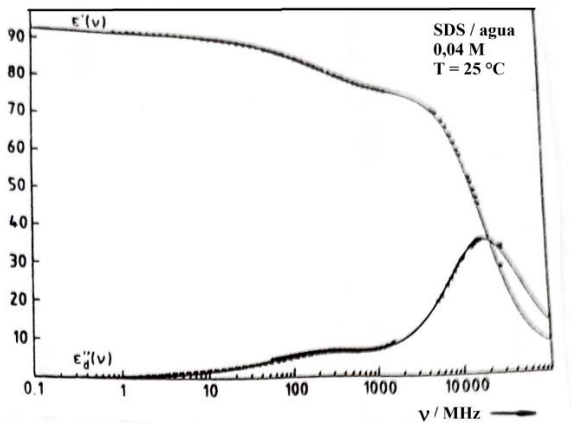


Figura 58: Parte real (ε'(ν)) y contribución dieléctrica (ε"$_d$(ν)) a la parte imaginaria negativa de la permitividad compleja a 25 °C graficada semilogarítmicamente vs. la frecuencia ν para una mezcla de SDS con agua a concentración c = 0,04 M. Las curvas dibujadas corresponden a los ajustes de la función espectral de la ecuación (**158)**. [**188**]

Los parámetros del término de Cole-Cole, en cambio, son fuertemente dependientes de la concentración del surfactante, y se asume que son debidos a la relajación del soluto iónico. Ambas regiones de relajación están bastante separadas, lo que permite concentrarse en las mediciones a frecuencias parcialmente debajo de 3 GHz, en la zona donde los agregados de surfactantes y sus nubes iónicas juegan un rol activo. La **Figura 59** muestra la descripción de datos medidos obtenidos con un procedimiento de ajuste no lineal de cuadrados mínimos, de acuerdo con la ecuación (**158)**, donde los parámetros ε_∞ y τ_w son fijos e iguales a los del agua pura.

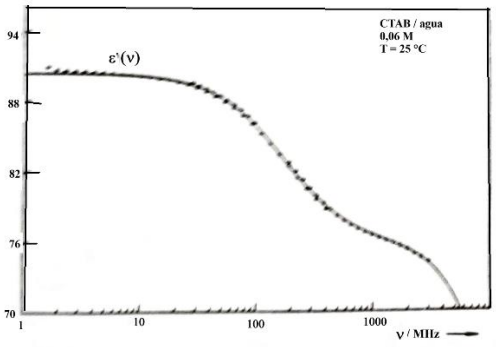


Figura 59: Gráfico semilogarítmico de la parte real de la permitividad vs. la frecuencia para CTAB acuoso (c = 0,06 M) a 25 °C. La curva representa la función de relajación espectral ajustada con la ecuación (**158)** con los parámetros ε_∞ y τ_w fijos e iguales a los del agua pura. [**188**]

En presencia de un campo eléctrico aplicado, el movimiento de los iones dentro de la doble capa perturba su simetría original. Procesos de conducción y difusión tratan de restablecer la distribución de equilibrio, y el tiempo que tarda en producirse este proceso de restauración origina el fenómeno de relajación. Hay dos formas (en un modelo simplificado) para que se produzca la polarización.

(a) ***La polarización de los contraiones unidos***, confinados en la delgada capa de Stern fue originalmente tratada por Schwarz [**30**]. Se espera que no haya un intercambio significativo entre contraiones unidos y no unidos a la micela. Entonces, la micela con sus contraiones unidos actúa como una esfera equivalente de un dieléctrico homogéneamente relajable. [**190**]. Barchini y Pottel [**188**] mostraron que esta descripción es inadecuada.

(b) ***La polarización de los contraiones disociados***. Suponiendo que los contraiones unidos están fuertemente unidos y no presentan ninguna relajación, la solución micelar se puede interpretar como un electrólito fuertemente asimétrico donde las micelas con sus contraiones unidos constituyen uno de los tipos de iones. La relajación de la nube de contraiones es el efecto de Debye-Falkenhagen [**191**]. Esta teoría da un tiempo de relajación de alrededor de 10 veces el experimental, y por ejemplo, en el caso de soluciones de SDS, el incremento dieléctrico $\Delta\varepsilon$ no sigue la dependencia teórica con la concentración del surfactante.

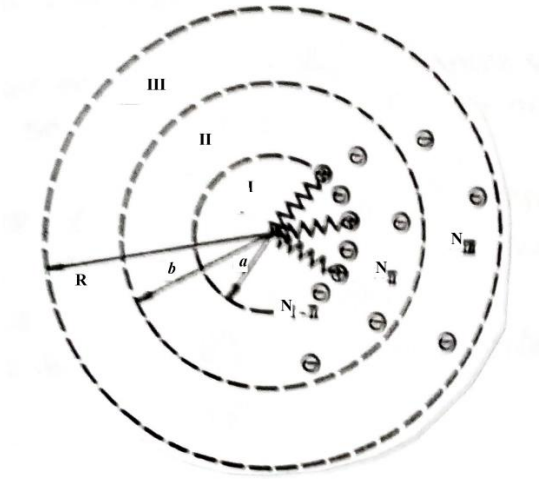


Figura 60: Representación esquemática de la micela dentro de su celda con las tres regiones diferentes propuestas. $N_{I\text{-}II}$ es el número de contraiones unidos a la superficie de la micela a r = *a*, N_{II} es el número de contraiones remanentes unidos, y N_{III} el de los contraiones disociados. [**188**]

Barchini y Pottel [**188**] postularon un modelo de micela como el de la **Figura 60**. El volumen de la solución se divide por el número de micelas dando una esfera promedio de radio R por micela. Este volumen es eléctricamente neutro, conteniendo concéntricamente una micela y sus contraiones.
Dentro de la celda se distinguen tres regiones: **I**: la región del núcleo micelar con radio *a*. Es tratado como un dieléctrico homogéneo con permitividad $\varepsilon_I = \varepsilon_i = 4$**. II**: es la cáscara esférica entre los radios r = *a* y r = *b*. Contiene todos los contraiones unidos, considerando unidos a todos los contraiones que se mueven con la micela y forman con ella la entidad cinética. Su distribución espacial se aproxima mediante su partición entre dos grupos, $N_{I\text{-}II}$ de los contraiones unidos que permanecen en la superficie (r = *a*) de la micela, cuya carga resultante es supuesta como distribuida homogéneamente sobre su superficie. Los iones remanentes se suponen distribuidos difusivamente de acuerdo con una función de distribución de carga:

$$\rho(r) = \rho(a)a^2/r^2 \qquad a < r \leq b \qquad (159)$$

Bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado esta distribución radial es poco modificada. Sin embargo, un campo débil inducirá corriente tangencial de contraiones (ϑ) porque no existe una componente tangencial estática en situación de equilibrio. Se asume que la movilidad iónica de los contraiones en esta región satisface la relación:

$$u_\vartheta >> u_r \qquad (160)$$

de modo que se pueden despreciar los movimientos radiales inducidos por un campo eléctrico aplicado. Otro efecto que se debe tener en cuenta es la dependencia de la movilidad de los contraiones con su concentración [**192**]. Esto es tomado en cuenta en forma aproximada con:

$$\rho(r)D_\vartheta(r) = \text{constante} \qquad (161)$$

o

$$D_\vartheta(r) = u_\vartheta(r)k_BT = D_b\, a^2/r^2 \qquad a < r \leq b \qquad (162)$$

donde D_ϑ es el coeficiente de autodifusión tangencial de los contraiones y D_b el coeficiente de autodifusión de los contraiones.

La permitividad de la matriz de la región II se puede tomar como la del agua pura, $\varepsilon_w = 78{,}36$.

III: Esta región entre los radios r = *b* y r = R contiene a todos los contraiones disociados (el modelo es para sistemas sin agregado de sales). Se supone que debido a su baja densidad en número están distribuidos homogéneamente y solo contribuyen a la conductividad del sistema, pero no a su relajación. Consecuentemente, son irrelevantes para calcular la permitividad del sistema total. La permitividad de esta región se supone también igual a $\varepsilon_{III} = \varepsilon_w$.

Es improbable el intercambio iónico entre las diferentes zonas en tiempos relevantes y por eso no se consideran. Las interfases en r = *b* y en r = R no son físicas, de modo que no pueden ocurrir acumulación de contraiones en ellas.

Mediante este modelo se obtiene la siguiente información. La permitividad compleja total $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ se obtiene de la adición de la contribución de la conductividad estática $\sigma/i\omega\varepsilon_o$ a $\varepsilon_d(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon_d''(\omega)$, la permitividad compleja de una solución micelar.

La descripción de la conductividad estática σ proviene de la adición de la contribución de todos las partículas cargadas del sistema:

$$\sigma = N_A e^2[\alpha(c - cmc)u + cmc(u + u_m) + (c\text{-}cmc)n\alpha^2 u_{Mb}] \qquad (163)$$

donde n es el número de agregación, $u = D_b/k_BT$ es la movilidad de los contraiones disociados, u_m es la de los iones surfactantes no micelizados y u_{Mb} la de las micelas con sus contraiones unidos. Esta última se calcula con $u_{Mb}^{-1} = (6\pi\eta a)^{-1} + N_{II}/u$; siendo $(6\pi\eta a)$ la movilidad de las micelas desnudas según la ley de Stokes, con η siendo la viscosidad del medio (agua).

Entonces, se pueden aplicar las ecuaciones aproximadas (con diferencia de un ± 4 % con las exactas):

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon_d(\infty) \approx (9/8)\nu_b\varepsilon w D_{20} \frac{1 - (2D_{10}/3D_{20})}{1 + (3/8)(1 - \nu_b)D_{20} + D_{10}/2} \qquad (164)$$

$$\tau \approx \frac{\tau_b}{3(2 + D_{20})} \qquad (165)$$

donde

$$D_{20} = 4K^2a^2/9 \qquad (166)$$

$$D_{10} = (1 + 4K^2a^2/9)^{1/2} - 1 \qquad (167)$$

$$\nu_b = (b/R)3 \qquad (168)$$

$$\tau_a = a^2/2D_a \qquad (169)$$

$$\tau_b = b^2/2D_b \qquad [170]$$

$$K^2 = \frac{ze\rho(a)}{\varepsilon_o\varepsilon_w k_BT} \qquad (171)$$

donde $\rho(a)$ es gobernada por la neutralidad eléctrica de la celda micelar. El procedimiento es considerar como conocidos los valores de ε_w, ε_i, c, n, D_b, *a* y R, y se varían los parámetros del modelo α, $N_{I\text{-}II}$, b y u_a hasta obtener la mejor concordancia entre los resultados teóricos y experimentales para $\Delta\varepsilon$, τ y σ y entre las densidades de carga de los contraiones en las regiones II y III en r = *b*. El requerimiento de que $|\rho II(r=b)| = |\rho III|$ interrelaciona los parámetros $N_{I\text{-}II}$, α y *b* entre sí.

La mejor descripción teórica tanto para CTAB como para SDS resultó ser con contraiones inmóviles en la superficie micelar, es decir, $D_a = 0$ en r = *a*. [**188**].

La relajación es gobernada por el producto K*a* y el radio *b*. Las **Figuras 61-65** muestran el ajuste entre las predicciones del modelo y los datos experimentales.

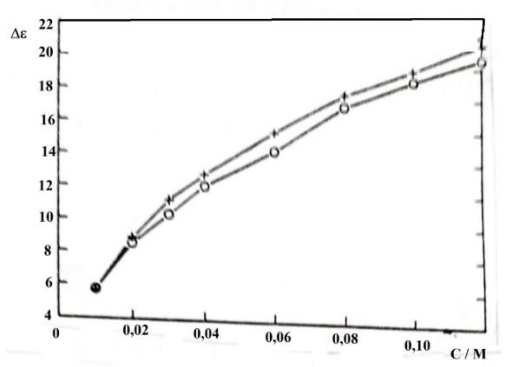


Figura 61: Comparación entre datos experimentales (+) y teóricos (O) para el incremento dieléctrico del tiempo de
proceso de relajación de baja frecuencia en soluciones de CTAB en agua, graficadas contra la concentración del surfactante a 25 °C. [**188**]
surfactante

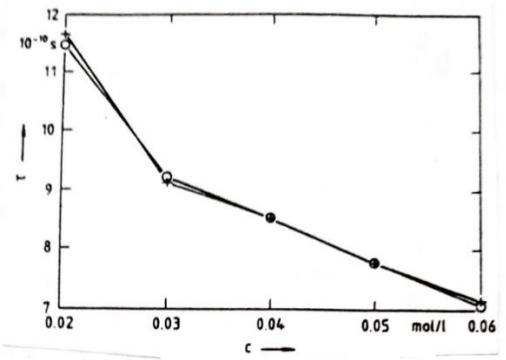


Figura 62: Comparación entre datos experimentales (+) y teóricos (O) para el

relajación del proce so de relajación de baja frecuencia en soluciones de SDS en agua, graficadas contra la concentración del

a 25 °C. [**188**]

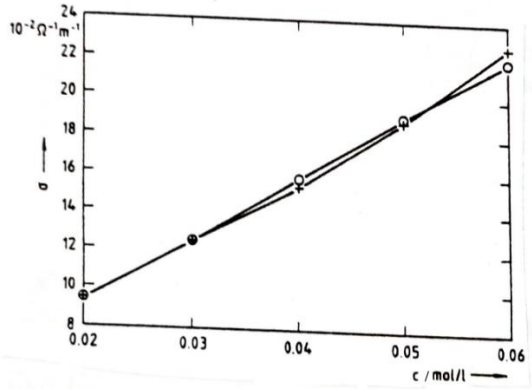


Figura 63: Comparación entre datos experimentales (+) y teóricos (O) para la conductividad estática en soluciones de CTAB en agua, graficadas contra la concentración del surfactante a 25 °C. [**188**]

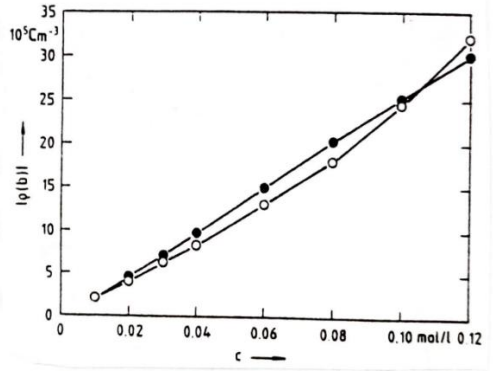


Figura 64: Gráfico de las densidades de carga de contraiones calculadas a r = b para soluciones de CTAB en agua, en función de la concentración de surfactante. Los símbolos representan (O) la densidad de los contraiones unidos (región II) y (□) la densidad de los contraiones disociados (región III). [**188**]

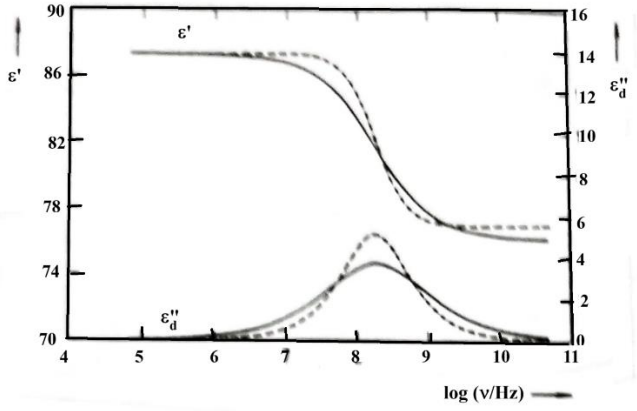


Figura 65: Comparación entre los espectros dieléctricos calculados y medidos ($\varepsilon_d(\nu)$) para la solución de CTAB/agua con c = 0,04 M. Las líneas punteadas representan los resultados teóricos y las líneas llenas una de las funciones espectrales de Cole-Cole ajustada al espectro medido. [**188**]

BICAPAS

Hanai y col. [**193**] efectuaron un experimento para estudiar bicapas. Usaron una bicapa de lecitina de huevo en solución acuosa, en el aparato mostrado en la **Figura 66**.

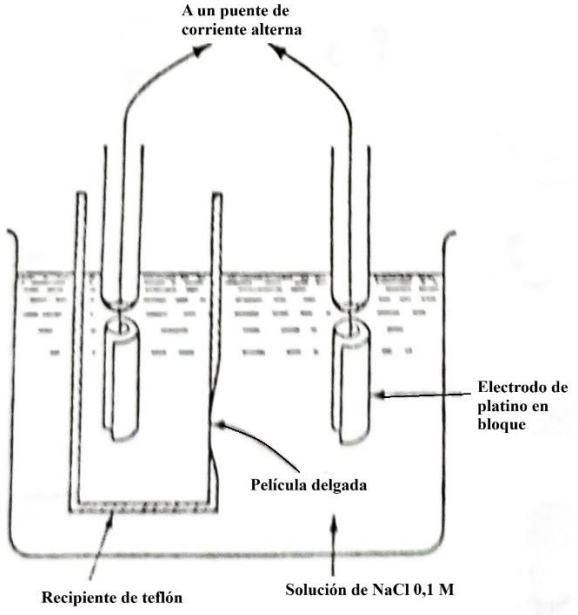


Figura 66: Aparato para formar una bicapa de lecitina y medir sus propiedades eléctricas. [**193**]

La película de lecitina se formó en un agujero de 1,4 mm de diámetro en un lado de un recipiente de teflón sumergido en una solución de NaCl 0,1 M. La capacitancia compleja resultante se midió con electrodos de platino platinado conectados a un puente de corriente alterna. La dependencia con la frecuencia de la capacitancia C, la conductividad G = 1/R y la parte imaginaria C" = G/ω de la capacitancia compleja, y sus gráficos en el plano complejo se muestran en las **Figuras 67 y 68**.
Se puede suponer un modelo de combinación como el de la **Figura 69 a y b**, donde los suscriptos a y b se refieren a la solución acuosa de NaCl y la película, respectivamente. Puesto que se puede aceptar que

$C_a(\sim 0{,}7\ pF) << C_b\ (\sim 4000\ pF)$ (172)

$G_a\ (\sim 10^{-3}\ S) >> G_b\ (\sim 10^{-10}\ S)$ (173)

el análisis de los datos se puede hacer con las ecuaciones:

$C_h = C_a$

$C_l = C_b$

$C_l - C_h = C_b$

$\tau = 1/2\pi f_o = C_b/G_a$ (174)

$G_l = G_b$

$G_h = G_a$

$G_h - G_l = G_b$

Usando los valores del área de la película S = 1,05 mm^2, y de la capacitancia $C_b = C_l$ = 4040 pF se calculó la capacitancia por unidad de área de la película C_b/S = 0,385 $\mu F.cm^{-2}$.

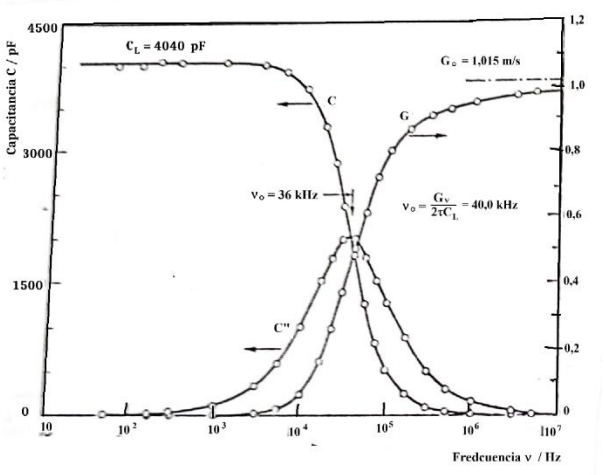


Figura 67: Dependencia con la frecuencia de la capacidad C, la conductividad G (= 1/R) y la parte imaginaria C" = G/ω de la capacitancia compleja. De la figura, C_l = 4040 pF, G_a = 1,015 mS conduce a $f_o = G_a/2\pi C_l = G_a/2\pi C_b$ = 40,0 kHz, que puede ser comparado con el valor de f_o = 36 kHz obtenido del máximo de la figura. [**193**]

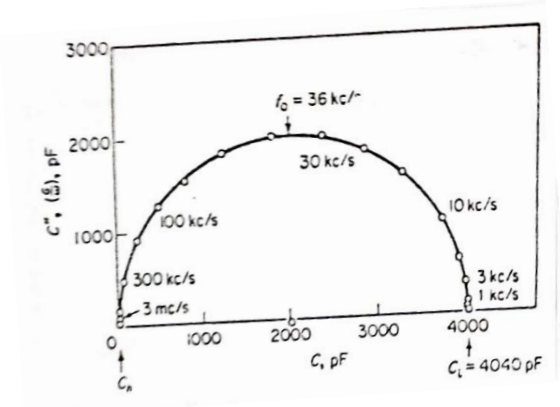


Figura 68: Gráfico en el plano complejo del sistema compuesto por la película de lecitina en NaCl 0,1 M. [**193**]

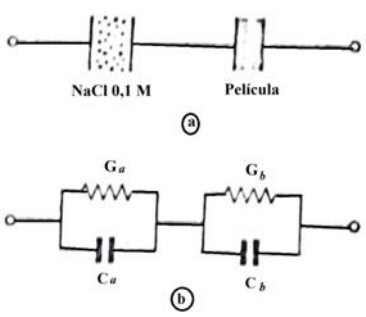


Figura 69: (a) combinación en serie de la solución de NaCl y película de lecitina, y (b) circuito equivalente. [**193**]

Suponiendo que la bicapa está formada por una doble capa de material orgánico entre dos capas de grupos polares enfrentando a la solución acuosa, se puede considerar como un condensador plano paralelo con una parte (la hidrocarbonada) con constante dieléctrica estimada en 2,05. Surge de la ecuación

$$C = \varepsilon\varepsilon_o S/d \qquad (175)$$

que el espesor de la película es de 4,72 nm, en muy buen acuerdo con la distancia de 4,6 nm que corresponde a dos veces la longitud de la cadena de 18 átomos de carbono de la molécula de lecitina.

BIBLIOGRAFIA

1.-Kryszewski M, Bak GW, *Polish J. Chem.* **70**, 1 (1996)
2.-Pettersen BH, Bergfløt L, Sjöblom J, *Colloids Surfaces A*, **127**, 175 (1997)
3.-Jacobson B, *J. Am. Chem. Soc***. 77**, 2919 (1955)=
4.-Nandi N, Bagchi B, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 109545 (1997)
5.-Kedziora P, Jadzyn J, Bonnet B *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. **97**, 864 (1993)
6.-Rowe RC, Dissado LA, Zaidi SH, Hill, RM, *J. Colloid Interface Sci*. **122,** 354 (1988)
7.-Dissado LA, Rowe RC, Haidar A, Hill RM, *J. Colloid Interface Sci*. **117**, 310 (1987)
8.-Jacobs JC, Buuron AJM, Renders PJM, Snik AFM, *J. Colloid Interface Sci.* **83**, 270 (1981)
9.-Mognaschi ER, Laboranti LM, *J. Chem. Soc., Faraday Trans* **92**, 3367 (1996)
10.-Fioretto D, Marini A, Onori G, Palmieri L, Santucci A, Socino G, Verdini L, *Chem. Phys. Lett*. **196(6),** 583 (1992)
11.-Sjöblom J, Nylander C, Lundström I, Fontell K, *Acta Chem.Scand*. **A 40,** 284 (1986)
12.-Barker SA, Craig DQM, Hill RM, Taylor KMG, *J. Colloid Interface Sci*. **166**, 66 (1994)
13.-Dukhin SS, Shilov VN, *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, Wiley, New York 1974.
14.-Hanai T, en "*Emulsion Science",* Sherman P, Ed., Academic Press, New York, cap. 5, (1968)
15.-Volger J., *Progress in Semiconductors* **4**, 205 (1960)
16.-Wagner, KW, en *Die Isolierstoffe der Elektrotechnik,* Schering H, Ed., Springer, Berlin (1924)
17.-Maxwell JC, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, vol. 1, Oxford , Clarendon Press, (1881)
19.-Fricke H, *J. Phys. Chem.* **57,** 934 (1953)]18.-3.-Sillars RW, *J. Inst. Electr. Engrs. (London)* **80**, 378 (1937)
20.-Hanai T, *Kolloid Z*, **171**, 23 (1960)
21.-Frenkel YaI, *Kolloid Zh*., **10,** 148 (1948)
22.-Trukhan EM, *FTT* **4**,3496 (1962)
23.-Hanai T, Koizumi N, Gotoh R, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ*. **40**., 240 (1962)
24.-Terenin AI, *Vestnik Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva im. Mendeleeva* **5**, 498 (1960)
25.-Eley DD, Parfitt GD, Perry MJ, Taysum DH, *Trans Faraday Soc*. **49**, 79 (1953)
26.-Vartanyan AT, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **143,** 1317 (1962)
27.-O'Konski CT, *J. Chem. Phys* **23**, 1559 (1955)
28.-O'Konski CT, Haltner AJ, *J.Am. Chem. Soc*. **79**, 5634 (1957)
29.-O'Konski CT, *J. Phys. Chem*. **64**, 605 (1960)
30.-Schwarz G, *J. Phys. Chem*. **66**, 2636 (1962)
31.-Mandel M, Mol. Phys. 4, 489 (1961)
32.-Minakata A, Nobuhisa I, *Rep. Progr. Polym. Phys. Japan*, **12**, 49 (1969)
33.-Schurr JM, *J. Phys. Chem*. **68**, 2407 (1964)
34.-Debye P, *Polar Molecules*, Chemical Catalogue Co., New York, 1929
35.-Schwan HP, Schwartz G, Maczuk J, Pauly H, *J. Phys. Chem*. **66** , 2626 (1962)
36.-Springer MM, Korteweg A, Lyklema J., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **153**, 55 (1983)
37.-Rosen LA, Saville DA, *Langmuir* **7**, 36 (1991)
38.-O'Brien, RW, White LR, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.2*, **74**, 1607 (1978)
39.-DeLacey EHB, White, LR, , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.2*, **77**, 2007 (1981)
40.-Lim K-H, Franses EI, *J. Colloid Interface Sci*. **110,** 201 (1986)
41.-Myers DF, Saville DA, *J. Colloid Interface Sci*., **131**, 448 y 461 (1989)
42.-van der Put AG, Bijsterbosch BH, *J. Colloid Interface Sci*, **75,** 512 (1980)
43.-O'Brien RW, Perrins WT, *J. Colloid Interface Sci*., **99,** 20 (1984)
44.-Zukoski, CF, Saville DA, *J. Colloid Interface Sci*, **107**, 322 (1985)
45.-Vaugham WE, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **30**, 103 (1979)
46.- Kim HJ, Friedman HL, Raineri FO, *J. Chem. Phys.* **94(2)** 1442 (1991)
47.-Goldman S, Joslin C, *J. Chem. Phys*. **99**, 3021 (1993)

48.-Rosen LA, Saville DA, *Langmuir* **7**, 36 (1991)
49.-Carrique F, Zurita L, Delgado AV, *J. Colloid Interface Sci*, **170**, 176 (1995)
50.-Carrique F, Quirantes A, Delgado AV, *Colloids Surf. A*, **97**, 141 (1995)
51.- Carrique F, Delgado AV, *Colloid Polym Sci*. **274**, 446 (1996)
52.-Cole KS, Cole RH, *J. Chem. Phys*. **9**, 341 (1941)
53.-Poole CP, Farach HA, *Relaxation in Magnetic Resonance- Dielectric and Mössbauer Applications*, Academic Press, New York (1971)
54.-Franses EI, PhD Thesis, Univ. of Minnesota (1979)
55.-Cole RH, J. Chem. Phys. **23**, 493 (1955)
56.-Davidson DW, Cole RH, *J. Chem. Phys*., **19**, 1484 (1951)
57.-Maxwell, JC, *Electricity and Magnetism*, vol.I, Clarendon Press, Oxford (1892)
58.-Smyth CP, *"Dielectric Behavior and Structure",* McGraw-HillNew York (1955)
59.- von Hippel AR, *"Dielectrics and Waves"* Wiley New York (1954)
60.- von Hippel AR, *"Dielectric Materials and Applications",* The Technology Press of MIT and Wiley, New York (1954)
61.-Böttcher CJF *"Theory of Electric Polarization"* Elsevier, New York (1952)
62.-von Schweidler ER, *Annln. Phys*. **24**, 711 (1907)
63.-Fricke H, *Phil Mag*. **14**, 310 (1932)
64.-Stott AL, Green RG, Seraji K, *J. Phys. E***, 18**, 587 (1985)
65.-Abouelwafa MSA, Kendall EJM, *IEEE Trans Instrum. Meas*. **29**, 24 (1980)
66.-Gregory GA, Mattar L, *J. Can. Pet. Technol.* **12,** 48 (1973)
67.-Huang SM, Stott AL, Green RG, Beck MS, *J. Phys. E*, **21,** 242 (1988)
68.-Allen D, *Processing*, **Aug.-Sept**. 55 (1989)
69.-Xie CG, Stott AL, Plaskowski A, Beck MS, *Meas. Sci. Technol*. **1**, 65 (1990)
70.-Huang SM, Fielden J, Green RG, Beck MS, *J. Phys. E*, **21**, 251 (1988)
71.-Huang SM, Green RG, Plaskowski AB, Beck MS, *J. Phys. E*, **21**, 539 (1988)
72.-Geraets JJM, Borst JC, *Int. J. Multiphase Flow*, **14**, 305 (1988)
73.-Chun M-H, Sung C-K, *Int. Multiphase Flow* **12**, 627 (1986)
74.-Hammer EA, Green RG, *J. Phys. E*, **16**, 438 (1983)
75.-Shi TM, Simons SJR, Dickin FJ, Williams RA, *Colloids Surf.* **77**, 9 (1993)
76.-Smith DM, Mitchell J, *Aquametry: Part II-A Treatise on Methods for the Determination of Water*, 2nd Ed., Wiley, New York, 1977
77.-Doughty DA, *Anal. Chem*. **49**, 690 (1977)
78.-Gimson C, *Meas. Control* **22**, 79 (1989)
79.-Grub HM, Hunt H, *J. Am. Chem. Soc*. **61**, 565 (1939)
80.-van der Touw F, de Goede J, van Beck WM, Mandel M, J. *Phys. E*, **8**, 840 (1975)
81.-van der Touw F, Selier G, Mandel M, J. *Phys. E*, **8**, 844 (1975)
82.-van Beck, WM, van der Touw F, Mandel M, *J. Phys. E*, **8**, 385 (1975)
83.-Fricke, H, Curtis, HJ, *J. Phys. Chem*., **41**, 729 (1937)
84.-Hanai, T, *Kolloid Z.*, **171**, 23 (1960)
85.-Rayleigh, *Phil. Mag.*, **34,** 481 (1892**)**
86.-Wiener O., *Abh. Math. Phys. Kgl. Sächs. Ges. Wissensch*., **32**, 509 (1912)
87.-Bruggeman, DA, *Ann. Physik*., **24,** 636 (1935)
88.-Böttcher CJF, *"Theory of Electric Polarization",* Elsevier, New York, p. 419 (1952**)**
89.-Kubo M, Nakamura S., *Bull Chem Soc Japn.*, **26**, 318 (1953)
90.-Fradkina EM, *Zhur. Eksptl. Teoret*. **20**, 1011 (1950)
91.-Frenkel Y, Fradkina EM, *Kolloid. Zhur.* **10**, 241 (1948)
92.-Frenkel, Y., *Kolloid Zhur*. **10**, 148 (1948)
93.-Wagner, K, *Arch. Elektrotech*., **2,** 378 (1914)
94.-Hanai T, *Kolloid Z.* **167**, 41 (1959)
95.-Hanai T, *Kolloid Z.* **177**, 57 (1961)
96.-Voet, A, *J Phys Chem* 66, 2259 (1962)
97.-Hanai T, Koizumi N, Gotoh R, *Kolloid Z.* **167**, 41 (1959)
98.-Sillars RW, *Proc. Inst. Electr. Engrs, London* **80**, 378 (1937)
99.-Hanai T, *Kolloid Z.* **177**, 57 (1961)
100.-Naiki T, Fujita K, Matsumura S, *Mem. Fac. Ind. Arts. Kyoto Tech. Univ*. **8**,1 (1959)
101.-Pearce CAR, *Br. J. Appl. Phys*. **6**, 113 (1955)
102.-Guillien R, *Ann. Phys.* **16,** 205 (1941)
103.-Hanai T, *Bull. Inst. Chem,. Res. Kyoto Univ*. **39,** 341 (1961)
104.-Hanai T, *Kolloid Z.* **177**, 57 (1961)

105.-Asani K, Irimajini A, Hanai T, Koizumi N, *Bull. Inst. Che, Res., Kyoto Univ*. **51,** 231 (1973)
106.-Hanai T, Imakita T, Koizumi N, *Colloid Polym. Sci.,* **260,** 1029 (1982)
107.-Sjöblom J, Skodvin T, Jakobsen T, Dukhin SS, J. Disp. Sci. Tech. 15(4), 401 (1994)
108.-van Beek LHK, "*Progress in Dielectrics*", vol. 7, Birks B, Ed., Heywood, London (1967)
109.-,Clausse M, en *"Encyclopedia do Emulsion Technology",* Becher P, Ed., vol. I, cap. 3, Dekker, New York (1980)
110.-O'Konski CT, *J. Phys. Chem*. **64,** 605 (1960)
111.-Boned C, Peyrelasse J, *Colloid Polym. Sci*., **261**, 600 (1983)
112.-Boyle MH, *Colloid Polym. Sci*. **263**, 51 (1985)
113.-Skodvin T, Sjöblom J, *J. Colloid Interface Sci*. **182,** 190 (1996)
114.-Førdedal H, Nodland E, Sjöblom J, Kvalheim OM, *J. Colloid Interface Sci.* **173,** 396 (1995)
115.-Førdedal H, Midttun Ø, Sjöblom J, Kvalheim OM, Schidlberg Y, Volle J-L, *J. Colloid Interface Sci.* **182,** 117 (1996)
116.-Jakobsen T, Sjöblom J, Ruoff P, *Colloids Surf. A,* **112**, 73 (1996)
117.-Skodvin T, Sjöblom J, Saeten JO, Wärnheim T, Gestblom B, *Colloids Surf. A*: **83**, 75 (1994)
118.-Ese M-H, Sjöblom J, Førdedal H, Urdahl O, Rønningsen HP, *Colloids Surf. A,* **123-124**, 255 (1997)
119.-Skovdin T, Jakobsen T, Sjöblom J, *J. Disp. Sci. Technol*. **15(4),** 4223 (1994)
120.-Schwan, HP, Schwarz, G, Maczuk J, Pauly, H, *J. Phys Chem*., **66**, 2626 (1962)
121.-Schwan HP, *Advan. Biol. Med. Phys*., **5,** 147 (1957)
122.-Schwan HP, Maczuk, J, *Proc. Natl. Biophys. Conf. 1st., Columbus, Ohio*, 348 (1959)
123.-Schwarz G, *J. Phys. Chem*, **66,** 2636 (1962)
124.-.-Fricke, H., Curtis HJ, *J. Phys Chem*., **41**, 729 (1937)
125.-Parts, A, *Nature, London* **155**, 236 (1945)
126.-Voet A, *J. Phys. Colloid Chem*. **61,** 301 (1947)
127.-Pauly H, Schwan HO, *Z.Naturf*. **14b**, 125 (1959)
128.-Pauly H, Packer L, Schwam HP, *J. Biophys Biochem Cytol*. **7**, 589 (1960)
129.-Pauly H, Packer L, , *J. Biophys Biochem Cytol*. **7**, 603 (1960)
130.-Schwam HP, Morowitz HJ, *Biophys.J*., **2**, 395 (1962)
131.- Pauly H, *Biophysik.* **1**, 143 (1963)
132.-Sugiura Y, Koga S, Akabori H, *J. Gen. Appl. Microbiol., Tokyo* **10**, 163 (1964)
133.-Sugiura Y, Koga S, *J. Gen. Appl. Microbiol., Tokyo* **11** , 175 (1965)
134.-Sugiura Y, Koga S, *Biophys. J*., **5**, 439 (1965)
135.-Pauly H, Schwan HP, *Biophys J*. **6**, 621 (1966)
136.-Schwan HP, Takashima S, Miyamoto VK, Stoeckenius W, *Biophys. J*., **10**, 1102 (1970)
137.-Redwood WR, Takashima S, Schwan HP, Thompson TE, *Biochim. Biophys. Acta* **255**, 557 (1972)
138.-Kaatze U, Gopel KD, Pottel R, *J. Phys. Chem*. **89**, 2565 (1985)
139.-Kaatze U, Dittrich A, Gopel KD, Pottel R, *Chem. Phys. Lipids* **35**, 279 (1984)
140.-Pottel R, Gopel KD, Henze R, Kaatze U, Uhlendorf V, *Biphys. Chem*. **19**, 233 (1984)
141.-Uhlendorf LA, Hill, RM, *Nature (London*), **279**, 685 (1979)
142-Barker SA, Craig DQM, Hill RM, Taylor KMG, *J. Colloid Interface Sci*. **166,** 66 (1994)
143.-Hill RM, Pickup C, *J. Mater. Sci*. **20,** 4431 (1985)
144.-Onsaguer L, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936)
145.-*Symposium on Insulating Oils*, Institute of Petroleum, London 1958
146.-Bhatnagar SS, Kapur PL, Hussain A., *Proc. Indian Acad. Sci*. **9A**, 143 (1939)
147.-Nelson SM, Gilmour A, Pink RC, *J. Chem. Soc.* 3463 (1956)
148.-Nelson SM, Pink RC, *J. Chem Soc*. 4412 (1954)
149.-Nesbitt J, Pink RC, *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activ*. vol. 3, Butterworths, London ,p. 13 (1957)
150.-Piper JD, Fleiger AG, Smith CC, Kerstein NA, *Ind. Eng. Chem.* **31**, 307 (1939)
151.-Debye P., *Physik Z*, **13**, 97 (1912)
152.-Debye P - *Vehr. disch. phys. Ges*., **15**, 777 (1913)
153.-Carater, WC, Magat, M, Schneider WCm, Smyth CP, *Trans Faraday Soc*. **42A,** 213 (1946)
154.-Nesbitt J, Pink RC, *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activ*. vol. 3, Butterworths, London ,p. 13 (1957)
155.-Banerjee BC, Palit SR, *J. Indian Chem Soc*. **27**, 385 (1950)
156.-Banerjee BC, Palit SR, *J. Indian Chem Soc*. **29**, 175 (1952)
157.-von Ostwald W, Riedel R, *Kolloid Z*. **69**, 185 (1934)
158.-Pilpel N, *Trans Faraday Soc*. **56,** 893 (1960)
159.-Pilpel N, *Trans Faraday Soc*. **57,** 1426 (1961)
160.-Smith JW, "*Electric Dip[ole Moments"*, cap. 2 Butterworths, London (1955)
161.-Guggenheim EA, *Trans Faraday Soc*., **45**, 714 (1949)
162.-Hedestrand G, *Z., phisik Chem* **B2**, 428 (1929)

163.-Hoecker FE, *J. Chem. Phys*. **4**, 431 (1936)
164.-Honig JG, Singleterry, CR, *J. Phys. Chem.* **58,** 201 (1954)
165.-Lawrence ASC, *J. Inst. Pet. Tech*. **24,** 207 (1938)
166.-Nelson SN, Pink RC, *J. Chem. Soc*. 1744 (1952)
167.-Sheffer H, *Can. J. Res*. **26B**, 481 (1948)
168.-Hill RM, Cooper J, *J. Colloid Interface Sci*. **174**, 24 (1995)
169.-Tanaka R, Okazaki K, Tsuzuki H, *Chemistry Lett. (Japan)* 1131 (1995)
170.-Hanai T, Koizumi N, *Bull Inst. Chem Res, Kyoto Univ*., **45**, 324 (1967)
171.-Tanaka R, Okazaki K, *J. Colloid Interface Sci*. **184**, 601 (1996)
172.-Stokes RH, Marsh KN, *J. Chem. Thermodyn*. **8.** 709 (1976)
173.-Sjöblom J, Skurtveit R, Saeten JO, Gestblom B, *J. Colloid Interface Sci*, **141**, 329 (1991)
174.-van Dijk MA, Joosten JGH, Levine YK, Bedeaux D, *J. Phys. Chem.* **93**,2506 (1989)
175.-Doscher TM, Davis S, *J. Phys. Chem*. **55**, 53 (1951)
176.-D'Angelo M, Fioretto D, Onori G, Palmieri L, Santucci A, *Colloid Polym Sci.,* **273,** 899 (1995)
177.-Gestblom B, Sjöblom J, *Langmuir* **4**, 360 (1988)
178.-Schomäcker R, *J. Phys. Chem*. **95**, 451 (1991)
179.-Eicke HF, Shepherd JCW, Helvetica Chim. Acta 57, 1951 (1974)
180.-Abe M, Shimizu A, Ogino K, *J. Colloid Interface Sci*. **88**, 319 (1982)
181.-Bansal VK, Shah DO, *J. Colloid Interface Sci*. **65**, 451 (1978)
182.-Sachs, SB, Raziel A, Eisenberg H, Katchalsky A, *Trans. Faraday Soc*. **65**, 577 (1969)]
183.-Cole KS, *J. Gen. Physiol* **12,** 20, (1928)
184.-Bonincontro A, Briganti G, D'Aprano A, La Mesa C, Sesta B, *Langmuir* **12**, 3206 (1996)
185.-Oizumi J, Furusawa H, Kimura Y, Ito K, Hayakawa R., Langmuir 13, 3052 (1997)
186.-Havriliak S, Negami J., *J. Polym. Sci*. **C14**, 99 (1966)
187.-Ito K, Yagi A, Ookubo N, Hayakawa R, *Macromol.* **23,** 857 (1990)
188.-Barchini R, Pottel R, *J. Phys. Chem*. **98,** 7899 (1994)
189.-Kaatze UJ, *Chem.Eng. Data*, **34**, 371 (1989)
190.-Grosse C, Barchini R, *J. Phys. D: Appl. Phys*. **19**, 1113 (1986)
191.-Falkenhagen H, *Theorie del Ellektrolyte* , Hirzel S, Leipzig 1971
192.-Bell GM, Dunning, AJ, *Trans Faraday Soc.* **60**, 500 (1970)
193.-Hanai,T, Haydon DA, Taylor J, *Proc. Roy. Soc. A* **281**, 377 (1964).

-10-

METODOS POLAROGRAFICOS Y VOLTAMETRICOS

Los métodos polarográficos y voltamétricos permiten la determinación de los coeficientes de difusión de una probeta electroactiva. Si la especie electroactiva está unida a una micela, el coeficiente de difusión medido es el de la micela (D_M), que está relacionado con el tamaño y forma de la micela. En consecuencia, se puede obtener información útil de esos experimentos, tales como el número de agregación, o cambios en el tamaño y forma micelares con la concentración. Los procedimientos son simples y se pueden emplear cuando la difusión de luz no se puede usar, como con muestras coloreadas, absorbentes o muy concentradas, o en sistemas que muestran muy bajo contraste de índice de refracción. [168]

DIFUSION MICELAR

El coeficiente de difusión (D), junto con otras propiedades, tales como viscosidad intrínseca, puede dar información sobre las dimensiones de la partícula migrante. El número de agregación se puede obtener de las dimensiones de la partícula y el volumen molar parcial del surfactante. Si se conoce la densidad del surfactante, se puede calcular el peso de agregación.

Algunos de los primeros intentos de determinar el tamaño de las micelas de surfactantes fueron basados en mediciones de difusión **[1-3]**. El interés sobre los coeficientes de difusión micelares es aún grande **[4-10]**. Un coeficiente de difusión en combinación con uno de sedimentación puede ser usado en condiciones ideales para calcular el peso de la partícula. El coeficiente de difusión D puede también ser combinado con otras cantidades hidrodinámicas -p. ej., viscosidad intrínseca- para dar las dimensiones de la partícula. Si las partículas son esféricas, o aproximadamente esféricas, el coeficiente de difusión provee un radio. Este radio, junto con la densidad de la partícula, da el peso. Si las partículas no son esféricas y si se conoce su forma y una de las dimensiones, pueden obtenerse las otras dimensiones.

Los artículos de revisión de Gostling **[11]** y de Geddes y Pontius **[12]** contienen excelentes discusiones de la teoría, técnica y aplicación. Los libros de Robinson y Stokes **[13]** y de Harned y Owen **[14]** son útiles fuentes de información sobre difusión.

Coeficiente de difusion

El coeficiente de difusión D está definido con la ecuación

$$J_d = - D(\partial c/\partial x)_t \qquad (1)$$

donde J_d es el flujo difusional del soluto y t el tiempo, siendo $\partial c/\partial x$ el gradiente de concentración. J_d es la cantidad de soluto que pasa a través de un área unitaria de un plano perpendicular a la dirección del flujo, x, en la unidad de tiempo; c es la concentración del soluto. Nos ocuparemos de la difusión unidireccional, por lo que no hay gradientes de concentración en dirección normal a x. También nos restringiremos a sistemas binarios. Si no hay cambio de volumen al mezclar, el coeficiente de difusión para el solvente es el mismo que para el soluto **[15, 16]**.

La ecuación (1) puede ser transformada en una derivada parcial de segundo orden por sustitución dentro de la ecuación de continuidad:

$$(\partial c/\partial t)_x = -(\partial J_d/\partial x)_t \qquad (2)$$

y el resultado es:

$$(\partial c/\partial t)_x = (\partial\, (D(\partial c/\partial x)_t)/\, \partial x)_t \qquad (3)$$

El valor de D dependerá del punto de referencia, es decir, el origen de x, si hay cambio de volumen cuando se mezclan los componentes de la solución. Superpuesto al flujo difusional estará un flujo de soluto que surge del movimiento de la solución como un todo. La medición de distancias a partir de algún nivel fijo de la celda, p. ej., el fondo de la celda, requerirá una modificación de la ecuación (1). En muchas situaciones, pueden ser ignorados los cambios de volumen, en cuyo caso el problema del punto de referencia no es importante.

El coeficiente de difusión es una función de la concentración del soluto, así como de la temperatura. La naturaleza de esta dependencia es parcialmente ilustrada por la relación de Nernst-Hartley, que se aplica a una solución diluida de un electrolito único:

$$D = D^o(1 + d \ln \gamma_{\pm}/dc) \qquad (4)$$

donde D^o es el valor límite del coeficiente de difusión a dilución infinita y $\gamma_\pm$ es el coeficiente de actividad media iónica. Cuando la solución no es muy diluida, debe incluirse en la ecuación (4) un término para el efecto electroforético (un efecto interiónico que surge de la transferencia de fuerza entre iones a través del solvente). Este efecto es dependiente de la concentración y desaparece a dilución infinita. En autodifusión (difusión bajo gradiente de concentración nula) el efecto electroforético no es importante, pero lo es otro. Cuando se mueve un ión, su atmósfera es perturbada y ejerce una fuerza restauradora sobre el ión. Este efecto de ***"relajación"***, que puede ser ignorado para difusión ordinaria, debe ser considerado en autodifusión.

Si está involucrado un intervalo de concentraciones en el cual puede ser despreciado el cambio de D, la ecuación (3) puede ser escrita como:

$$(\partial c/\partial t)_x = D(\partial^2 c/\partial x^2)_t \qquad (5)$$

Las ecuaciones (1) y (5) son conocidas, respectivamente, como ***primera y segunda leyes de Fick.*** Las referencias citadas antes proveen descripciones de las muchas técnicas experimentales ingeniosas que han sido diseñadas para medir coeficientes de difusión, todas ellas basadas en las leyes de Fick. Si están basadas en la primera ley de Fick, se llaman métodos de estado estacionario.

Tipos de coeficientes de difusión

Existen dos tipos generales de experimentos para medir los coeficientes de difusión traslacionales de micropartículas. En uno de ellos, se establece un gradiente de concentración del soluto, y se observa entonces la desaparición del gradiente con el tiempo. El ***coeficiente de difusión*** obtenido de esta forma es el ***mutual o de par***, D_m. En el otro tipo, se toma una solución con una concentración uniforme de soluto, se marca selectivamente alguna de las partículas del soluto y se mide el movimiento de dichas partículas a través del fondo de moléculas y partículas no marcadas. El movimiento de las partículas es determinado por el ***coeficiente de difusión de partícula única, o trazadora, o de autodifusión*** D_T [**17**].

Existen estudios extensos tanto de D_T como de D_m; por ejemplo, la dispersión inelástica de neutrones puede medir cualquiera de ellos. D_T y D_m miden diferentes procesos físicos, y en general no tienen la misma dependencia con la concentración [**18**]. El análisis clásico lleva a la ecuación de Einstein [**19**]:

$$D_T = k_B T/f_T \qquad (6)$$

y

$$D_m = \frac{(\partial \Pi/\partial c)_{T,\mu}\,(1 - \Phi)}{f_m} \qquad (7)$$

donde f_T y f_m son coeficientes friccionales, $k_B T$ la energía térmica, $(\partial \Pi/\partial c)_{T,\mu}$ la compresibilidad osmótica del soluto, y Φ la fracción en volumen del soluto. Estas formas no son adecuadas para difusiones sobre muy pequeñas distancias [**20**]. Físicamente, ambas ecuaciones difieren debido a que los alrededores de las partículas difusibles son diferentes. En difusión de partículas trazadoras, cada partículas nota la misma densidad total de otras macropartículas en todas direcciones, de modo que la fuerza térmica promedio interpartículas $\langle \boldsymbol{F} \rangle$ sobre la partícula de interés desaparece. En difusión mutua, el gradiente de concentración crea una dirección preferencial en el espacio a lo largo de la cual apunta $\langle \boldsymbol{F} \rangle$.

Tanto f_T como f_m dependen de la concentración c, pero no hay concordancia sobre si son iguales. Datos experimentales sobre soluciones de proteínas sugieren su igualdad aproximada [**21**]. Hay una disputa teórica sobre el rol de la ***"fricción dinámica***", el aumento de *f* por interacciones directas (por ejemplo, colisiones). Varios autores [**22-24**] afirman que la fricción dinámica contribuye a f_T pero no a f_m, mientras que Phillies [**25**] afirma que contribuye a f_m. Mazo [**26**] demostró que la fricción dinámica puede tener un mayor efecto sobre D_T en soluciones micelares con poca sal soporte. La disputa no afecta al consenso teórico de que D_T y D_m son diferentes.

La exactitud de las ecuaciones anteriores [(6) y (7)] para predecir la difusión de macropartículas ha sido verificada en soluciones de proteínas, principalmente hemoglobina y seroalbúmina. Se encontró que D_T decrece bruscamente con el aumento de la concentración de proteína. Para hemoglobina, D_T va de ~ $8x10^{-7}$ cm^2s^{-1} a baja concentración a ~$5x10^{-7}$ cm^2s^{-1} a 100g/L y $1,7x10^{-7}$ cm^2s^{-1} a 300 g/L [**27**]. Entre 0 y 300 g/L, D_m para hemoglobina disminuye un 16 % [**28**]. Similarmente, para seroalbúmina D_m depende fuertemente del pH tanto como de la concentración [**29**]. Para albúmina sérica $(dD_m/dc)_{c\to 0}$ es fuertemente positivo cerca de pH 7,2, aproximadamente nulo a pH aproximadamente 5 y ligeramente negativo a pH ~ 4,5. Puesto que esta proteína no sufre cambios conformacionales en este intervalo de pH, el cambio notado debe surgir de

interacciones entre las moléculas de albúmina sérica [**27**].

Relación entre la forma y tamaño de las partículas y el coeficiente de difusión

Consideremos ahora la relación entre la forma y tamaño de la partícula y D.

De acuerdo con Stokes **[30]**, el coeficiente difusional friccional para una esfera rígida de radio a_o moviéndose a través de un medio continuo de viscosidad η está dado por:

$$f_d = 6\pi\eta a_o \qquad (8)$$

Si el valor de f_d de la ecuación (8) se sustituye en la conocida ecuación de Einstein:

$$D = k_B T/f_d \qquad (9)$$

se obtiene la ecuación de Einstein-Stokes:

$$D = k_B T/6\pi\eta a_o \quad \text{(esferas)} \qquad (10)$$

Perrin **[31]** obtuvo expresiones análogas a la ley de Stokes para coeficientes friccionales de elipsoides de revolución. Para partículas difusivas orientadas al azar, sus resultados son:

$$D = k_B T \ln [(1 + (1-q^2)^{1/2})/q]/6\pi\eta a(1-q^2)^{1/2} \quad \text{(elipsoides prolatos)} \qquad (11)$$

$$D = k_B T\, tg^{-1}(q^2-1)^{1/2}/6\pi\eta a(q^2-1)^{1/2} \quad \text{(elipsoides oblatos)} \qquad (12)$$

donde q = *b/a*, siendo *b* el radio ecuatorial y *a* el semieje de revolución.

Si se sabe que las partículas son esféricas, se puede calcular un radio de la ecuación (10). Si se conoce que la forma es de un elipsoide de revolución y se dispone de un semieje, el otro puede ser determinado de las ecuaciones (11) o (12). En ausencia de una información explícita acerca de la forma de la partícula, se necesitan diferentes tipos de mediciones para suplementar las de difusión. P.ej., mediciones de velocidad de sedimentación pueden ser combinadas con D para obtener pesos moleculares. Otra posibilidad es la medición de viscosidades intrínsecas. La viscosidad intrínseca [η] para partículas rígidas es dada por:

$$[\eta] = V_{esp}\nu/100 \qquad (13)$$

donde V_{esp} es el volumen específico en mL/g y ν una función de la forma de las partículas suspendidas. Hay disponibles valores explícitos de ν en función del semieje de revolución *a* y el radio ecuatorial *b* para elipsoides prolatos y oblatos **[32]**. Así, si se miden [η] y D, se pueden calcular *a* y *b* resolviendo simultáneamente la ecuación (13) y la (11) o la (12). Si hay dudas en este punto de cuál modelo representa mejor la partícula real, se puede estimar un peso molecular en base a las dimensiones y la densidad, y la comparación con el peso molecular medido experimentalmente eliminará a todos menos uno de los modelos.

Debe tenerse en cuenta que las ecuaciones que relacionan la viscosidad intrínseca y los coeficientes friccionales a las dimensiones de las partículas están basadas sobre modelos simples que no pueden reemplazar exactamente las verdaderas partículas de soluto encontradas en el laboratorio. De acuerdo con Yang **[33]** ***"...todo lo que uno puede esperar es deducir de las mediciones hidrodinámicas las dimensiones de un modelo equivalente que se comporte hidrodinámicamente como si fuera el modelo real."*** Si las dimensiones de la partícula obtenidas por otros métodos están en concordancia con las obtenidas en la forma antedicha, existe suficiente fundamento para tomar el modelo hidrodinámico como una buena representación de la partícula real de soluto.

En el caso de determinación de radios hidrodinámicos de micelas, la viscosidad a emplear en la ecuación de Stokes-Einstein es la del líquido intermicelar, constituido por agua, surfactante en la concentración de la cmc y las sales agregadas. En algunos casos, se ha usado la viscosidad del agua pura, cuando la cmc es baja y no hay sales agregadas.

APLICACIONES

Las mediciones de difusión de Hartley y Runnicles **[1]** fueron realizadas con el propósito expreso de obtener mediciones directas del tamaño de las micelas de cloruro de cetilpiridinio. En contraste con los trabajos anteriores de McBain y Liu **[2,3]**, las soluciones usadas contenían electrolito soporte para facilitar la difusión independiente de las partículas. La concentración del surfactante, el tipo de electrolito soporte y su concentración,

fueron todas modificadas. Excepto por un ligero efecto de contraión, los radios calculados a partir de la ecuación de Stokes-Einstein para las varias corridas estaban en notablemente estrecha concordancia. Hartley y Runnicles establecieron que ***"...sobre un intervalo de concentraciones de 24 veces de cloruro de cetilpiridinio, de N/500 a N/20, y con electrolito agregado variando de N/25 a N, no hay un cambio apreciable del tamaño promedio de la micela."*** Debido a que el incremento de la concentración del electrolito soporte tuvo poco efecto sobre el radio calculado, Hartley y Runnicles concluyeron que el efecto de relajación era despreciable. Algunos de sus resultados se muestran en la **Tabla I**.

La constancia aparente del tamaño de las micelas de cloruro de cetilpiridinio (CPC) a diferentes concentraciones de NaCl es notable cuando se compara con lo que pasa con otros surfactantes. Las micelas de cloruro de dodecilpiridinio, por ej., crecen rápidamente cuando se agrega sal y el peso micelar alcanza el millón cuando la concentración de NaCl es aproximadamente 0,25 M **[34]**. Anacker **[35]** determinó el número de agregación del CPC a varias concentraciones de NaCl (de 0,44 a 0,73 M) y halló el mismo valor de 136 ± 2. Este número es consistente con el que se puede calcular con un radio de micela esférica de 27,3 Å y una densidad de aprox. 0,9 g/cm^3. Dentro de las incertezas involucradas y el error experimental, los resultados de dispersión de la luz y de mediciones de difusión están en concordancia y soportan la existencia de pequeñas micelas de CPC, probablemente esféricas, que mantienen esencialmente un tamaño constante sobre un amplio intervalo de concentración de electrolito soporte. Es interesante notar que Reiss-Husson y Luzzati **[36]** han mostrado a partir de mediciones de difusión de rayos X a bajo ángulo que las micelas de CPC en agua y a 27 °C son esféricas y de tamaño constante hasta una concentración de 38 %. Muchos de los surfactantes que ellos estudiaron presentaban micelas esféricas a bajas concentraciones, mientras que a altas concentraciones se hacen varillares.

Tabla I

Radios de difusión de micelas de cloruro de cetilpiridinio
(molaridad del cetilpiridinio 0,02)

normalidad del electrolito soporte	Temp. (°C)	Coeficiente de difusión medio (cm^2/s)x10^7	Radio de Stokes-Einstein (Å)
1,0 $NaC_2H_3O_2$	25	7,3	24,0
1,0 $K_2C_2O_4$	30	9,5	25,9
1,0 Na_2SO_4	25	8,0	25,0
1,0 NaCl	30	9,0	28,1
0,5 NaCl	30	9,4	27,9
0,4 NaCl	30	9,9	26,8

El surfactante aniónico dodecilsulfato de sodio (SDS) también ha sido estudiado por difusión. Stigter y col. **[5]** determinaron el coeficiente de autodifusión por un método de disco poroso **[37]** y usaron el colorante insoluble en agua Orange OT (1-0-tolil-azo-2-naftol) para marcar las micelas. Los coeficientes de autodifusión obtenidos concordaron razonablemente bien con los valores de difusión obtenidos por Hakala **[38]** y por Granath **[39]**. Mysels y Princen **[40]** observaron que el vidrio catalizaba la hidrólisis del SDS dando dodecanol y apuntaron que este descubrimiento ponía en duda la exactitud de los resultados de Stigter y col. en una cantidad indeterminada. Clifford y Pethica **[8]** midieron nuevamente los coeficientes de autodifusión del SDS en agua en función de la concentración del surfactante. Usaron la técnica capilar de Anderson y Saddington **[41]**, que es improbable que produzca una hidrólisis significativa del surfactante. Su resultado concuerda bien con los de Stigter y col. a concentraciones por encima de 0,06 M, pero son algo mayores a concentraciones menores.

Stigter y col. extrapolaron sus mediciones de coeficientes de autodifusión a la cmc para cada electrolito soporte usado y calcularon los radios mediante la ecuación de Stokes-Einstein. Se obtuvo razonable concordancia con los resultados de difusión de la luz suponiendo que el radio de autodifusión incluía una capa hidratada de aproximadamente 0,15 nm y que la micela tenía una densidad de 1,14 g/mL.

Stigter **[4]** luego reelaboró los datos, aplicando correcciones para posibles desviaciones de la esfericidad y por efecto de relajación. Esta última corrección fue tomada igual al efecto de relajación en la sedimentación de una esfera calculada por Booth **[42]**. Stigter concluyó que el espesor de la capa de Stern es entre 0,4 y 0,5 nm, en concordancia con los datos de viscosidad. Otros autores asignan un espesor de la capa de hidratación de 0,2-0,3 nm **[43-48]**, lo que sumado al tamaño del grupo polar daría el valor hallado por Stigter. Esto ocurre en micelas fuertemente interactuantes, y en el caso de probetas polarográficas que se particionan entre las micelas y el agua, puede ser un artefacto del procedimiento.

Mazo **[7]** presentó una teoría aproximada de la dependencia con la concentración del coeficiente de autodifusión y aplicó los datos de Stigter y col **[5]**. La teoría está en buena concordancia con mediciones hechas en presencia de NaCl agregado, pero no en ausencia de electrolito soporte. Nuevas mediciones de Clifford y Pethica **[8]** de los coeficientes de autodifusión de SDS en agua estuvieron en mejor concordancia con las predicciones teóricas de Mazo que las de Stigter y col. Como se indicó previamente, esto puede ser debido a la

hidrólisis del SDS en el trabajo original.

Cohen y Vassiliades **[6]** midieron coeficientes de autodifusión de micelas de hiamina 1622 a diferentes concentraciones de NaCl agregado, que se ven en la **Figura 1**. De comparación con mediciones de difusión de la luz, estos autores pudieron presentar una explicación cualitativa razonable del comportamiento de las soluciones de hiamina con el agregado de electrolito. Entre 0,03 y 0,17 M de NaCl, las micelas son isotrópicas y crecen. El pequeño decrecimiento lineal del coeficiente de autodifusión en esta región es consistente con esto. En la región de 0,17 a 0,19 M de ClNa, hay un agudo incremento en el número de agregación y una marcada caída del coeficiente de difusión. En la región inmediatamente encima de 0,19 M NaCl, el número de agregación crece a una velocidad mayor que a concentraciones menores de sal, pero no tan rápidamente como en la región de 0,17-0., 9 M de NaCl.

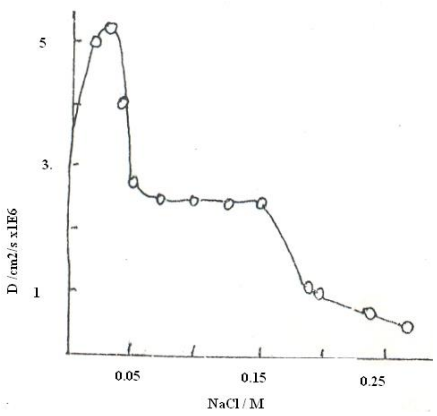


Figura 1: Coeficiente de autodifusión ($Dx10^6$ cm^2s^{-1}) de hiamina 1622 en solución acuosa de NaCl como función de la concentración molar de NaCl. La concentración de hiamina 1622 es 0,0644 molar. T = 30 °C. La hiamina 1622 es cloruro de monohidrato de di-isobutil-fenoxietoxietildimetilbencilamonio **[6]**.

Los coeficientes de autodifusión se comportan en forma similar. Esto indica que en la región de 0,17-0,19 M NaCl, la micela sufre un drástico cambio estructural. Encima de 0,19 M NaCl, los datos de difusión y difusión de la luz sugieren que hay presentes micelas anisométricas en la solución y que crecen.

Las micelas cilíndricas largas de enredan y el coeficiente de difusión cae bruscamente. La longitud micelar a la cual las micelas de hexadecanoato de sodio se enredan fue determinada graficando el logaritmo del número de agregación n vs. El logaritmo de la concentración de los contraiones [X] (Figura 2). Un cambio en la pendiente indica el enredamiento y el número de agregación obtenido a concentraciones mayores es irrealmente grande [[169]

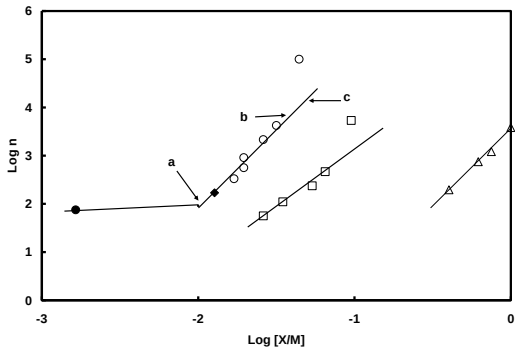


Figura 2: log *n* vs. log [X] (concentración de contraiones), para □ : dodecanoasto de sodio; ○: hexadecanoato de sodio, Δ: dodecanoato de potasio, *a*: concentración máxima para micelas esféricas, *b*: limite superior para micelas cilíndricas rígidas, *c*: límite superior para micelas no enredadas. Redibujado de [169].

METODOS POLAROGRAFICOS Y VOLTAMETRICOS

La polarografía y la voltametría producen señales que dependen del coeficiente de difusión del material electroactivo.

Algunos trabajos generales sobre voltametría pueden verse en las referencias [49-53]

Una descripción general de los métodos voltamétricos y polarográficos se puede ver en los trabajos [**54, 55**]

Si la reacción está controlada por el transporte de masa, la corriente de difusión permite obtener el coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Si ésta está sujeta a una micela o a una gotícula de microemulsión, el coeficiente de difusión será de esta última.

Muchos estudios emplean un arreglo de tres electrodos, con uno de trabajo, un contraelectrodo y uno de referencia. La corriente medida fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, mientras que se mide el potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

Los electrodos de referencia comúnmente usados son el del calomel saturado y el de Ag/AgCl con KCl

saturado, con potenciales de 0,241 y 0,197 V a 25 °C frente al de hidrógeno normal, respectivamente.

El electrodo de trabajo es comúnmente uno de mercurio, platino o carbono (vítreo o pirolítico), aunque se pueden usar otros electrodos. La polarografía usa un electrodo gotero de mercurio o uno de gota estática, la voltametría emplea un electrodo sólido o un electrodo de gota pendiente de mercurio. El área superficial del electrodo cae normalmente en el intervalo de 0,01 a 0,10 cm^2. Se han usado microelectrodos o ultramicroelectrodos con áreas de micrones cuadrados **[56-58]** en emulsiones W/O altamente resistentes, en un arreglo de dos electrodos.

Las técnicas empleadas más comúnmente son la polarografía, la voltametría cíclica y la de barrido lineal, cronocoulombimetría, amperometría, voltametría de disco rotante. Estas técnicas dan información, además de la difusión, de la cinética y energética electródica y adsorción.

Los órdenes de magnitud aproximados de la escala de tiempo involucrada en las técnicas espectrométricas son, para polarografía de corriente continua, 1-10 s (tiempo de caída de la gota), voltametría cíclica y la de barrido lineal, de 10^{-4} a 1 s (tiempo de barrido), cronoculombimetría, amperometría y potenciometría, de 10^{-3} a 10 s (tiempo de transición) y voltametría de disco rotante, de 10^{-3} a 0,1 s (velocidad de rotación).

Polarografía

La polarografía es un método electroquímico que analiza soluciones para determinar la presencia y concentración de sustancias electroactivas. Es una subclase de voltamperometría. La técnica fue inventaa en 1925 por el químico checo Jaroslav Heyrovský con la puesta a punto del primer polarógrafo[t].

Utiliza un electrodo gotero de mercurio y mide la corriente que fluye a través del electrodo en respuesta a un voltaje aplicado. Este método permite obtener curvas corriente-voltaje (polarogramas) que proporcionan información cualitativa y cuantitativa sobre las sustancias presentes en la solución.

El electrodo de trabajo es un electrodo gotero de mercurio (DME[u]) (**Figura 3**), que se caracteriza por su superficie renovable y su amplio intervalo catódico. Se aplica un voltaje variable a la solución y se mide la corriente que fluye a través del electrodo, entonces se obtiene una curva corriente-voltaje, conocida como polarograma. Este revela picos que corresponden a las reacciones redox de las sustancias electroactivas presentes en la solución. La altura de los picos es proporcional a la concentración de las sustancias, y la posición de los picos proporciona información sobre los potenciales de reducción/oxidación de las mismas.

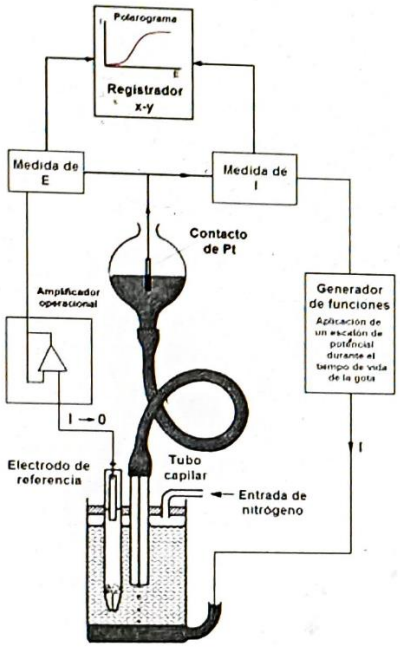


Figura 3: Esquema de un electrodo gotero de mercurio. [170]

Un depósito de mercurio se comunica a través de un tubo flexible, de entre 20 a 80 cm de altura, con un capilar, de alrededor de 0,05 mm de diámetro interno. La altura de la columna de mercurio es la que determina el tiempo de goteo. El mercurio sale del capilar formando una gota de forma aproximadamente

[t] Por esto recibió el Premio Nobel de Química en 1959 **.**

[u] *De dropping mercury electrode***.**

esférica, que crece hasta que su peso supera el valor de la tensión superficial del mercurio. La gota, al caer, alcanza un diámetro de, aproximadamente, 1 mm. El depósito de mercurio que se forma en el fondo del recipiente donde se introduce el electrolito actúa como contraelectrodo. En la polarografía convencional, inventada por Heyrovský en 1922, se registra la corriente a través del tiempo total de vida de la gota, y dicha corriente muestra una dependencia con respecto al tiempo, en la que se refleja, por una parte, la expansión de la gota y, por otra, la evolución que la concentración de la sustancia electroactiva experimenta como consecuencia de los efectos conjugados de la transferencia de carga y del transporte de materia.

Al desprenderse la gota de mercurio, agita la disolución, lo que permite que los perfiles de concentración se homogenicen parcialmente, con lo que cada nueva gota naciente se encuentra con una disolución prácticamente idéntica a la que se encontró la gota anterior. A la interfase electrodo-electrolito se le aplican escalones de potencial durante un tiempo que coincide con el tiempo de vida de la gota, que puede variar entre 2 y 6 segundos, por lo que se puede considerar que sobre cada gota se lleva a cabo un nuevo experimento por aplicación de un escalón de potencial, cuya cuantía crece a medida que transcurre el experimento.

A cada nueva gota se le aplica un escalón de potencial mayor que a la gota anterior, en el sentido (de potenciales positivos o negativos) en que el proceso puede tener lugar. Normalmente se estudian procesos de reducción, puesto que, en el intervalo de potenciales en los que el electrodo de gotas de mercurio se muestra como una interfase idealmente polarizable en disoluciones acuosas, apenas se producen procesos de oxidación. El electrodo de mercurio muestra una ventana de potenciales de trabajo, que depende del electrolito inerte con el que se encuentre en contacto. Así, en una solución acuosa de KCl 1 M, los límites de la ventana de potenciales son + 0,2 V_{SCE}[v] (potencial al que el mercurio de oxida a $Hg_2^{2+)}$ hasta −1,8 V_{SCE} (potencial al que la reacción de reducción a hidrógeno gaseoso de los protones liberados por el agua sobre el electrodo de mercurio da lugar a corrientes farádicas significativas). En una solución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio, Et_4NOH, 0,1 M, los límites de la ventana son −0,2 y −2,4 V_{SCE},

El electrodo de gotas de mercurio clásico presenta la desventaja de que, al aumentar su área con el tiempo, complica la descripción matemática de la difusión hacia una esfera. Por otra parte, esta área creciente con el tiempo da lugar a una corriente de carga de la doble capa, que se superpone a la corriente asociada al proceso que se estudia y que es preciso sustraer de la corriente total registrada con el fin de obtener la verdadera cuantía de la corriente farádica asociada a las transferencias de carga interfasiales. Por otra parte, el tiempo de vida de la gota es una medida de la ventana de tiempos del método. Como los tiempos de vida que se pueden controlar con precisión están comprendidos entre 0,5 y 10 segundos, solo procesos caracterizados por valores de k° bastante bajos dejarán señal de irreversibilidad en el registro que se obtiene como respuesta.

Una forma de evitar el problema del incremento de área con el tiempo es hacer uso del denominado electrodo de gota de mercurio estacionaria (o de gota colgante, SMDE, *Static Mercury Dropping Electrode*), que se comenzó a comercializar hacia 1980 y que se caracteriza por que el flujo de mercurio está controlado por una válvula. Esta válvula se abre cada vez que recibe un impulso eléctrico e impulsa a una gota de mercurio a salir en menos de 100 ms. A la gota de mercurio solo se le deja crecer hasta un tamaño en que su peso es menor que la tensión superficial que la mantiene unida al capilar a través del que sale. De esta forma, la gota se mantiene hasta que un martillo es activado por una nueva señal electrónica y produce una vibración que la hace caer. El SMDE puede actuar como un electrodo de gota colgante (*Hanging Mercury Dropping Electrode,* HMDE), o bien, de modo repetitivo con tiempos de goteo más cortos que el electrodo de gotas de mercurio clásico. De este modo se consigue que el electrodo tenga la ventaja de reproducibilidad y de superficie no contaminada que caracterizan al DPM, con el beneficio añadido de que el área no cambia al llevar a cabo la medida.

Una gráfica de la corriente vs. potencial en un experimento de polarografía muestra las oscilaciones de corriente correspondientes a las gotas de mercurio que caen desde el capilar. Si se conecta el máximo de corriente de cada gota resultaría una forma sigmoidea. La corriente limitante (la meseta en el sigmoide), llamada corriente de difusión porque la difusión es la principal contribución al flujo de material electroactivo en este momento de la vida gota de mercurio, se relaciona con la concentración del analito mediante la ecuación de Ilkovič.

La **Figura 4** muestra un típico polarograma de corriente continua con electrodo rotante discoidal.

[v] Volts contra el electrodo saturado de calomel (SCE: *sarturated calomel electrode*)

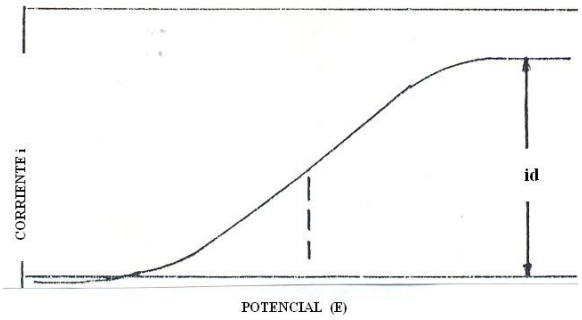


Figura 4: Polarograma típico de corriente continua con electrodo de disco rotante.

La **Figura 5** muestra un típico voltagrama cíclico, en el cual, para un proceso reversible, el potencial de media onda es $E_{1/2} = (E_a + E_c)/2$ y la corriente de difusión i_d es la correspondiente a E_c.

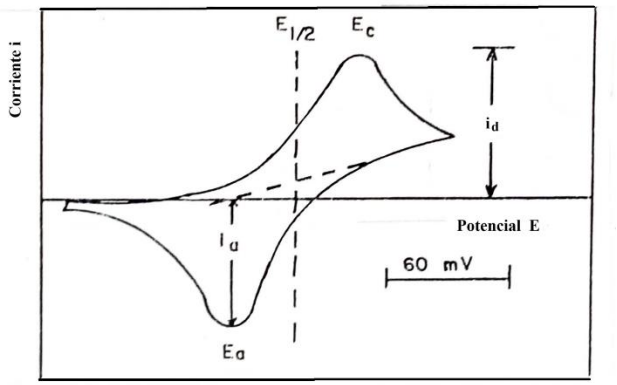


Figura 5: Voltagrama cíclico típico.

Para procesos reversibles o irreversibles, pueden usarse las ecuaciones siguientes a 25 °C:

***Polarografía de corriente continua*:** Ecuación de Ilkovič:

$$i_d = 708.1nD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6} \qquad (14)$$

donde D es el coeficiente de difusión en cm^2/s, n el número de electrones transferidos, i está en Ampères, m es la velocidad de flujo del mercurio en mg/s, C la concentración de la especie electroactiva en mol/cm^3, y t el tiempo de goteo en s. El número 708.1 es para corriente instantánea, si se usa una corriente promedio se debe usar el factor 607.

Voltametría

La **técnica** voltamétrica es una técnica electroquímica en las que se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo (denominado electrodo de trabajo) sumergido en una solución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad eléctrica que circula por este electrodo. La intensidad medida es función del potencial aplicado y de la concentración de la especie electroactiva presente. Las técnicas voltamétricas tienen su origen en el año 1922, cuando el químico checo Jaroslav Heyrovský desarrolló la polarografía. Se sigue empleando el término de polarografía para la voltametría que emplea electrodos de mercurio.

Según el tipo de barrido que se realice se distinguen varias técnicas. De éstas interesa en este curso la Voltametría cíclica (CV, de *cyclic voltametry*). La **Figura 6** muestra un esquema del sistema de medición.

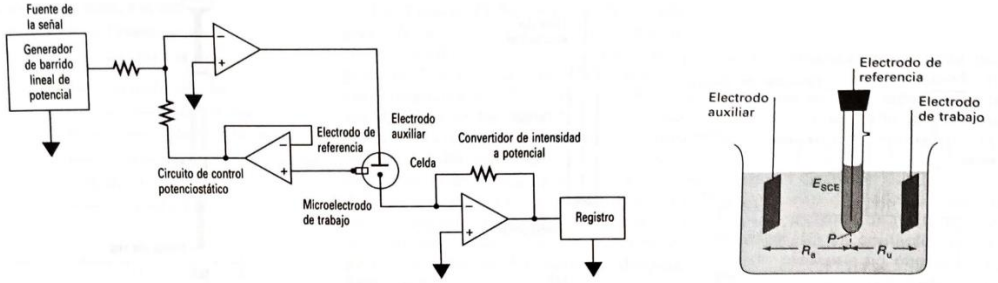


Figura 6: sistema para voltamperometría potenciostática de barrido linealcon tres electrodos y esquema de la celda empleada. [171]

La celda presenta cinco orificios, tres de ellos para colocar los electrodos, uno por donde se puede introducir gas inerte si se requiere y el otro por donde se coloca el electrólito y la muestra que se va a analizar.

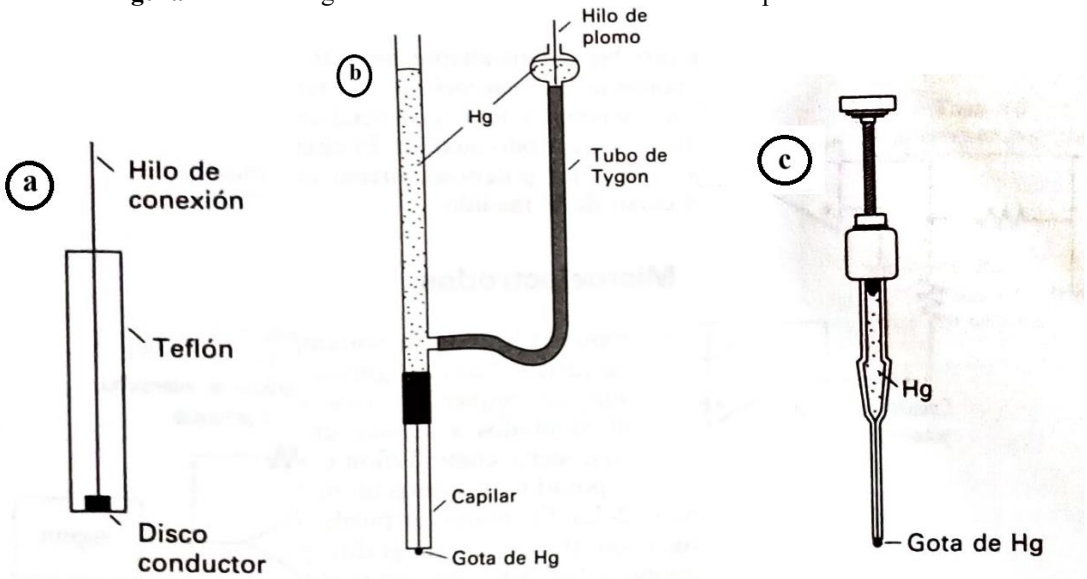
Un experimento CV estándar emplea una celda equipada con tres electrodos: electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contraelectrodo. Esta combinación a veces se denomina configuración de tres electrodos. Por lo general, se agrega electrolito a la solución de muestra para garantizar una conductividad suficiente. La composición de disolvente, electrolito y material del electrodo de trabajo determinará el intervalo de potencial al que se puede acceder durante el experimento.

Los electrodos están inmóviles y se introducen en soluciones sin agitación durante la voltamperometría cíclica. Este método de solución "inmóvil" da lugar a picos controlados por difusión característicos de la voltamperometría cíclica. Este método también permite que una parte del analito permanezca después de la reducción u oxidación para que pueda mostrar más actividad redox. Es importante agitar la solución entre las trazas de voltamperometría cíclica para suministrar analito fresco a la superficie del electrodo para cada nuevo experimento. La solubilidad de un analito puede cambiar drásticamente con su carga total; como tal, es común que las especies de analitos reducidos u oxidados se precipiten sobre el electrodo. Esta capa de analito puede aislar la superficie del electrodo, mostrar su propia actividad redox en escaneos posteriores o alterar la superficie del electrodo de una manera que afecte las mediciones de la CV. Por esta razón, a menudo es necesario limpiar los electrodos entre exploraciones.

Los materiales comunes para el electrodo de trabajo incluyen carbón vítreo, platino y oro . Estos electrodos generalmente están encerrados en una barra de aislante inerte con un disco expuesto en un extremo. Un electrodo de trabajo regular tiene un radio dentro de un orden de magnitud de 1 mm. Tener un área de superficie controlada con una forma bien definida es necesario para poder interpretar los resultados de la voltamperometría cíclica.

Para ejecutar experimentos de voltamperometría cíclica a velocidades de barrido muy altas, un electrodo de trabajo regular es insuficiente. Las altas tasas de barrido crean picos con grandes corrientes y mayores resistencias, lo que da como resultado distorsiones. Se pueden usar ultramicroelectrodos para minimizar la corriente y la resistencia.

La **Figura 7** muestra algunos de los electrodos usados en voltamperometría.



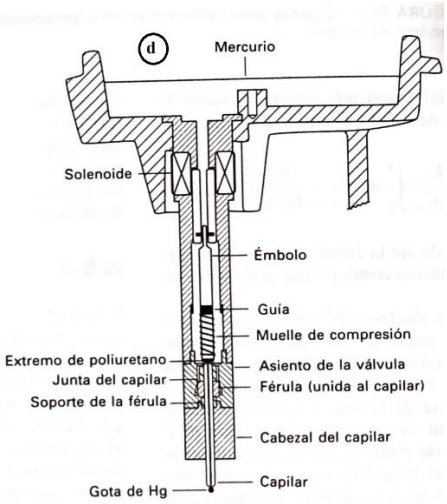


Figura 7: Algunos tipos comunes de microelectrodos (a) electrodo de disco, (b) electrodo de gota de mercurio colgante, (c) electrodo de gotas de mercurio, (d) electrodo de gotaz estacionaria de mercurio. [171]

El contraelectrodo, también conocido como electrodo auxiliar o segundo electrodo, puede ser cualquier material que conduzca la corriente con facilidad, no reaccione con el seno de la solución y tenga un área de superficie mucho mayor que el electrodo de trabajo. Las opciones comunes son el platino y el grafito. La corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Las reacciones que ocurren en la superficie del contraelectrodo no son importantes siempre que continúe conduciendo bien la corriente. Para mantener la corriente observada, el contraelectrodo a menudo oxidará o reducirá el disolvente o el electrolito.

El electrodo de referencia tiene un potencial conocido, los más usados son el de calomel saturado (SCE) o el de Ag/AgCI. El potencial del electrodo de trabajo es medido versus el electrodo de referencia.

Los terminales de los tres electrodos utilizados son conectados a un potenciostato que es un instrumento que controla el potencial del electrodo de trabajo y mide la corriente resultante.

La CV se puede llevar a cabo utilizando una variedad de soluciones. La elección del solvente para la voltamperometría cíclica tiene en cuenta varios requisitos. Debe disolver el analito y altas concentraciones del electrolito soporte. También debe ser estable en la ventana de potencial del experimento con respecto al electrodo de trabajo. No debe reaccionar ni con el analito ni con el electrolito soporte. Debe ser puro para evitar interferencias.

El electrolito soporte garantiza una buena conductividad eléctrica y minimiza la caída de *iR* de modo que los potenciales registrados se correspondan con los potenciales reales. Para disoluciones acuosas, hay muchos electrolitos disponibles, pero los típicos son las sales de metales alcalinos de perclorato y nitrato. En disolventes no acuosos, la variedad de electrolitos es más limitada y una opción popular es el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio [172].

En un experimento de voltamperometría cíclica, el potencial del electrodo de trabajo aumenta linealmente en función del tiempo. A diferencia de la voltamperometría de barrido lineal, después de que se alcanza el potencial establecido en un experimento CV, el potencial del electrodo de trabajo aumenta en la dirección opuesta para volver al potencial inicial. Estos ciclos de rampas de potencial pueden repetirse tantas veces como sea necesario. El potencial del electrodo aumenta linealmente en función del tiempo en las fases cíclicas (**Figura volt2**). La velocidad de cambio de voltaje a lo largo del tiempo durante cada una de estas fases se conoce como velocidad de barrido del experimento (V/s). El potencial se mide entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, mientras que la corriente se mide entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo

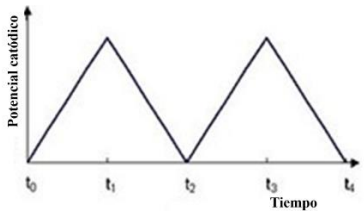


Figura volt2. Forma de onda de potencial de la voltamperometría cíclica [173].

La corriente en el electrodo de trabajo se grafica frente al voltaje aplicado (es decir, el potencial del electrodo de trabajo) para dar la traza del voltamperograma cíclico. Estos datos se representan como corriente (*i*) versus potencial aplicado (*E*, a menudo denominado simplemente 'potencial'). En la Figura

volt2, durante la exploración directa inicial (de t_0 a t_1) se aplica un potencial de reducción creciente; por tanto, la corriente catódica aumentará, al menos inicialmente, durante este período de tiempo, suponiendo que haya analitos reducibles en el sistema. En algún momento después de alcanzar el potencial de reducción del analito, la corriente catódica disminuirá a medida que se agote la concentración del analito reducible. El analito tiene que ser oxidable o reducible dentro de la ventana de potencial escaneada. Si el par redox es reversible, entonces durante el barrido inverso (de t_1 a t_2), el analito reducido comenzará a reoxidarse, dando lugar a una corriente de polaridad inversa (corriente anódica) a la anterior. Cuanto más reversible sea el par redox, más similar será la forma del pico de oxidación al pico de reducción. Por lo tanto, los datos de CV pueden proporcionar información sobre los potenciales redox y las velocidades de reacción electroquímica. La vforma típica de un voltamperograma típico es la de la **Figura 8**.

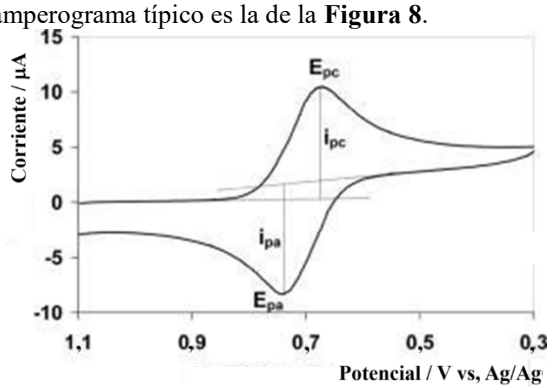


Figura 8. Voltamperograma cíclico típico donde i_{pc} i_{pa} muestran la corriente catódica y anódica máxima respectivamente para una reacción reversible. [173]

Por ejemplo, si la transferencia de electrones en la superficie del electrodo de trabajo es rápida y la corriente está limitada por la difusión de las especies de analitos a la superficie del electrodo, entonces la corriente máxima será proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Esta relación se describe mediante la ecuación de Randles-Sevcik . En esta situación, el experimento CV solo toma muestras de una pequeña porción de la solución, es decir, la capa de difusión en la superficie del electrodo.

A menudo, el analito muestra una onda CV reversible (como la que se muestra en la **Figura 8**, que se observa cuando todo el analito inicial se puede recuperar después de un ciclo de barrido hacia adelante y hacia atrás. Aunque estos pares reversibles son más simples de analizar, contienen menos información que las formas de onda más complejas.

La forma de onda incluso de los pares reversibles es compleja debido a los efectos combinados de polarización y difusión. La diferencia entre los dos potenciales de pico (E_p), ΔE_p, es de particular interés.

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} > 0$

Esta diferencia se debe principalmente a los efectos de las velocidades de difusión del analito. En el caso ideal de un par reversible de $1e^-$, ΔE_p es 57 mV y la mitad máxima del ancho del pico de barrido directo es de 59 mV. Los valores típicos observados experimentalmente son mayores, a menudo acercándose a 70 u 80 mV. La forma de onda también se ve afectada por la tasa de transferencia de electrones, generalmente referenciada como la barrera de activación para que se produzca la transferencia de electrones. Una descripción teórica del sobrepotencial de polarización se describe en parte mediante la ecuación de Butler-Volmer y las ecuaciones de la ecuación de Cottrell, y está fuera del interés de este curso.

Los pares reversibles se caracterizan por $i_{pa}/i_{pc} = 1$. Cuando se observa un pico reversible, se puede determinar la información termodinámica en forma de potencial de media celda $E^0_{1/2}$. Cuando las ondas son semi-reversibles (i_{pa}/i_{pc} se acerca, pero no es igual a 1), puede ser posible determinar información aún más específica sobre el mecanismo de reacción electroquímica, fuera del interés de este curso.

Muchos procesos redox observados por CV son quasireversibles o no reversibles. En tales casos, el potencial termodinámico $E°_{1/2}$ a menudo se deduce mediante una simulación. La irreversibilidad está indicada por $i_{pa}/i_{pc} \neq 1$. Las desviaciones de la unidad son atribuibles a una reacción química posterior que se desencadena por la transferencia de electrones. Dichos procesos pueden ser complejos e involucrar isomerización, disociación, asociación, etc.

***Voltametría de disco rotante*:** ecuación de Levich:

$$i_d = 0{,}620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C \qquad (15)$$

donde A es el área del electrodo (cm^2), F la constante de Faraday (Coulombs/mol), ω la velocidad de rotación (rad/s), v la viscosidad cinemática (cm^2/s).

Para procesos reversibles, puede usarse la siguiente ecuación:

***Voltametría cíclica o voltametría de barrido lineal*:** Ecuación de Randles - Sevcik:

$$i_d = (2{,}69x10^5)n^{2/3}AD^{1/2}v^{1/2}C \qquad (16)$$

donde v es la velocidad de barrido en V/s.

***Microelectrodos*:**

$$i_d = 4nFDCr \qquad (17)$$

donde r es el radio del electrodo **[59-62].**

DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION D

El primer trabajo al respecto fue de Hoyer y Novodoff **[63]** en mediciones polarográficas, para lo cual agregaron a las soluciones de surfactante laurato (dodecanoato) de cadmio sólido, agitando durante varios días, luego filtraron y determinaron polarográficamente la corriente de difusión i_d. Aparte, tomaron una cantidad de la solución medida, destruyeron la materia orgánica secándola y calentando con ácido perclórico 70 % hasta sequedad. Luego redisolvieron el material en agua destilada hasta el volumen original y determinaron polarográficamente el cadmio. Se eligió Cd^{+2} porque su onda no está en la zona donde hay ondas del surfactante (**Figuras 9 y 10)**, dando en todos los casos una onda bien definida en regiones esencialmente no afectadas por las ondas del surfactante. Los iones tensoactivos no micelados y contraiones actúan como electrolito soporte para eliminar la corriente de migración, dejando sólo la de difusión.

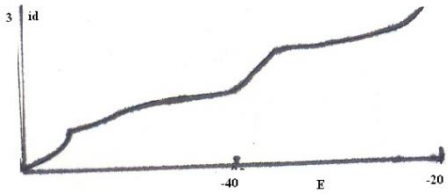


Figura 9: Polarograma de dodecilsulfato de sodio sin marcar, abscisa: volts versus electrodo de calomel standard, ordenadas, corriente de difusión en microamperes **[63]**.

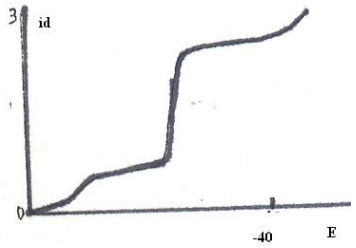


Figura 10: Polarograma de dodecilsulfato de sodio 0,165 M marcado con laurato de cadmio, abscisa: volts vs. ESC, ordenadas: microamperes **[63]**.

Para los cálculos se utilizó la ecuación de Ilkovič:

$$i_d\,(\mu A) = 708{,}1nD^{1/2}cm^{2/3}t^{1/6} \qquad (18)$$

donde n es el número de electrones consumidos en la reducción de un ión o molécula de la sustancia responsable de la onda, D el coeficiente de difusión de esta sustancia (cm^2/s), c la concentración (mM), m la velocidad de flujo del mercurio en el electrodo gotero (mg/s) y t el tiempo de vida de la gota (s). Estrictamente hablando, los valores anteriores dependen algo de la concentración y naturaleza de la solución de surfactante y deben medirse en cada caso. Conociendo c y D para el Cd^{+2} y midiendo i_d para una solución de éste, puede calcularse

$$K = 607m^{2/3}t^{1/6} \qquad (19)$$

entonces:

$$i_d = KncD^{1/2} \qquad (20)$$

de modo que puede medirse i_d de las micelas marcadas y de allí sacar su coeficiente de difusión D. De acuerdo con Macero y Ruffs **[64]**, el coeficiente de difusión del cadmio es $D_{Cd+2} = 69x10^{-7}$ cm^2/s.

Cuando se utilizan micelas marcadas, el coeficiente de difusión obtenido es el de las micelas, D_M,

mientras que la concentración utilizada en la ecuación de Ilkovič es la de la probeta (que en general es menor que la de las micelas), y n es también el que corresponde a la probeta electroactiva.

Nótese que la determinación polarográfica (y la voltamétrica) provee el coeficiente de autodifusión **[65]**.

En un trabajo posterior, Novodoff, Rosano y Hoyer **[66]** modificaron el procedimiento agregando directamente la cantidad apropiada de solución de Cd^{+2} a la solución del surfactante. El procedimiento fue aplicado sobre micelas de dodecilsulfato de sodio **[66]**, n-decano fosfonato disódico **[10]** y hexadecanoato de sodio **[9]**. Los iones cadmio se adsorben en la superficie micelar y forman una sal insoluble en agua, disuelta en la micela. Pueden hallarse las pendientes de las rectas i_d vs. concentración de cadmio, pasantes por el origen (v. **Figura11)** en solución acuosa y en solución con surfactante, y de la relación de las pendientes M' con surfactante y M sin surfactante resulta:

$$M'/M = (D'/D)^{1/2} \qquad (21)$$

donde D' es el coeficiente de difusión micelar.

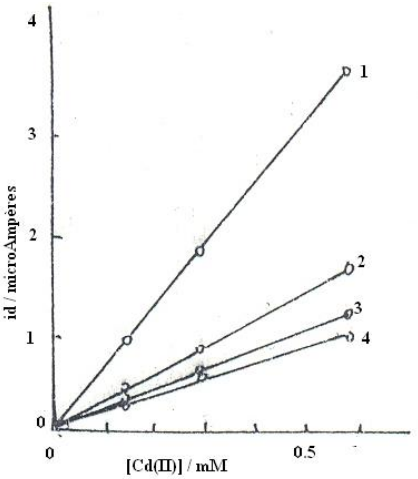


Figura 11: Corriente de difusión del Cd^{+2} en varias soluciones de alquisulfatos de sodio: 1: Cd^{+2} en agua, 2: en decilsulfato de sodio 0,165 M, 3: en dodecilsulfato de sodio 0,04M, 4: en tetradecilsulfato de sodio 0,01 M **[67]**.

El método polarográfico fue utilizado también para estudiar microemulsiones concentradas **[67-69]**.

Una buena revisión sobre el empleo de métodos polarográficos y voltamétricos puede verse en el trabajo de Mackay **[70]** y otra algo más antigua en la referencia **[71]**. Zana y Mackay **[65]** mostraron que el método polarográfico puede servir no sólo para dar información sobre el tamaño micelar, sino también sobre las interacciones intermicelares y sobre la partición de algunas sustancias electroactivas entre las micelas y la solución intermicelar.

PROBETAS

La probeta ideal es aquélla que no se particiona entre la pseudofase micelar y la solución intermicelar, y que puede usarse en concentraciones tales que en promedio hay menos de una molécula por micela, de modo que no se afecte el tamaño y forma de la micela. Debe dar lugar a una corriente de difusión que es solamente debido a la difusión traslacional de la micela con su probeta solubilizada dirigida hacia la superficie del electrodo. Una probeta que satisfaga estas condiciones debe ser insoluble en agua y soluble en las micelas.

Es necesario que la micela no lleve mas de una molécula de probeta cada una para obtener i_d correctos. No hay en cambio problema teórico si el número promedio de iones marcadores/micela es menor que la unidad.

Las sustancias solubilizadas en micelas pueden sufrir reacciones de transferencia de electrones, y la corriente es controlada por transporte de masa difusional de las micelas que contienen las especies electroactivas **[72]**.

La hidrofobicidad del soluto electroactivo juega un rol importante, quizás el mayor, en la incorporación en la micela **[73, 74]**

La probeta debe ser siempre electroactiva, condición que se cumple casi siempre cuando se solubiliza en micelas y microemulsiones, pero puede no cumplirse en macroemulsiones **[75-78]**. Cuando la probeta se disuelve en una parte muy hidrofóbica de las micelas, donde no está disponible para la transferencia electrónica, puede no permanecer electroactiva, como es el caso del 1-dodecil-4-cianopiridinio en SDS (pero no en CTAB) **[79]**. Mientras en CTAB el potencial de media onda es de -0,6 V, en SDS es de -1,30 V y el valor de D depende tanto de la concentración de surfactante como de la probeta. Sin embargo, esta no es necesariamente la única causa, porque el metilferroceno se disuelve en la parte hidrofóbica de micelas de CTAB, donde es relativamente inaccesible al agua y al oxígeno, pero se mantiene electroactivo **[80]**.

El valor de D se calcula usando la concentración analítica de la probeta. Esto solamente es válido si todas las probetas de una dada micela se descargan al llegar la micela al electrodo. Una discusión de esto fue realizada por Verrall y col. **[71]**. Un diagnóstico de este efecto es la no linealidad de la ecuación de Ilkovič con respecto a la concentración de probeta, como resultado de la reducción de la concentración efectiva de la misma, $[P_{ef}]$, calculada suponiendo una distribución de Poisson de moléculas de probeta entre las micelas:

$$[P_{ef}] = [P](1-\exp(-[P]/[M])/([P]/[M]) \qquad (22)$$

donde [P] es la concentración de probeta y [M] la concentración de micelas (en moles de micelas/L). La corriente de difusión será proporcional a $[P_{ef}]$ en lugar de a [P].

Si no todas las probetas se descargan al contactar la micela al electrodo, la i_d (y consecuentemente D) disminuirá cuando se aumenta la concentración de la probeta manteniendo constante la de surfactante.

En principio, el uso de probetas que no se particionan en agua en forma notable, y con relaciones [P]/[M] ≤ 1, en la mayoría de los casos evita los inconvenientes apuntados arriba.

Otra suposición empleada generalmente es que la probeta no afecta el tamaño y forma micelares (lo que es normalmente cierto si el número de moléculas de probeta por micela es pequeño, preferentemente menor que la unidad), y que el número de moléculas de probeta por micela no afecta los resultados, lo que es cierto si es menor o igual a uno. Se ha encontrado que ambas condiciones se cumplen en microemulsiones **[68,69]**.

Si la relación [P]/[M] es menor que 1, y el surfactante micelado tiene una longitud suficiente de cadena hidrocarbonada, **[81-83]** no hay modificación apreciable de la forma y tamaño de las micelas. Sin embargo, en sistemas muy concentrados en los que las micelas son varillares, la presencia de varias moléculas de probeta en una misma micela puede modificar el tamaño y forma micelares **[84]**.

La primera probeta usada fue Cd(II), con n = 2 **[63, 66]**, útil para micelas aniónicas, pero que es posiblemente particionada entre el agua y las micelas **[65]** complicando la interpretación. El primer trabajo al respecto fue de Hoyer y Novodoff **[63, 66]**.

Se usaron colorantes de antraquinona (1,4 diaminoantraquinona y 1,4,5,8 tetraminoantraquinona) insolubles en agua para marcar micelas no iónicas **[85]** obteniendo reacciones polarográficas reversibles, que permitieron hallar coeficientes de difusión del orden de $3x10^{-7}$ cm^2/s, consistentes con los esperados de las micelas no iónicas. Los potenciales de media onda fueron inafectados por cambios en la concentración de la probeta o del surfactante. El valor de n fue de 2 para ambos colorantes.

Se ha usado también ferroceno y tetrahidrofulveno en micelas de CTAB, CTAC y SDS, asociándose con las micelas en todos los casos **[86]**. La solubilidad del ferroceno en NaCl 0,1 M en agua es de $5x10^{-5}$ M **[87]** y su coeficiente de difusión en las mismas condiciones es de $6,7x10^{-6}$ cm^2s^{-1}. También se usó Cu^{+2} [**88**] oxígeno [**89,90**] y N-alquil-p-cianopiridinio [**91,92**] y varios complejos de Fe^{+2} [**93**]. De este último trabajo se puede ver en la **Figura 12**, el voltagrama típico de complejo ferroso tris(2,2'-bipiridina) $Fe(bpy)_3^{+2}$ sin agregado de SDS y con SDS agregado.

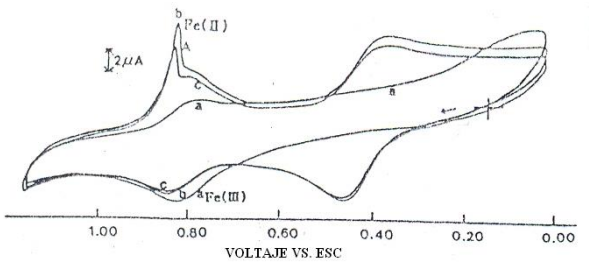


Figura 12: voltagramas cíclicos de $Fe(bpy)_3^{+2}$ 1 mM en H_2SO_4 50 mM con y sin SDS a 25 °C. Velocidad de barrido 100 mV/s (a) [SDS] = 0 mM, (b) [SDS] = 3 mM, (c) [SDS] = 4 mM. [**93**]

Algunas probetas disponibles para micelas catiónicas son el **ioduro de 1-dodecil-4-cianopiridinio** ($C_{12}PI$) y el ioduro de 1-hexadecil-4-piridinio ($C_{16}PI$) **[65]**. El primero se particiona entre el agua y las micelas, mientras que el segundo es prácticamente insoluble en agua, situándose en las micelas. Solubilidad en agua a 25°C: $(4,55 \pm 0,1)x10^{-4}$ M del $C_{16}PI$. En la **Figura 13** puede verse un polarograma típico (i_d vs. electrodo saturado de calomel (SCE)) en micelas de TTAB con $C_{12}PI$, habiendo dos pasos sucesivos de reducción en $E_{1/2}$ = -0,65 y -1,06 V, de los cuales se obtienen idénticos valores de i_d dentro del error experimental (± 5 %). En ambos casos n = 1. Con otros surfactantes catiónicos se obtienen curvas similares. Para el $C_{16}PI$, $E_{1/2}$ = -0,65 mV (n =1) y -1,11 mV (n = 1) **[94]**. En cambio, si se usa surfactante aniónico (SDS), la probeta no está accesible a los electrones del electrodo, por lo que estas probetas no son útiles en este caso. Otro homólogo, $C_{18}PBr$, tiene una solubilidad en agua a 25 °C de $(4,05 \pm 0,1)x10^{-5}$ M y $E_{1/2}$ = -0,63 mV (n = 1) y -1,05 mV (n = 1) **[94]**.

Cuando las probeta no se particiona entre las micelas y el agua, i_d es aproximadamente independiente de la concentración de surfactante (la cual depende ahora solamente de las interacciones intermicelares). Una forma de detectar la presencia de partición es graficar $E_{1/2}$ vs. la concentración de surfactante. Si no hay partición, es prácticamente constante (**Figura 14**), correspondiente a $C_{16}PI$, en que no hay prácticamente partición, frente a la **Figura 15**, donde la hay.

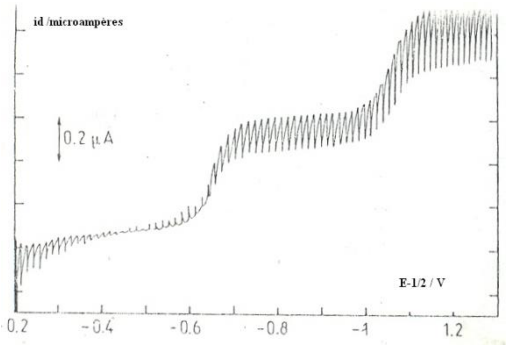


Figura 3: Polarograma de $C_{12}P$ (3,75x10^{-4} M) en TTAB (0,112M) a 22 °C.

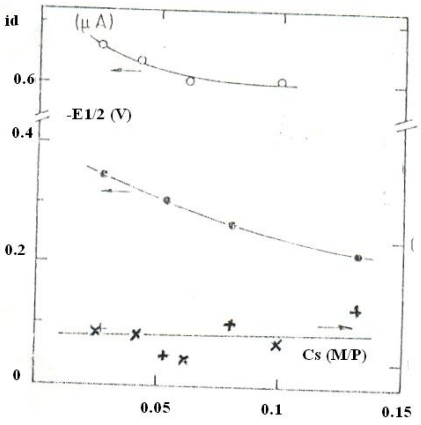


Figura 14: Efecto de la concentración de surfactante sobre la corriente de difusión (o,•), y el potencial de media onda $E_{1/2}$ (x,+) para DDAPS (o,x) y TTAB (•,+) usando como probeta $C_{16}P$ a la concentración 5x10^{-4} M para DDAPS (T = 24 °C) y 3.75x10^{-4} M para TTAB (T = 21.5 °C) **[65]**.

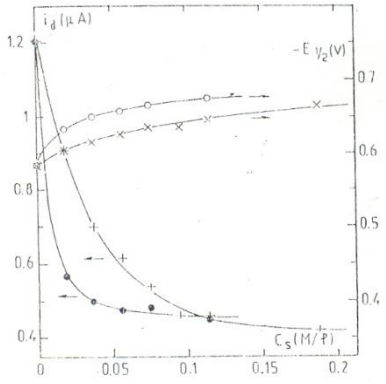
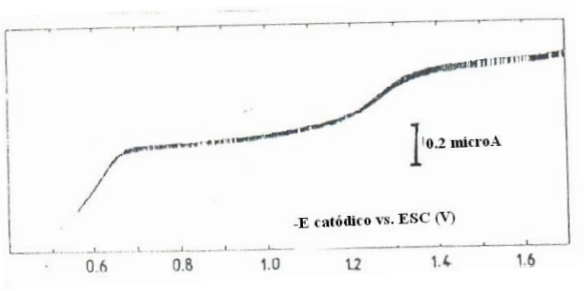


Figura 15: Efecto de la concentración de TTAB sobre la corriente de difusión (+,•) y potencial de media onda (x,o) en presencia de KBr 0.1 M (•,o) y sin KBr (+,x). La concentración de $C_{12}P$ es 3,75x10^{-4} M, T= 22 °C **[65]**.

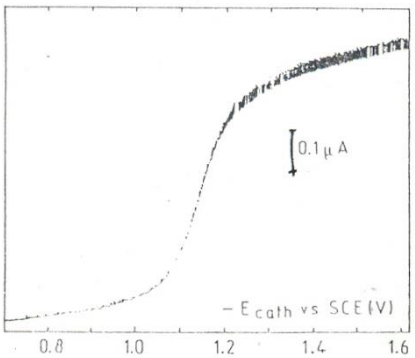
Otras probetas son:

1-nitropireno ($PyNO_2$): solubilidad en agua a 25 °C, (5,9 ±2)x10^{-7} M, solubilidad en 2,78x10^{-3} M TTAB: (4,4 ± 1)x10^{-6} M. Un polarograma de esta sustancia puede verse en la **Figura 16.** Potenciales de media onda en surfactantes catiónicos: -0,61 mV (n = 4) y -1,20 mV (n = 2). **[94]**. En surfactantes aniónicos (SDS): $E_{1/2}$ = -0,26 mV (n = 1), -0,68 mV (n = 1), -1,18 mV (n = 2).

Figura 16: Polarograma de $PyNO_2$ 3,31x10^{-4} M en TTAB 6x10^{-2} M + KBr 1,01x10^{-1} M a 25 °C, tiempo de goteo: 1 s, velocidad de barrido, 5 mV/s. **[47]**. →



1-pirenocarboxialdehido (PyCHO): solubilidad en agua a 25 °C: (3,4±0,5)x10^{-6} M, en TTAB 2,78x10^{-3} M: (6,75±1)x10^{-4} M. Polarograma ejemplo en la **Figura 17**. Potenciales de media onda: -1,12 mV, n = 1 **[94]**



←**Figura 17**: Polarograma de PyCHO 5,79x10^{-4} M en TTAB 9,7x10^{-2} M + KBr 1,01x10^{-1} M a 25 °C, tiempo de goteo 1 s, velocidad de barrido, 5 mV/s **[47]**.

9-nitrantraceno (ANO_2): insoluble en agua. Potencial de media onda: -0,70 mV (son dos ondas con valores muy cercanos entre si).

9-antracenocarbonitrilo (ACN): insoluble en agua. Potencial de media onda:-1,30 mV (n =1) y -1,57 (n = 1) **[94]**

2,2'-dinitrobifenilo, que sufre una reducción de hasta en cuatro pasos en surfactantes aniónicos, catiónicos o no iónicos. Si bien es insoluble en agua, parece que se particiona entre la solución intermicelar y las micelas, con un porcentaje 77 % en SDS, 95 % en CTAB y 96 % en tween 80, teniendo un coeficiente de difusión en solución hidroetanólica de 1,1x10^{-5} cm^{2}s^{-1} **[95]**.

Todas estas probetas se disuelven en solventes orgánicos (etanol, tolueno, benceno) para agregarlos a los frascos donde se los disolverá en las micelas, se evapora el solvente, se agrega la solución micelar y se somete a sonicación con ultrasonidos. En algunos casos se agrega con agitación la cantidad apropiada de probeta pura a la solución micelar, sonicando. Generalmente bastan 2-4 h de sonicación, pero se ha dado el caso de necesitarse hasta 10 h.

Mediciones en micelas en las que el contraion es electroactivo

Se han hecho mediciones de voltametría de micelas en el que el contraión es electroactivo. Adriamanampisoa y Mackay **[96]** realizaron mediciones sobre micelas de dodecilsulfato de cadmio. En este caso, el coeficiente de difusión medido contiene contribuciones del cadmio unido a las micelas y del que proviene de la ionización de las micelas y de la disociación de los monómeros no micelados. En este caso, el coeficiente de difusión medido D_{med} está dado por la ecuación:

$$D_{med} = [1 - \beta - \beta(cmc/c)^2 + 2\beta(cmc/c)]D_X + \beta D_M(1-cmc/c)^2 \qquad (23)$$

donde c es la concentración total y $\beta = 1 - \alpha = m/n$, el número de contraiones unidos a la micela por molécula de surfactante micelado. D_X es el coeficiente de difusión del contraión no micelado. En esta ecuación se supone que β es constante, y que la concentración de contraiones y de iones tensoactivos no micelados es constante luego de la cmc. Esta ecuación puede ser reordenada en la forma:

$$(D_X - D_{med})^{1/2} = -\beta^{1/2}cmc(D_X - D_M)^{1/2}c^{-1} + \beta^{1/2}(D_X - D_M)^{1/2} \qquad (24)$$

de modo que un gráfico de $(D_X - D_{med})^{1/2}$ vs. c^{-1} debe dar una línea recta, como puede verse en la **Figura 18.**

Otra forma de reacomodar la ecuación (23) es:

$$D_{med} = \beta(D_M - D_X)(1 - cmc/c)^2 + D_X \qquad (25)$$

y un gráfico de D_{med} vs. $(1 - cmc/c)^2$ da una recta de ordenada en el origen D_X y pendiente $\beta(D_M - D_X)$ **(Figura 19)**

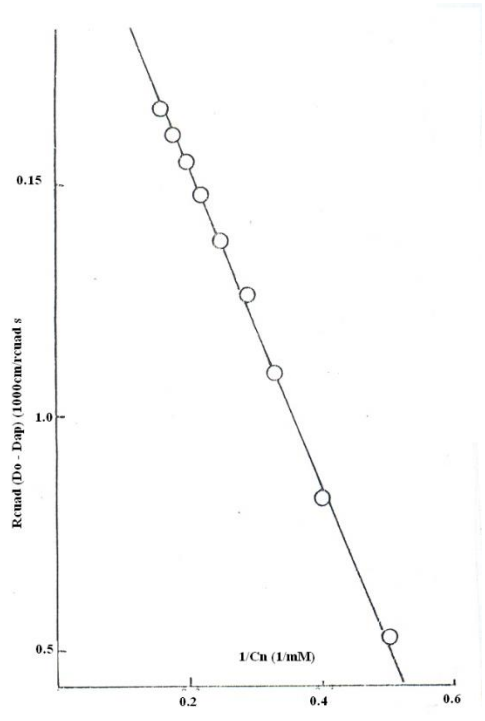


Figura 18: representación de la ecuación (22) para dodecilsulfato de cadmio en NaCl 0,01 M. [**96**]

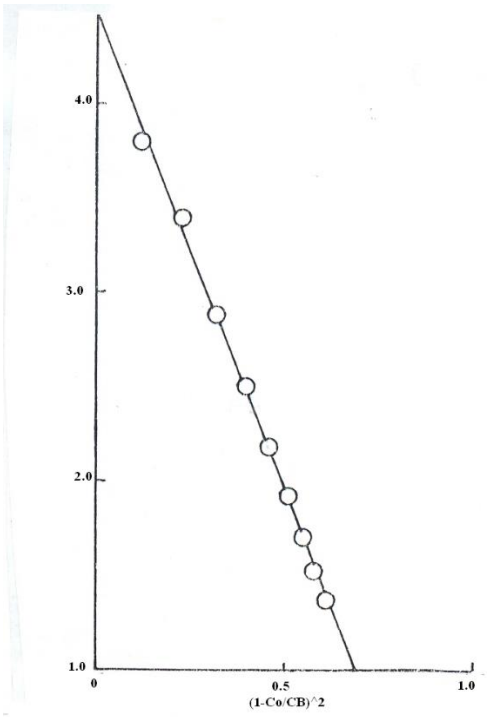


Figura 19: Gráfica de la ecuación (25) para dodecilsulfato de cadmio en NaCl 0,01 M. [96]

Estos autores encontraron que el modelo fallaba a bajas concentraciones de electrólito soporte, lo que

atribuyeron a una contribución significativa de las micelas a la corriente de difusión. Es posible que otro efecto presente haya sido el de intercambio de Na^+ por Cd^{+2} entre las micelas y el medio, y que parte del cadmio ubicado en las micelas no estuviera inmediatamente disponible para el intercambio electrónico al llegar las micelas a la superficie del electrodo.

Mediciones en las que el ion tensoactivo es electroactivo

Para un surfactante electroactivo, Saji y col. **[97]** dedujeron la siguiente expresión para el coeficiente de difusión medido:

$$D_{med} = [(cmc/c) - (cmc/c)^2]D_P + D_M(1 - cmc/c)^2 \qquad (26)$$

donde D_P es el coeficiente de difusión del surfactante monomérico electroactivo.

Desoxigenacion

Generalmente se desoxigena la solución dejando burbujear nitrógeno o argón lentamente al menos durante 12 minutos, y se mantiene el burbujeo mientras se hace la medición **[81]**. Un método alternativo, cuando se forma mucha espuma, es burbujear la muestra en un frasco lavador para gases 1-2 minutos, cerrar el frasco y dejar la muestra descansar en atmósfera libre de oxígeno. Cuando la espuma desciende, repetir el proceso. Generalmente bastan tres ciclos para tener la muestra lista para medir.

Electrolito soporte

Muchos estudios en sistemas micelares o con microemulsiones O/W se hacen con adición de electrolito soporte tal como NaCl o KCl. Esto se hace para proveer conductividad y suprimir la contribución a la corriente de la migración de la especie electroactiva. Para sistemas que emplean surfactantes iónicos, a menos que la CMC sea muy baja, la adición de electrolito soporte no es usualmente necesaria para obtener buenas curvas de corriente-voltaje. Esto es debido a que los iones tensoactivos no micelados y contraiones actúan como electrolito soporte para eliminar la corriente de migración, dejando sólo la de difusión. Esto es particularmente cierto en sistemas en los cuales la cmc es relativamente alta, es decir, la concentración de contraiones y coiones no micelizados es alta en equilibrio con las micelas, y cuando la concentración de micelas es relativamente baja comparada con la de los iones sueltos. En ciertos sistemas, la contribución de las micelas a la conductividad total puede llegar a ser significativa **[98]**.

Cuando se agrega electrolito soporte, debe tenerse en cuenta que puede influenciar tanto el número de agregación como la adsorción del surfactante sobre el electrodo, y obviamente, la interacción electrostatica entre las micelas **[70]**.

Adsorcion del surfactante en la superficie del electrodo.

En general, la adsorción del surfactante sobre el electrodo comienza bien debajo de la cmc, como es evidenciado por las bajas concentraciones (0,001-0,005 %) de Triton X-100 usadas para la supresión de máximos polarográficos **[70]**. Muy por debajo de la CMC la adsorción se hace mediante moléculas sueltas, pero a una concentración llamada la concentración crítica de hemimicelización (cmc/10 para SDS), se adsorben en agregados llamados hemimicelas, consideradas como los equivalentes adsorbidos de las micelas **[99] (V. capítulo 11 de tensametría)**. Por encima de esta concentración, el recubrimiento del electrodo crece rápidamente y la superficie se satura por encima de la cmc. Pueden formarse monocapas, bicapas y multicapas, dependiendo de la concentración y del voltaje aplicado al electrodo **[70]**. Como los estudios sobre micelas se hacen obviamente a concentraciones por encima de la cmc, los electrodos tienen su superficie cubierta de surfactante, en espesores que pueden ir de una monocapa a una multicapa, dependiendo del potencial. Los surfactantes aniónicos se desorberán sólo a potenciales muy negativos, y los catiónicos a otros muy positivos. La capa puede reorientarse cambiando su densidad o invirtiendo la posición de los grupos cabeza y colas.

La presencia de la capa adsorbida puede afectar la descarga de la especie electroactiva sobre el electrodo **[100].** La capa adsorbida de surfactante puede desplazar a una especie electroactiva adsorbible, o puede promover su incorporación en la capa adsorbida. Si el surfactante es iónico, puede producir una barrera electrostática adicional contra la especie iónica electroactiva. Los surfactantes iónicos también pueden afectar la estructura de la doble capa iónica del electrodo.

Un efecto útil de los surfactantes catiónicos adsorbidos es su capacidad para extender el intervalo anódico en solución acuosa. La película conductora hidrofóbica formada sobre el electrodo inhibe al agua de alcanzar al electrodo **[101-103]**.

No parece que las capas de adsorción afecten de forma particular las reacciones de transferencia de electrones de especies electroactivas transportadas por micelas **[72]**. Las capas adsorbidas pueden afectar el potencial, pero si son delgadas, su efecto es nulo o escaso sobre la difusión de la especie electroactiva hacia el electrodo, aunque es conveniente verificar esto en cada caso **[70]**. Los detalles exactos de cómo los electrones son transferidos en la reacción electródica no afectan al valor determinado de D, si la técnica empleada no es sensible a tales detalles **[70]**. Por ejemplo, las ecuaciones de Ilkovič y la de Levich se pueden emplear para reacciones reversibles o irreversibles, mientras que la de Randles - Sevcik debe emplearse solamente para procesos reversibles o cuasirreversibles.

Potencial de media onda

Es de esperar que el potencial de media onda $E_{1/2}$ para la especie electroactiva sea diferente cuando la probeta está solubilizada en las micelas, que cuando está disuelta en agua. La disponibilidad del electrón proveniente del electrodo es modificada por el potencial superficial de las micelas y la localización de la probeta en la micela. Si $E_{1/2,w}$ y $E_{1/2,M}$ son los valores de los potenciales de media onda para la probeta en agua y en micelas, respectivamente, entonces el potencial experimental de media onda en el caso de una partición estará dado por la ecuación:

$$E_{1/2} = \frac{E_{1/2,w}}{1 + KC_M} + \frac{E_{1/2,M}KC_M}{1 + KC_M} \qquad (27)$$

Esta ecuación presupone que el intercambio de la probeta entre la micela y la solución intermicelar es tan rápida, comparada con la velocidad de transferencia electrónica, que la reducción de la probeta libre y la micelizada se ve como una única onda en el polarograma, lo que realmente sucede.

Puesto que i_d depende no sólo de la partición sino también del tamaño y forma micelares, mientras que $E_{1/2}$ esencialmente depende sólo de la partición, este último puede usarse para obtener el coeficiente de partición de la probeta entre las micelas y la solución intermicelar, si se supone que K depende sólo ligeramente de la cantidad de surfactante presente en la solución intermicelar.

Efecto del reparto de la probeta entre las micelas y la solucion intermicelar

Si la probeta electroactiva se disuelve solamente en las micelas, es decir, no hay solubilización en la solución intermicelar, o es sumamente baja, entonces el coeficiente de difusión medido es el de la micela, $D = D_M$.

Como ejemplo, la 1,4,5,8-tetraaminoantraquinona, un colorante hidroinsoluble, se reduce reversiblemente en un electrodo gotero de mercurio **[72]**. La corriente es controlada por difusión y el potencial de media onda es independiente de la concentración del surfactante. El coeficiente de difusión hallado fue el de las micelas.

Cuando el marcador se reparte entre las micelas y el líquido intermicelar, se obtienen coeficientes de difusión más altos, puesto que $D_M < D_p$. El valor de D medido con una probeta particionada es entonces mayor que en el caso en que la probeta está totalmente solubilizada en las micelas.

Esto tiene que tenerse en cuenta para calcular los valores correctos de D_M **[104]**. Si se supone que hay un rápido intercambio de moléculas de probeta electroactiva entre las micelas y el líquido intermicelar, comparado con el proceso de transferencia electrónica **[105]**, entonces se puede emplear la ecuación:

$$D_{med} = x_w D_w + x_M D_M \qquad (28)$$

donde D_{med} es el coeficiente de difusión medido, x_w y x_M las fracciones molares de probeta en agua y en las micelas ($x_w + x_M = 1$) y D_w y D_M los coeficientes de difusión de la probeta en agua y de las micelas, respectivamente. Si se supone que el coeficiente de partición de la probeta entre agua y micelas es independiente de la concentración de la misma, se obtiene la ecuación:

$$D_{med} = (D_M + KD_w)/(1 + K) \qquad (29)$$

donde el coeficiente de partición $K = [P_w]/[P_M]$, siendo [P] la concentración de probeta en agua o micelas, según el subíndice. Esta suposición es buena si la concentración de probeta o la de micelas es baja, cuando la probeta es solubilizada preferentemente en las micelas.

Si la velocidad de intercambio es lenta comparada con la de transferencia electrónica, entonces no se puede alcanzar el equilibrio en la capa de difusión entre probetas en agua y en micelas, y la ecuación aplicable es **[105]:**

$$D_{med} = (x_w D_w^Z + x_M D_M^Z)^{1/Z} \qquad (30)$$

donde Z = 1/2 para polarografía y voltametría cíclica, y 2/3 para voltametría de disco rotante. Para microelectrodos, Z = 1 **[106-109]**. Aparentemente, esta situación es la que ocurre normalmente, y el equilibrio no puede ser alcanzado **[110,111]**. En este caso, el coeficiente de difusión obtenido es **[65]**:

$$D_{med}^{1/2} = \frac{i_d}{708{,}1 n m^{2/3} t^{1/6} c} = \frac{D_M^{1/2} K C_M + D_w^{1/2}}{1 + K C_M} \qquad (31)$$

donde C_M es la concentración de material micelado (sobre una base monomérica). D es el coeficiente de difusión aparente obtenido experimentalmente, D_M es el coeficiente de difusión de las micelas, D_w el de la probeta disuelta en la solución intermicelar, y K el coeficiente de partición entre micelas y solución intermicelar. Se supone aquí que la difusión de la probeta disuelta en la solución intermicelar y la que está en las micelas son independientes. D_w puede determinarse en un experimento independiente en ausencia de surfactante. Si se supone que D_M es independiente de la concentración total de surfactante (es decir, si no hay interacciones intermicelares), graficando D_{med} vs. la concentración de surfactante (total) C_s o si no de C_M, pueden obtenerse K y D_M. Este no es generalmente el caso.

Una forma de determinar la relación entre los tiempos de reducción t_{red} y de difusión t_{dif} es graficar i_d vs. [P]. Si es lineal, $t_{red} >> t_{dif}$ y consecuentemente se puede usar la ecuación (28). Si no lo es, $t_{red} << t_{dif}$ y debe usarse la ecuación (30) **[81].** En ciertos casos, la linealidad sólo se obtiene para ciertas relaciones [P]/[M].

Al deducir las dos ecuaciones anteriores, no se consideró la posibilidad de que las probetas ocupen diferentes puntos de las micelas. En particular, se consideró que el coeficiente de partición es independiente de la concentración de la probeta, una situación similar a la de la partición de un soluto entre dos líquidos (haciendo caso omiso de los coeficientes de actividad). Sin embargo, se han observado casos de dependencia del coeficiente de difusión con la concentración de la probeta para metilviológeno y ferroceno **[112]**. Este fenómeno se trató como un equilibrio de múltiples sitios de unión. Si la probeta está fuertemente unida y se supone que hay un número de probetas m único por micela, se obtiene la relación:

$$D = D_w[1 + [M]K_M[P]^{m-1}] + D_M[M]K_M[P]^{m-1}/[1 + [M]K_M[p]^{m-1}] \qquad (32)$$

donde $K_M = mK'$, siendo K' la constante de equilibrio para la unión de las m probetas a una micela. Un ajuste de esta ecuación a datos de metilviológeno en micelas de SDS, para m = 3 se ve en la **Figura 20 [113]**. Formalmente, este modelo es equivalente a uno de pseudofase donde el soluto se asocia en m-meros dentro de la fase micelar.

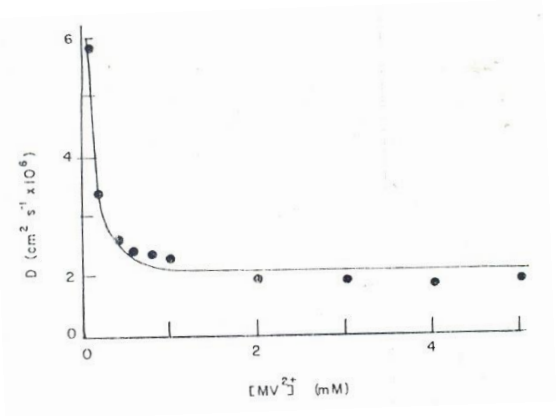


Figura 20: Dependencia del coeficiente de difusión D con la concentración de metilviológeno en dodecilsulfato de sodio 0,1 M + NaCl 0,1 M, los puntos son datos experimentales y la curva el mejor ajuste con la ecuación (30) **[113].**

Efecto de la concentracion sobre los coeficientes de difusion medidos

Dependencia de D con la concentración .

Se han hecho esfuerzos muy elaborados para calcular las dependencias con la concentración de D_m y D_T. La dependencia de D_T con la concentración surge de las interacciones hidrodinámicas y la fricción dinámica. Cerca de la cmc, la densidad en número de micelas es pequeña y las interacciones hidrodinámicas se hacen poco importantes. Sin embargo, si la fuerza iónica del solvente es baja, las fuerzas electrostáticas entre las micelas pueden hacerse grandes, por lo que la dependencia de D_T con la concentración es dominada por la fricción dinámica. Mazo [**26**] obtuvo la siguiente fórmula para el cambio del coeficiente friccional para una sola partícula:

$$\Delta f/f_o = -\frac{2\pi c F}{3\kappa^3}\left[\frac{e^{-b}}{b}\left(\int_0^b x^2[g(x) - 1]dx + \int_b^\infty x[g(x) - 1]dx\right)\right] \qquad (33)$$

donde F da la fuerza de interacción, κ es la inversa de la distancia de Debye, b es una longitud de corte pequeña y arbitraria, y x = κR, donde R es la distancia interpartículas. Además:

$$F = (\varepsilon\kappa a^2/k_BT)(\Psi_o/\gamma)^2 e^{2\kappa a} \qquad (34)$$

donde *a* es el radio de las micelas y γ es un factor que corrige parcialmente el error de usar la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada para calcular el potencial Ψ_o en función de R, cayendo entre 1,15 y 1,12 para SDS en agua y en NaCl 0,1 M, respectivamente. La función g(x) es:

$$g(x) = \exp[-F.e^x/x] \qquad (35)$$

Tomando en cuenta los efectos directos e hidrodinámicos, pero no la fricción dinámica, el coeficiente de difusión para una suspensión de partículas esféricas puntuales es predicha, en función de la concentración por [**114**]:

$$D_m = D_o\left[1 - \Phi + 4\pi c \int_0^\infty R^2\{[(a/R)(g(R) - 1] - (5/2)(a/R)^4 g(R)\}dR\right] \qquad (36)$$

donde D_o es el coeficiente de difusión de una partícula aislada, *a* es el radio de la esfera y g(R) = exp{-Ψ(R)/k_BT) es la función de distribución radial. Hay en la literatura una serie de expresiones similares a ésta [**22**,**115,116**], de las cuales, para micelas, la mejor expresión disponible para el potencial es el de Corti y Degiorgio [**117**], que incluye el contacto entre esferas duras, la repulsión electrostática pantalleada y la interacción atractiva de van der Waals. Las interacciones repulsivas incrementan D_m, mientras que las atractivas lo reducen [**20].**

En soluciones suficientemente diluidas, D_m y D_T se hacen experimentalmente indistinguibles e iguales al coeficiente de difusión de una partícula aislada D.

Un modelo termodinámico similar al de Mazer y col. [**118,119**] puede usarse para interpretar datos de difusión [**120**]. Las suposiciones básicas son (i) no hay agregados menores que la micela esférica mínima con un número de agregación n_o; (ii) las micelas mayores con número de agregación $n > n_o$ son esferocilindros. (iii) Las fracción molar de soluto X en mucho menor que la unidad (soluciones diluídas); (iv) $X >> X_1$, donde X_1 es la concentración del monómero. Los resultados del modelo son: [**118,119**]:

$$X_n = (BX_1)^n/K \qquad (37)$$

$$B = \exp[(\mu_1° - \mu°)/k_BT] \qquad (38)$$

$$K = \exp[(\mu_{no}° - \mu°)/k_BT] \qquad (39)$$

$$KX = (BX_1)^{no}\left[\frac{n_o}{(1 - BX_1)} + \frac{BX_1}{(1 - BX_1)^2}\right] \qquad (40)$$

donde X_n es la fracción molar de las micelas cuyo número de agregación es n, $\mu_1°$ es el potencial químico standard del monómero, $\mu_{no}°$ es el potencial químico de un monómero en la micela esférica mínima y $\mu°$ el potencial químico standard de un monómero en la porción cilíndrica de la micela. Combinando las ecuaciones (40) y (37) se puede obtener la fracción molar X_n como función del parámetro KX. Una vez conocido X_n, pueden calcularse los números de agregación promedio en número $\tilde{n}_n$ y en peso $\tilde{n}_w$ y las varianzas relativas.

Interacciones intermicelares - Análisis potencial

El coeficiente de difusión aparente D está relacionado con la fracción en volumen Φ y el valor real D_o por (en aproximación de primer orden):

$$D = D_o(1 + k_D'\Phi) \qquad (41)$$

donde el coeficiente k_D' es una medida del efecto de las interacciones micelares sobre D. El uso de esta ecuación sobre soluciones macromoleculares es inmediato, pero en soluciones micelares se necesita la suposición extra de que las micelas no cambian con la fracción en volumen Φ de material micelado. Puesto que hay tanto interacciones repulsivas (electrostáticas) como atractivas (de London-van der Waals) entre las

micelas, se puede esperar que k_D' cambie de signo y magnitud cuando se varía la concentración salina.

Para partículas rígidas esféricas k_1' se relaciona con el potencial de interacciones de pares V(x) por [**122**]:

$$k_1' = 8 + 24\int_0^{\infty} (1 + x)^2[1 - e^{-V(x)/k_BT}]dx \qquad (42)$$

donde x = (R - 2*a*)/2*a*, siendo R la distancia entre los centros de dos partículas y *a* el radio de la partícula. La constante 8 es la contribución de esferas duras. El valor de k_D' está dado por [**117**]:

$$k_D' = k_1' - k_f' \qquad (43)$$

donde k_f' da cuenta del cambio del coeficiente friccional con la concentración. Puede usarse el resultado de Felderhof [**115**]:

$$k_f' = 6{,}44 + \int_0^{\infty} [12(1 + x) - (15/8)(1 + x)^{-2} + (27/64)(1 + x)^{-4} + (75/64)(1 + x)^{-5}][1 - e^{-V(x)/k_BT}]dx \qquad (44)$$

Una expresión similar es dada por Batchelor [**116**]. Conociendo el potencial de interacción V(x) se puede calcular k_1' y k_D'.

De acuerdo con la teoría DLVO, [**122**] V(x) es la suma de la parte atractiva V_A y la parte repulsiva V_R. La parte atractiva es debida a la interacción de van der Waals - London y está dada por la ecuación siguiente para el caso de dos esferas [**123**]:

$$V_A = -(A/12)[(x^2 + 2x)^{-1} + (x^2 + 2x - 1)^{-1} + \ln (x^2 + 2x)/(x^2 + 2x + 1)] \qquad (45)$$

donde A es la constante de Hamaker. La interacción repulsiva es debida a la carga eléctrica de las esferas y sus dobles capas, y se puede aproximar por [**124**]:

$$V_R = (\varepsilon\Psi_o/2)\ln (1 + e^{-2\kappa a x}) \qquad (46)$$

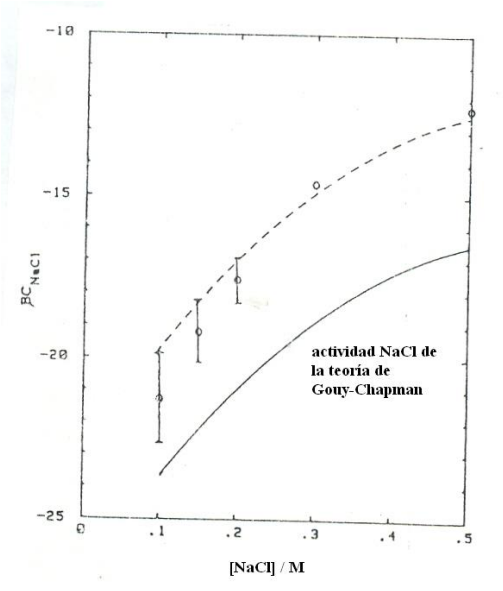


Figura 21: Dependencia del parámetro del modelo termodinámico $\beta(C_{NaCl})$ con la concentración [**120].**

donde ε es la constante dieléctrica del medio de suspensión , ψ_o es el potencial de la doble capa difusa que rodea a la esfera, *a* es el radio de la esfera y κ es la recíproca de la longitud de Debye, dada por:

$$\kappa^2 = 8\pi C_i Z_i^2 e^2/\varepsilon k_B T \qquad (47)$$

donde C_i es la concentración de los iones en la solución y Z_i su valencia. La ecuación precedente es válida si $\kappa a >> 1$. El potencial de la doble capa difusa ψ_o está relacionado con la carga micelar a través de [**125**]:

$$\psi_o = (2k_BT/e)\text{senh}^{-1}[2\pi e\kappa^{-1}qe/(4\pi a^2\varepsilon k_BT)] \qquad (48)$$

Para evitar la divergencia de la parte atractiva del potencial se puede usar un nivel de corte inferior de X_L = 0,08 correspondiente a una aproximación estrecha de 0,4 nm. Si X_L se divide entre dos, la constante de Hamaker se reduce en un 40 %.

Resultados del modelo termodinámico.

El parámetro K puede ser representado por [**118,119**]:

$$\ln K(T, C_{sal}) = \alpha/T + \beta(C_{sal}) \qquad (49)$$

donde C_{sal} es la concentración de sal soporte agregada. Para dodecilbencénsulfonato de sodio (SDBS), α = 10470 K, para SDS α = 17110 K y $\beta(C_{NaCl})$ se muestra en la **Figura 21** (para SDBS). Tanto α como β son parámetros ajustables. De los valores de los mismos se pueden calcular los valores de la entalpía y de la entropía de la interacción hidrofóbica (por nm^2) de la interfase hidrocarburo - agua. Para SDBS son ΔH = 7,91 kJ/mol.nm^2 y ΔS = - 30 J/mol.K.nm^2. Los correspondientes valores para SDS, determinados por Mazer y col. [**118,119**] son ΔH = 9,37 kJ/mol.nm^2 y ΔS = - 25 J/mol.K.nm^2.

Resultados del modelo de interacción micelar. k_D' y k_1' están relacionados a k_D y k_1 por [**120**]:

$$k_D' = k_D\bar{v} \quad y \quad k_1' = k_1\bar{v} \qquad (50)$$

donde $\bar{v}$ es el volumen específico de las micelas.

En las **Figuras 22 y 23** se ven los coeficientes aparentes de difusión D, que se ajustan a la ecuación

$$D = D_o[1 + k_D(c - c_o)] \qquad (51)$$

para determinar los valores tabulados en las **Tablas II y III**. Los valores de D_o decrecen marcadamente al aumentar la concentración salina y aumentan al reducirse la temperatura.

Tabla II

Datos de correlación de intensidad a 40 °C [**120**]

[NaCl] (M)	$10^7 D_o$ (cm^2/s)	R_H nm	K_D(1/M) exper.	K_D(1/M) teór.
0,05	13,5	2,6	10,24	10,11
0,1	11,4	3,08	4,58	3,05
0,2	6,5	5,94	-0,47	-0,46
0,3	3,3	10,61	-0,99	-1,16

Tabla III

Datos de correlación de intensidad a 60 °C [**120**]

[NaCl] (M)	$10^7 D_o$ (cm^2/s)	R_H nm	K_D(1/M) exper.	K_D(1/M) teór.
0,05	20,8	2,52	10,92	11,19
0,1	18,3	2,86	6,63	2.85
0,2	12,4	4,11	3,07	2,25
0,3	9,7	5,47	-2,44	-2,52
0,4	7	7,49	-6,33	-5,29

La constante de Hamaker A es aparentemente independiente de la concentración salina [**126,127**]. Los valores de A y q se pueden encontrar por iteración. Los mejores valores obtenidos para SDBS fueron:

a 40 °C: q = 12 , A/k_BT = 3,6
a 60 °C: q = 10, A/k_BT = 5,4

y para SDS: q = 37 y A/k_BT = 11,3

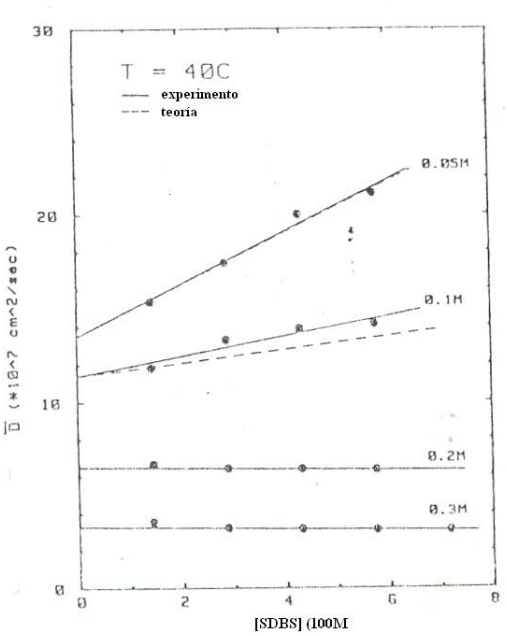


Figura 22: Dependencia del coeficiente de difusión aparente de SDBS con su concentración y con la de NaCl a 40 °C. Las líneas punteadas son las curvas teóricas mejor ajustadas [**120]**

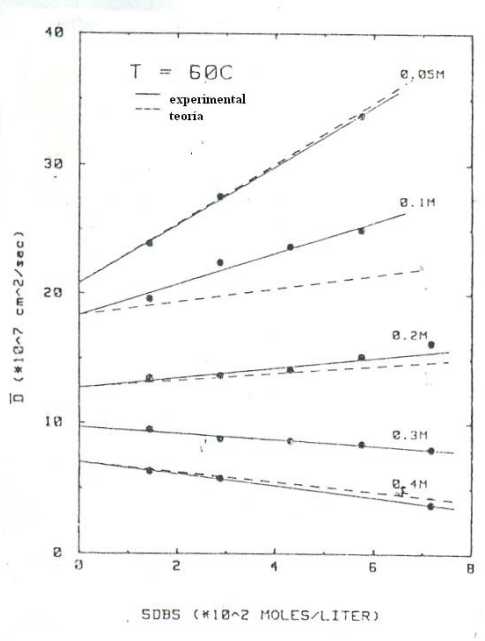


Figura 23: Dependencia del coeficiente de difusión aparente de SDBS con su concentración y con la de NaCl a 60 °C. Las líneas punteadas son las curvas teóricas mejor ajustadas [**120**]

Otras expresiones del potencial intermicelar

Bendendouch y Chen [**128]** presentan, para el potencial repulsivo entre micelas esféricas idénticas de diámetro efectivo σ separadas por la distancia R entre centros la ecuación:

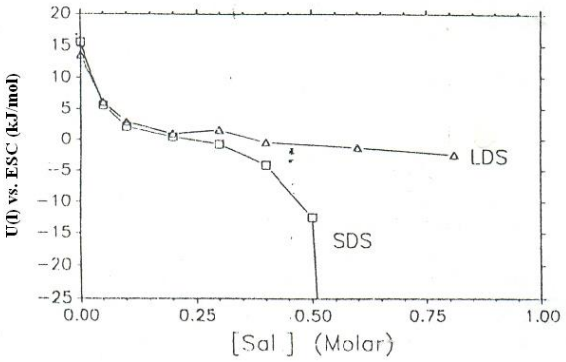
$$U(x)_r/k_BT = \beta\varepsilon\sigma\psi_o^2\, e^{-\kappa\sigma x}/x \qquad \text{para } x \geq 1$$

$$U(x)_r/k_BT = \infty \quad \text{para } x < 1 \qquad (52)$$

siendo $x = R/\sigma$ [**128,129**]. El potencial de contacto para un par de micelas, U(1) es:

$$U(1) = q.e^{\kappa\sigma} \qquad (53)$$

y puede ser calculado con la carga micelar Z_M si predominan las interacciones culómbicas. Sin embargo, cuando se agregan sales, aparecen otras interacciones y U(1) no es una función simple de Z_M. En este caso, el potencial de contacto puede tomar valores negativos, lo que indica un potencial atractivo [**130**]. En las micelas iónicas, la atracción crece al agregar sales [**128**], y entre las no iónicas, cuando la temperatura de la solución se acerca a una temperatura crítica de desmezclado [**131**]. Estos aumentos de potencial atractivo se deben a fuerzas de van der Waals. En micelas iónicas, el agregado de sales pantallea las fuerzas culómbicas permitiendo que las micelas se aproximen lo suficiente como para que las fuerzas de van der Waals sean predominantes. Se observa que el ión Na^+ es mucho más efectivo que el Li^+ para pantallear las cargas micelares [**130**]. En el caso de las micelas no iónicas, el agua estructurada en la capa exterior colapsa al aumentar la temperatura, permitiendo la estrecha aproximación de las micelas.



Para SDS 0.05 M, U(1) se hace negativo entre 0,2 y 0,3 M de NaCl [**130**], mientras que para concentraciones menores de SDS, lo hace a concentraciones de NaCl entre 0,4 y 0,45 M [**117**]. A estas últimas concentraciones, U(1) se hace bruscamente muy negativo [**130**] con NaCl. mientras que con LiCl decrece sin ningún quiebre evidente, como puede verse en la **Figura 24**.

Figura 24: Potencial de contacto calculado (U(1)) como función de la sal agregada. Puede verse que el gran incremento en la intensidad de difusión para SDS es debida, al menos en parte, a un brusco incremento de la atracción intermicelar. Las líneas sólidas son guías visuales agregadas para acentuar los datos puntuales [**130**].

Una estimación de la distancia intermicelar necesaria para alcanzar el potencial negativo se puede calcular con la teoría de Hamaker [**123, 132, 133**]:

$$U_a(x) = \frac{A}{12(x^2 - 1)} + \frac{1}{x^2} + 2 \ln \left(\frac{x^2 - 1}{x^2}\right) \qquad (54)$$

con $x = R/\sigma$, $A \approx 33{,}1$ kJ/mol [**132**] o A = 113 kJ/mol [**117**] para SDS. Haciendo $U(1) = U_a(x)$ se puede obtener x y con el radio de la esfera equivalente se puede obtener una estima de la distancia entre superficies micelares ($y = R - 2\sigma$). Nótese que esto sólo se puede hacer cuando $U(1) < 0$, porque $U_a(x)$ es siempre negativo. En la **Tabla IV** pueden verse resultados para SDS 0,05 M.

Usualmente se encuentra un decrecimiento de D_M al aumentar la concentración del surfactante **[134]** cuando se hacen estudios de autodifusión. En el intervalo de concentraciones en el cual las interacciones intermicelares no son muy grandes, el coeficiente de autodifusión micelar D_M puede ser escrito como **[134]**:

$$D_M = D^o_M/(1 + k_f C_M) \qquad (55)$$

Tabla IV

Distancias intermicelares centro a centro ($x = R/\sigma$) y superficie a superficie ($y = R - \sigma$), calculadas suponiendo que el potencial intermicelar U(1) es debido únicamente a fuerzas de van der Waals. SDS [**130**].

[NaCl]/M	σ/nm	U(1)/kJ.mol^{-1}	R/nm	x	y/nm
		0,05 M SDS-d_2			
0,30	5,36	-0,72	6,94	1,30	1,58
0,40	5,56	-4,1	6,24	1,12	0,68
0,50	5,86	-12,5	6,21	1,06	0,33
		0,05 M LiDS-d_2			
0,40	5,22	-0,40	7,18	1,38	1,96
0,60	5,42	-1,3	6,64	1,23	1,22
0,81	5,52	-2,5	6,41	1,16	0,89

donde k_f es el coeficiente de interacción y D^o_M el coeficiente de difusión en ausencia de interacción, el cual puede ser usado para calcular el radio hidrodinámico de las micelas (a_o o R_H). Se encuentra graficando $1/D_M$ vs. C_s o C_M, obteniéndose una relación prácticamente lineal, cuya ordenada en el origen es $1/D^o_M$ y cuya pendiente es k_f/D^o_M. (**Figura 25)**. El inconveniente de este procedimiento es que el tamaño micelar puede estar cambiando cuando se cambia la concentración de micelas, lo que ocurre en la mayoría de los casos. Solo las micelas de surfactantes con grupos polares muy voluminosos son relativamente insensibles al aumento de concentración del surfactante **[135,136]**.

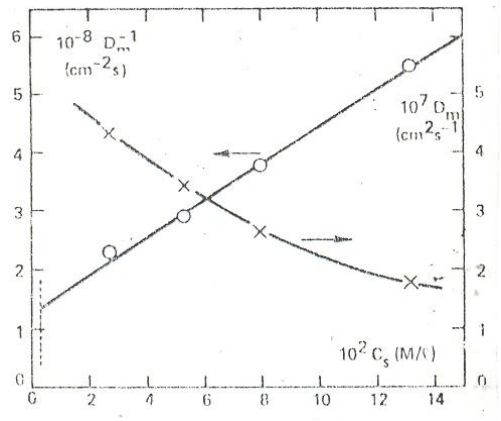


Figura 25: Variación de D_m y $1/D_m$ vs. C_s para micelas de TTAB en agua. Concentración de la probeta ($C_{16}P$) $3{,}75x10^{-4}$ M a 21,5 °C. El gráfico de D_m^{-1} vs. C se extrapoló hasta la cmc del TTAB (indicada por la línea vertical) **[65]**.

El uso de una probeta prácticamente insoluble en agua, permite encontrar D_M en función de C_s, obteniéndose así información sobre la interacción entre micelas.

En el parágrafo siguiente se mostrará una forma alternativa de tratar los datos, cuando el tamaño y forma micelares son afectados por el cambio de concentración del surfactante.

Calculo de las dimensiones micelares a partir de coeficientes de difusion

En principio, se puede calcular el radio hidrodinámico R_H de las micelas con la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \qquad (56)$$

El valor del radio hidrodinámico hallado con la ecuación (56) es influenciado por dos factores: el efecto de las interacciones intermicelares y el posible cambio de tamaño y forma de las micelas al cambiar la concentración de surfactante y de electrólito soporte.

Para calcular las interacciones intermicelares puede usarse el procedimiento de Corti y Degiorgio **[137]**, que consideran una repulsión de núcleo duro, una de Coulomb y una atracción de van der Waals, mediante un modelo propuesto por Pusey [**121**], que representa la interacción interpartícula por una interacción de una esfera dura efectiva caracterizada por un único parámetro, el radio efectivo de la esfera dura, R_{ef}, y el radio hidrodinámico R_H extraído de la ecuación de Stokes-Einstein, dando la ecuación:

$$D_M = D_{M,o}[1 + k_D(c - CMC)] \qquad (57)$$

con

$$k_D = [0{,}5 + 2(1 + x)^2(1 + 4x) - \frac{15}{8}(1 + x)^{-1}]v \qquad (58)$$

donde $x = R_{ef}/R_H - 1$ y v es el volumen específico parcial de las micelas. Corti y Degiorgio [**137**] concluyeron que $R_{ef} \approx R_H + \kappa^{-1}$, siendo κ la inversa de la longitud de Debye. Corti y Degiorgio realizaron un estudio sobre micelas de SDS en condiciones en que no son esféricas sino varillares, encontrando para SDS a 25 °C en NaCl 0,1 M $D_o = (9{,}6 \pm 0{,}2)x10^{-7}$ cm^2s^{-1} y $k_D = 15 \pm 1$ cm^3g^{-1}, cuando se mide c en $g.cm^{-3}$.

Para computar la fuerza iónica y de allí la longitud de Debye, debe saberse la concentración de iones surfactantes libres y contraiones libres. Un procedimiento habitual es tomar la concentración de iones surfactantes libres [S] como la CMC:

$$[S] = CMC \qquad (59)$$

y la de contraiones libres [X] como:

$$[X] = CMC + (c - CMC)\alpha \qquad (60)$$

donde α es la fracción de carga por grupo polar micelizado, un valor que suele ser casi invariante en una serie homóloga y del cual hay en literatura una gran cantidad de valores determinados para diferentes surfactantes. Debe notarse que estas dos ecuaciones suponen que la concentración de surfactante libre y α no varían a cualquier concentración por encima de la CMC, lo que se ha demostrado que generalmente no es cierto, mediante mediciones con electrodos selectivos. El procedimiento más correcto es encontrar [S] y [X] mediante el uso de electrodos selectivos de iones, como se muestra en el **capítulo** 12 de este trabajo.

La fracción en volumen de las micelas, v, puede calcularse si se conoce el volumen molar parcial V (cm^3/mol) del surfactante micelizado:

$$v = V.c_M/1000 \qquad (61)$$

donde c_M es la concentración molar del surfactante micelizado sobre una base monomérica:

$$c_M = c - [S] \qquad (62)$$

Es necesario comparar el valor de R_H corregido mediante la ecuación (57), con la longitud de una molécula de surfactante completamente estirada, que puede estimarse con la ecuación **[135]**:

$$l\ (\text{nm}) = 0{,}13n_C + 0{,}1704 + 2r_{ph} \qquad (63)$$

donde n_C es el número de átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada y r_{ph} es el radio de la cabeza polar hidratada, que se puede calcular con la estructura del grupo polar, o mediante mediciones de conductividad de un ion con su misma estructura, por ejemplo, formiato en el caso del grupo polar carboxilato. En este último caso:

$$r_{ph} = \frac{ZeF}{6\pi\eta\lambda_o} \qquad (64)$$

donde λ_o es la conductividad equivalente límite del ion en cuestión. Para formiato, r = 0,168 nm **[9]**.

Puede usarse como refinamiento un factor de flexibilidad $\rho \leq 1$, de donde la longitud efectiva de las moléculas sería igual a ρl **[137]**. Para dodecilsulfato de sodio, $\rho \approx 0{,}75$ **[138]**.

Si la longitud de la molécula es menor que el radio hidrodinámico, las micelas no pueden ser esféricas. En ese caso, el valor de R_H no es el radio de las micelas sino el de una esfera cuyo comportamiento hidrodinámico es igual al de la micela no esférica.

Para altas concentraciones de surfactante o electrolito soporte, las micelas son elipsoides oblatos o varillas **[139]**, y se pueden usar la siguientes ecuaciones para calcular la longitud L de una micela cuyo radio hidrodinámico es R_H **[140]**.

Varillas de longitud L y radio de sección transversal r:

$$R_H = \frac{L}{2\sigma - 0{,}19 - \frac{8{,}24}{\sigma} + \frac{12}{\sigma^2}} \qquad (65)$$

donde $\sigma = \ln(L/r)$, siendo el radio r de la varilla igual a *l*, la longitud de la molécula de surfactante. Esta ecuación puede resolverse mediante métodos numéricos.

Para elipsoides oblatos con ejes principales *a* y *b*, siendo b > a **[141]**:

$$R_H = \frac{a(b^2/a^2 - 1)^{1/2}}{\tan^{-1}\{(b^2/a^2 - 1)^{1/2}\}} \qquad (66)$$

En este caso, $l = a$ es la longitud de la molécula de surfactante, y se trata del caso más bien raro de micelas discoidales.

Una vez hallado L para micelas en forma de varillas, si este es menor que 100 nm, las micelas son rígidas, mientras que si son más largas su flexibilidad es similar a la de un gusano **[142]**. Con L y r se puede calcular entonces el volumen de la micela cilíndrica, según el modelo de un cilindro de radio r terminado en dos casquetes semiesféricos de radio r, mediante la ecuación **[136]**:

$$V_{varilla} = \frac{4\pi l^3}{3} + 2\pi l^2(L - 2l) \qquad (67)$$

Si $R_H \leq l$, entonces las micelas son esféricas y su volumen se calcula con:

$$V_{esf} = \frac{4\pi R_H^3}{3} \qquad (68)$$

Para hallar el número de agregación es necesario conocer el volumen de una molécula de surfactante micelizada con su agua de hidratación. Esto puede hacerse conociendo el número de hidratación del surfactante

micelizado y su volumen molar parcial micelizado, V_m:

$$V_{S,m} = \frac{V_m}{N_A} \qquad (69)$$

donde N_A el número de Avogadro. Si no se tienen valores experimentales del volumen molar parcial del surfactante, puede obtenerse una buena estimación mediante la ecuación **[143]**:

$$V_{S,m}\,(nm^3) = V_{CH3} + (n_C - 1)V_{CH2} + V_{ph} + n_w V_w \qquad (70)$$

donde $V_{CH2} = 0{,}02669 + 0{,}0000143t\ nm^3$, $V_{CH3} = 0{,}05108 + 0{,}0001311t\ nm^3$, donde t es la temperatura en grados centígrados **[144,145]** , V_w es el volumen del agua en la capa de Stern micelar, igual a 0,01038 nm^3 **[135]**, n_w el número de moléculas de agua de hidratación de una molécula de surfactante micelizado (que es un valor aproximadamente constante en una serie homóloga) y el volumen del grupo polar V_{ph} se puede calcular sobre la base de la geometría y composición atómica del mismo.

El número de agregación n puede ser entonces calculado mediante la relación:

$$n = \frac{V_{micela}}{V_{S,m}} \qquad (71)$$

Debe notarse que los valores de n obtenidos por este método concuerdan bastante bien con los obtenidos mediante otros, como dispersión de luz, incluso en micelas cilíndricas **[9]**. Schulz y Zapata-Ormachea **[9]** mostraron además que puede encontrarse el punto en el cual las micelas cilíndricas comienzan a enredarse, ya que al graficar el logaritmo de n vs. el logaritmo de [X], se produce un cambio de pendiente. Por encima de ese punto, los números de agregación obtenidos son irrealmente grandes.

Medicion de la concentracion micelar critica

Los métodos polarográfico y voltamétrico pueden usarse para determinar la cmc de los surfactantes. La técnica polarográfica, basada en la acción de supresión de máximos fue usada poco, debido a la necesidad de fuertes concentraciones de electrolito soporte, que afectan la cmc **[71].** Los valores de cmc de varios surfactantes catiónicos y no iónicos son idénticos a las concentraciones necesarias para suprimir justo a los máximos polarográficos **[146-148]**. Esto ocurre solamente en presencia de electrolitos **[149]** y en principio, este método no es recomendable para hallar la cmc **[71]**.

La cmc de algunos surfactantes aniónicos puede ser medida con polarografía de corriente continua, determinando el potencial de desorción, que se puede obtener sin electrolito soporte. Graficando el potencial de desorción vs. el logaritmo de la concentración, se obtiene un cambio de pendiente en la cmc **[150, 151] (V. Figuras 26 y 27).** Esta técnica se usó con Aerosol OT, dodecilbencénsulfonato de sodio, butilnaftalén sulfonato de sodio y dodecilsulfato de sodio.

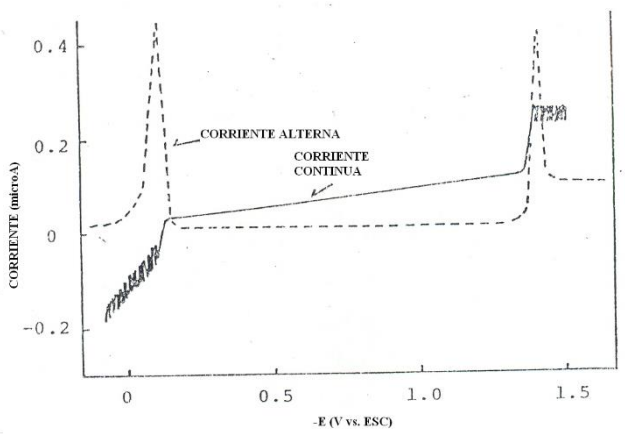


Figura 26: Polarogramas CC y CA de Aerosol OT.

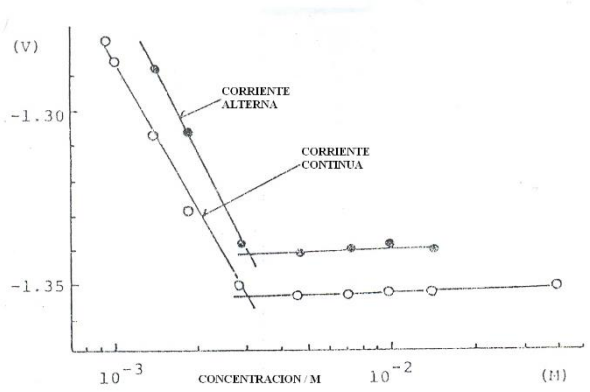


Figura 27: Potencial de desorción vs. logaritmo de la concentración, Aerosol OT.

A concentraciones superiores o igual a la cmc se observaron oscilaciones irregulares en polarogramas de corriente alterna (AC), atribuidas a la influencia de las micelas en la capacidad del electrodo **[152]**.

Graficando la capacitancia del electrodo contra la concentración del surfactante (aniónico, catiónico o no iónico), puede determinarse con polarografía de CA la cmc directamente **[153]**. Se hacen mediciones a diferentes potenciales en la región del pico de desorción diluyendo la solución del surfactante con agua.

También se puede determinar la cmc de surfactantes de diverso tipo mediante voltametría cíclica, usando una probeta electroactiva soluble en agua (ferrocianuro de potasio) de concentración constante y variando la concentración de surfactante. Si se usa un surfactante no iónico, debe emplearse un electrolito soporte (KCl). Se grafica la corriente de pico contra la concentración del surfactante, obteniéndose dos rectas que se cortan en la cmc **[154]**, como puede verse en las **Figuras 28 y 29.**

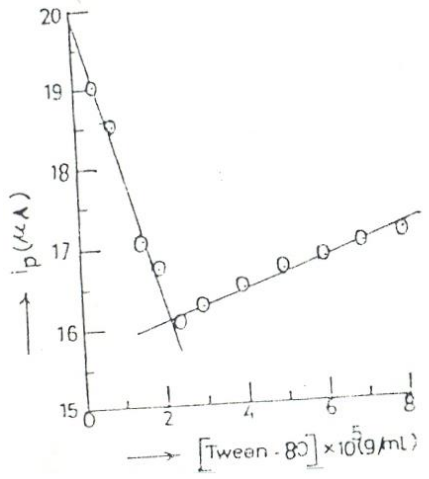


Figura 28: gráfico de la corriente de pico vs. concentración de Tween 80, concentración fija de ferrocianuro de potasio 2,5x10^{-2} M + KCl 0,5 M (fija), 25 °C. **[154]**

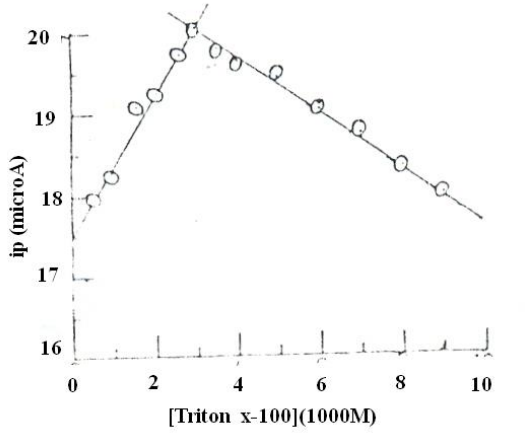


Figura 29: gráfico de la corriente de pico vs. concentración de Triton X100, concentración fija de ferrocianuro de potasio 2,5x10^{-2} M + KCl 0,5 M (fija), 25 °C. **[154]**

La **Figura 30** muestra un voltagrama cíclico (a) y un polarograma de corriente continua (b) para dodecilsulfato de cadmio debajo de la cmc. [**96**]. Andriamanampisoa y MacKay utilizaron el método para determinar la cmc del $Cd(DS)_2$ mediante el quiebre de una gráfica de la corriente límite polarográfica vs. la concentración de surfactante, como se ve en la **Figura 31.** Los resultados concordaron con los valores de cmc obtenidos por otros métodos.

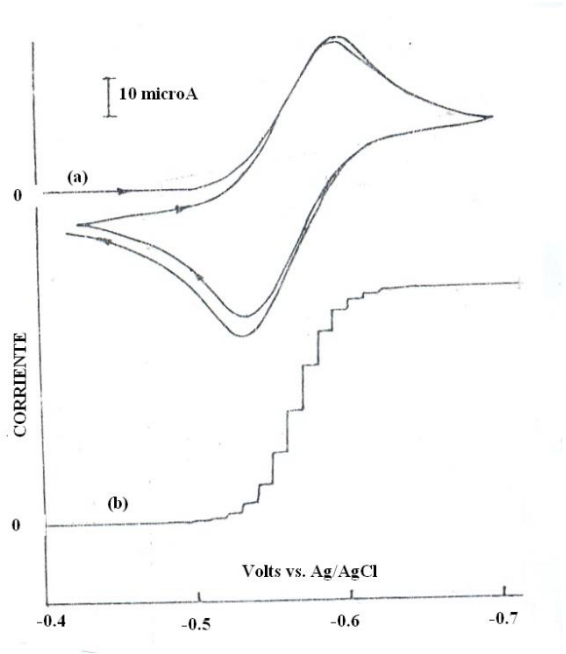


Figura 30: Voltagrama cíclico (a) y polarograma de corriente continua (b) para $Cd(DS)_2$ en solución acuosa 0,05 M $NaNO_3$. Para el voltagrama la concentración de $Cd(DS)_2$ es 5 mM, y la velocidad de barrido de 50 mV/s. [**96**]

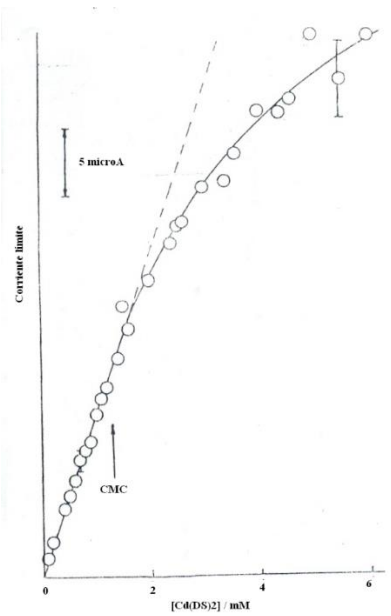


Figura 31: Corriente límite polarográfica vs. concentración de $Cd(DS)_2$ en NaCl 0,01 M. La flecha indica la cmc obtenida por datos potenciométricos. [**96**]

Valores de coeficientes de difusión.

Pueden encontrarse valores de coeficientes de difusión mutua de una serie de electrólitos en agua en la referencia [**155].**

A continuación se dan varios valores de coeficientes de autodifusión micelares de micelas esféricas, obtenidos por diferentes métodos, como ejemplos. Las micelas esféricas se caracterizan por coeficientes de autodifusión del orden de (1,5 a ,.6)x10^{-6} cm^2s^{-1}, mientras que las micelas cilíndricas presentan valores de D del orden de 10^{-8} cm^2s^{-1} [**9,10**,**156**].

Dodecilsulfato de sodio

Stigter y col. [**5**] midieron el coeficiente de autodifusión micelar de SDS en función de la concentración de electrólito soporte agregado (NaCl). Los datos de los valores medidos, mediante un método clásico de autodifusión con micelas marcadas con colorante, fueron los mostrados en la **Figura 32** a 25 °C. Los valores de D de las micelas en la cmc fueron 1,099x10^{-6} cm^2s^{-1} para SDS en agua, 1,050x10^{-6} cm^2s^{-1} en NaCl 0,03 M y 1,028x10^{-6} cm^2s^{-1} en NaCl 0,1 M.

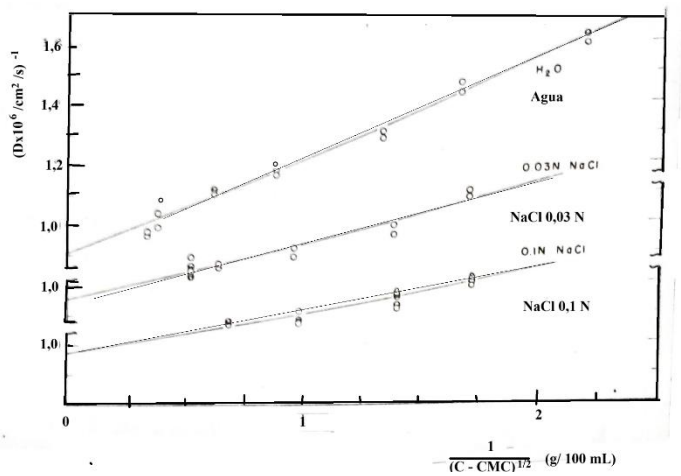


Figura 32: extrapolación del coeficiente de autodifusión de micelas de SDS a la cmc [**5**].

Otros valores de literatura son (1-1,1)x10^{-6} cm^2s^{-1} [**157,158**], 1,2x10^{-6} cm^2s^{-1} [**91**], (0,86 ± 0,18)x10^{-6} cm^2s^{-1} [**159**], 0,8x10^{-6} cm^2s^{-1} [**160**], (1,233 ± 0,142) x10^{-6} cm^2s^{-1} [**161**].

Tabla V

Coeficientes de autodifusión micelar de otros alquilsulfatos de sodio [**162**]

en NaCl 0,1 M		en NaCl 0,2 M	
n_C	$Dx10^6cm^2s^{-1}$	n_C	$Dx10^6cm^2s^{-1}$
8	1,562 ± 0,019	8	1,493 ± 0,051
10	1,224 ± 0,004	9	1,335 ± 0,05
11	1,091 ± 0,008	10	1,210 ± 0,005
12	0,9628 ± 0,0028	11	1,081 ± 0,080
		12	0,9579 ± 0,0037

La **Figura 33** muestra los coeficientes de difusión micelares de alquilsulfatos de sodio en función de la c - cmc, para distintas longitudes de cadena.

Alquilsulfonatos de sodio: decil: D = (1,14 ± 0,16)x10^{-6} cm^2s^{-1}, dodecil: D = (0,86 ± 0,18) x10^{-6} cm^2s^{-1}, tetradecil : D = (0,76 ± 0,04) x10^{-6} cm^2s^{-1} [**163**]

Di/triisopropilnaftalénsulfonato de sodio en NaCl. 0,1 M D = (0,74 ± 0,04)x10^{-6} cm^2s^{-1} [**164**]

Cloruro de dodecilpiridinio: D = 0,94x10^{-6} cm^2s^{-1} [**165**]

Cloruro de tetradecildimetilamonio: D = 1,02x10^{-6} cm^2s^{-1} [**165**].
Cloruro de dodeciltrimetilamonio: D = (2,22 ± 0,01) x10^{-6} cm^2s^{-1} [**166**]

Bromuro de tetradeciltrimetilamonio: 1,09 x10^{-6} cm^2s^{-1} [**167**].

Bromuro de hexadeciltrimetilamonio : (0,97-0,74)x10^{-6} cm^2s^{-1} [**105**]

Triton X -100: D = 6,2x10^{-7} cm^2s^{-1} [**163**]
Tween 80: D = 6,78x10^{-7} cm^2s^{-1} [**163**]

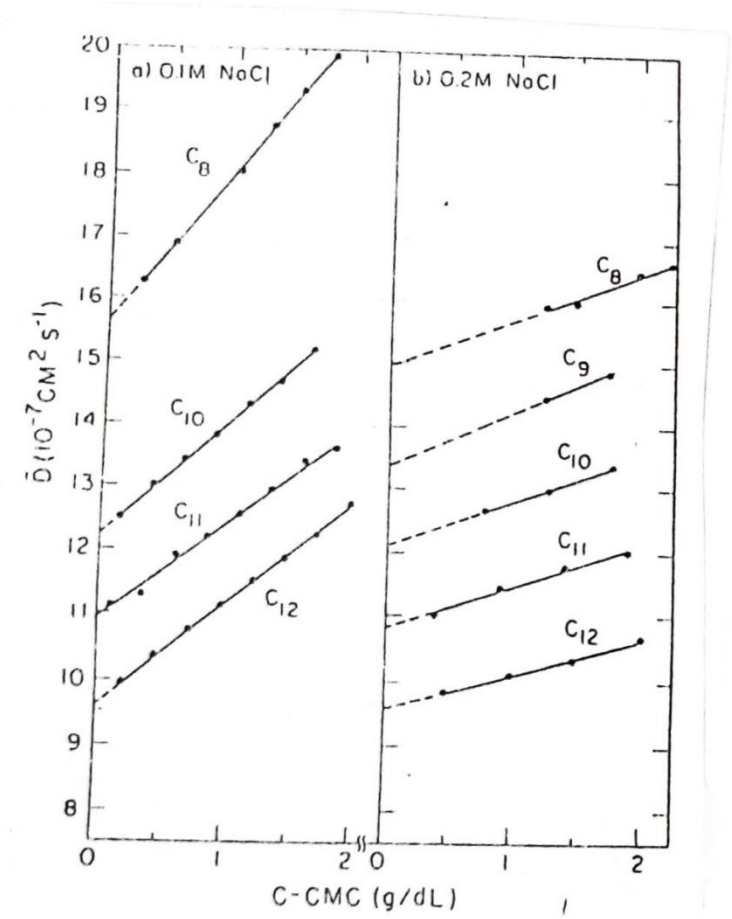


Figura 33: coeficientes de difusión media de micelas de alquilsulfatos de distinta longitud de cadena, graficados vs. c-cmc (g/L) a 25 °C, obtenidos por difusión de luz cuasielástica, en a) NaCl 0,1 M, b) NaCl 0,2 M. [**162**]

Micelas mezcladas

La voltametría cíclica se ha usado para verificar algunas suposiciones comúnmente aceptadas en el estudio de micelas mezcladas [174]. La dependencia de n con la composición de la mezcla de surefactantes y la concentración total de la mezcla cataniónica de oleato de sodio (NaOl) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) se ha analizado bajo consideraciones termodinámicas y estéricas, incluyendo la afinidad de las moléculas del agua con el doble enlace de la cadena de los iones oleato. Los resultados sugieren que la composición de las micelas mezcladas debe cambiar con la concentración total c. En consecuencia, las técnicas basadas en la suposición de que la composición de micelas mezcladas no cambia con la concentración deben ser usadas con precaución.

Como se muestra en la **Figura 34**, el coeficiente de difusión de micelas mezcladas en función de la composición total y la concentración del sistema NaOl-CTAB tiene un comportamiento complejo. En la **Figura 3SSS** se grafica la dimensión mayor de las micelas en función e la concentración y la composición de las mezclas, mostrando la evolución de esferas a varillas rígidas, luego a micelas cilíndricas flexibles y finalmente a micelas cilíndricas enredadas. Como ya se mencionó, cuando las micelas cilíndricas se enredan, los valores de L obtenidos no son realísticos debido al movimiento restringido. Además, esas grandes micelas probablemente incluyen más de una molécula de probeta electroactiva, y en algunos casos alguna(s) de esas moléculas de probeta probablemente no puedan acceder al electrodo.

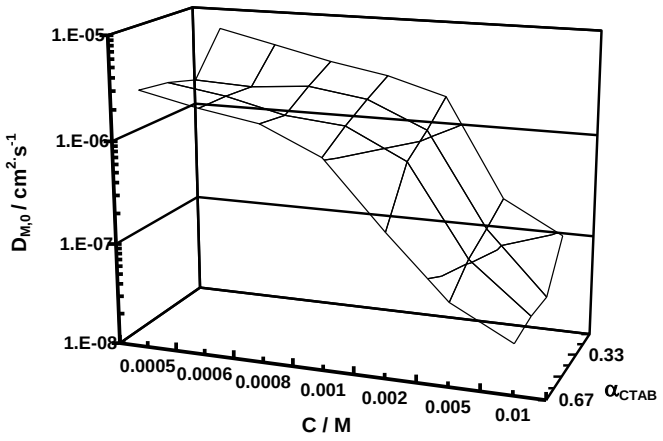


Figura 34: Valores de $D_{M,0}$ en función de la concentración y la fracción molar de CTAB (α_{CTAB}.) en mezclas acuosas NaOl-CTAB [174].

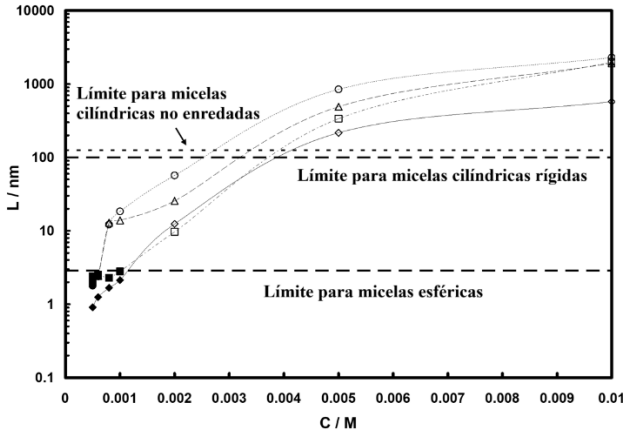


Figura 35: La dimensión más grande de las micelas L en función de la concentración y α_{CTAB} = 0 (◊,♦), 0.33 (□, ■), 0,5 (Δ,▲) y 0,667 (O,●). Los símbolos huecos representan micelas cilíndricas, mientras que los llenos corresponden a esféricas [174]

La polarografía se ha usado en el estudio de microemulsiones concentradas que no se pueden estudiar por difusión de luz [175]. Zana y Mackay [176] demostraron que esos métodos no solo pueden ser usados para obtener el tamaño de los agregados sino también para estudiar la interacción interagregados y la partición de las sustancias electroactivas entre los agregados y el solvente.

BIBLIOGRAFIA

1.-G.S.Hartley y G.S.Runnicles, *Proc. Roy. Soc. (London)* **168A**, 420 (1938).
2.-J.W.McBain y T.H. Liu, *J. Am. Chem. Soc*., **53**, 59 (1931).
3.-M.E.L.McBain, *J.Am. Chem. Soc.*, **55,** 545 (1933).
4.-D. Stigter, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 379 (1967).
5.-D. Stigter, R.J.Williams y K. J. Mysels, *J. Phys. Chem.* **59**, 330 (1955).
6.-I. Cohen y A.E. Vassiliades, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1781 (1961).
7.-R.M. Mazo, *J. Chem. Phys.*, **70**, 3345 (1966).
8.-J. Clifford y B.A. Pethica, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3345 (1966).
9.-P.C.Schulz y Zapata-Ormachea, M.L., *Colloid Polym. Sci.* **272**, 1559 (1994)
10-.-Schulz, P.C., *Colloid Polym. Sci.***273**, 288 (1995)

11.-L.J.Gostling, en *"Advances in Protein Chemistry"*, M.L. Anason, K. Bailey y J.T.Edsall, eds., vol. XI, Academic Press, New York, (1956).
12.-A. L.Geddes y R. B. Pontius, en *"Technique of Organic Chemistry"* (A. Weissberger, Ed.), part II, vol. I, Wiley- Interscience, New York (1960).
13.-R.A. Robinson y R.H.Stokes, *"Electrolyte Solutions"*, 2nd ed., Academic Press, New York (1959).
14.-H.S. Harned y b.B.Owen, *"The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions"*, 3rd. ed., Reinhold, New York (1958).
15.-L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **46**, 241 (1945)
16.-G.S.Hartley y J. Crank, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 801 (1949).
17.-Phillies GDJ, *J. Colloid Interface Sci*. **86,** 226 (1982)
18.-Chen, SH, Yip, S, Eds. *"Spectroscopy in Biology and Chemistry, Neutrons, X-Ray, Laser",* Academic Press, New York (1979)
19.-Phillies GDJ, *J. Chem. Phys.*, **60**, 983 (1974)
20.-Phillies GDJ, *J. Chem. Phys.* **60**, 976 (1974)
21.-Hall RS, Oh YS, Johnson CS, *J. Phys. Chem*. **84**, 756 (1980)
22.-Ackerson BJ, J. Chem. Phys. 69, 684 (1978)
23.-Dieterich W, Peschel I, *Physica* **95A**, 208 (1979)
24.-Marqsee JA, Deutch JM, *J. Chem. Phys*. **73**, 5397 (1980)
25.-Phillies GDJ, *J. Chem Phys.* **74**, 2436 (1981)
26.-Mazo RM, *J. Chem Phys*. **43**, 2873 (1965)
27.-Gros G, *Biophys. J*., **22**,453 (1978)
28.-Jones CR, Johnson CS, Jr., Penninston JT, *Biopolymers* **17**, 1581 (1978)
29.-Phillies GDJ, Benedek GB, Mazer NM, *J. Chem. Phys.* **65** 1883 (1976)
30.- G.G. Stokes, *Trans. Cambridge Phil Soc*., **911**, 8 (1851).
31.-F. Perrin, *J. Phys. Radium*, **7**, 1 (1936).
32.-R. Simha, *J. Phys. Chem.*, **44**, 25 (1940).
33.-J.T. Yang, en *"Advances in Protein Chemistry"* (C.B. Anfinsen, M.L. Anson, K. Bailey y J. T. Edsall, eds.) vol. XVI, Academic, New York (1951).
34.-L.M. Kushner, W.D. Hubbard Y R.A. Parker, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **59**, 113 (1957).
35.-E. W. Anacker, *J. Phys. Chem.*, **62**, 41 (1958).
36.-G. D. Hartley, *J. Phys. Chem.*, **57**, 87 (1953).
37.-K.J. Mysels y D. Stigter, *J. Phys. Chem.*, **57**, 104 (1953).
38.-N.V. Hakala, *Ph.D. Thesis*, Univ. of Winsconsin (1943).
39.-K. Granath, *Acta Chem. Scand.*, **7**, 297 (1953).
40.-K.J. Mysels y L.H. Princen, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1696 (1959).
41.-J. S. Anderson y K. Saddington, *J. Chem. Soc.*, S381 (1949).
42.-F. Booth, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1956 (1954).
43.-D. Stigter, R. Williams y K.J. Mysels, *J. Phys. Chem.* **59**, 330 (1968).
44.-B. Lindman, M. Puyal, N. Kamenka, B. Brun, G. Gunnarsson, *J. Phys. Chem.* **86**, 1702 (1982).
45.-Lindman, B., Puyal, M., Kamenka, N. Rymdén, R., Stilbs, P., *J. Phys. Chem.*, **88**, 5068 (1984).
46.-Cazabat, M.A., Chatenay, D. Langevin, D., Meunier, L., Leger, L., en *"Surfactants in Solution"*, Mittal, K.L., Lindman, B., Eds., Plenum Press, New York, vol. 8., p. 729 (1984)
47.-Candau, S. Zana, R., *J. Colloid Interface Sci.*, **84**, 206 (1981).
48.-Mazer, N. Benedeck, G. Carey, M., *J. Phys. Chem.*, **80**, 1075 (1976)
49.-Osteryoung J, *Accounts Chem. Res*. **26**, 77 (1993)
50.- Camacho L, Ruiz JJ, Serna C, Molina A, Martínez-Ortiz, F, *Can J. Chem.* **72**, 2369 (1994)
51.- Bond AM, Svestka M, *Collect Czech. Chem. Commun*, **58** 2769 (1993)
52.-Ching S, Dudek R, Tabet E, *J. Chem. Educ.* **71,** 603 (1994)
53.- Papadopoulos N, Hasiotis C, Kokkinidis G, Papanastasiou G, *Electroanalysis* **5**, 99 (1993)
54.- Browning DR, Ed. *Electrometric Methods*, Mc. Graw Hill, London (1969)
55.- *Handbook of Modern Polarographic and Voltammetric Analysis* , AMEL Instruments (1994)
56.-Wrightman, RM, *Anal. Chem.*, **53**, 1125A (1981)
57.-Howell, JO, Wrightman, RM, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3915 (1984)
58.-Wrightman, RM y Wipf DO, en *Electroanalitical Chemistry*, Bard, AJ, Ed., vol. 15, Marcel Dekker, New York, p. 249 (1988)
59.-Wang, Z., Owlia, A., Rusling, JF, *J. Electroanal. Chem.* **270**,407 (1989)
60.-Owlia, A, Wang, Z., Rusling, JF, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 509 (1989)
61.- Rusling, JF, Wang, Z.,Owlia, A, *Colloids Surfaces*, **48**, 173 (1990)
62.-Chen, JW, Georges, J., *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 205 (1986)
63.-H.W. Hoyer y J. Novodoff, J. Colloid Intrerface Sci., 26(4), 490 (1968).

64.-D.J. Macero y C.L. Ruffs, *J. Electroanal. Chem.*, **7**, 328 (1964).
65.-R. Zana y R. A. Mackay, *Langmuir* **2**, 109 (1986).
66.- J. Novodoff, H.L. Rosano y H. W. Hoyer, *J. Colloid Interface Sci.*, **38(2)**, 424 (1972).
67.-Mackay, R., Dixit, N., y Agarwal, R., *A.C.S. Symp. Ser. N°177*, 179 (1982).
68.- R. Mackay, en *"Microemusions"*, Robb, I., Ed., Plenum Press, New York (1982), p. 207.
69.-R. Mackay, N. Dixit, N., Agarwal, R., y Seiders, P., *J. Dispersion Sci. Technol.*, **4**, 397 (1983).
70.-R. A. Mackay, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **82**, 1 (1994)
71.-Shinozuka, N., Hayano, S., en K.L.Mittal, Ed., *"Solution Chemistry of Surfactants"*, vol. 2, Plenum, New York, 599 (1979).
72.-Frank SG, Zograff G, *J. Pharm. Sci*. **58**, 993 (1969)
73.-Kaifer, AE, Bard, AJ, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4876 (1985)
74.-Owgang, J., Bard, AJ, *Bull. Chem. Soc. Japn.*, **61**, 17 (1988)
75.-Feess H, Wendt, H, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 297 (1980)
76.-Georges, J., Desmettre, S., *J. Dispersion Sci. Technol.*, **7**, 21 (1986)
77.-Texter, J., Beverly, T., Templar, ST, Matsubara, T., *J. Colloid Interface Sci.*, **120**, 389 (1987)
78.-Berthod, A., in RA Mackay and J.Texter, *"Electrochemistry in Colloids and Dispersions"*, VCH Publishers, New York, p. 137 (1992)
79.-Mackay, RA, Dixit, NS, Hermansky, C, Kertes, AS, *Colloids Surfaces*, **21**, 27 (1986)
80.- Hashino. K., Saji, T., Ohsawa, Y., Aoyagui, S., *Bull. Chem. Soc. Japn.*,**57**, 1685 (1984).
81.-Verrall, RE, Milioto, S, Giraudeau, A., Zana, R., *Langmuir*, **5** 1242 (1989)
82.-Zana, R., in *Surfactant Solutions, News Methods of Investigation*, Zana, R., Ed., Marcel Dekker, New York (1987) cap. 5.
83.-Zana, R., Mackay, RA, *Langmuir*, **2**, 109 (1986)
84.-Offen, H., Dawson, D., Nicoli, D., *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 118 (1981).
85.-Hayano, S., Shinozuka, N., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1469 (1969)
86.-Georges, J., Desmettre, S.,*Electrochim. Acta*, **31**, 1519 (1986)
87.- Georges, J., Desmettre, S. *Electrochim. Acta*, **29**, 521 (1984).
88.-39.-MacKay R, Dixit N, Agarwal, R, en *Inorganic Reactions in Organized Media*, Holt SL, ed. ACS Symp. Ser. 177.
89.-Berthod A, Geoirges J, *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 194 (1985)
90.-Berthod A, Geoirges J, *Analit. Chim. Acta*, **147**,41 (1983)
91.-MacKay R, Dixit N, Agarwal R, Seiders R, *J. Disp. Sci. Technol.* **4**, 397 (1983)
92.-Zana R, MacKay R, *Langmuir* **2**, 109 (1986)
93.-Ko, YC, Ree J, Chung KH, *Bull. Korean Chem. Soc*. **18(1)**, 113 (1997)
94.-R.E. Verrall, S. Milioto, A. Giraudeau y R. Zana, Langmuir, 5, 1242 (1989).
95.-Avranas, A., Sazou, D., *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 309 (1994).
96.-Adriamanampisoa R., Mackay, R.A., *Langmuir*, **10**, 4339 (1994).
97.-Saji, T., Hoshino, K., Aoyagui, S, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6865 (1985).
98.-P.C.Schulz, M.E.Hernández-Vargas y J.E. Puig, *Latin American Appl. Res.*, **25**, 153 (1995).
99.-Harwell,JH, Haskins, TC, Schecter, RS, Wade, W, *Langmuir*, **1**, 251 (1985)
100.-Schmid RW, Reilley, CN, *J. Am. Chem.Soc.*, **80**, 2087 (1958)
101.-Franklin, TC, Sidarous, L. *J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci. Technol.***124**,65 (1977) - Franklin, TC, Honda, T. in *Micellization, Solubilization and Microemulsions.*, KL MIttal, ed. **Vol 2**, pp 617-626 Plenum, New York (1977)
102.-Franklin TYC, Nnodimele, R., Adeniyi WK , Hunt, D, *J. Electrochem. Soc*., **153**, 1944 (1988).
103.-Franklin, TC, Mattew, S, in *Micellization, Solubilization and Microemulsions.*, KL MIttal, ed. **Vol 10**, pp 267-288, Plenum, New York (1989)
104.-Zana, R, Mackay, RA, *Langmuir*, **2**, 109 (1986)
105.-Dayalan, E., Qutubuddin, S, Texter, J., in RA Mackay and J.Texter, *"Electrochemistry in Colloids and Dispersions"*, VCH Publishers, New York, p. 119 (1992)
106.-Wang, Z., Owlia, A., Rusling, J.F., *J. Electroanal. Chem.*, **270**, 407 (1989).
107.-Owlia, A., Wang, Z, Rusling, J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5091 (1989).
108.-Rusling, J.F., Wang, Z. Owlia, A., *Colloids Surfaces*, **48**, 173 (1990).
109.-Chen, J.W., Georges, J., *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 205 (1986).
110.-Texter, J., *J. Electroanal. Chem.*, **304**, 257 (1991)
111.-Evans, DH, *J. Electroanal. Chem.*, **258**, 451 (1989)
112.-Rusling, JF, Shi, SN, Kumosinski, TF, *Anal. Chem.*, **60**, 1260 (1988)
113.-Mackay, RA, *L'Actualité Chimique*, **3**, 161 (1991)
114.-Phillies GDJ, Wilsa PR, *J. Chem. Phys*., **75**, 508 (1981)
115.-Felderhof BU, *J. Phys. A*, **11**, 929 (1978)

116.-Batchelor, GK, *J. Fluid Mech.* **74**, 1 (1976)
117.-Corti M., Degiorgio V, *J. Phys. Chem*. **85**, 711 (1981)
118.-Mazer NA, Carey MC, Benedek GB, en *"Micellization, Solubilization and Microemulsions",* Mittal KL, Ed., p.359, Plenum, New York (1977)
119.-Tausk RJM, Overbeek JTC, *Biophys. Chem*. **2,** 175 (1974)
120.-Cheng DCH, Gulari E, *J. Colloid Interface Sci.* , **90(2**), 410 (1982)
121.-Pusey, PM, en *"Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy",* Cumming HZ, Pike ER, Eds., p. 387 , Plenum , New York, (1975)
122.-Verwey EJW, Overbeek JTG, *"Teory of the Stability of Lyophobic Colloids"*, Elsevier , New York (1948)
123.-Hamaker HC, *Physica* **4**, 1058 (1937)
124.-Hogg R, Healy TW, Feuerslenau DW, *Trans Faraday Soc*. **62**, 1638 (1966)
125.-Anderson JL, Rauch F, Morales A, *J. Phys. Chem.* **82**, 608 (1978)
126.-Israelachvili JN, Adams GE, *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, **74,** 975 (1978)
127.-Lindman B, Wennerstrom W, *Top Curr. Chem*. **87**, (1979)
128.-Bendendouch D, Chen S-H, *J. Phys. Chem*. **88,** 648 (1984)
129.-Hayter JB, Penfold J, *Mol. Phys*. **42,** 109 (1981)
130.-72.-Berr, SS, Jones RRM, *Langmuir* **4**, 1247 (1988)
131.-Hayter JB, Zulauf M, *Colloid Polym. Sci.* **260**, 1023 (1982)
132.-Hayter JB, Colloid Polym. Sci. 260, 1023 (1982)
133.-van Mengen WI, Snook I, *Fraday Discuss Chem. Soc*. **65**, 92 (1987)
134.- Cebuba, D.J., Otterwill, R.H., Ralston, J. y Pusey, N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 2585 (1981).
135.-Schulz, P.C., *Colloid Polym. Sci*., **269**, 612 (1991)
136.-Schulz, P.C., *J. Colloid Interface Sci.*, **152**, 333 (1992).
137.-Corti,M., Degiorgio, V, *Ann. Phys*., **3**, 303 (1978).
138.-Tanford, C., *J. Phys. Chem.*, **78**, 2469 (1974) - *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **71**, 1811 (1974).
139.-Tanford, C., *J. Phys. Chem.*, **78**, 2469 (1974) - *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **71**, 1811 (1974).
140.-Young, CY, Missel, PJ, Mazer, NA, Benedek, GB, *J. Phys. Chem.*, **82(12)**, 1375 (1978)
141.-Perrin, F., *J. Phys. Radium [7]*, **7**, 1 (1936).
142.-Imae, T, Ikeda, S., *J. Phys. Chem.*,**90** 5216 (1986)
143.-P.C.Schulz, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **69**, 185 (1981)
144.-Gruen, DW, *J. Phys. Chem.* **89**, 146 (1986)
145.-Gruen, DW, de Lacey, EHB, in Mittal KL, Lindmann, B, Eds. *Surfactants in Solution*, Plenum Press, New York, (1984)]
146.-Colichman, E.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4036 (1950)
147.-Tamamushi, R., Yamanaka, T., *Bull. Chem. Soc. Japn.*,**28**, 673 (1955)
148.-Malik, W.U., Chand., P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 446 (1966)
149.-Malik, W.U., Thamb, O.P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 170 (1972)
150.-Hayano, S., Shinozuka, N., Fujihira, M., Suzuki, H., *Seisankenkyu*, **22**, 407 (1970)
151.-Shinozuka, N., Suzuki, H., Hayano, S., *Kolloid Z. u. Z. Polym.*, **248**, 959 (1971)
152.-Pályi, G., *Kolloid Z. u. Z. Polym.*,**249**, 1158 (1971)
153.-Vollardt, D., *Tenside Detergents*, **12**, 225 (1975)
154.-Mandal, A.B., Nair, B.U., Ramaswamy, D., *Langmuir*, **4**, 736 (1988).
155.-Lobo, VMM, *Pure & Appl. Chem.* **65(12),** 2613 (1993)
156.-Imae T**, J. Phys. Chem. 93**, 6720 (1989)
157.-Evans DF, Mukherjee S, Mitchell DJ, Ninham BW, *J. Colloid Interface Sci*. **93(11),** 184 (1983)
158.-Kamenka N, Haouche G, Faucompre B, Brun B, Lindman B, *J. Colloid Interface Sci*, **108(2**) 451 (1985)
159.-Mysels KJWilliams RJ, Stigter D, *J. Phys. Chem***. 59,** 330 (1955)
160.-Weinheimer RM, Evans DF, Cussler EL, *J. Colloid Interface Science* **80**, 357 (1981)
161.-Missel PJ, Mazer NA, Benedek JB, Carey MC, *J. Phys. Chem*. **87**, 1264 (1983)
162.-Missel PJ, Mazer NA, Benedek JB, Carey MC, *J. Phys. Chem*. **87**, 1264 (1983)
163.-Mandal AB, Nair BV, Ramaswamy D, *Langmuir* **4,** 736 (1988)
164.-Dayalan E, Qutubuddin S, Texter J, *J. Colloid Interface Sci*. **158**, 248 (1993)
165.-Johnson KA, Westerman-Clark GB, Shah DO, Langmuir 5(4), 933 (1989)
166.-Parker, RA, Wasik SP, *J. Phys.Chem*. **63**, 1921 (1959)
167.-Zana R, Mackay RA, *Langmuir* **2**, 109 (1982)
168.-EN Schulz, EP Schulz, PC Schulz, Chapter 9, "*Electrochemistry of Surfactants*", pp. 261-285, en "Application and Characterization of Surfactants," INTECH, Rijeka, Croacia, (2017)
169.-Schulz PC, Zapata-Ormachea M, Sodium Hexadecanoate Micellar Aggregation Number. *Colloid Polymer Sci.* 1994**; 272**: 1259-1263

170.-Golzález-Velasco, J., *Métodos experimentales en Electroquímica*. Volumen 2, cap. 1: Polarografia, U. Autónoma de Madid (2020)
171.-Skoog DA, Leary JJ, *Análisis instrumental*, ° ed., McGraw Hill, Madrid, 1994]
172.-Geiger, W. E.; Barriere, F., "Organometallic Electrochemistry Based on Electrolytes Containing Weakly-Coordinating Fluoroarylborate Anions", *Accounts of Chemical Research* 2010, volume 43, pp. 1030-1039
173.-Voltametría cíclica, Wiipedia, consultado9/5/22025
174.-Miraglia DB, Schulz EN, Rodriguez JLM, Schulz PC, Salinas D. effect of the Concentration And Composition On The Size And Shape Of Micelles Of Sodium Oleate -Cetyltrimethylammonium Bromide Mixtures. *J Colloid Interface Sci*, 2010; **351**: 197-202
175.- Mackay R, Dixit N, Agarwal N, Seiders R, Diffusion measurements in microemulsions. *J. Dispersion Sci. Technol.* 1983**; 4:** 397-407].
176.- Zana R, Mackay RA. Polarographic measurement of micellar diffusion coefficients, *Langmuir* 1986; **2**: 109 -113

-11-

TENSAMETRIA DE SISTEMAS CON SURFACTANTES

Estudio electroquímico de la adsorción de surfactants a superficies.

Las monocapas de surfactantes sobre superficies sólidas tienen el potencial de modificar tanto el comportamiento químico como el electroquímico de la interfase entre el sólido y el electrolito [146] Esas películas tienen muchas aplicaciones en áreas tales como flotación, recuperación de petróleo, detergencia [147] , y moldeado de nanopartículas metálicas [148, 149]. A este respecto, la síntesis de nanopartículas (NP) en microemulsión ha devenido un tópico muy activo desde comienzos de los años 1980, cuando fueron preparadas las primeras soluciones coloidales de nanopartículas de platino, paladio y rodio metálicos [150]. Desde entonces, se ha sintetizado una gigantesca variedad de nanopartículas en agua en aceite y en agua en sistemas fluidos supercríticos.

La formación de monocapas de surfactantes sobre superficies sólidas está sujeta a investigación intensiva, con tópicos yendo desde la influencia de la estrucrtura de las moléculas de surfactante [151, 152], a la hidrofilicidad / hidrofobicidad de la superficie sustrato [153], y la fuerza iónica y la naturaleza del contraión [154].

La carga de la superficie sólida también tierne un impacto significativo sobre el arreglo superficial de surfactantes iónicos y no iónicos [155]. El estado eléctrico de la superficie juega un rol clave en determinar la morfología de los surfactantes sobre la superficie sólida, y a diferencia de otros factores de forma determinantes, tales como el parámetro de empaquetamiento de los surfactantes [156], el parámetro eléctrico puede ser fácilmente ajustado *in situ*, proveyendo un medio modulable para controlar películas de materia blanda condensada [157]. Por esta razón la electroquímica provee un conjunto ideal de herramientas para el estudio del efecto de la carga sobre el comportamiento de moléculas adsorbidas de surfactantes. Eligiendo un sustrato conductor, tal como oro, se tiene la oportunidad única de investigar la influencia de la densidad de carga y en consecuencia del campo electrostático sobre la agregación de las moléculas de los surfactantes sobre la superficie [158-163].

***

La ***tensametría*** es una expresión general para un número de técnicas electroquímicas que tratan del estudio de los fenómenos de adsorción en la interfase electrodo metálico-solución. El nombre fue originalmente propuesto por Breyer y Hacobian [**1,2]** y está compuesto de ***tens*** (de tensión superficial) y ***ametría***, medición, como en voltametría. Puesto que muchos surfactantes se adsorben en la interfase electrodo/solución, la técnica puede ser usada para su análisis. Entre las ventajas de esta técnica están su velocidad y amplia aplicabilidad para el análisis de sustancias tensoactivas. Sin embargo, es poco selectiva, y se necesitan equipos sofisticados y analistas bien entrenados. En ciertos casos, como el análisis relacionado con la contaminación del medio ambiente, la falta de selectividad no es una desventaja. La sensibilidad es un ítem importante en la evaluación de una técnica analítica. Un límite de detección bajo es fundamental para detectar trazas. Originalmente, la tensametría con electrodo gotero de mercurio tenía límites de detección insatisfactorios, pero actualmente, con los electrodos de gota de mercurio pendiente controlada por computadora, los límites de detección bajaron a 0,1 ppm. Por otro lado, la técnica permite obtener importante información acerca de la fisicoquímica de adsorción, incluyendo la cinética, orientación y agregación de los adsorbatos en la interfase electrodo/solución.

Fenómenos electrocapilares

El estudio de los ***fenómenos electrocapilares*** proporciona datos acerca de la estructura de la doble capa eléctrica y acerca de la naturaleza de una serie de procesos químicocoloidales desarrollados durante la interacción de los iones (e incluso sustancias no iónicas) con el límite de separación de las fases. Los *fenómenos electrocapilares* surgen de la influencia que la carga de la interfase ejerce sobre la tensión superficial. Estos fenómenos se examinan más detalladamente en los cursos de electroquímica, y aquí nos limitaremos a analizar solamente aquellas leyes generales de los fenómenos electrocapilares que son de sustancial necesidad en el examen del carácter específico de la adsorción de las sustancias tensoactivas.

El dispositivo que utiliza el electrodo de gotas de mercurio para llevar a cabo sobre él la medida de la tensión superficial como función del potencial aplicado y de la composición de la solución se denomina ***electrómetro capilar.*** La **Figura 1** muestra un esquema de este dispositivo de medida. El aparato consta de una columna de mercurio, cuyo extremo termina en un capilar de punta troncocónica, que va unido por medio de un tubo de goma a un depósito con mercurio, cuya altura puede ser variada. Bajo el peso de una columna de mercurio este penetra

en el capilar. Dentro del capilar se forma un menisco convexo de mercurio, cuya posición más baja se puede determinar aplicando una lupa al borde inferior del tubo capilar.

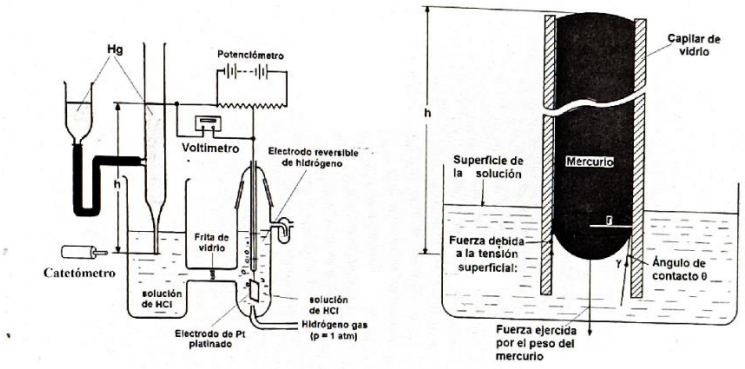


Figura 1. Esquema de un electrómetro capilar. En la izquierda puede verse cómo se determina la altura h de la columna de mercurio. En la derecha de la figura, se representan las fuerzas que actúan sobre el mercurio en el capilar. Descripción en el texto.[164]

En la izquierda de la **Figura 1** puede verse como se determina la altura h de la columna de mercurio. Al cambiar el valor del potencial, lo cual se hace desplazando el contacto sobre la resistencia del potenciómetro, se produce una variación en la tensión superficial del mercurio, que se pone de manifiesto en un desplazamiento del mercurio dentro del capilar. El depósito de mercurio, que va unido por medio de un tubo de goma a la columna de mercurio, se cambia de posición (hacia arriba o hacia abajo) hasta que el nivel del mercurio en el capilar recupera su posición inicial, lo cual puede ser determinado con precisión mediante un microscopio o catetómetro. Este movimiento del depósito da lugar a un desplazamiento del nivel superior de mercurio que se puede medir con una regla graduada. De este modo se mide h, que es la distancia entre el nivel del Hg en la columna y en nivel inferior, situado dentro del capilar. En la derecha de la figura, se representan las fuerzas que actúan sobre el mercurio en el capilar. El radio del menisco es aproximadamente igual al radio del capilar, r. La tensión superficial ejerce una fuerza F de dirección perpendicular y de sentido hacia arriba, que tiende a sostener al mercurio dentro de la columna y cuya cuantía viene dada por:

$$F_{ts} = 2\pi r\sigma . \cos\theta \qquad (1)$$

donde r es el radio del capilar, σ la tensión superficial y θ el ángulo de contacto en el menisco, entre el mercurio y el vidrio ($\theta \cong 0^o$, por lo que cos θ = 1). Esta fuerza se opone a la F_{cHg} ejercida por el peso de la columna de mercurio de altura h y de radio r (por lo que su volumen viene dado por $V_{Hg} = \pi r^2 h$), que es de la misma dirección, pero de sentido contrario (hacia abajo) a la F_{ts} y que viene dada por:

$$F_{cHg} = \rho_{Hg} (\pi r^2 h) g \qquad (2)$$

Y en el equilibrio:

$$2\pi r\sigma . cos\theta = \rho_{Hg}(\pi r^2 h)\, g \Rightarrow \sigma = \frac{\rho_{Hg} rhg}{2\cos\theta} \approx \frac{\rho_{Hg} rhg}{2} \qquad (3)$$

De acuerdo con esta ecuación, midiendo h como función de E, se obtienen los valores de la tensión superficial como función del potencial. Para calibrar al instrumento basta con realizar una medida bajo condiciones en las que se conoce el valor de σ. En soluciones de electrolitos sin actividad superficial el valor de la tensión superficial en el potencial de carga nula a 18 ºC es de 42,67 μJ cm^{-2} = 426,7 dinas cm^{-1}. Las medidas de la tensión interfacial, que se acaban de describir pueden llevarse a cabo sobre el electrodo de gotas de mercurio. En los años 1970 Beck y Damjanovic propusieron un método, mediante el cual se pueden medir cambios en la tensión superficial de electrodos metálicos sólidos debidos a variaciones en el potencial aplicado y en la composición del electrolito con el que se encuentran en contacto. Ello se consigue empleando electrodos de muy pequeño espesor.[164].

***

La repulsión entre las cargas del mismo signo que forman las armaduras de la doble capa eléctrica en una interfase debe facilitar el aumento del área de esta superficie, es decir, disminuir su tensión superficial σ. Como se sabe de

electrostática, el trabajo de carga W_q de una superficie esférica de radio r por medio de la carga q, siendo la diferencia de potencial $\psi = q/4\pi\varepsilon\varepsilon_o r$ (indicado en muchos trabajos con E), es igual a

$$W_q = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_o r} = 2\pi\varepsilon\varepsilon_o r\psi^2 \qquad (4)$$

Es de esperar que el valor específico (referido a la unidad de superficie) de este trabajo sea, precisamente, aquella energía ya "reservada" por la superficie que facilita el proceso de su extensión, es decir, representa la disminución de la energía surperficial:

$$\sigma_o - \sigma(\psi) = \frac{W_q}{4\pi r^2} = \frac{q^2}{32\pi^2\varepsilon\varepsilon_o r^3} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\psi^2}{2r} \qquad (5)$$

La diferenciación de esta expresión con respecto a ψ da la relación principal de la teoría de los fenómenos electrocapilares denominada ***ecuación de Lippmann*:**

$$-\frac{d\sigma}{d\psi} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\psi}{r} = \frac{q}{4\pi r^2} = \rho_s \qquad (6)$$

donde ρ_s es la densidad superficial de la carga.

Otra expresión aplicable es:

$$\sigma_m - \sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_o(\psi - \psi_m)^2}{2r} \qquad (7)$$

donde σ_m y ψ_m son la tensión superficial y el potencial aplicado en el máximo de la curva electrocapilar. En KCl 1 M, ψ_m = - 0,56 V vs. el electrodo saturados de calomel (ESC).

Lo más conveniente es realizar la investigación de la influencia que la diferencia de potencial aplicada ejerce en la tensión superficial del límite de separación de las fases sobre la superficie idealmente polarizable de un metal líquido (habitualmente, de mercurio) en una solución acuosa de electrólito. En este caso es muy importante el hecho de que se midan, simultáneamente, la diferencia de potencial de las fases (en comparación con algún electrodo normal) y la tensión superficial de la interfase (comúnmente, por la altura máxima de la columna de mercurio retenida en un tubo capilar por la fuerza de la tensión superficial); al mismo tíempo es posible también determinar la densidad de la carga de la doble capa mediante la corriente transferida por el mercurio que escurre por gotas, si se conoce su superficie.

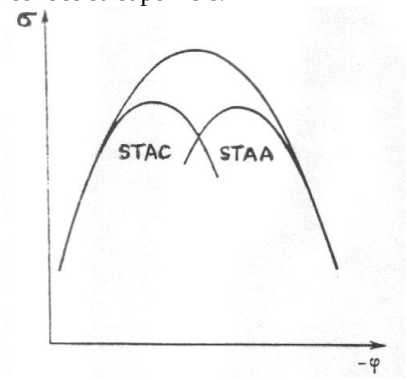


Figura 2- Desplazamiento del punto de carga por adsorción de sustancias tensoactivas iónicas.

Con electrodos sólidos la técnica de medición de la tensión interfasial es de utilidad limitada, pero se han usado métodos de radiotrazadores y fotométricos (reflección, transmitancia) para investigar la adsorción sobre electrodos sólidos [**3-7**].

De acuerdo con la ecuación de Lippmann, la dependencia de la tensión interfasial con respecto a la diferencia de potencial de las fases - la ***curva electrocapilar*** - en soluciones puras (que no contienen impurezas de sustancias tensoactivas) tiene un máximo para un valor determinado de ψ (**Fig. 2**).

Este potencial correspondiente al máximo de la curva electrocapilar, es decir, $\rho_s = 0$, se denomina ***punto de carga cero***. La posición del punto de carga cero es determinada por la capacidad de adsorción de los iones presentes en la solución, así como de las moléculas dipolares de solvente. En ausencia de un potencial aplicado

desde fuera en la divisoria con el agua tiene lugar una adsorción preferente de los iones mercurio Hg^{2+} presentes en la solución que está en equilibrio con el mercurio, y la superficie tiene carga positiva. Para compensar esta carga es necesario aplicar $\psi < 0$; ésta es la razón de que el potencial del punto de carga cero es negativo. En la región del cátodo (a la derecha del punto de carga cero, o sea, en la zona de potenciales más negativos) la carga de la superficie está condicionada por los electrones llegados del circuito exterior; en la región del ánodo el potencial se genera por los iones mercurio.

La adición de electrólitos inorgánicos conduce al cambio de la forma de la curva electrocapilar. Si el electrólito contiene aniones capaces para una fuerte adsorción (sustancias tensoactivas aniónicas o STAA), en la región del ánodo de la curva electrocapilar la adsorción de aniones da lugar a una disminución de la tensión superficial, mientras que en la región del cátodo no se realiza adsorción de aniones, y la tensión superficial no varía (véase la **Figura 2)**.

El máximo de la curva electrocapilar se desplaza en este caso a la región del cátodo. Cuanto más alta es la capacidad de adsorción de los aniones, tanto más fuerte es la disminución de la tensión superficial en la parte anódica de la curva electrocapilar y tanto más altos son los valores negativos de los potenciales hasta los cuales se manifiesta adsorción (en concordancia con las series liótropas). Es especialmente alta la capacidad de adsorción de los grandes aniones orgánicos de sustancias tensoactivas aniónicas.

Por regla general, los cationes de tamaño menor se adsorben más débilmente y, en consecuencia, influyen más débilmente en la forma de la curva electrocapilar; sin embargo, para las sustancias tensoactivas catiónicas (STAC en la **Figura 2)** se observa una considerable adsorción y el desplazamiento del máximo de la curva electrocapilar a la región del ánodo.

Las sustancias tensoactivas no iónicas también pueden ejercer una fuerte influencia en la forma de la curva electrocapilar: estas sustancias son susceptibles de adsorberse con potenciales moderados tanto en la rama anódica, como en la catódica de la curva electrocapilar. Para potenciales grandes (tanto positivos, como negativos) las moléculas dipolares de agua son atraídas a la superficie con tanta fuerza que desalojan las moléculas de sustancias tensoactivas no iónicas. Esta es la causa de que las sustancias tensoactivas no iónicas disminuyen la tensión superficial tan sólo en la parte media de la curva electrocapilar.

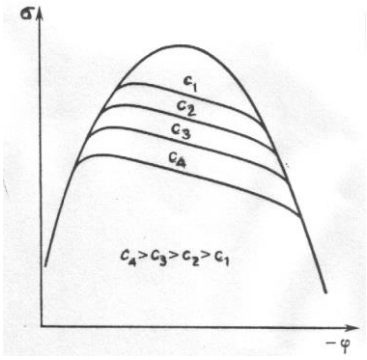


Figura 3.-Variación de la forma de la curva electrocapilar en la adsorción de anfifilos no iónicos.

Puesto que sus moléculas poseen momento dipolar, resulta que, dependiendo de la orientación de éste con respecto a la superficie se observa una disminución más fuerte de la tensión superficial ya sea en la región del cátodo (el dipolo está orientado con el polo positivo hacia la superficie), o en la región del ánodo de la curva electrocapilar (**Figura 3**).

La diferenciación de la curva electrocapilar σ vs. ψ con respecto a ψ, de acuerdo con la ecuación de Lippmann (3) permite determinar la dependencia entre la densidad de la carga y el potencial de la superficie. La segunda derivación da los valores de la capacidad diferencial:

$$C' = d^2\sigma/d\,\psi^2 \qquad (8)$$

esta magnitud puede compararse con los resultados del análisis teórico de la estructura de la doble capa eléctrica, lo que ofrece la posibilidad de sacar conclusiones acerca de la validez de estos modelos y realizar su ulterior precisión. En soluciones acuosas su valor es alrededor de 20 a 40 $\mu F.cm^{-2}$. Depende de los iones que constituyen la doble capa eléctrica a un dado potencial. Del lado positivo de la curva electrocapilar, su valor es determinado por los aniones, y del lado negativo, por los cationes. La adsorción específica afecta también a la capacidad de la doble capa. La presencia de compuestos orgánicos en la interfase cambia la distancia de las dos placas en el modelo de placas paralelas de la doble capa, y también cambia la constante dieléctrica del solvente entre las placas.

La capacidad diferencial es tan sensible a la adsorción de sustancias tensoactivas que provee más información que las curvas electrocapilares. Un número de informes [**8-13**] sobre mediciones de capacidad

diferencial de soluciones de surfactantes mostraron que la estructura de las capas adsorbidas de los surfactantes sobre los electrodos a partir de soluciones micelares es complicada. La orientación de la capa adsorbida depende del potencial del electrodo. Los picos de capacidad diferencial pueden aparecer correspondiéndose con la adsorción - desorción de monómeros de surfactante, pequeños agregados y micelas y también a la reorientación de moléculas adsorbidas.

Las curvas de capacidad diferencial de un surfactante catiónico se muestran en la **Figura 3.** Los picos internos se adscriben a la reorientación de las moléculas de surfactante adsorbidas. Se han obtenido curvas similares con surfactantes aniónicos tales como n-alquilsulfatos de sodio.

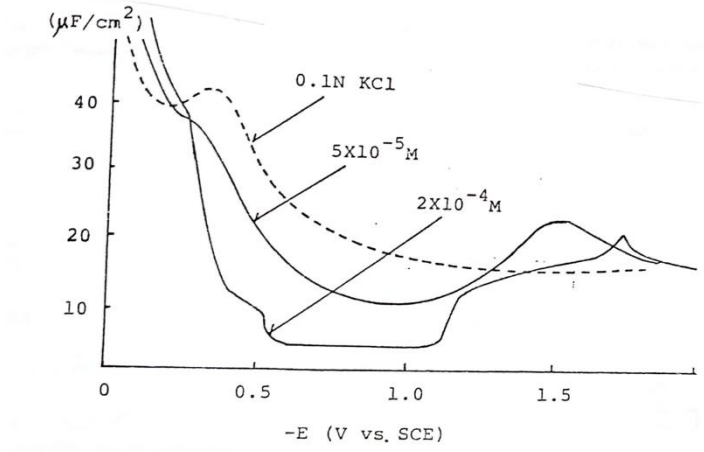


Figura 4: curvas de capacidad diferencial de cloruro de tetradecilbenciltrimetilamonio [**14].**

Con solución de dodecilsulfato de sodio parecen tres picos capacitivos en el intervalo de potencial desde 0 hasta -2 V (vs. ESC). El primero en la región entre 0 y aprox. -0,5 V se piensa que se debe a la reorientación de la capa de adsorción. El pico interno en la región catódica (-0,8 a aprox. -1,4 V) se atribuyó al proceso de desorción de las micelas, y el exterior a la desorción de los monómeros de surfactante. Las curvas de capacidad diferencial de los surfactantes no iónicos del tipo éteres polioxietilénicos mostraron un pico de reorientación cerca de -1 V (vs. ESC) y tres picos en la región más catódica, que fueron atribuídos al proceso de desorción de (desde potenciales menos negativos) monómeros, hemimicelas, y micelas respectivamente [**13]**.

Es mucho más difícil investigar los fenómenos electrocapilares en el límite de separación de las fases sólida y líquida. Rebínder y Wenstr han demostrado que en este caso se pueden obtener dependencias análogas a las curvas electrocapilares al estudiar la influencia de la carga de la superficie sobre las propiedades mecánicas de los sólidos.

Isotermas de adsorción

Una descripción teórica del fenómeno de adsorción, basado puramente en relaciones termodinámicas, es posible solo para soluciones muy diluídas. Para situaciones más realísticas, debe ser considerada la competencia entre moléculas adsorbibles sobre la superficie. Se pueden deducir varios modelos. El más simple que describe la formación de una monocapa en la cual las moléculas adsorbidas no muestran interacciones es el de la isoterma de Langmuir:

$$\Gamma = \Gamma_{mx} \frac{\beta c}{1 + \beta c} \qquad (9)$$

donde Γ es la concentración superficial y Γ_{mx} la misma cuando el electrodo está completamente cubierto, β es un coeficiente de adsorción y c la concentración en la solución de la especie adsorbible. El grado de cubrimiento del electrodo es:

$$\Theta = \Gamma/\Gamma_{mx} \qquad (10)$$

Las ecuaciones (6) y (7) se pueden combinar para dar una expresión del grado de cubrimiento del electrodo en función de la concentración en masa de la especie adsorbible:

$$\Theta = \frac{\beta c}{1 + \beta c} \qquad (11)$$

o

$$\beta c = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \qquad (12)$$

Para cubrimientos bajos la isoterma se puede simplificar a una forma lineal:

$$\beta c = \Theta \qquad (13)$$

Si aparecen interacciones entre las especies adsorbidas en la capa, entonces la adsorción puede ser descrita por la isoterma de Frumkin:

$$c = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp\left(\frac{\Delta\mu + A\Theta}{RT}\right) \qquad (14)$$

El término $A\Theta$ representa el cambio en interacción de las especies de la capa límite debido a la adsorción *via* un término de energía proporcional al cubrimiento Θ. Un valor negativo de A describe la formación de racimos en el estado adsorbido. $\Delta\mu$ es la diferencia en potencial químico de las especies adsorbibles en la solución y en el estado adsorbido en condiciones standard (c = 1 y Θ = 0,5) si no hay cambios en la interacción. El valor de $\Delta\mu$ depende del potencial, no solamente para especies iónicas sino también para especies eléctricamente neutras. Los resultados experimentales pueden ser descriptos bastante bien por:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_o + \mu'\psi + \mu''\psi^2 \qquad (15)$$

lo que se puede usar para escribir la ecuación (14) en una forma dependiente del potencial:

$$c = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp\left(\frac{\Delta\mu_m + \mu''(\psi - \psi_m)^2 + A\Theta}{RT}\right) \qquad (16)$$

donde $\psi_m = -\mu'/2\mu''$ y $\Delta\mu_m = \Delta\mu_o - \mu''\psi_m^2$. El trasfondo físico de esta ecuación es [**15**] que la introducción de un dipolo permanente (o un ión) en el campo eléctrico de la interfase electrodo/electrólito ya sea toma o cede una cantidad de energía que es proporcional a la intensidad del campo. La intensidad del campo es más o menos lineal con el potencial en la doble capa. Sin embargo, puede ser inducido un dipolo, y éste es proporcional a la fuerza del campo, lo que explica el término cuadrático en la ecuación (12). Al mismo tiempo deben tenerse en cuenta las cantidades de energía que corresponden a la remoción de las moléculas de solvente de la interfase. Entonces, los valores de μ' dependen de la diferencia entre los momentos dipolares del adsorbato y del solvente, y μ'' depende de la polarizabilidad de ambas especies.

Si se adsorben simultáneamente varias especies diferentes, la isoterma de Langmuir-Frumkin no se puede usar para describir la situación en forma adecuada. En esta situación deben tomarse en cuenta las diferencias en tamaño molecular. Esto se hace partiendo de un sistema que tiene una especie adsorbible y tomando en cuenta la diferencia en superficie que necesitan las moléculas de solvente y de adsorbato. El potencial químico para las especies adsorbidas está dado por:

$$\mu_{ads} = \mu_{ads,0} - RT\left[\chi_1(1 - \Theta_1 + \Theta_1/\chi_1)^{1-\chi_1} x(1 - \Theta_1)^{\chi_1}\Theta_1^{-1}\right. \qquad (17)$$

donde χ_1 representa la razón de demandas de superficie de las moléculas de la especie adsorbida (P_1) y solvente (P_0):

$$\chi_1 = P_1/P_0 \qquad (18)$$

En el equilibrio, esto se puede igualar al potencial químico de las especies libres en el seno de la solución:

$$\mu_L = \mu_{L,0} - RT \ln c \qquad (19)$$

Si se toma en cuenta un término de interacción como el de la isoterma de Frumkin ($A_{11}\Theta_1$) se obtiene la siguiente isoterma:

$$c_1 = \frac{\Theta_1 [1 - \Theta_1 + (1/\chi_1)\Theta_1]^{\chi_1 - 1}}{} \exp\left(\Delta\mu_1 + A_{11}\Theta_1\right) \qquad (20)$$

$(1 - \Theta_1)^{\chi_1}\chi_1$ $\left(\frac{}{RT} \right)$

Para la adsorción de dos especies en competición, Holleck y Kastening [**16,17**] dieron la siguiente expresión

$$c_1 = \frac{\Theta_1 [1 - \Theta_1 - \Theta_2 + (1/\chi_1)\Theta_1 + (1/\chi_2)\Theta_2]^{\chi_1 - 1}}{(1 - \Theta_1 - \Theta_2)^{\chi_1}\chi_1} \exp\left(\frac{\Delta\mu_1 + A_{11}\Theta_1 + A_{12}\Theta_2}{RT}\right) \quad (21)$$

donde A_{12} denota la interacción entre las dos especies. Se puede obtener una expresión similar para la isoterma de la segunda especie simplemente intercambiando los subíndices.

El modelo de Frumkin es empleado comúnmente en los estudios de adsorción sobre electrodos y ha sido verificado con diferentes anfifilos [**18-24**]
Una isoterma alternativa de adsorción de dos estados fue propuesta por Vacheva y col. [**25**]

Cinética de adsorción

En la sección precedente se supuso que el equilibrio de adsorción se obtuvo rápidamente en la interfase electrodos/solución. Cuando este no es el caso, las cantidades Γ y Θ son dependientes del tiempo [**26**]. El proceso de adsorción es gobernado entonces también por la velocidad de adsorción y la de difusión. Para un gran número de casos la velocidad de difusión de las especies adsorbibles es el paso determinante de la velocidad (por ejemplo, para los compuestos que se adsorben ya a muy baja concentración, con grandes valores de β y muy bajos gradientes de concentración). Para el electrodo de gota de mercurio creciente, la segunda ley de Fick tiene un término extra que describe la contracción de la capa de difusión a medida que crece la gota:

$$\partial c/\partial t = D\partial^2 c/\partial x^2 = 2x\partial c/3t\partial x \quad (22)$$

cuya solución es la ecuación del gradiente de concentración de la superficie del electrodo:

$$\partial c/\partial x|_{x=0} = -\frac{\Delta c}{[(3/7)\pi Dt)]^{1/2}} \quad (23)$$

que se puede usar para deducir la ecuación de Ilkovič. También puede ser usada, de acuerdo con Koryta [**27**] para calcular la función $\Gamma = f(c,t)$ para una adsorción limitada por difusión. El número de moles que difunda al electrodo por unidad de área y de tiempo está dada por:

$$dn/dt = Dc[(3/7)\pi Dt)]^{-1/2} \quad (24)$$

El área de la gota de mercurio creciente está dada por:

$$a_t = 0{,}85\, m^{2/3}\, t^{2/3} \quad (25)$$

donde m es la velocidad de flujo del mercurio. Multiplicando la ecuación (24) por a_t e integrando sobre el tiempo en que creció la gota se obtiene el número total de moles adsorbidos en el electrodo:

$$N_t = 0{,}627 D^{1/2} m^{2/3} c t^{7/6} \quad (26)$$

de donde la concentración superficial del adsorbato al tiempo t se puede calcular con:

$$\Gamma_t = N_t / a_t \quad (27)$$

o

$$\Gamma_t = 0{,}736 D^{1/2} c t^{1/2} \quad (28)$$

donde c es la concentración en la masa de la solución, D el coeficiente de difusión del material adsorbible, y t el tiempo en segundos.

Cuando la velocidad de adsorción es muy rápida y el proceso está limitado por la difusión, se puede aplicar al sistema la ecuación siguiente deducida por Koryta [**27**]:

$$\tau = 1{,}85 \times 10^6 \frac{\Gamma_m^2}{} \quad (29)$$

c^2D

donde τ representa el tiempo en segundos cuando el cubrimiento de la superficie del electrodo es completo, Γ_m es el cubrimiento máximo (moles.cm^{-2}), c es la concentración (M) de la sustancia adsorbible en el seno de la solución y D el coeficiente de difusión de dicha sustancia en cm^{2}s^{-1}.

Cuando el cubrimiento no es completo, el grado de cubrimiento Θ al tiempo t está dado por:

$$\Theta = (\Gamma/\Gamma_m) = (t/\tau)^{1/2} \qquad (30)$$

En otros casos, cuando la velocidad de adsorción es muy pequeña y el proceso de adsorción está limitado por la misma adsorción, la ecuación básica para la velocidad de cubrimiento se puede encontrar en la referencia [**28]**

La velocidad de formación de la capa adsorbida en el electrodo gotero de mercurio ha sido estudiada por curvas de corriente-tiempo instantáneas o por el método de corriente alterna usando diferentes frecuencias [**29,30**]. En cuanto a lo que se refiere al electrodo de mercurio, que es el más empleado, se considera que la superficie del electrodo está cubierta con el surfactante en diferentes orientaciones en casi todo el intervalo de potencial aplicado [**14**].

Cambio en la capacidad de la doble capa por el proceso de adsorción

Se puede encontrar la capacitancia C de la doble capa de un electrodo parcialmente cubierto por un único adsorbato si se considera como un arreglo paralelo de un capacitor formado por la parte no cubierta con una capacitancia específica C_o, y la parte cubierta con una capacitancia específica C_S:

$$C = C_o (1 - \Theta) + C_S\Theta \qquad (31)$$

ecuación que se puede extender fácilmente a una situación con más de un adsorbato, incluyendo más capacitores en paralelo. Si sólo hay una especie adsorbible, cada molécula adsorbida contribuye la misma cantidad al cambio de la capacitancia de la doble capa y se puede definir una ***depresión molar de capacitancia***:

$$\Delta C_n = \Delta C/\Gamma \qquad (32)$$

que puede ser hallada experimentalmente del descenso de capacidad a cubrimiento completo del electrodo (ΔC_S) y la concentración superficial del adsorbato a saturación total (Γ_S).

La expresión para el decrecimiento de la capacitancia por unidad de área de un electrodo puede ser obtenida combinando las ecuaciones (28) y (32):

$$\Delta C_t = 0{,}736\Delta C_n D^{1/2} c t^{1/2} \qquad (33)$$

y para el área completa del electrodo con la ecuación (25) se obtiene:

$$\Delta C_{E,t} = \Delta C_t a_t = 0{,}627\Delta C_n D^{1/2} c m^{2/3} t^{7/6} \qquad (34)$$

Mediciones de capacitancia diferencial [165]

La capacitancia diferencial se define comomla derivada de la carga de la doble capa (***q***) con respecto al campo eléctrico (E) a potencial químico (***μ***) constante:

$$C_\mathrm{d} = -\left(\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}E}\right)_\mu \qquad (35)$$

En la doble capa eléctrica la capacitancia depende de del área del electrodo (A), del espesor de la doble capa (d), la permitividad relativa de la solución (**εr**) y la permitividad del vacío (**ε0**):

$$C_\mathrm{d} = \frac{\varepsilon_\mathrm{r}\varepsilon_0 A}{d} \qquad (36)$$

En la práctica la capacitancia diferencial se mide usando una celda electroquímica con un amplificador incorporado (LIA: *lock-in amplifier*) que produce un voltaje sinusoidal que es superpuersto a un potencial eléctrico estático y analiza la corriente oscilante de respuesta. Puesto que el LIA puede medir corrientes con distintos corrimientos de fase separadamente, usando la ecuación (37) se puede obtener el valos de C_d de los componentes rteal e imaginaria de la corriente [166]:

$$C_{\mathrm{d}} = \frac{I_{\mathrm{Im}}}{2\pi f V_{\mathrm{ac}}}\left\{1 + \left(\frac{I_{\mathrm{Re}}}{I_{\mathrm{Im}}}\right)^2\right\} \quad (37)$$

donde *f* es la frecuencia de la corriente alterna, V_{ac} es la amplitud del voltaje sinusoidal y la corriente real (I_{Re}) y nla corriente "imaginaria" (I_{Im}) son las corrientes medidas en fase y fuera de fase con el voltaje, respectivamente.
En consecuencia, las mediciones de Cd proveen información de la permitividad de la capa adsorbida en la interfase, así como el espesor de dicha capa.

Máximos de desorción en la curva de capacitancia

Si la capacitancia diferencial de la doble capa eléctrica entre mercurio y la solución electrolítica que contiene surfactantes es medida contra el potencial del electrodo, generalmente se encuentra una curva que exhibe dos máximos más o menos pronunciados como los mostrados en la **Figura 5**.

Cerca del potencial de carga cero la capacitancia es menor que la que corresponde al electrólito soporte (curva punteada en la **Figura 5**) y se puede calcular con la ecuación (**28)**. Los máximos en la curva delimitan el intervalo de potencial donde el surfactante es adsorbido sobre la superficie del electrodo. A potenciales más anódicos que el pico de la izquierda, la curva de capacitancia sigue a la curva para el electrólito soporte. Esto también puede ser notado para potenciales más catódicos que el del máximo de la derecha. En la vecindad de los máximos, también llamados ***picos tensamétricos***, la ecuación (28) puede ser extendida con el término extra $(q_1 - q_o)(d\Theta/d\psi)$ que se suele llamar ***pseudocapacitancia*** debido a que no representa a un capacitor puro, sino que tiene un componente óhmico además de ser fuertemente dependiente de la frecuencia (vía la cinética de adsorción) La ecuación (31) se transforma en:

$$C = C_o(1 - \Theta) + C_S\Theta + (q_1 - q_o)(d\Theta/d\psi) \quad (38)$$

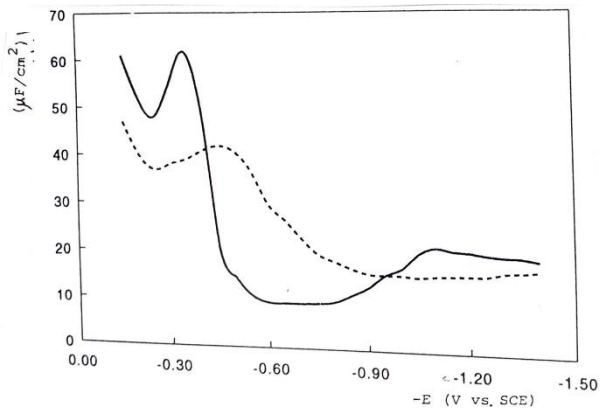


Figura 5: Picos de adsorción-desorción en una curva de capacitancia diferencial (curva punteada, sin surfactante, con electrólito soporte solamente).

Los valores más altos de $d\Theta/d\psi$ ocurren en los picos de desorción. En contraste con la situación cerca del potencial de adsorción máxima, un pequeño cambio en el potencial aquí cambia significactivamente el equilibrio de adsorción. Igual que en el caso de la ecuación (31), la (38) puede ser extendida para más de una especie adsorbible:

$$C = C_o(1 - \Theta_A - \Theta_B) + C_A\Theta_A + C_B\Theta_B + (q_A - q_o)(d\Theta_A/d\psi) + (q_B - q_o)(d\Theta_B/d\psi) \quad (39)$$

donde C_o, C_A y C_B son las capacitancias de la doble capa a $\Theta = 0$, $\Theta_A = 1$ y $\Theta_B = 1$, respectivamente, y q_o, q_A y q_B la carga de la doble capa eléctrica con esos cubrimientos. La altura de esos picos tensamétricos son

función de la concentración del adsorbato. Sin embargo, es una función lineal solo en un intervalo limitado de concentraciones. [**31,32**].

La posición de los picos tensamétricos sobre el eje de potencial es mucho menos dependiente de la concentración del adsorbato [**33**]. A veces esta posición se puede usar para la identificación del compuesto adsorbido, pero generalmente es solo usado para propósitos cuantitativos en los intervalos de concentración mayores. La teoría basada en la adsorción que puede ser descrita con la isoterma de Frumkin predice una variación del potencial de desorción que se puede describir por:

$$\psi = a + b \log c \qquad (40)$$

en la que *a* y *b* son constantes específicas para la combinación adsorbato/electrólito soporte [**34**].

Para surfactantes catiónicos el tensagrama frecuentemente muestra un solo pico tensamétrico. Esto se debe a que no hay un intervalo de potencial en el cual los cationes tensoactivos sean reemplazados por los cationes del electrólito soporte, aún a una carga muy negativa del electrodo. Ocurre adsorción en toda la rama catódica de la curva de capacitancia-potencial, y también en parte de la anódica. En la rama anódica de la curva se ve un único pico debido a adsorción-desorción.

Mediciones dev cronoculombimetría [165]

La cronoculombimetría (CC) permite medir el cambio de la densidad de carga, σ_M, en función del potencial. Si la molécula de interés es no conductora o es insoluble, entonces las mediciones deben ser hechas en una solución electrolítica. Una medición donde la corriente se mide con respecto al tiempo se denomina una corriente transiente. En un cierto potencial ($\boldsymbol{E}_{\mathbf{des}}$), todas las moléculas habrán sido desorbidas de la superficie. La carga csuperficial en este potencial es la carga superficial del electrodo "desnudo" ($\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{M}}$). Luego de aplicar un escalón de potencial $\boldsymbol{\Delta E}$ al potencial de interés ($\boldsymbol{E}_{\mathbf{i}}$), donde las moléculas son adsorbidas y aguardando para que se establezca el equilibrio, la carga superficial relativa de la doble capa se puede medir mediante la subsiguiente desorción de las moléculas e integrando la corriente que fluye durante el escalón de desorción. Este proceso es repetido parea una secuencias de potenciales E_i. Como resultado se puede trazar un gráfico de la densidad de carga en función del potencial aplicado. En este gráfico de $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{M}}$ *vs* $\boldsymbol{E}$ la diferencia de área entre la curva del electrolito base[w] y la de la molécula de interés es igual a la presión superficial en ese potencial. Esto es debido a que una presión superficial es igual a la diferencia entre las energías superficiales de un sistema con y sin la molécula adsorbida a la superficie. [167].

Si se conoce el potencial de carga cero (***pzc***)[x] del electrodo (frecuentemente medido mediante capacidad diferencial con una solución de electrolito débil tal como KPF_6 5 mM), la carga superficial ($\boldsymbol{\Delta\sigma_M}$) en ese potencial se puede usar para calcular la carga superficial absoluta en el potencial de desorción mediante:

$$\Delta\sigma_{\mathrm{M}}(pzc) = \sigma_{\mathrm{M}}(pzc) - \sigma_{\mathrm{M}}(E_{\mathrm{des}}) = -\sigma_M(E_{\mathrm{des}}) \qquad (41)$$

Así, la carga superficial absoluta en el potencial de interés ($\sigma_{\mathrm{M}}(E_{\mathrm{i}})$) se puede calcular como:

$$\Delta\sigma_{\mathrm{M}}(E_{\mathrm{i}}) = \sigma_{\mathrm{M}}(E_{\mathrm{i}}) - \sigma_{\mathrm{M}}(E_{\mathrm{des}}) \qquad (42)$$

Cuando $\boldsymbol{E}_{\mathbf{i}} < \boldsymbol{E}_{\mathbf{des}}$, solo el electrolito base debe contribuir a $\boldsymbol{\Delta\sigma}_{\mathbf{M}}$, y en consecuencia los datos deben parecerse a la curva del electrolito base solo.

Mediante integración numérica se puede obtener el área entre la curva CC y la del electrolito base. Dicha área es la presión superficial ($\boldsymbol{\pi}$) usualmente en $mN.m^{-1}$, cuando el surfactante se adsorbe en la superficie electródica. La presión superficial está estrechamente relacionada con la energía libre en exceso del sistema ($\boldsymbol{G^E}$) dando entonces información de cuán estable (o inestable) es la superficie teniendo adsorbido el surfactante.

La formación de micelas superficiales

De acuerdo con la clasificación reciente de las transiciones de fase en interfases cargadas [**35**] hay dos tipos generales de cambios de fase que pueden ocurrir sobre los electrodos: ***separación superficial de fases,*** donde al menos una de las fases coexistentes corresponde a un estado no saturado de la interfase, y ***condensación bidimensional***, que ocurre entre fases saturadas en la capa de adsorción. El primer tipo de transición de fase puede ser a su vez dividido en

- formación de dos soluciones saturadas del adsorbato y el solvente y viceversa,

[w] También denominado electrolito soporte.

[x] De *potential of zero charge*, también zcp: *zero charge potential*.

- precipitación superficial, es decir, completa expulsión del solvente y formación de una fase condensada, y
- micelización superficial, es decir, la formación de agreegados superficiales.

Entre otros criterios para una transición de fase superficial, desarrollados en la referencia [**35**], uno es que el potencial aplicado ψ permanece constante mientras que la densidad de carga superficial del electrodo σ^M varía en forma abrupta

$$(\partial\psi/\partial\sigma^M)_{T,P,\mu} = 0 \qquad (43)$$

donde P y T son la presión y temperatura, y μ el potencial químico del adsorbato. Además, para transiciones de fase reversibles,

$$(\partial C/\partial\psi)_{T,P,\mu} \rightarrow \infty \qquad (44)$$

donde C es la capacidad diferencial. Es decir, debe ser encontrado un cambio abrupto de capacidad diferencial. Esta ecuación es ilustrada en la **Figura 6** (línea sólida).

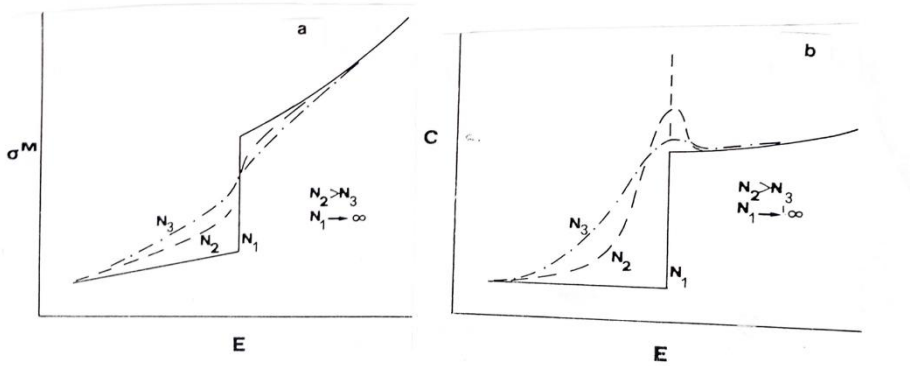


Figura 6: gráficos esquemáticos de a) densidad de carga electródica, σ^M vs. potencial aplicado ψ, y b) capacitancia diferencial C vs. Potencial aplicado en el caso de una transición de fase superficial consistente en la formación/destrucción de micelas con un número de agregación medio N.

Sin embargo, en el caso especial de micelización superficial se deben esperar algunas desviaciones de lo dicho arriba. Las micelas son usualmente miradas como una microfase, y no como una macrofase típica. De acuerdo con la termodinámica de sistemas pequeños, desarrollada por Hill [**36**], un cambio de fase que lleva a la formación o destrucción de pequeñas micelas se realiza en una forma menos abrupta que en micelas grandes. Esto es, el gráfico de una variable específica tal como la densidad de carga del electrodo vs. una intensiva, tal como el potencial del electrodo, no muestra un escalón vertical sino un punto de inflexión cuando las micelas se forman o degradan. Consecuentemente, debe esperarse un máximo de capacitancia para una transición de fase entre micelas superficiales y una solución superficial saturada. Cuanto mayor es el número de agregación medio de las micelas, más se acerca la fase micelar a una fase macroscópica y el pico se hace más agudo, como se ve en la **Figura 5**. Se ve que, a diferencia de los picos típicos de transición en forma de agujas, la formación/desaparición de micelas en la superficie del electrodo puede producir máximos de capacitancia en forma de campanas.
Mousty y col. determinaron por tensametría de surfactantes no iónicos glicosídicos curvas relacionadas con la adsorción en la interfase que permiten ilustrar el efecto del tipo de agregados superficiales sobre los tensagramas [**37**]. Para surfactantes monosacáridos, un pico ancho en forma de campana sobre las curvas tensamétricas (**Figura 7**) sugiere la formación de una monocapa llamada hemimicela sobre la superficie del electrodo de mercurio. Los compuestos disacáridos muestran un pico capacitivo deformado o partido característico a concentraciones por encima de la cmc (**Figura 8**), sugiriendo la formación de multicapas de micelas que se extienden a través de la doble capa eléctrica [**38,39**]

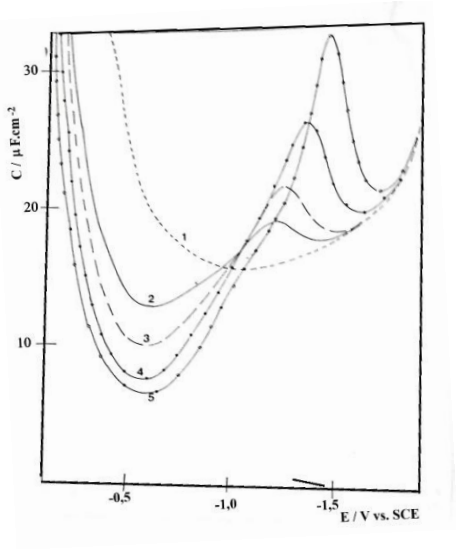


Figura 7: Curvas tensamétricas sobre el electrodo gotero de mercurio (30 °C) para β-N-glucosil-N'-heptilurea a concentración creciente (1): 0 M, (2) $5x10^{-4}$ M, (3) $1x10^{-3}$ M, (4) $5x10^{-3}$ M, (5) $2x10^{-2}$ M [**37**]

Esto está relacionado con el tamaño de las micelas formadas en solución por los surfactantes: los monosacáridos forman micelas más pequeñas que los disacáridos [**40,41**] Por encima de la cmc, los picos de desorción de los monosacáridos dejan de ser acampanados, porque las hemimicelas crecen una vez que se alcanzó esta concentración, y los picos se hacen muy empinados pudiendo corresponder a hemimicelas con mayor número de agregación.

El potencial del pico de desorción varía con la concentración por debajo de la cmc, pero al llegar a ésta se hace menos sensible al cambio de concentración, como puede verse en la **Figura 9**. Este fenómeno se puede usar para medir la cmc.

Estructura de las micelas superficiales

La posibilidad de pequeños agregados superficiales, micelas superficiales o hemimicelas en las monocapas de adsorción fue propuesta en los años 1930 por primera vez por Langmuir y discutido muchas veces en la literatura [**42-45**]. Israelachvili [**46**] explicó la existencia de transiciones de fase superficial no horizontales, que a veces aparecen en las isotermas de presión superficial (Π) - área molecular (*a*) [**42-44, 47,48**] como consistentes con la existencia de las hemimicelas. Realizó un estudio termidinámico estableciendo dominios superficiales como los mostrados en la **Figura 10.**

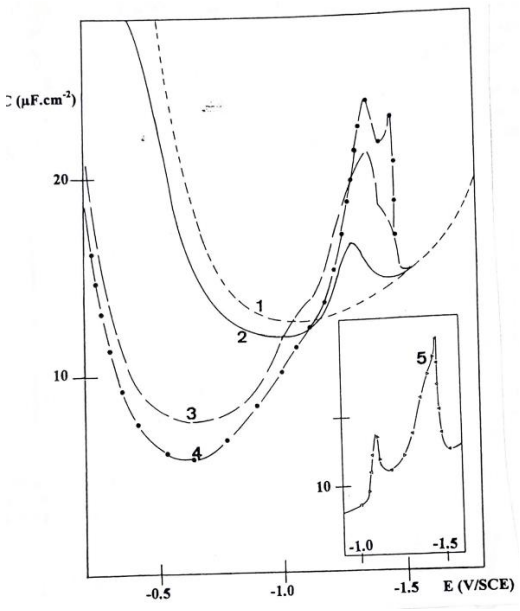


Figura 8**:** Curvas tensamétricas en el electrodo gotero de mercurio a 25 °C, para 1-S-Dodecil-β- D-tiomaltopiranósido a concentración creciente (1) 0 M, (2) $1x10^{-5}$ M (3) $5x10^{-5}$ M (4) $1x10^{-4}$ M (5) $2x10^{-4}$ M [**37**]

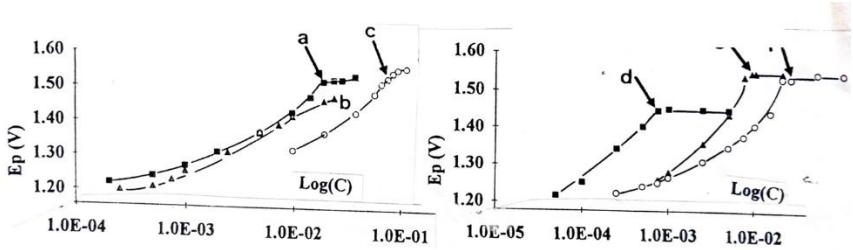


Figura 9: Ejemplos de la evolución del potencial del pico de desorción en función del logaritmo de la concentración del surfactante, para diversos surfactantes glicosídicos. Las flechas indican la cmc (hallada por otros métodos). (a) 6-O-(N-heptilcarbomil)metil-α-D-glucopiranosido, (b): β-N-glucosil -N'heptilurea, (c) N-octil β-D.glucosilamina, (d) 2-O-dodecanoilsacarosa, (e) 1-S-Octil β-D tioglucopiranosido, (f) 1-O-octil β-D glucopiranosido. [**37**].

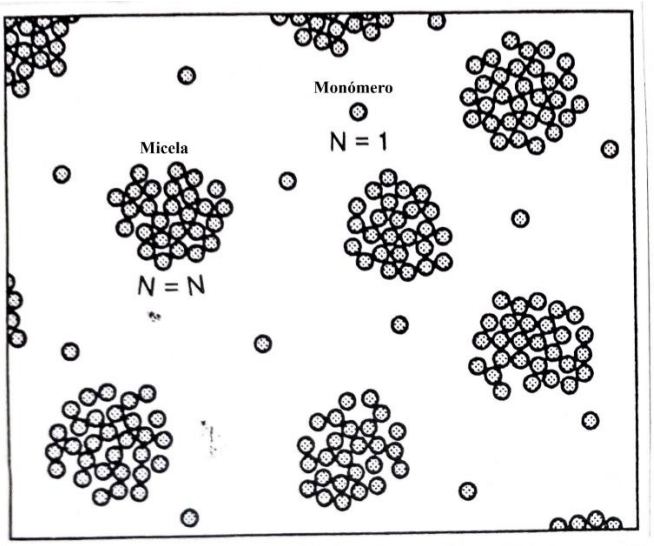


Figura 10: Micelas bidimensionales circulares (dominios) con un número de agregación n ≈ 25 sobre una superficie líquida o sólida. [**46]**

Basado en consideraciones energéticas y de empaquetamiento molecular, Israelachvili [**46**] propone la estructura de la **Figura 11**.

La estructura de las admicelas y hemicelas que se forman en ciertos sistemas se muestran en la **Figura 12 [49]**

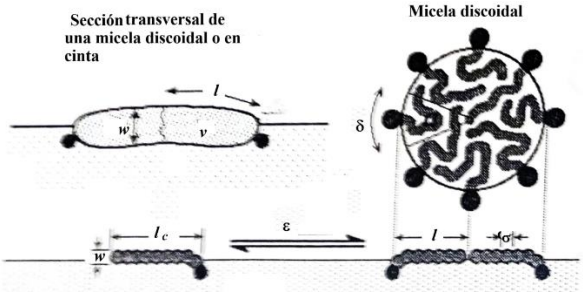


Figura 11: micelas superficiales, estructura más favorable propuesta para la asociación bidimensional de moléculas de surfactante con grupos hidrofílicos que se repelen y cadena hidrocarbonadas fluidas. La estructura más cercana favorecida es la de micelas en forma de cintas cuyo ancho es el radio de las micelas discoidales. [**46]**

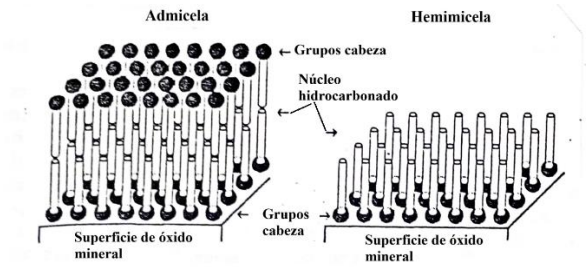


Figura 12: estructura propuesta para agregados de moléculas de surfactante adsorbidas sobre superficies sólidas. [**49**]

Algunas de las estructuras superficiales de agregación propuestas en la literatura se muestran en la **Figura 13 [50]**

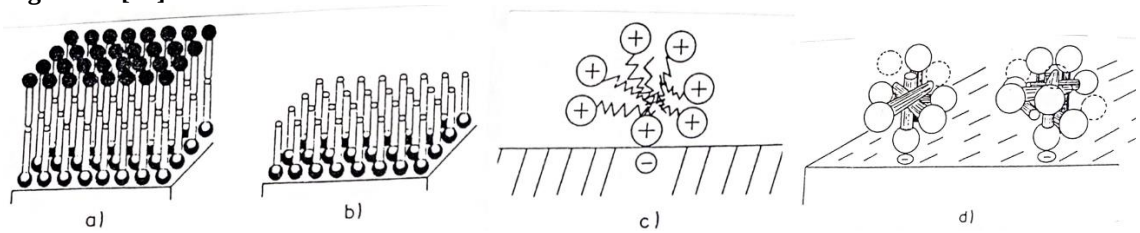


Figura 13: Modelos de adsorbatos de surfactantes iónicos en superficies hidrofílicas: a) admicela [**49**] b) hemimicela [**49**], c) pequeño agregado superficial [**51**] d) ídem incorporando contraiones. **[50]**.

Por otro lado, usando microscopía de fuerza atómica, Manne y Gaub [**52**] vieron directamente los agregados de sales de amonio cuaternario formados en solución acuosa por encima de la cmc muestran una estructura muy diferente de los modelos habituales, formando hemicilidros sobre superficies hidrofóbicas, cilindros completos sobre mica y esferas sobre sílice amorfa. Estas estructuras parecen ser el resultado de un compromiso entre la curvatura libre natural definida por las interacciones intermoleculares y las restricciones impuestas por las interacciones específicas surfactante-superficie. (**Figura 14**)

Reorientación de las moléculas adsorbidas.

Hay una serie de trabajos que sugieren que hay una reorientación de las moléculas adsorbidas en la superficie del electrodo de mercurio [**53-61**] Por ejemplo, la **Figura 14** muestra un voltagrama cíclico de estado estacionario en una solución 0,2 M de KCl, a una velocidad ee barrido de 100 V/s, para un electrodo de mercurio revestido por una monocapa irreversiblemente adsorbida de dioleilfosfatidilcolina (DOPC). Aunque no hay un centro reactivo redox, dentro del intervalo de potencial aplicado en ese arreglo molecular, hay dos ondas muy agudas y reversibles en los potenciales de pico de -0,90 y -1,1 mV, respectivamente. Este tipo de voltagrama es típico de electrodos de mercurio revestidos por moléculas electroinactivas de ácidos carboxílicos [**62**] y otros fosfolípidos [**58-60**] . El número de ondas voltamétricas observadas y el potencial electródico al cual ocurren son específicos de la naturaleza química de la sustancia adsorbida. Esto se debe indudablemente a cambios conformacionales en la monocapa, porque no hay centros activos redox. Además, cuando la sustancia adsorbida es reactiva redox, además de las ondas correspondientes al proceso de oxidación-reducción, aprecen otras no asociadas con ese proceso [**63-66**].

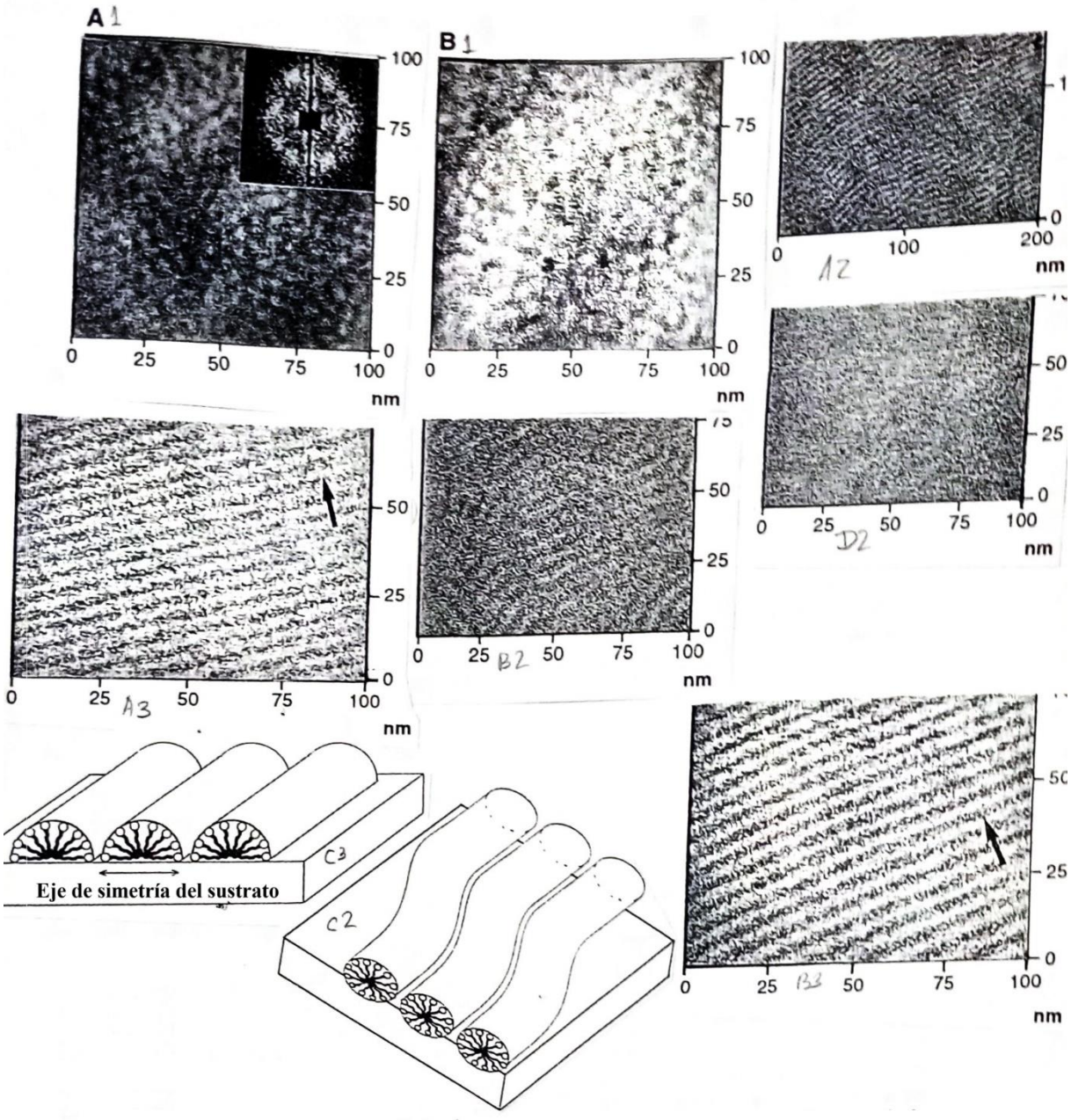


Figura 14: (**1**) agregación del surfactante catiónico bromuro de tetradeciltrimetilamonio sobre sílice a partir de solución acuosa 7 mM (2 cmc). **A1**: imagen de microscopía de fuerza atómica, de los agregados de surfactante sobre sílice a pH 6,3, Los puntos observados sugieren micelas aproximadamente esféricas. La transformada de Fourier de una imagen mayor (inserto) muestra un anillo con unos pocos puntos brillantes, indicando una distancia de cercana vecindad bien definida (5,7 ± 0,7 nm en el espacio real). **B1**: imagen de la misma muestra a pH 2,9. Las micelas están ahora más separadas (7,0 ± 0,9 nm)- (**2**) Imágenes del mismo surfactante sobre mica, **A2**: imagen mostrando cintas espaciadas 5,3 ± 0,3 nm, **B2**: imagen mostrando que las cintas tienen orientaciones variables sobre la superficie. **C2**: esquema propuesto con agregados cilíndricos. Los cilindros pueden estar aplastados en el fondo para obtener mejor contacto entre los grupos cabeza y la superficie. **D2**: imagen del adsorbato de dos cadenas bromuro de didodecildimetilamonio adsorbido desde una solución 0,30 mM (2 cmc) indicando una bicapa plana. (**3**): agregados de bromuro de tetradeciltrimetilamonio desde una solución 1,0 mM sobre sustratos hidrofóbicos. **A3**: imagen sobre grafito, mostrando cintas paralelas espaciadas 4,7 ± 0,3 nm. La flecha indica una dirección de simetría de la red subyacente. **B3**: imagen sobre MoS_2, mostrando cintas paralelas espaciadas 5,1 ± 0,4 nm. La flecha indica una dirección de simetría de la red subyacente. **C3**: Modelo propuesto de agregados hemicilíndricos, indicando un cubrimiento aproximadamente equivalente a una monocapa. El plano inferior de las moléculas está orientado con las colas paralelas al eje de simetría del sustrato [**52**].

Sobre la base de un modelo estadístico [**60**] Nelson y Leermakers establecieron que el primer pico voltamétrico en la **Figura 15** corresponde a una competición entre grupos cabeza y colas hidrocarbonadas para acceder a la interfase produciendo una monocapa inhomogénea de dos fases consistentes en una delgada bicapa y una delgada monocapa, concordante con la reorientación de algunas de las moléculas de la monocapa, que estaban con las colas hacia el electrodo, dirigiendo ahora las cabezas al mismo. Este comportamiento es racionalizado asumiendo que las afinidades por la superficie electródica del solvente (agua), las colas y las cabezas son fuertemente dependientes de la hidrofobicidad de dicha superficie, la cual depende a su vez del potencial aplicado y decrece cuando el potencial del electrodo se aleja del de carga cero.

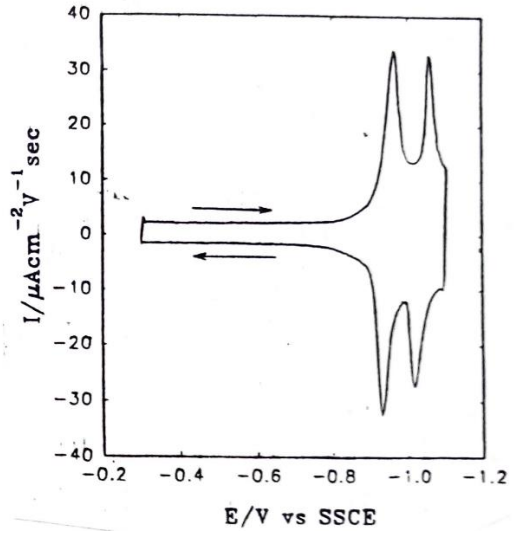


Figura 15: Respuesta de voltametría cíclica de un electrodo de mercurio/DOPC inmerso en solución de KCl 0,2 M purgada con nitrógeno, a pH 8,2 y velocidad de barrido 100 V/s. [**68**]

Las investigaciones de Wängnerud y Jönsson [**67**] hallaron que la estructura de la capa de anfifilo es fuertemente dependiente de efectos electrostáticos, tendiendo a formar bicapas a altas densidades de carga superficiales.

Los resultados llevan al modelo presentado en la **Figura 16**, donde se ilustra el caso de surfactantes catiónicos. Si el potencial es suficientemente positivo comparado con el de carga cero, las moléculas se adsorberán con sus cabezas diriegidas hacia la fase acuosa, reduciendo la repulsión entre ellas y la superficie electródica cargada con el mismo signo. Cuando el potencial del electrodo es negativo comparado con el de carga cero, la atracción electrostática hará que las cabezas se orienten hacia el metal. La reorientación de las moléculas resulta en un movimiento neto de cargas a través del campo eléctrico existente a través de la monocapa. Para el fosfolípido de la **Figura 15**, esta distancia es de unos 2,5 nm (la longitud de la molécula). Este desplazamiento de carga alterará el campo eléctrico preexistente, produciendo una corriente de flujo medible en la superficie del electrodo, que está relacionada con la carga de la interfase requerida para minimizar la energía eléctrica (y así, la energía libre total) y no está entonces relacionada con un proceso redox. Sobre la base de este modelo Gao y col. [**68**] desarrollaron un modelo analítico que permitió predecir las ondas de voltagramas relacionados con los cambios conformacionales descritos.

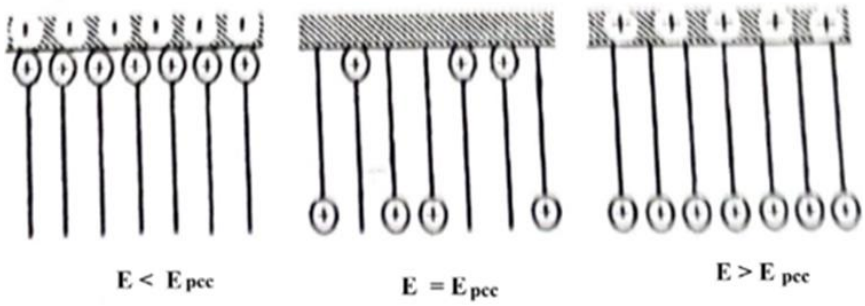


Figura 16: diagrama esquemático de la orientación de moléculas de anfifilo en respuesta del potencial electródico, relativo al potencial de carga cero (ψ_{pcc}).[**68**]

La **Figura 17** muestra el cambio estructural cuando se cambia el potencial aplicado a electrodos cubiertos con una monocapa de surfactante.

La diferente forma de adsorberse de las moléculas de surfactante sobre la superficie electródica, dependiendo del potencial aplicado, ha sido verificada de varias maneras. Por ejemplo, Kreisig y col. [**69**] usando espectroscopía de dispersión Raman superficial mejorada con transformada de Fourier (FT-SERS) sobre electrodos de plata con bromuro de hexadecilpiridinio adsorbido, encontraron las geometrías de adsorción de la **Figura 17**.

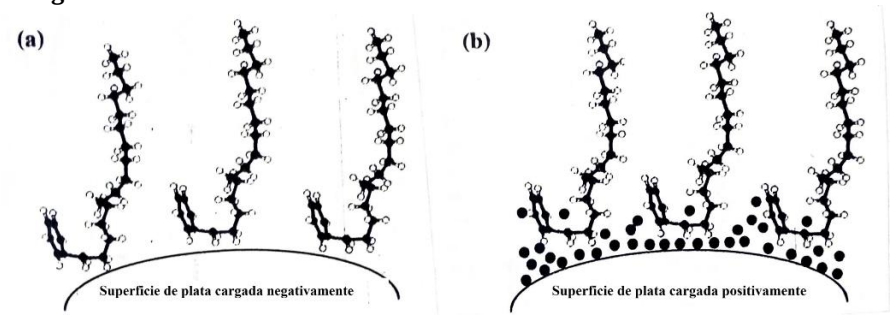


Figura 17: Geometría de adsorción para bromuro de hexadecilpiridinio adsorbido en a) una superficie de plata cargada negativamente y b) cargada positivamente (● = Br^-). [**69**]

Adsorción e impedancia compleja de la doble capa eléctrica

En la vecindad del potencial de adsorción máxima, la doble capa eléctrica con sus especies adsorbidas puede ser vista como un condensador puro con una capacitancia independiente de la frecuencia. La celda electroquímica completa puede ser representada por un circuito equivalente consistente en una conexión en serie de un capacitor C y un resistor R_M, que es la resistencia óhmica de la solución. (**Figura 18a**)

En los potenciales de adsorción-desorción se necesita un circuito equivalente más complicado para explicar la impedancia compleja de la celda electroquímica [**70**]. El circuito ahora incorpora un capacitor extra C_T y un resitor R_T, ambos componentes de la impedancia cinética dependiente de la frecuencia, para la cual Lorenz y col. [**71**] dieron relaciones cuantitativas con parámetros de los procesos de difusión y adsorción. La admitancia extra causada por el proceso de adsorción-desorción está dada por:

$$Z_T^{-1} = (\omega^2 C_T^2 + R_T^{-2})^{1/2} \qquad (45)$$

y su ángulo de pérdida asociado δ se puede hallar con:

$$tg\ \delta = (\varphi C_T R_T)^{-1} \qquad (46)$$

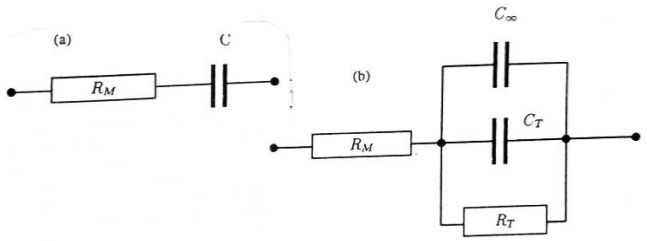


Figura 18: Circuitos equivalentes para la celda electroquímica: (a) cerca del punto de carga cero, (b) en los potenciales de adsorción-desorción.

La admitancia cinética extra Z_T^{-1} decrece con la frecuencia debido a los cambios en C_T y R_T con la frecuencia. Desaparece a altas frecuencias, y la capacitancia medida en esa situación, C_∞, corresponde a la capacitancia pura de la doble capa proporcionada por la ecuación (31). El proceso relativamente lento de adsorción-desorción no puede seguir a las variaciones del campo eléctrico en esas frecuencias. Del diagrama vectorial que representa la admitancia total de la celda electroquímica (**Figura 19**) se puede ver que el conocimiento de C_∞ permite la determinación separada de C_T y R_T midiendo la admitancia total de la celda Z^{-1} y su ángulo de fase asociado ϕ.

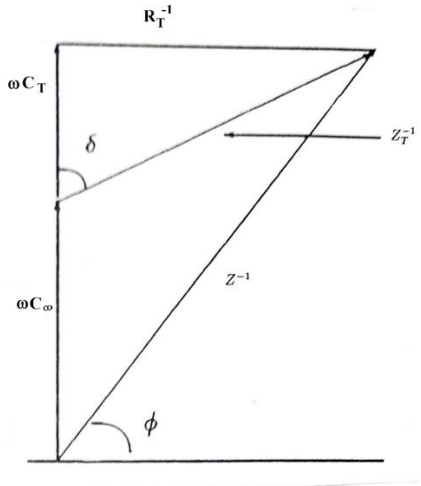


Figura 19: diagrama vectorial de la impedancia de la celda en los potenciales de adsorción-desorción.

Matemáticamente, la admitancia total de la celda en los potenciales de adsorción-desorción está dada por:

$$Z^{-1} = [\omega^2(C_T + C_\infty)^2 + R_T^{-2}]^{1/2} \qquad (47)$$

Efectos de los surfactantes sobre las reacciones de electrodos

Los surfactantes electroinactivos adsorbidos afectan la velocidad del proceso electródico. Tienen dos efectos principales [**72]**, uno de bloqueo y uno electrostático. El surfactante adsorbido puede bloquear la superficie electródica, impedir la transferencia de carga y así disminuir la velocidad de las reacciones electródicas. Usualmente los surfactantes tienen largas cadenas hidrocarbonadas o largas cadenas polioxietilénicas y ocasionalmente juegan un rol esencial como inhibidores de la reacción electródica. El efecto electrostático es debido a las interacciones electrostáticas entre las especies reactivas y los surfactantes adsorbidos [**73**]. A veces el proceso electródico ocurre a una velocidad aumentada. Esta aceleración puede ser causada por el cambio en el potencial ψ, que es el potencial medio electrostático a la distancia de un radio iónico de la superficie del electrodo.

Se puede hacer una simple suposición acerca del efecto de la capa adsorbida sobre la velocidad del proceso electródico. La constante de velocidad de transferencia de carga en un electrodo cubierto con surfactante no cargado, k_Θ, es una relación lineal del cubrimiento del electrodo Θ [**74,75**], siguiendo la ecuación:

$$k_\Theta = k_{\Theta=0}(1 - \Theta) + k_{\Theta=1}\Theta \qquad (48)$$

donde $k_{\Theta=0}$ y $k_{\Theta=1}$ son las constantes de velocidad en la superficie libre y en la totalmente cubierta del electrodo, respectivamente. En el caso particular en que $k_{\Theta=1}\Theta << k_{\Theta=0}(1 - \Theta)$, existe la siguiente relación aproximada:

$$k_\Theta = k_{\Theta=0}(1 - \Theta) \qquad (49)$$

Experimentalmente se han encontrado frecuentes desviaciones de las relaciones lineales expresadas en las ecuaciones (48) y (49). Se han presentado tratamientos teóricos en la literatura [**76,77**]

Issa y col. [**78**] estudiaron los efectos de surfactantes cargados y no cargados en las ondas polarográficas de uranio (IV) en soluciones de ácido fosfórico. Hallaron que los surfactantes no iónicos causaban retardación de las reacciones en todos los medios, mientras que los efectos de los surfactantes cargados dependen de la concentración de ácido. Los resultados fueron discutidos en términos de la acción complejante del electrólito soporte, el efecto de la capa de surfactante adsorbido sobre la distribución de carga en la doble capa y la adsorción especifica de los aniones fosfato. También examinaron el comportamiento polarográfico de complejos de sulfato o fosfato de Mn(II) en presencia de surfactantes cargados o no cargados [**79**]. Simão y von Stackelberg [**80**] investigaron la reducción electroquímica de iones de In(III) sobre un electrodo gotero de mercurio en presencia de dodecilsulfato de sodio (SDS), perclorato de tetrabutilamonio y Triton X-305. La influencia de los surfactantes iónicos fue explicada sobre la base de su efecto sobre el potencial ψ, pero la del Triton X-305 pareció estar relacionado con la estructura de la doble capa adsorbida

del surfactante. Shakunthala y Narayan [**81**] concluyeron que la partición de la onda de reducción de oxígeno en presencia de micelas de SDS puede ser interpretada suponiendo que el surfactante se adsorbe en el electrodo en dos orientaciones diferentes: monómero y micelas. Jacobsen y Lindseth [**82]** examinaron el efecto de surfactantes sobre polarografía de pulso diferencial hallando que las ondas de sustancias reducibles (Cd^{+2}, Cu^{+2}, Pb^{+2}, etc.) eran mucho más sensibles a la presencia de surfactantes no iónicos que las ondas directas convencionales. La presencia de surfactantes afecta los polarogramas de depolarizadores orgánicos. En muchos casos la corriente de pico decrece, pero en presencia de surfactantes iónicos la corriente puede aumentar. Esos resultados indican que los surfactantes pueden ser de gran valor en polarografía de pulso diferencial analítica. Shams El Din y col. [**83**] informaron que los surfactantes influencian las ondas de reducción de iodato en dos formas diferentes, pudiendo actuar como inhibidores o catalizadores.

Guidelli y Foresti [**84**] estudiaron sistemáticamente los efectos inhibitorios de surfactantes neutros orgánicos sobre reacciones electródicas simples tales como

$V^{+2} \longleftrightarrow V^{+3}$
$Eu^{+2} \longleftrightarrow Eu^{+3}$
$Cr^{+2} \longleftrightarrow Cr^{+3}$
$Cd^{+2} \longleftrightarrow Cd(Hg)$
y
$Pb^{+2} \longleftrightarrow Pb(Hg)$

entre otras, sobre un electrodo gotero de mercurio completamente cubierto mediante la técnica polarográfica. El decrecimiento en la constante de velocidad de transferencia de carga causado por el surfactante aparentemente no depende de la adsortividad del mismo. En el caso reacciones de transferencia electrónica simple, la mayor adsortividad del surfactante causó un mayor decrecimiento. Este comportamiento fue interpretado sobre la base de un modelo simple de transferencia de carga sobre un electrodo completamente cubierto. Loshkaryov y Loshkariov [**85**] discutieron las principales tendencias en la acción de varias clases de surfactantes y sus efectos sobre la cinética de electrorreducción de iones metálicos.

Muchos casos informados tratan de los efectos de los surfactantes en procesos electródicos con depolarizantes inorgánicos. Kastening y col. [**86**] estudiaron el efecto de los surfactantes sobre la reducción de nitrocompuestos aromáticos y los efectos se trataron teóricamente.

La supresión de máximos polarográficos

Es bien conocido que un pico o una giba llamada ***"máximo polarográfico***" se observa frecuentemente en las ondas polarográficas. Se distinguen dos o tres tipos de máximos, para los cuales los surfactantes son efectivos supresores [**87**] La acción de los surfactantes suprimiendo estos máximos se puede explicar por su adsorción al electrodo bajando la tensión interfasial y produciendo una tendencia a contrarrestar el movimiento de flujo de la superficie. La teoría desarrollada para describir el efecto de las sustancias adsorbidas reduciendo el movimiento de la interfase mercurio-solución puede ser aplicada para la explicación de la supresión de los máximos [**88,89**]. Como los surfactantes no iónicos se adsorben en un mucho más amplio intervalo de potenciales que los iónicos, son entonces supresores más efectivos de los máximos. Los surfactantes iónicos pueden reaccionar con muchos iones orgánicos e inorgánicos para formar complejos, y esta es otra desventaja de los supresores de máximos iónicos. En la actualidad el más popular supresor de máximos es el Triton X-100.

Se examinaron alquilsulfatos de sodio (con n_C entre 8 y 18) [**90**] como supresores de máximos, y el más efectivo en muchos casos fue el de doce carbonos, ya que los de mayor longitud de cadena perdieron efectividad por formación de micelas o insolubilización. Los miembros menores tienen intrínsecamente menor actividad superficial. Se ha encontrado que la supresión de máximos ocurre a concentraciones mucho menores que la cmc.

En la región de los máximos polarográficos, donde la transferencia de masa ocurre en procesos convectivos, la ecuación de Koryta no tiene validez. La ecuación que puede ser aplicada en la región de los máximos fue deducida por Barradas y Kimmerle [**91**] y Phillips [**92**] y se ha probado que es aplicable a la supresión del máximo de reducción del oxígeno por Triton X-100.

Las concentraciones de surfactante usadas como supresores de máximos son usualmente muy bajas, p.ej. 0,004 % para Triton X-100, 10^{-4} M para SDS. Debe tenerse cuidado en el trabajo experimental de usar el mínimo de surfactante como para suprimir el máximo sin alterar la onda por la presencia de este.

El grado de supresión del máximo se puede usar para determinar la concentración de surfactante. Esto es inherentemente no específico debido a que muchos surfactantes tienen efectos similares cualitatitvamente sobre los máximos. Este método es apropidado para determinar surfactantes en agua natural

o marina y para evaluar la polución del agua por surfactantes [**93,94**Los resultados se suelen informar en cantidades equivalentes de Triton X-100.

Técnicas de medición tensamétricas.

La tensametría no es una técnica estrictamente definida de medición. Algunos la consideran una colección de todas las mediciones electroquímicas en procesos no faradaicos, mientras que otros restringen el uso del término a la polarografía aplicada al estudio de la capacitancia de la doble capa eléctrica en relación con el fenómeno de adsorción [**70**]. Aquí se usa en su sentido más amplio, de modo que se cubren muchas de las técnicas de medición que se pueden usar para estudiar el fenómeno de adsorción-desorción sobre electrodos.
La instrumentación analítica moderna ofrece una multitud de posibilidades desde este punto de vista, yendo desde el empleo de técnicas standard que se usan normalmente para estudiar efectos faradaicos, tales como la polarografía diferencial de pulso, a técnicas especializadas. Aunque los estudios de fenómenos de adsorción se han realizado sobre electrodos de diferente material, tales como platino [**95**], oro [**96,97],** y bismuto [**98**], el electrodo más popular es el de mercurio. Sólo sobre los electrodos de mercurio se pueden obtener resultados reproducibles que permitan tratamientos cuantitativos con facilidad. Esto se debe a la simplicidad con que se pueden limpiar y se puede asegurar una superficie reproducible del electrodo.
La automatización ha jugado un rol importante en el desarrollo del equipo necesario para la tensametría. El equipamiento moderno computarizado permite obtener un tensagrama de una muestra en pocos minutos, junto con un procesamiento elaborado de los datos tal como la calibración multivariada.
Básicamente todos los dispositivos modernos para tensametría consisten en una celda electroquímica con un pequeño electrodo de mercurio polarizable (ya sea estático o gotero), un electrodo de referencia no polarizable, y un contraelectrodo. La celda es conducida por un potensiostato de tres electrodos que controla el voltaje de polarización del electrodo de trabajo y que mide el flujo de corriente a través de él. Las técnicas de medición difieren en los perfiles de polarización-tiempo aplicados a la celda y los protocolos usados para muestrear la corriente. Los instrumentos en los cuales el potenciostato puede ser controlado por computadora pueden ser programados para correr casi cualquiera de las técnicas de interés.

TECNICAS DE CORIENTE ALTERNA

Se pueden medir capacitancias de la doble capa eléctrica con mucha precisión mediante el uso de un puente de impedancias [**99**]. Las mediciones, sin embargo, son tediosas y requieren considerable práctica. Han sido superadas por las técnicas polarográficas de corriente alterna.

Polarografía de corriente alterna con selectividad de fase

En esta técnica la celda electroquímica es polarizada con un voltaje lentamente cambiante de corriente continua en rampa, sobre el cual se superpone un voltaje sinusoidal de pequeña amplitud (10-30 mV). La cantidad medida es la corriente alterna que fluye a través de la celda con una relación de fase fija a la excitación de corriente alterna aplicada. Puede usarse un amplificador para obtener la selectividad deseada. La elección de la relación de fase es elegida por el experimentador. Esta forma de polarografía puede ser usada para determinar las características de impedancia de una celda electroquímica en función de la polarización y la frecuencia de la modulación aplicada. En la **Figura 20** se muestra un dispositivo típico.

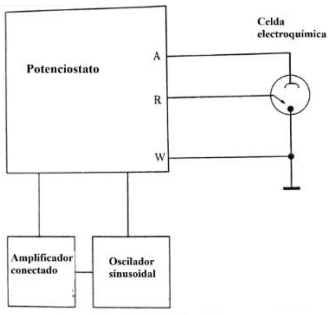


Figura 20: Dispositivo para polarografía de corriente continua con selectividad de fase.

Si se realizan dos experimentos con diferentes ángulos de fase (generalmente 0 y 90°), se puede encontrar toda la impedancia compleja de la celda eletroquímica usando cálculos vectoriales, pero en ausencia de

sustancias que sufran procesos faradaicos, es suficiente realizar mediciones a un ángulo de fase de 90°. La corriente alterna medida es entonces una medida directa de la capacitancia de la doble capa. Este es el método de elección si se desea trabajar con la ecuación (28) para propósitos cuantitativos usando la depresión de la capacitancia causada por la adsorción.

La polarografía de corriente continua con selectividad de fase se puede usar también para determinar la capacitancia de la doble capa en presencia de procesos faradaicos. Usando un ángulo de fase de 135° se anula la componente de corriente alterna causada por la reducción-oxidación de los depolarizantes presentes en las muestras pero aún deja pasar ½√2 de la corriente alterna a través de la capacitancia de la doble capa [**100**].

Papadopoulos y col. [**26**] desarrollaron una técnica derivada de esta, la ***voltametría de corriente alterna sensitiva de fase tridimensional***, que considera el tiempo como variable para estudiar los procesos dependientes del mismo. El método consiste en reconstruír las curvas de capacitancia diferencial C en función del potencial aplicado ψ para tiempos seleccionados t. Esto se hace muestreando la corriente capacitiva i_c luego de aplicar un escalón de potencial al electrodo y graficando los datos isocrónicos de C vs. los valores finales de potencial de los correspondientes experimentos de pulso. Esto permite estudiar el fenómeno de adsorción completo en función del potencial y el tiempo, bajo condiciones potenciostáticas. Usaron cloruro de cetildimetilbencilamonio (CDBAC). La **Figura 21** muestra la superficie i_c-ψ-t para CDBAC $2x10^{-5}$ M, mostrando una imagen del espectro de adsorción completo.

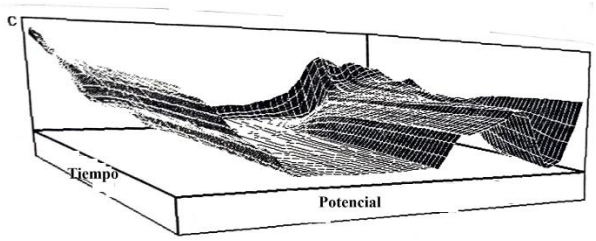


Figura 21: superficie i_c-ψ-t para CDBAC $2x10^{-5}$ M en solución acuosa de NaCl 0,1 M [**26**]

La capacitancia diferencial C se puede ver para un par de concentraciones diferentes en las **Figuras 22 y 23**, mostrando, especialmente en la región catódica, un fenómeno de adsorción extremadamente rico, con diferentes estados a diferentes potenciales de electrodo. Los pozos de capacitancia muestran las características de la formación de capas compactas [**101, 102**]: una capacitancia muy baja (~ 3 μF/cm^2) extendida sobre un considerable intervalo de potenciales, rodeado por *"paredes"* bastante empinadas e independientes de la concentración, que muestran lazos de histéresis durante experimentos de voltametría cíclica de corriente alterna (**Figura 24**)

Los experimentos mostraron un complejo comportamiento tanto en función del tiempo como del potencial. Los reacomodamientos en la capa de adsorción tomaron un considerable tiempo para completarse. Hay dos zonas de formación de capas con muy bajas capacitancias, una de ellas en polarizaciones intermedias que corresponde a la formación de una monocapa compacta, la otra, separada de la primera por un pico ancho y deforme, tiene forma de pozo de extremadamente baja capacitancia a altos potenciales catódicos. Puesto que su profundidad aumenta cuando aumenta la concentración, se lo puede atribuír a la formación de multicapas.

La región entre las dos capas condensadas, con un ancho pico catódico con una joroba (que se parece fuertemente a la encontrada en otros surfactantes formadores de micelas [**103-108**] corresponde a la micelización superficial, es decir, la formación de agregados en la interfase.

Finalmente, la observación de los tiempos de inducción, asignados al tiempo en que tardan las micelas superficiales en formarse, mostró que tienden a desaparecer cuando aumenta la concentración en masa del surfactante, lo que indica que a altas concentraciones la micelización superficial se acelera.

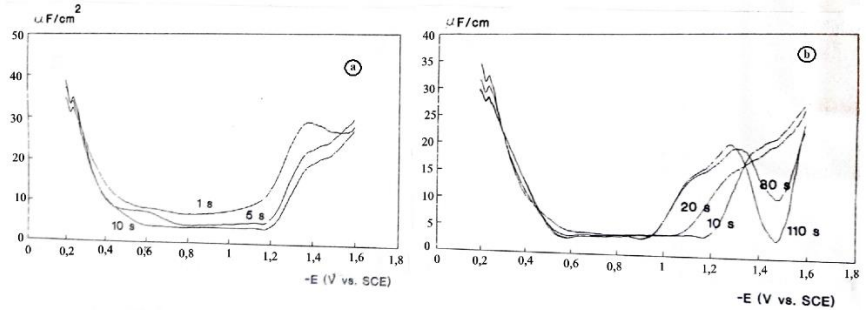


Figura 22: a) curva de capacitancia diferencial para CDBAC $2x10^{-5}$ M en NaCl 0,1 M acuoso para períodos de tiempo cortos, b) ídem para períodos de tiempo largos. [**26**]

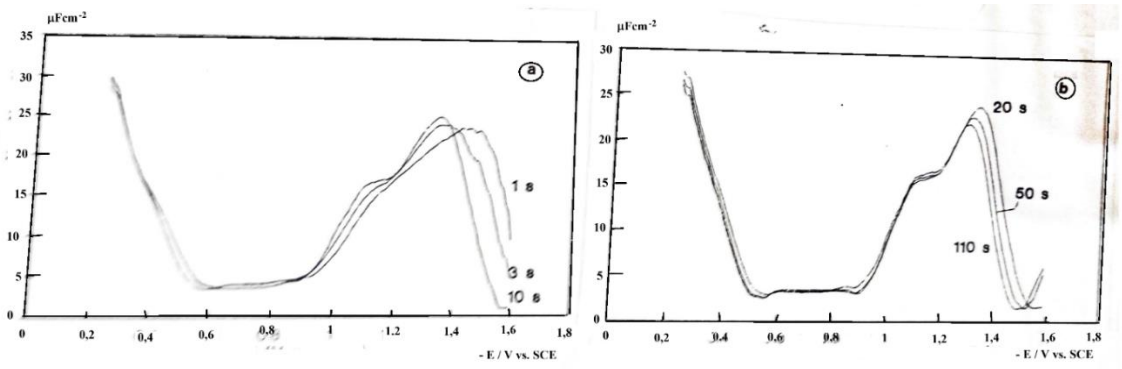


Figura 23: a) curva de capacitancia diferencial para CDBAC $2x10^{-4}$ M en NaCl 0,1 M acuoso para períodos de tiempo cortos, b) ídem para períodos de tiempo largos. [**26**]

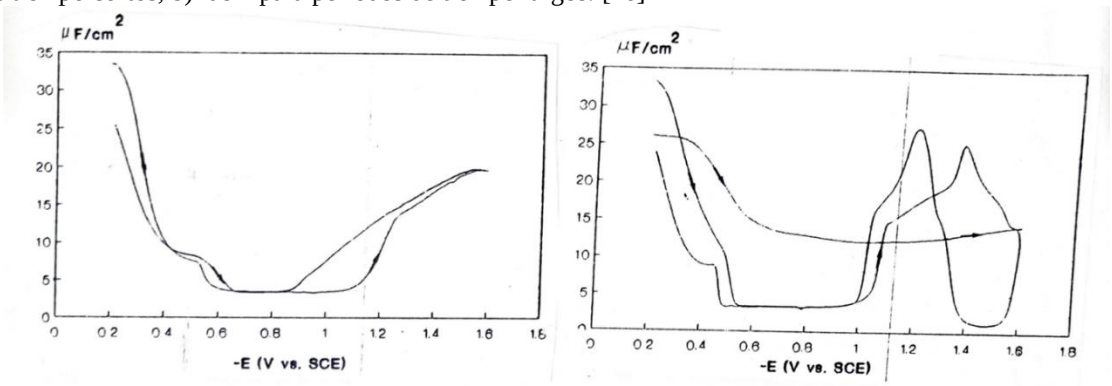


Figura 24: a) voltagrama cíclico de corriente alterna sensitivo de fase a una velocidad de barrido de 44 mV/s para soluciones de CDBAC $2x10^{-5}$ M en NaCl 0,1 M, b) ídem para CDBAC $2x10^{-4}$ M en NaCl 0,1 M y para la solución base de NaCl 0,1 M. [**26**]

La **Figura 25** muestra el gráfico tridimensional para bromuro de hexadeciltrubutil-fosfonio en NaF 0,1 M en agua, a una concentración de $1x10^{-5}$ M. [**109**] Un gráfico similar se obtuvo para cloruro de hexadecilpiridinio [**110**]

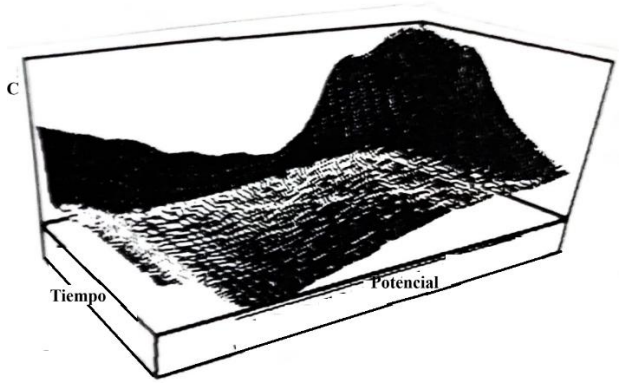


Figura 25: gráfico tridimensional i_c-ψ-t para bromuro de hexadecil-trubutilfosfonio en NaF 0,1 M en agua, a una concentración de $1x10^{-5}$ M. [**109**]

La **Figura 26** muestra a su vez el mismo tipo de curva para colato de sodio. Este gráfico fue reconstruído a partir de los de capacitancia diferencial como los que se muestran en la **Figura 27**.

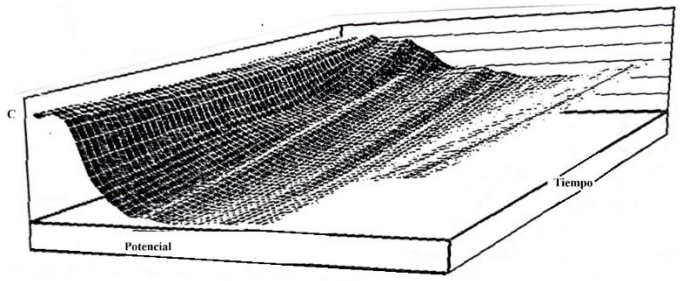


Figura 26: gráfico tridimensional i_c-ψ-t para colato de sodio en Na_2SO_4 0,1 M en agua, a una concentración de $1x10^{-5}$ M [**92**]

La **Figura 28** muestra las distintas regiones de los tensagramas, con su interpretación. La cmc del colato de sodio en las condiciones del experimento, determinada mediante tensión superficial, fue de $1,7x10^{-3}$ M. Los hechos generales que aparecen en las curvas de C vs. ψ es el ancho plateau central de capacitancia rodeado por un pico anódico deformado (a aprox. 0,15 V) y uno catódico acampanado (a aprox. -1,2 V). Un segundo pico deformado aparece en la región catódica lejana (a aprox. -1,6 V) a concentraciones por encima de la cmc. En la región anódica lejana aparece un pozo (que aparece a concentraciones tan bajas como 10^{-5} M), y se transforma gradualmente en un *plateau* de capacitancia sumamente baja (aprox. 3,2 μFcm^{-2}) para concentración de 10^{-2} M.A concentraciones mayores que 10^{-4} M (**Figura 28c**), donde los fenómenos de difusión se espera que se completen en menos de 1 s, [**111**], la capacitancia diferencial de la doble capa empieza a cambiar con el tiempo, lo que se observa especialmente en la parte anódica del *plateau* central (de aprox. -0,1 a -0,5 V) y en la región del pico anódico (aprox. 0.15 V), el cual finalmente se degenera en una joroba. A largos periódos de tiempo (unos 100 s) se puede considerar como de equilibrio. El estudio de estas características llevó a los autores a proponer las orientaciones mostradas en la **Figura 29** como las orientaciones de las moléculas de colato en la interfase a diferentes voltajes aplicados.

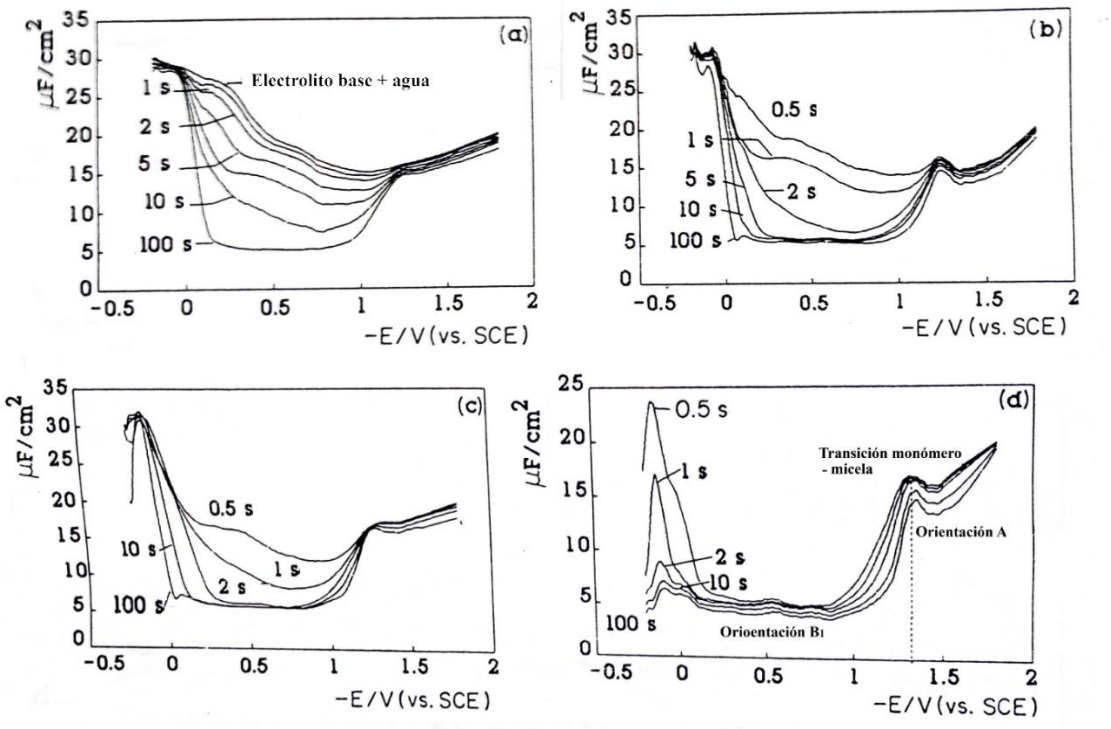


Figura 27: Curvas de capacitancia diferencial vs. potencial aplicado, para períodos de tiempo seleccionados, de la interfase formada entre un electrodo de gota pendiente de mercurio y solución acuosa 0,1 M de Na_2SO_4, , a las concentraciones de colato de sodio (a) 10^{-5} M, (b) $5x10^{-5}$ M, (c) $7x10^{-5}$ M, y (d) 10^{-4} M. [**92**]

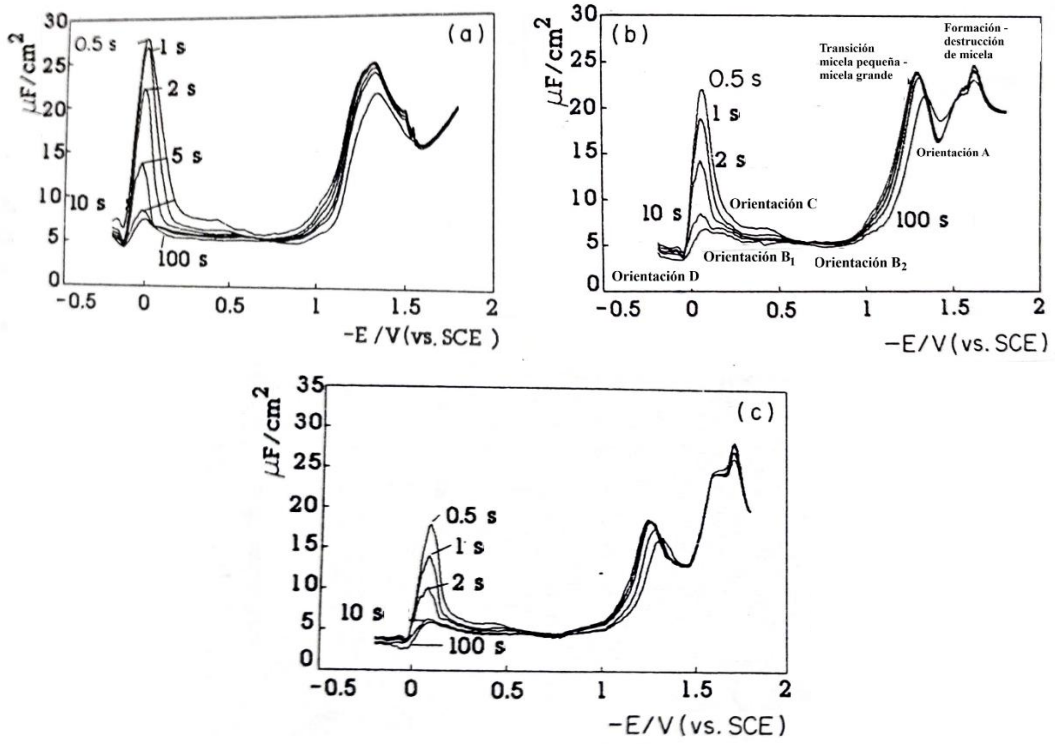
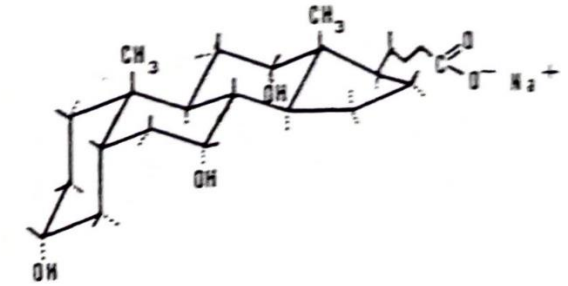


Figura 28**: Curvas de** capacitancia diferencial vs. potencial aplicado, para períodos de tiempo seleccionados, **de la** interfase formada entre un electrodo de gota pendiente de mercurio y solución acuosa 0,1 M de Na_2SO_4, , a las concentraciones de colato de sodio (a) 10^{-3} M, (b) $5x10^{-3}$ M, (c) 10^{-2} M. [**92**]



Estructura del colato de sodio

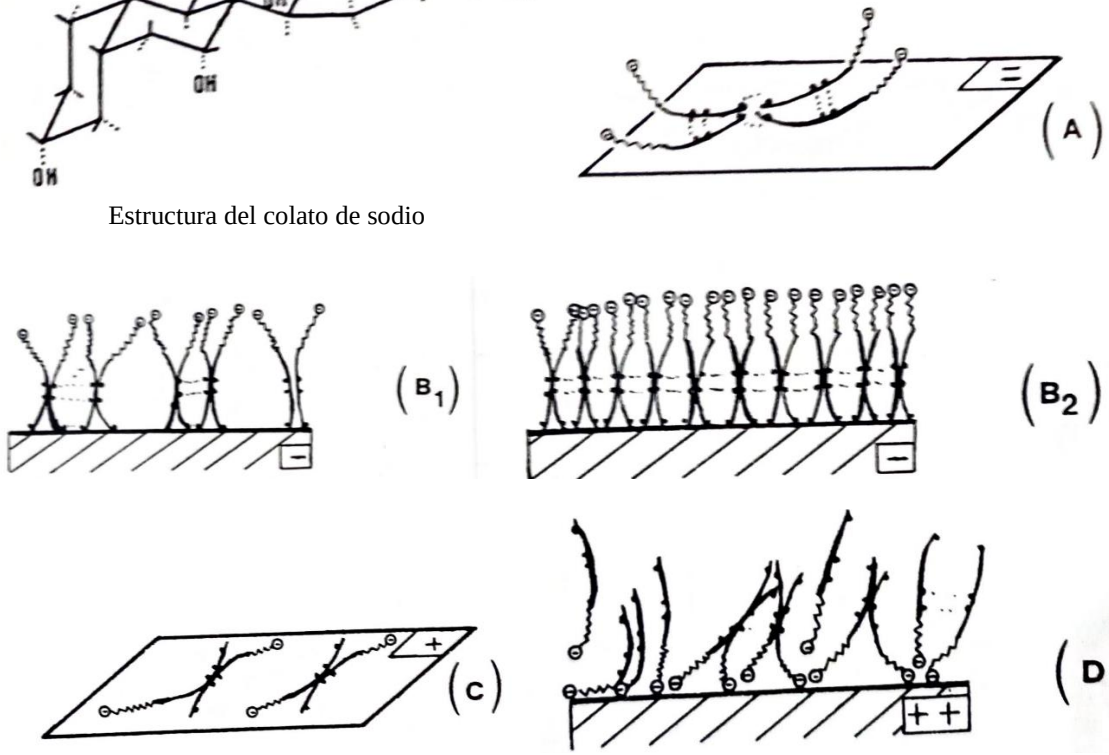


Figura 29: Estructura del colato de sodio y posible estructura de los aniones colato adsorbidosd sobre el electrodo de mercurio a polarización (A) lejana catódica, (B) y (C) intermedia (B_1) baja concentración, (B_2) alta concentración y (C) bajos tiempos y (D) anódica lejana. [**92**].

Polarografía de corriente continua de segunda armónica

El dispositivo experimental es idéntico al de la **Figura 20**. La cantidad medida es ahora la corriente alterna que fluye a través de la celda a una frecuencia doble de la del voltaje de modulación [**113**]. El tensagrama resultante muestra ahora un pico negativo y uno positivo separados por un cruce a cero cerca de los potenciales de adsorción-desorción del adsorbato [**114**] si se mide la selectividad de fase o la forma normal del pico si se mide la corriente total de segunda armónica [**115**]. En ambos casos la línea de base es mucho menos curvada, lo que hace mas fácil evaluar los picos.
Sin embargo, la técnica se puede usar solamente para sistemas que muestran picos de adsorción-desorción. En el intervalo de potencial de adsorción máxima la capacitancia de la celda es solo débilmente dependiente del potencial, y entonces la corriente no contiene armónicos.

Mediciones de frecuencia de resonancia

En un método propuesto por Bos y Bruggink [**116**] se combina un dispositivo experimental muy simple con un procesador de datos computarizado para obtener información de la capacitancia de la doble capa de la celda electroquímica. En el circuito que provee el voltaje de polarización de la celda hay un inductor, como se ve en la **Figura 29.** Forma junto con la celda electroquímica un circuito resonante en el cual la frecuencia de resonancia es determinada por la capacitancia equivalente de la celda y el valor fijo de la inductancia del solenoide. El voltaje de excitación de la celda consiste en una rampa lineal de corriente continua sobre la cual se aplica un pulso de 5 μs en un tiempo fijado durante la vida de la gota del electrodo. Al mismo tiempo, el voltaje alterno resultante es muestreado a alta velocidad, obteniéndose la frecuencia mediante rápida transformación de Fourier, la cual a su vez sirve para calcular la capacitancia equivalente de la celda. Además de la simplicidad del equipamiento, la técnica tiene la ventaja de que puede determinar la capacitancia de la doble capa en presencia de procesos faradaicos.

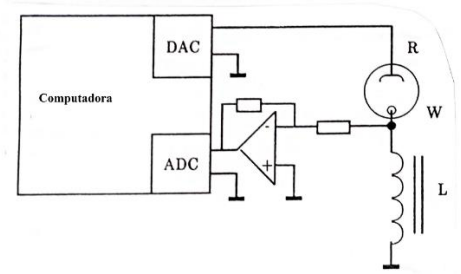


Figura 30: Circuitería para mediciones de frecuencia de resonancia para determinar capacitancia de doble capa.

Espectroscopia de impedancia electroquímica. [165]

Las técnicas clásicas electroquímicas usan mediciones de corrientes, potenciales electroquímicos y cargas en función del tiempo, que a su vez pueden ser relacionadoa potencial electroquímico. En contraste con esto, la espectroscopia electroquímica de impedancia (EIS)[y] presenta la señal como una función de la frecuencia a potencial constante. Esto puede presentar un problema a los electroquímicos, puesto estamos acostumbrados a pensar en términos de tiempo, no de frecuencias. Otro problema con la EIS es que requiere un cierto conocimiento matemático, en particular sobre transformadas de Laplace y sde Fourier, así como de números complejos, no siempre incluidos en las *curricula*[z] de grado en química.
La definición general de la impedancia es dada por la ecuación (28) como sigue:

[y] De *electrochemical impedance spectroscopy*
[z] El sustantivo c*urriculum* tiene en latín como plural *curricula*. En inglés se conserva el plural latino, por eso datos (plural de *datum*) es en inglés *data*.

$$\hat{Z}(s) = \frac{L[E(t)]}{L[i(t)]} = \frac{\bar{E}(s)}{\bar{i}(s)} \qquad (50)$$

donde $\hat{Z}$ (s) es la impedancia operacional y tiene unidades de resistencia (Ω), ***L*** denota la transformada de Laplace, s es la frecuencia, E el potencial electroquímico e i la intensidad de corriente. El parámetro s puede ser complejo de la forma $s = \sigma + j\omega$ (aquí $j = \sqrt{-1}$, para evitar confisión com i igual a corriente eléctrica) o real $s = \sigma$, como en la transformada de Laplace clásica. La impedancia de cada elemento del circuito eléctrico se detalla en la **Tabla I** [167]. Para cada componente eléctrico se puede escribir la correspondiente impedancia y entonces aplicando las leyes de Kirchhoff calcular la impedancia total del circuito eléctrico. En el caso de impedancia de corriente alterna (ac*), i. e*., cuando la perturbación potencial es sinusoidal, se usa la transformación de Fourier (FT) como se muestra en la ecuación (51):

$$\hat{Z}(j\omega) = \frac{F[E(t)]}{F[i(t)]} = \frac{\tilde{E}(j\omega)}{\tilde{i}(j\omega)} \qquad (51)$$

donde el parámetro s es en este caso imaginario de la forma fomr $s = j\omega$. Para mayor información acerca de las transformadas de Fourier o de Laplace, ver cualquier libro de cálculo de variable compleja que cubrenm en detalle esas transformadas. Otra cantidad usualmente empleada es la admitancia, que es la inversa de la impedancia:

$$\hat{Y}(s) = \frac{1}{\hat{Z}(s)} \qquad (27)$$

Tabla I

Impedancia de elementos eléctricos lineales en un circuito eléctrico [167].

Elemento	Impedancia operacional	Impedancia AC
R	R	R
C	1/sC	1/(jωC)
L	sL	jωL

Con respecto a la aplicación de los anfifilos en electroquímica, la EIS se ha empleado ampliamente para el estudio de la inhibición de la corrosión por recubrimientos con surfactantes [168, 169], la investigación sobre electrodos selectivos de iones tensioactivos [170], el efecto de surfactantes aniónicos y catiónicos sobre el funcionamiento de baterías [171], y y el estudio de reacciones electroquímicas en películas de surfactantes, tales como el estudio de la reducción de O_2 por hemoglobina en una película de bromuro de didodecildimetilamonio [172], entre otras aplicaciones.
Mediante el análisis de los vdatos experimentales de EIS y creando un circuito eléctrico equivalente para las reacciones que se están estudiando, sev puede obtener una mirada única sobre el mecanismo de tales reacciones.

TECNICAS DE PULSO

Polarografía de pulso normal

En polarografía de pulso normal, el programa de voltaje de excitación del electrodo gotero de mercurio tiene la forma dada en la **Figura 30**. Con cada nueva gota del electrodo gotero de mercurio, el voltaje es mantenido en el valor de polarización por un tiempo fijo, luego del cual se aplica un pulso cuya altura cambia linealmente con cada nueva gota. La corriente es muestreada durante el pulso.
Para el estudio de procesos faradaicos, el muestreo comienza luego que la respuesta capacitiva ha decaído a un nivel bajo, pero para estudios tensamétricos la sensibilidad del método se puede incrementar mucho si el muestreo de corriente comienza inmediatamente después de comenzar el pulso.

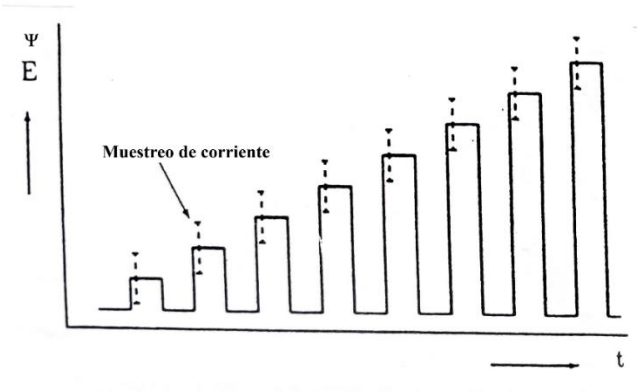


Figura 31: Programa de voltaje y momento del muestreo de corriente para polarografía de pulso normal.

Para tensametría la duración del escalón de polarización previo al pulso puede ser muy importante, especialmente si el potencial seleccionado está en un intervalo donde aparece la máxima adsorción de surfactante. Si la adsorción es fuerte y rápida, la concentración del adsorbato en la superficie del electrodo será gobernada por difusión, y los tiempos de polarización mayores favorecerán la sensibilidad del método [**117**].

Polarografía de pulso diferencial

En este tipo de polarografía, es eliminada mucha la contribución capacitiva a la corriente de la celda. En ausencia de contribuciones faradaicas, sin embargo, el polarograma de pulso diferencial aún consiste en una curva de capacidad diferencial [**118**]. Canterford y Taylor [**31**] mostraron que esta técnica puede ser usada exitosamente en el análisis de surfactantes, especialmente si se aplica una simple modificación del método para el tiempo de muestreo de corriente, mirando los pulsos superpuestos a la rampa de voltaje que se aplica a la celda [**119**]. La **Figura 32** muestra el diagrama de tiempos de muestreo sobre la forma de onda de voltaje que se usa normalmente en polarografía de pulso diferencial, junto con la respuesta de corriente de la celda que es debida al cambio de capacitancia de la doble capa.

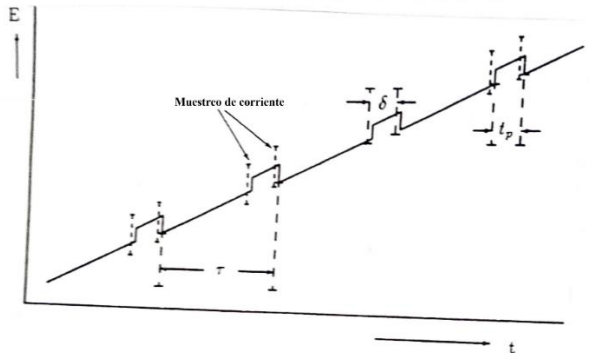


Figura 32: diagrama de tiempo de muestreo para polarografía de pulso diferencial y corriente de carga. τ es el tiempo de goteo, t_p la duración del pulso, y δ el retardo entre las dos mediciones de corriente.

En la situación normal la señal de interés es la diferencia en corriente medida justo antes de la aplicación del pulso y la corriente al final del pulso aplicado, donde la corriente capacitiva ha decaído casi completamente. En tensametría es ventajoso reducir el retado δ, de modo que se obtrenga una diferencia más significativa. Usando esta técnica, se pueden observar picos tensamétricos bien definidos de adsorción/desorción, cuyas alturas muestran una relación lineal con la concentración de surfactante hasta un cierto limite, luego del cual la corriente de pico gradualmente se hace independiente de la concentración.
La **Figura 33** muestra una serie de tensagramas de este tipo para la determinación de hiamina 1622 usando como electrólito soporte sulfato de sodio 0,1 M. [**120**]

Polarografía de Kalousek

Generalmente esta técnica se usa para estudios mecanísticos, especialmente para estudios de reversibilidad [**121**]. Cosovic y Branica [**122**] y Bos [**123**] mostraron que se puede usar también para estudiar el fenómeno de adsorción en la doble capa relacionado con la capacitancia de la misma.

Las características de la técnica de Kalousek son que (i) se aplica una serie de pulsos de voltaje de onda cuadrada a la celda electroquímica durante la vida de la gota de mercurio, y (ii) la medición de corriente se toma ya sea durante los hemiciclos pares o los impares de este voltaje de excitación. En la forma más apropiada para estudiar adsorción, el voltaje de excitación tiene un valor fijo de base cercano al potencial de carga cero durante una mitad de la onda cuadrada, mientras que le valor de voltaje durante el otro hemiciclo cambia linealmente con cada gota de mercurio subsiguiente.

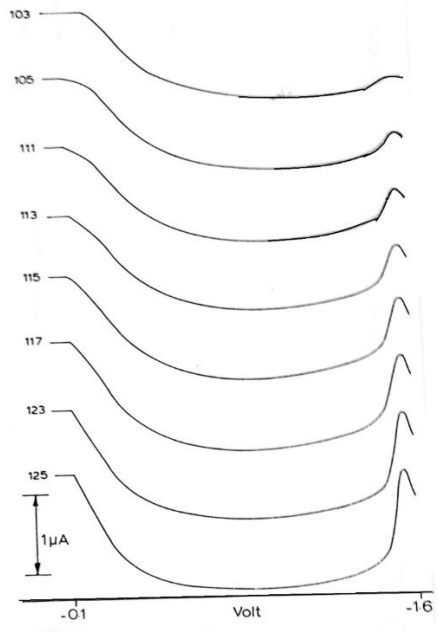


Figura 33: Tensagrama de hiamina 1622 a las concentraciones 0,110 (curva superior) , 0,218, 0,323, 0,426**,** 0,527 y 0,626x10^{-4} M en sulfato de sodio 0,1 M.[**120**]

Las **Figura 34** muestra esta forma de onda y el tiempo de medición de corriente. De acuerdo a Cosovic, la corriente media $\langle i \rangle$, registrada durante los hemiciclos de pulso mayor está dada por:

$$\langle i \rangle = f \Delta\psi C \langle A \rangle \qquad (52)$$

donde f es la frecuencia, $\Delta\psi$ es la amplitud del potencial polarizante, C la capacitancia específica del electrodo y $\langle A \rangle$ la superficie media del mismo. Midiendo la corriente a un potencial cercano al de desorción para una muestra de surfactante y el electrólito soporte puro sin la muestra de surfactante, y tomando la diferencia se produce una señal $\Delta\langle i \rangle$ que es proporcional al grado de cubrimiento del electrodo (por la ecuación (31), la cual se puede relacionar con su concentración a través de la isoterma de adsorción.

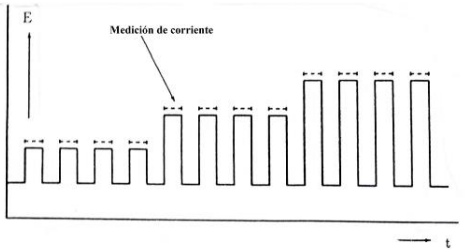


Figura 34: forma de la onda de Kalousek y tiempo de muestreo de corriente.

Con equipo computarizado y en ausencia de corrientes faradaicas es posible medir el decaimiento de corriente en los saltos de voltaje de la señal de excitación de la celda y hallar la capacitancia ajustando la corriente de respuesta a la ecuación:

$$i_t = \frac{\Delta\psi}{R} e^{-t/RC} \qquad (53)$$

en la cual C es la capacitancia de la doble capa y R es la resistencia óhmica de la celda.

Polarografía de barrido normal y de doble pulso en escalera

Briz desarrolló un método de barrido rápido con el cual se puede obtener un tensagrama completo en un electgrodo gotero de mercurio durante la última parte de su crecimiento [**124**]. La forma de la onda de voltaje aplicado al electrodo gotero de mercurio es un barrido de doble potencial en escalones como el mostrado en la **Figura 35**. La corriente es muestreada en las posiciones indicadas y sumada por escalón positivo y negativo. El tensagrama se construye graficando la diferencia de las dos sumas vs. el potencial promedio de corriente continua durante el doble pulso (línea punteada).

En el mismo trabajo Britz mostró que los picos tensamétricos diferenciales pueden ser producidos por un programa normal de escalera para el voltaje de la celda, combinado con mediciones de corriente en cada nivel de escalón y luego sustrayendo la suma de los valores medidos de corriente del nivel previo a la suma para el siguiente nivel de escalón.

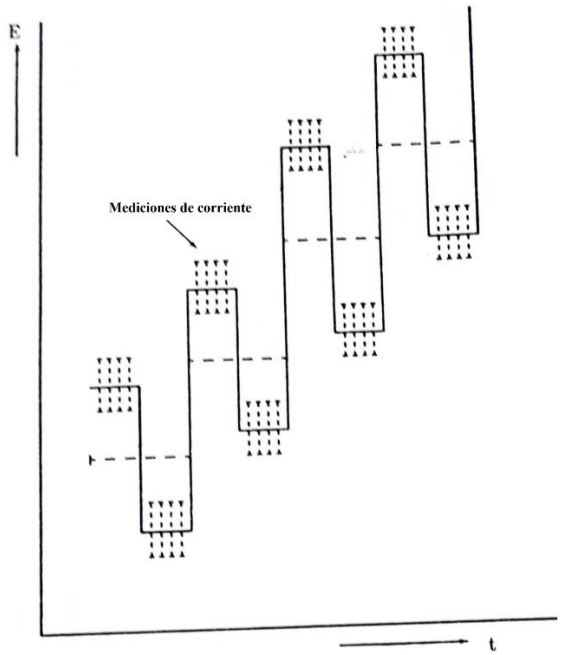


Figura 35: Forma de la onda de voltaje usado en tensametría de una única gota.

Esto es particularmente aplicable al uso de la relación lineal entre el potencial de adsorción-desorción (que en esta técnica corresponde a un cruce a nivel cero entre un pico positivo y uno negativo de la señal) y el logaritmo de la concentración del surfactante.

Polarografía de onda cuadrada

Esta técnica se parece a la de corriente alterna en que una señal alterna de pequeña amplitud (5-15 mV) se superpone a una rampa normal de voltaje para usarla para la excitación del electrodo gotero de mercurio. La señal superpuesta no es sinusoidal, sino cuadrada. La corriente es usualmente medida muestreando en intervalos cortos de tiempo durante cada ciclo de la onda cuadrada. Una comparación con la técnica convencional de corriente alterna hecha por Okamoto [**125**] muestra que es particularmente apropiada para explorar la relación lineal entre el potencial máximo de adsorción-desorción y el logaritmo de la concentración de surfactante.

Detección sincrónica digital

Seeling y Levie desarrollaron esta técnica que usa completamente las ventajas del procesado digital de las señales [**126**]. El voltaje de excitación del electrodo gotero de mercurio es una rampa continua sobre la cual se superpone una onda especial que consiste en la suma algebraica de un número de ondas sinusoidales con frecuencia que difiere en una potencia de 2 de la frecuencia de base. La corriente es muestreada a cortos intervalos de tiempo fijos durante la aplicación de esta onda y procesada por una transformación de Hadamard, lo que produce los componentes en fase y de cuadratura de la corriente a todas las frecuencias usadas en la señal de excitación.

La ventaja de este método claramente cae en el uso de varias frecuencias simultáneamente. La respuesta de la celda se obtiene de esas frecuencias en el mismo tiempo que se necesita en polarografía para determinar la respuesta de la celda a una frecuencia única. En tensametría, esta ventaja puede ser usada para discriminar entre sustancias que se adsorben a diferentes velocidades.

TECNICAS TENSAMETRICAS INDIRECTAS

La adsorción de surfactantes en la doble capa eléctrica influencia el proceso faradaico de los compuestos electroactivos de diversas formas. En primero lugar, puede cambiar la densidad de corriente de intercambio i_0, y el coeficiente de transferencia α de la reacción de transferencia del compuesto electroactivo. Una descripción cuantitativa de este fenómeno presentada por Rek [**127**] muestra que puede ser usada en un procedimiento de calibración para la concentración de las especies adsorbibles. Además, los surfactantes tienen una fuerte influencia en la altura de los máximos polarográficos de corriente, causados por un transporte aumentado de la especie electroactiva hacia el electrodo por corrientes de movimiento de la solución [**121**]. De hecho, esas sustancias se usan en la determinación polarográfica de sustancias electroactivas para suprimir esos máximos. Los procesos faradaicos que permiten usar cuantitativamente la supresión de máximos por surfactantes son la reducción de oxígeno y de los iones de mercurio [**128**].

Detectores tensamétricos de flujo en HPLC y FIA

Cuando se necesita selectividad, un detector tensamétrico se puede usar en combinación con cromatografía líquida de alta capacidad (HPLC) [**129**]. Para control de producción son apropiados métodos semicontinuos o continuos tales como análisis de inyección de flujo (FIA), más que una operación en *batch* de los métodos polarográficos. [**130**]. Ambas técnicas requieren el uso de un detector que funcione en régimen de flujo. Su diseño básico influencia fuertemente el comportamiento del método. Las reglas de diseño basados en la descripción teórica de la adsorción controlada por transferencia de masa de un compuesto electroinactivo en un sistema bajo flujo están en un trabajo de Jong y col. [**131]**. La teoría dada puede ser usada para deducir el radio óptimo del electrodo para un dado tipo de detector y muestra que una celda detectora en la cual el flujo del fluido se dirige perpendicular al flujo de mercurio es óptima en el caso de un electrodo gotero de mercurio. Además, las expresiones teóricas pueden ser usadas para evaluar la relación señal a ruido y la linealidad del detector.

Scholz y col. dan un diseño no ortodoxo de un detector tensamétrico en flujo, en el cual el rol de la muestra y del mercurio se invierten. En este diseño la solución a ser investigada fluye a trasvés de un cilindro de carbono vitrificado que forma el electrodo auxiliar, luego a través de un cilindro de plata que constituye el electrodo de referencia, y finalmente, para a través de un depósito de mercurio, donde burbujea. Mientras la burbuja de solución está conectada con la corriente principal de muestra, la superficie interna de la burbuja actúa como electrodo de trabajo. La ventaja principal del electrodo de burbujeo es que elimina la dificultad de manejar un electrodo gotero de mercurio en un flujo de líquido.

Titulaciones tensamétricas

Las titulaciones aún son populares para la determinación de surfactantes debido a su precisión superior y naturaleza estequiométrica. El uso de tensametría para la determinación del punto final de la titulación puede eliminar las titulaciones bifásicas, que requieren el mezclado y la separación de las dos fases luego de cada agregado de titulante.

Tensametría con acumulación sobre el electrodo de gota pendiente de mercurio.

Los límites de detección tensamétrica de surfactantes pueden ser mejorados considerablemente por preconcentración de los compuestos sobre el electrodo de mercurio. En este proceso se usa un electrodo estacionario de gota de mercurio pendiente. El electrodo es mantenido al potencial de adsorción máxima del compuesto. Debido al débil transporte de bajas concentraciones de surfactante a la superficie del electrodo, el sistema no está en estado de equilibrio de adsorción. La preconcentración se cumple manteniendo al

electrodo en este potencial mientras se agita, lo que aumenta la velocidad de transporte del compuesto. Luego de un tiempo fijo, el potencial es cambiado en tal forma que puede ser medido el pico de desorción. Estandarizando todas las condiciones, la altura del pico de desorción puede ser calibrado con la concentración del surfactante.

ASPECTOS PRACTICOS EN LA ELECCION DE UNA TECNICA APROPIADA PARA USO ANALITICO

En 1988, Bersider y Bersider publicaron una revisión de análisis polarográfico de adsorción y tensametría en el cual concluyeron que la tensametría necesita generalmente más atención y cuidado que otras técnicas instrumentales, y que se requiere un especialista para desarrollar técnicas tensamétricas nuevas. No hay una técnica general tensamétrica mejor. Depende mucho del problema analítico a resolver. El tema principal es si se necesita o no selectividad. De acuerdo con su trabajo, la selectividad se puede mejorar de tres formas:

- ***La elección correcta del tiempo de goteo en el electrodo gotero de mercurio***. De la teoría anteriormente dada, se puede ver que una diferencia en la velocidad de adsorción de dos surfactantes causa una dependencia con el tiempo en la razón de sus cubrimientos superficiales. Si las mediciones se realizan en un tiempo de goteo relativamente corto, el componente que se adsorbe más rápido será el responsable primario de la señal medida, mientras que a un tiempo de goteo mayor se podrá medir el componente de menor velocidad de adsorción, que habrá desplazado al anterior.
- ***La elección del potencial de preconcentración***. En la tensametría con acumulación en el electrodo de gota pendiente de mercurio, Batycka y Lucaszewski mostraron que el potencial de preconcentración es un parámetro extra que puede ser usado para controlar la selectividad del método.
- ***El uso de HPLC para producir la separación seguida de detección tensamétrica***.

Si no se necesita selectividad (p.ej., cuando se debe determinar la concentración total de un número de surfactantes), el método de elección es la medición de la depresión de la capacitancia de la doble capa cerca del potencial de carga cero del electrodo. La técnica requerida para esto, usando equipamiento comercialmente disponible y sin modificar, es es usar polarografía de corriente alterna selectiva de fase, con una medición de corriente alterna a un ángulo de fase de 135° para discriminar contra la respuesta faradaica.

En situaciones más complejas, se puede usar alguna de las técnicas especializadas descritas antes. Con un poco de esfuerzo en programación, todas las técnicas de pulso pueden ser efectuadas con un equipo electroquímico de propósitos generales computarizado, consistente en un potenciostato controlado por computadora y un sistema de medición de corriente, si el equipo está provisto de un software abierto. Si es muy importante un límite de detección bajo, una buena elección son las técnicas que usan acumulación del surfactante o los métodos directos que usan la depresión del máximo polarográfico de oxígeno o mercurio.

APLICACIONES ANALITICAS

Las aplicaciones analíticas pueden ser divididas en tres categorías generales: control rutinario de calidad, determinaciones a nivel de uso y determinaciones en el medio ambiente.[aa]

Control de calidad rutinario

Para el control de calidad rutinario de surfactantes, fueron desarrollados métodos de titulación sobre técnicas tensamétricas de pulso para la determinación del punto final y sobre polarografía de corriente alterna. En el sistema diseñado por Bos, los compuestos de la muestra (una mezcla de varios surfactantes catiónicos) fueron titulados en forma diferencial mediante una elección apropiada del potencial de medición con una exactitud del 1-5 %. Usó dodecilsulfato de sodio como titulante, y las muestras tenían una cantidad de surfactante entre 0,5 y 2,5 μmol. Shen y col. usaron tetrafenilborato de sodio como titulante de surfactantes catiónicos (bromuro de hexadeciltrimetilamonio, de tetradecilpiridinio y de hexadecilpiridinio), realizando la titulación en un buffer de acetato de sodio/ácido acético a pH 5,3. Jehring estudió la adsorción mezclada de un surfactante catiónico (bromuro de dodecilpiridinio) y uno aniónico (isooctilsulfonato de potasio) con polarografía de corriente alterna y halló que la depresión de la capacitancia de la doble capa por la mezcla excede la suma de la depresión causada por los componentes separados. Este fenómeno fué explicado por la fuerza de interacción entre los compustos de carga opuesta.

[aa] Por alguna razón, las citas de esta sección se perdieron. No obstante, se juzgó conveniente mantenerla. Pedimos disculpas por el fallo.

Determinación a nivel de uso

Kinoshita y col. compararon el método indirecto en el cual se usa la depresión del máximo polarográfico de la reducción del oxígeno con la detección directa por medio de la medición de la depresión en la capacitancia de la doble capa para un gran número de surfactantes. La supresión del máximo de la reducción de oxígeno se midió por polarografía normal de pulso, y la reducción de la capacitancia de la doble capa por polarografía de corriente alterna de selectividad de fase. Las ecuaciones aplicadas fueron:

$$I/I_o = 1 - kc \qquad (54)$$

para supresión del máximo de la reducción de oxígeno y

$$C/C_o = 1 - Kc \qquad (55)$$

para reducción de la capacitancia de la doble capa. La sensibilidad de los métodos se puede comparar en la **Tabla II**.

Tabla II

Comparación de la sensibilidad para la determiandción tensamétrica de supresión del máximo de la reducción de oxígeno y reducción de la capacitancia de la doble capa.

Surfactante determinado	masa molar	k ($\mu g/cm^3$)	K ($\mu g/cm^3$)
cloruro de dodecilpiridinio	284	0,92	0,031
cloruro de hexadecilpiridinio	358	0,65	0,022
cloruro de dodeciltrimetilamonio	264	0,63	0,031
cloruro de tetradeciltrimetilamonio	292	0,61	0,030
bromuro de hexadeciltrimetilamonio	365	0,60	0,023

Bonivert y col. desarrollaron un dispositivo manual para medir la concentración de surfactantes en una solución de cubrimiento electrolítico conteniendo iones metálicos. La medición comprende la polarización de un electrodo de trabajo con corriente continua modulado con una señal de baja amplitud de corriente alterna y la determinación del ángulo de fase de la respuesta alterna. La técnica también ha sido aplicada en celdas de flujo.

Matysik y col. han hallado datos termodinámicos de adsorción de cloruro de cetilpiridinio, cloruro de tetradecilamonio y bromuro de cetiltrimetilamonio mediante mediciones de capacitancia diferencial de la doble capa y por mediciones de tiempo de goteo a un potencial de -0,5 V vs. electrodo saturado de calomel, a partir del cual se calculó la tensión superficial. Las curvas se pueden usar analíticamente dentro del intervalo de concentración de 0,008 a 0,1 mM. La isoterma de Frumkin mostró la mejor concordancia entre los valores determinados experimentalmente de la tensión superficial y la concentración del surfactante.

Determinaciones en el medio ambiente

Cosovic y col. compararon el uso de la polarografía de corriente alterna con medición de la supresión del máximo polarográfico para la determinación y caracterización de sustancias tensoactivas en agua dulce. Los resultados fueron expresados como equivalentes de Triton X-100 y mostraron que el método de corriente alterna muestra diferencias más específicas que el de supresión del máximo.

Un método indirecto para la determinación de trazas de surfactantes in el medio ambiente basado en su supresión de acumulación adsortiva del complejo bis (dimetilglioximato) Níquel (II) fue descrito por Pihlar y col. Estos autores hallaron una relación lineal entre la supresión de la altura del pico del complejo y la concentración de varios surfactantes. Afirmaron que la precisión que se puede obtener con este método es usualmente por debajo del 2 % si se toma suficiente cuidado.

Sawamoto y Uga describieron la determinación de surfactantes en agua de tuberías y del subsuelo por mediciones de capacitancia diferencial. Expresados en equivalentes de Triton X-100, fueron capaces de determinaciones en el orden de 10^{-3} ppm. La polarografía de Kalousek fue aplicada para estimar la actividad de surfactantes en agua de mar polucionada. Se usó la acumulación para aumentar la sensibilidad del método. La señal analítica fue la altura de la onda de desorción. Se pudo determinar menos de 1 ppm de bromuro de

cetiltrimetilamonio mediante una acumulación durante un período de 5 minutos y medición de la onda de desorción a -1,4 V.

La influencia sobre los resultados de la determinación de anfifilos en aguas naturales por mediciones de capacitancia de varios procedimientos de pretratamiento, tales como dilución, centrifugación y filtración, fueron estudiados por Cosovic y Vojvodic.

Mediciones relacionadas con la fisicoquímica de los surfactantes.

Séquaris [**132**] estudió la adsorción de un surfactante catiónico (cloruro de hexadecilbencildimetilamonio, HBDA) en diversos adsorbentes como polímeros aniónicos y montmorillonita, mediante polarografía de corriente alterna fuera de fase. Midió la intensidad de corriente alterna fuera de fase I_c, a un potencial de electrodo de -798 mV vs. electrodo de Ag/AgCl, que corresponde a una interfase de mercurio cargada negativamente donde se favorece la adsorción de surfactantes catiónicos [**133**] **La Figura 36**. muestra las curvas de I_c vs. la concentración total de HBDA hasta 26 μM en 0,01 M $NaNO_3$. Dependiendo de la velocidad de goteo del electrodo de mercurio 2, y 8 s, se pueden seleccionar dos intervalos de sensibilidad para la detección del surfactante.

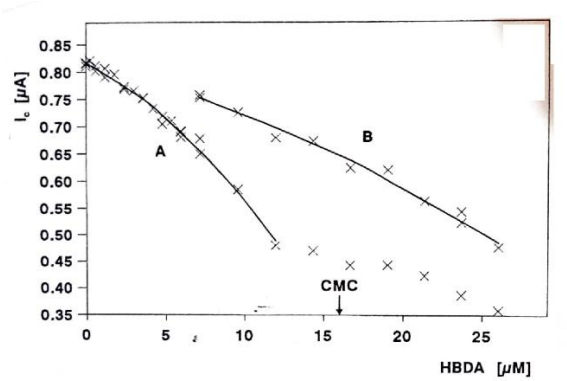


Figura 36: variación de la intensidad de corriente fuera de fase (I_c) a un potencial de electrodo de -798 mV vs. Ag/AgCl, en función de la concentración total de HBDA en $NaNO_3$ 0,01 M, pH 9,5-9,7, 20 °C. Efecto del tiempo de goteo del electrodo (A: 8 s, B: 2 s) sobre las curvas de calibración tensamétricas [**132**].

La detección de las moléculas de surfactante en la superficie del electrodo de mercurio depende de su cinética de adsorción [**134-137**] controlada por el transporte de masa. Una detección de corto tiempo (2 s) permite cubrir un intervalo de concentraciones de HBDA libre hasta una concentración posmicelar (> 16 μM). Para una detección de tiempo largo (8 s) se puede observar un *plateau* transiente para I_c en la cmc, característico de una concentración de equilibrio de HBDA libre en presencia de micelas menos difusibles. Para mayor concentración de HBDA, un posterior decrecimiento de I_c puede ser discutido en términos la formación de agregados del surfactante formados durante mayores tiempos de adsorción en la superficie del electrodo [**133**].

Determinación de la concentración micelar crítica (cmc)

La cmc se puede determinar por medición de la adsorción o desorción de surfactantes en el electrodo mediante polarografía de corriente alterna, continua u oscilográfica. [**138**].

La cmc de surfactantes aniónicos se determina sobre la base de que las ondas de dosorción de los surfactantes aniónicos son directamente detectadas por polarografía de corriente continua y que los potenciales de desorción cambian con la concentración [**139,140**] El mérito de este método es que como el electrólito soporte es innecesario para medir el potencial de desorción de este tipo de surfactantes, la cmc puede ser obtenida sin la influencia del mismo. Polarogramas de corriente continua y alterna para Aerosol OT se pueden ver en la **Figura 37**.

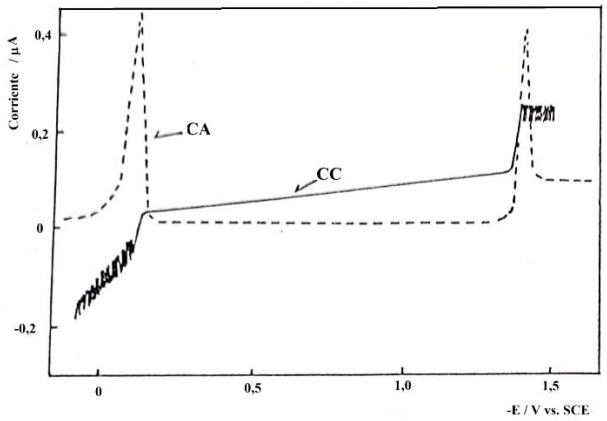


Figura 37: polarogramas de corriente continua y alterna para Aerosol OT. [**138]**

La onda de adsorción, que siempre es menor que la de desorción, puede no ser detectable cuantitativamente por debajo de la cmc, de modo que se usa solamente la de desorción. El potencial de desorción (que es medido en la onda de corriente continua a la mitad de la altura de la onda) graficada contra el logaritmo de la concentración de Aerosol OT se corre negativamente con el aumento de la concentración del surfactante, haciéndose constante por encima de una cierta concentración (**Figura 38**)

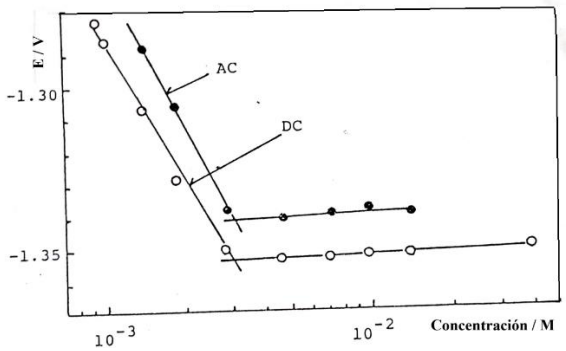


Figura 38: Potencial de desorción vs. concentración de Aerosol OT [**138]**

Se obtienen curvas similares de potenciales de desorción de corriente continua vs. log c con dodecilbencénsulfonato de sodio, butilnaftalénsulfonato de sodio y dodecilsulfato de sodio.

Para surfactantes no iónicos la cmc se determinó mediante mediciones de la curva electrocapilar [**141,142].** Los tiempos de goteo se grafican contra la concentración del surfactante a potenciales cercanos a los de desorción y la cmc se obtiene de la intersección de las extrapolaciones de la parte empinada de la curva y la porción horizontal final. Los valores obtenidos así fueron comparables con los obtenidos por otros métodos.

Pályi [**143**] observó que los polarogramas de ácido 4,4'-bis[4",6"-di-fenoxitriazinil) amino] stilbeno 2,2'-disulfónico mostraban oscilaciones irregulares a concentraciones mayores o iguales que la cmc.

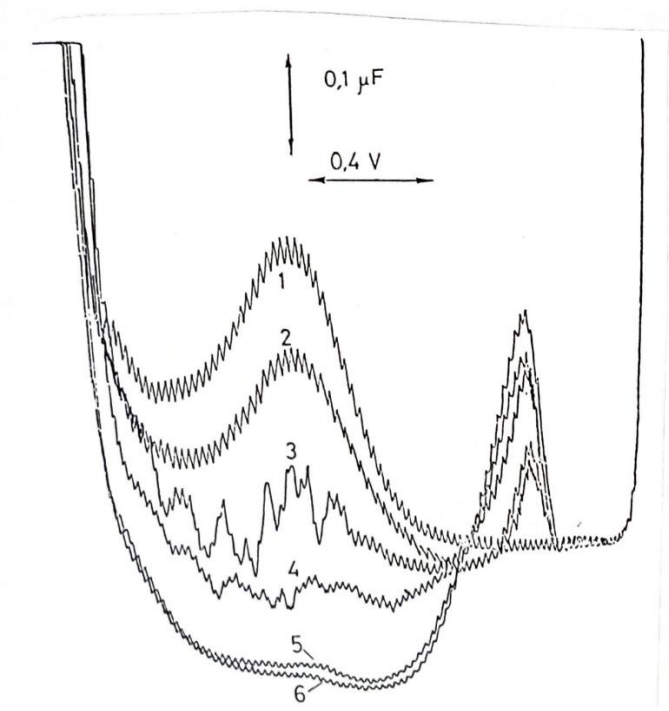


Figura 39: curvas tensamétricas de ácido 4,4'-bis[4",6"-di-fenoxitriazinil) amino] stilbeno 2,2'-disulfónico. Electrólito soporte $NaClO_4$ 1 M, potencial inicial + 0,5 V (ESC), 22 °C, concentración: 1: 0,00, 2: 0,12, 3: 0,48, 4: 0,98, 5: 2,38, 6: 4,13 $x10^{-4}$ M. CMC = 022 $x10^{-4}$ M [**143**]

Estas oscilaciones irregulares se atribuyeron al efecto de las micelas coloidales sobre la capacidad del electrodo (V. **Figura 39**)

Vollhardt [**144**] determinó directamente la cmc de surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos por un método de polarografía de corriente alterna en presencia de un electrólito base. El método se basa en el registro de la capacitancia vs. la concentración del surfactante a diferentes potenciales en la región del pico de desorción, diluyendo la solución de surfactante a concentración inicial mayor que la cmc con agua. La cmc se obtiene con la concentración a la cual la curva muestra una discontinuidad. Los valores de cmc obtenidos con este método estaban en concordancia con los obtenidos con cambios del potencial o de la altura del pico de desorción. Los valores de cmc de surfactantes aniónicos en presencia de electrólito soporte fueron evaluados sobre la base de curvas de potencial de corriente alterna [**145**]. Las discontinuidades en la dependencia con la concentración de los potenciales máximos de polarografía de corriente alterna indican la cmc. Los valores obtenidos estaban en concordancia con los obtenidos con otros métodos.

BIBLIOGRAFIA

1.-Breyer B, Hacobian S, *Aust. J. Sci. Res. Scr A5*, 500 (1952)
2.- Breyer B, Hacobian S, *Aust. J. Chem* **6**, 186 (1953)
3.-Damaskin BB, Petrii OA, Batrakov VV, *"Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*", Plenum Press, New York (1971)
4.-Deng Z, Irish DE, *J. Phys. Chem*. **98,** 11169 (1994)
5.-Deng Z, Irish DE,, *Langmuir* **10**, 586 (1994)
6.-Deng Z, Irish DE,, *J. Phys. Chem*. **96**, 9371 (1994)
7.-Eriksson LGT, *Doctoral Thesis*, Ytemiska Institutet, Stockholm (1996)
8.-Hayter JB, Hunter RJ, *J. Electroanal. Chem*. **37,** 71,81 (1972)
9.-Eda K, *J. Chem. Soc. Japn*, **80**, 343, 437, 461, 465, 708 (1959)
10.-Eda K, Tamamushi B, en *Proc. 3rd Internat. Congr.Surface Activity*, vol. 2, p. 291 (1960)
11.-Zembra M, *J. Electroanal. Chem*. **66**, 45 (1975)
12.-Dorfler HD, Muller E, *Tenside* **13**, 322 (1976)
13.-Jehring H, Weiss A, *Tenside* **6,** 251 (1969)].]14.-SH: Shinozuka N, Hayano S, en *Solution Chemistry of Surfactants*, Mittal KL, Ed, vol. 2, p. 599, Plenum, New York (1979)
14-Shinozuka N, Hayano S, en *Solution Chemistry of Surfactants*, Mittal KL, Ed, vol. 2, p. 599, Plenum, New York (1979)

15.-Kastening B, Holleck L. *Talanta* **12**, 1259 (1965)
16.-Holleck L, Kastening B, Williams ED, *Z. Elektrochem*. **66**, 396 (1962)
17.-Kastening B, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. **68**, 979 (1964)
18.-Baikerikar KG, Hansen RS, *Langmuir* **9**, 851 (1993)
19.-Adamczyk Z, Para G, *J. Colloid Interface Sci*. **163,** 74 (1994)
20.-Damaskin BB, *Electrochim. Acta* **9**, 231 (1964)
21.- Frumkin AN., *Z, Phys*. **35**, 729 (1926)
22.-Laitinen HA, Mosier B, *J. Am. Chem. Soc*. **80**, 2363 (1958)
23.- Brieter MW, Delahay P., *J. Am. Chem. Soc*. **81**, 2938 (1959)
24.-Damaskin BB, Petrij DA, Batrakov VV, "*Adsorpcija Organiczeskich Soedinenij na Electrodach, Isd.".*Nauka, Moscú 1968
25.-Vacheva V, Kaisheva M, Nikitas P, *Langmuir* **11**, 4564 (1995)
26.-Papadopoulos N, Sotiropoulos S, Nikitas P, *J. Colloid Interface Sci*. **151**, 523 (1992)
27.-Koryta, I, *Collect. Czech. Chem. Commun*. **18**, 206 (1953)
28.-Wever J, Kouteck'y J, *Collect. Czech. Chem. Commun.,* **25**,2993 (1960)
29.-Jehring H, *J. Electroanal. Chem* **20**, 33 (1969)
30.-Wandlowski T, Hromadova M, de Levie R, *Langmuir* **13**, 2766 (1997)
31.-Canterford DR, Taylor RJ, *J. Electroanal. Chem*. **98**, 25 (1979)
32.- Canterford DR,*Anal. Chim. Acta,* **94**, 377 (1977)
33.-Jehring H, *Geol. Biol*. **6**, 197 (1966)
34.-Frumkin AN, Damaskin BB, en *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 3, Bockris J O'M , Conway B, eds. Butterworths, London 1964.
35.-Nikitas P, *J. Electroanal. Chem*. **300**, 607 (1991)
36.-Hill TL, "*Thermodynamics of Small Systems*", Benjamin, New York (1963-1964)
37.-Mousty C, Maurice C., Mousset G, Schollhorn B, Lefeuvre M, Plusquellec D, *J. Colloid Interface Sci*. **184**, 671 (1996)
38.-Nikitas P, Sotiropoulos S, Papadopoulos N, *J. Phys. Chem*. **96**, 8453 (1992)
39.-Nikitas P, *J. Electrochem. Chem*. **348,** 59 (1993)
40.-Frindi M, Mitchels B, Zana R, *J. Phys. Chem***. 96**, 8137 (1992)
41.-Warr, GG, Drummond CJ, Grieser F, Ninham BW, Evans DF, *J, Phys. Chem***. 90,** 4581 (1986)
42.-Burdi KS, *Lipid and Bioplymer Monolayers in Liquid Interfaces*, Plenum Press, New York & London, 1989,sección 4.7.1
43.-Yue BY, Jackson CM, Taylor JAG, Mingins J, Pethica BA, *J. Chem Soc. Faraday Trans I*, **72**, 2685 (1976)
44.-Albrecht O, Gruler H, Sackmann E, *J. Phys. (Paris)* **39**, 301 (1978)
45.-Leimbach J, Sigg J, Rupprecht H, *Colloids Surf. A*, **94**, 1 (1995)
46.-Israelachvili J, *Langmuir* **10**,3774 (1994)
47.-Miller A, Möhwald H, *J. Chem Phys*. **86,** 4258 (1987)
48.-Flörsheimer M, Möhwald H, *Colloids Surf.* **55**, 173 (1991)
49.-Yeskie MA, Harwell JH, *J. Phys. Chem*. **92,** 2346 (1988)
50.-Rupprecht H, Gu T, Colloid Polym Sci. 269, 506 (1991)
51.-Gao Y, Du J, Gu T, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 2671 (1987)
52.- Manne S, Gaub HE, Science 270, 1480 (1995)
53.-Pagano RE, Miller IR, *J. Colloid Interface Sci*. **45**, 126 (1973)
54.-Lecompte, MF, Miller IR, *Bioelectrochem. Bioeng.* **20**, 99 (1988)
55.-Lecompte, MF, Miller IR, *J. Colloid Interface Sci*, **123**, 259 (1988)
56.-Lecompte MF, Clavillier J, Dode C, Elion J, Miller IR, *Bioelectrochem. Bioeng*. **13**, 211 (1984)
57.-Lecompte MF, Miller IR, *Biochemistry* **19**, 3439 (1980)
58.-Nelson A, Benton A, *J. Electroanal. Chem*. **202,** 253 (1986)
59.-Leermakers FAM, Nelson A, *J. Electroanal. Chem*. **278,** 53 (1990)
60.-Nelson A, Leermakers FAM, *J. Electroanal. Chem*. **278**, 73 (1990)
61.-Chen S, Abruña HD, *Langmuir* **10**, 3343 (1994)
62.-Orzechowska M, Matysik J, *J. Electroanal. Chem.* **103**, 251 (1979)
63.-Gordillo GJ, Schiffrin DJ, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **90**, 1913 (1994)
64.-Kitamura F, Ohsaka T, Tokuuda K, *J Electroanal Chem.*, **368**, 281 (1994)
65.-Kitamura F, Ohsaka T, Tokuuda K, *Chem. Lett*, 375 (1991)
66.-Sánchez Maestre M, Rodríguez Amaro R, Muñoz E, Ruiz JJ, Camacho L, *J. Electroanal Chem.* **359**, 325 (1993)
67.-Wängnerud B, Jönsson B, *Langmuir* **10**, 3268 (1994)
68.-Gao X, White HS, Chen S, Abruña HD, *Langmuir* **11**, 4554 (1995)

69.-Kreisig SM, Tarazona A, Koglin E, Schwuger MJ, *Langmuir* **12**, 5279 (1996)
70.-Jehring H, *J. Electroanal. Chem* **21**, 77 (1969)
71.-Lorenz W, Möckel F, Müller W, *Z. Phys. Chem. N.F*., **25**, 145 (1960)
72.-Gudelli R, Foresti ML, *Electrochim. Acta* **18**, 301 (1973)
73.-Schmid RW, Reilley CN, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2087 (1958)
74.-Heyrovsky J, Kuta J, *"Principles of Polarography*" Academic Press, New York (1966)
75.-Gudelli R, *J. Electroanal Chem*. **53**, 205 (1974)
76.-Lipkowski J, Galus Z, *J. Electroanal. Chem*. **61,** 11 (1975)
77.-Guidelli R, *J. Electroanal Chem*. **74,** 347 (1976)
78.-Issa IM, Tharwat M, Elewady YA, *Electrochim. Acta* **17**, 1075 (1972)
79.-Issa IM, Ghoniem MM, El-Samahy, Tharwat M, *Electrochim. Acta* **17**, 1251 (1972)
80.-Simão J, von Stackelberg M, *J. Electroanal. Chem*. **50**, 247 (1974)
81.-Shakunthala K, Narayan R, *Electrochjim. Acta,* **22**, 551 (1977)
82.-Jacobsen E, Lindseth H, *Anal Chim. Acta* **86**, 123 (1976)
83.-Shams El Din AM, Saber THM, El Shayeb HA, *J. Electroanal. Chem* , **57**, 241 (1974)
84.-Guidelli R, Foresti ML, *J. Electroanal. Chem* **77**, 73 (1977)
85.-Loshkaryov MA, Loshkaryov YM, *Surf. Technol* **6**, 397 (1978)
86.-Kastening B, Holleck L, *Z. Electrochem* **64**, 823 (1960)
87.-Bauer HH, en *Electroanalytical Chemistry*, Bard AJ, Ed., vol. 8, p. 169, Marcel Dekker, New York (1975)
88.-Levich VG, *Physicochemical Hydrodynamics*, p. 561. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1962)
89.-Krynkova TA, Frumkin AN, *Zh. Fiz. Khim* **23**, 819 (1949)
90.-Kumar V., Gilbert TW, *J. Electroanal. Chem*. **40**, 419 (1972)
91.-Barradas RG, Kimmerle FM, *J. Electroanal. Chem*. **11**, 163 (1966)
92.-Phillips SL, *Anal. Chem.* **39**, 679 (1967)
93.-Zutic V, *J. Electroanal Chem*. **78**, 113 (1977)
94.-Fujinaga T, Okazaki S, *Bunseki Kagaku* **14**, 832 (1965)
95.-McMullen JJ, Hackerman N, *J. Electrochem Soc*. **106,** 341 (1959)
96.-Schmidt GM, Hackerman N, *J. Electrochem Soc*, **109**, 243 (1962)
97**.-** Krause C, Mirsky VM, Heckman KD, *Langmuir* **12**, 6059 (1996)
98.-Palm U, Alumaa, A, *J. Electrochem Chem* **90**, 219 (1978)
99.-Hills GJ, Payne R, *Trans Faraday Soc***. 61**, 316 (1965)
100.-Randles JEB, *Discuss Faraday Soc*. **1**, 11 (1947)
101.-Sathayanarayanan S, Baikerikar VG, *J. Electroanal Chem*. **21**, 2469 (1969)
102.-Wandlowski T, Pospisil L, *J. Electroanal. Chem*. **258,** 179 (1989)
103.-Vollhardt D, *Colloid Polym Sci*, **229,** 15 (1969)
104.-Vollhardt D, *Colloid Polym Sci*, **254**, 64 (1976)
105.-Dofler HD, Müller E, *Tenside Deterg*, **13,** 322 (1976)
106.-Müller E, Döfler HD, *Tenside Deterg*. **14**, 75 (1977)
107.-Müller E, Hendrik E, Döfler HD, *J. Colloid Interface Sci*. **79**, 567 (1981)
108.-Damaskin B, Nikolaeva-Fedorofich NV, *Russ. J. Phys. Chem*. **34**, 894 (1960)
109.-Papadopoulos N, *Electrochim. Acta* **13**, 2447 (1992)
110.-Avranas A, Papadopoulos N, *Langmuir* **8**, 2804 (1992)
111.-Gaines GL, *en Insoluble Monolayers at Liquid-Liquid Interfaces*, Wiley , New York pp. 44 , (1966)
113.-Curran DJ, *Int., Lab*. 11, 28 (1981)
114.-Shallal AK, Bauer HH, *Anal Lett*. **4**, 205 (1971)
115.-Bednarkiewicz E, Kublik Z, *Anal. Chim. Acta* **176**, 133 (1985)
116.-Bos M. Bruggink WHM, *Anal Chim. Acta* **152**, 35 (1983)
117.-Flemming J, *J. Electroanal. Chem*. **75,** 421 (1977)
118.-Christie JH, Osteryoung RA, *J. Electroanal Chem* **49**, 301 (1974)
119.-Canterford DR, Brown RW, *J. Electroanal Chem*. **119**, 355 (1981)
120.-Bos M, van Marion P, van der Linden WE, *Analytica Chim Acta*, **223**, 387 (1989)
121.-Heyrovsky J, Kuta J, *Principles of Polarography*, Academic Prerss, New York, 1966, p. 477.
122.-Cosovic B, Branica M, *Electroanal. Chem Interface Electrochem* **46**, 63 (1973)
123.-Bos M, *Anal. Chim. Acta* **122**, 387 (1980)
124.-Britz D, *Anal. Chim. Acta* **115**, 327 (1980)
125.-Okamoto K, *Bull Chem Soc. Japn* **37**, 293 (1964)
126.-Seelig PF, de Levie R, *Anal Chem* **52**, 1506 (1980)
127.-Rek JHM, *Adsorption and Electrokinetic Parameters*, PhD Thesis, Utrecht, Holanda 1963
128.-Zutic V, Cosovic B, Kozarac Z, *J. Electroanal Chem* **78**, 113 (1977)

129.-Lankelma J, Poppe H, *J. Chromatogr. Sci*. **14,** 310 (1976)
130.- Bos M, van Willigen JHHG, van der Linden WE, *Anal Chim. Acta*, **156**, 71 (1984)
131.-de Jong HG, Kok WTh, Bos P, *Anal. Chim. Acta* **155**, 37 (1983)
132.-Séquaris J-M, *Langmuir* **13**, 653 (1997)
133.-24Sotiropoulos S, Nikitas P. Papadopoulos N, *J. Electroanal Chem*. **356**, 225 (1993)
134.-Jehring H, *Elektrosorptionanalyse mit der Wechselstrompolarographie*, Akademic Verlag , Berlin 1974
135.-Jehring H, *J. Electroanal. Chem.* **20**, 33 (1969)
136.-Cosovic B, en *Aquatic Chemical Kinetics*, Stumm W, ed., Wiley - Interscience, New York 1990, p. 291
137.-Haegel F-H, König M, Schwuger M., *J. Analyst* **118**, 703 (1993)
138.-Shinozuka N, Hayano S, en *Solution Chemistry of Surfactants*, Mittal KL, ed. vol. 2, Plenum, New York (1979), p. 599
139.-Hayano S, Shinozuka N, Fujihara M, Suzuki H, *Seisankenkyu* **22,** 407 (1970)
140.-Shinozuka N, Suzuki H, Hayano S, *Kolloid -Z u.Z. Polym*. **248,** 959 (1971)
141.-Malik WU, Thamb PO, *J. Am. Oil Chem. Soc*., **49**, 170 (1972)
142.-Malik WU, Chand P, Saleem SM, *Talanta* **15**, 133 (1968)
143.-Pályi G, *Kolloid Z. u. Z. Polym*. **249**, 1158 (1971)
144.-Vollhardt D, *Tenside Detergents* **12**, 225 (1975)
145.-Vollhardt D, *Colloid Polym Sci*., **254,** 64 (1976)
146.-Queffélec, C., Petit, M., Janvier, P., Knight, D. A. & Bujoli, B. Surface modification using phosphonic acids and esters. *Chem. Rev.* 2012; **112:** 3777–3807.
147.-Swalen, J. D. *et al.* Molecular monolayers and films. A panel report for the Materials Sciences Division of the Department of Energy. *Langmuir* 1987; **3:** 932–950.
148.-Firouzi, A. *et al.* Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. *Science (80-.).* 1995; **267:** 1138–1143 (1995).
149.-Huo, Q., Hansma, P. K., Morse, D. E., Stucky, G. D. & Aksay, I. A. Gemini Surfactants at Solid - Liquid Interfaces: Control of Interfacial Aggregate Geometry. 1997; **7463:** 6382–6387.
150.-Boutonnet, M., Kizling, J., Stenius, P. & Maire, G. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids and Surfaces* 1982; **5:** 209–225.
151.-Manne, S. & Gaub, H. E. Force microscopy: Measurement of local interfacial forces and surface stresses. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1997; **2:**145–152.
152.-Qiu, H., Hudson, Z. M., Winnik, M. A. & Manners, I. Micelle assembly. Multidimensional hierarchical self-assembly of amphiphilic cylindrical block comicelles. *Science* 2015; **347:** 1329–32.
153.-Ducker, W. A. & Grant, L. M. Effect of Substrate Hydrophobicity on Surfactant Surface−Aggregate Geometry. *J. Phys. Chem.* 1996; **100:** 11507–11511.
154.-Wanless, E. J. & Ducker, W. A. Weak Influence of Divalent Ions on Anionic Surfactant Surface-Aggregation. *Langmuir* 1997; **13:** 1463–1474.
155.-Chandar, P., Somasundaran, P. & Turro, N. J. Fluorescence probe studies on the structure of the adsorbed layer of dodecyl sulfate at the alumina—water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 1987; **117:** 31–46.
156.-Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J. & Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1976; **72:** 1525.
157.-Chen, M., Burgess, I. & Lipkowski, J. Potential controlled surface aggregation of surfactants at electrode surfaces – A molecular view. *Surf. Sci.* 2009; **603:** 1878–1891.
158.-Burgess, I. *et al.* Direct Visualization of the Potential-Controlled Transformation of Hemimicellar Aggregates of Dodecyl Sulfate into a Condensed Monolayer at the Au(111) Electrode Surface. *Langmuir* 1999; **15:** 2607–2616.
159.-Xu, S., Chen, M., Cholewa, E., Szymanski, G. & Lipkowski, J. Electric-field-driven surface aggregation of a model zwitterionic surfactant. *Langmuir* 2007; **23:** 6937–6946.
160.-Retter, U. One-Dimensional Nucleation−Growth−Collision in the Formation of Surface Hemimicelles of Amphiphiles. *Langmuir* 2000; **16:** 7752–7756.
161.-Retter, U. & Avranas, A. On Anion-Induced Formation of Hemicylindrical and Hemispherical Surface Micelles of Amphiphiles at the Metal/Electrolyte Interface. *Langmuir* 2001; **17:** 5039–5044.
162.-Retter, U., Tchachnikova, M. & Avranas, A. On packing constraints in the formation of surface micelles of amphiphiles at the metal/electrolyte interface-the necessity of introducing a generalized packing parameter. *J. Colloid Interface Sci.* 2002; **251:** 94–100.
163.-Retter, U. & Tchachnikova, M. On the formation of surface micelles at the metal|electrolyte interface. *J. Electroanal. Chem.* 2003; **550–551:** 201–208.

164.-González Velasco J. Cap. II: La interfase electrificada (2012), U. Autónoma de Madrid, consultado 1/5/2025
165.-EN Schulz, EP Schulz, PC Schulz, Chapter 9, "*Electrochemistry of Surfactants*", pp. 261-285, en "Application and Characterization of Surfactants," INTECH, Rijeka, Croacia, (2017)]
166.-Zamlynny, V. Electrochemical and spectroscopic studies of pyridine surfactants at the gold-electrolyte interface. (PhD. Thesis, University of Guelph, 2002).
167.-Richer, J. Measurement of Physical Adsorption of Neutral Organic Species at Solid Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1986; **133:** 121.].
167.-Lasia A., Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, *Springer*, New York, 2014, ISBN 978-1-4614-8932-0.
168.-[84] M. Kertit S., Gouttaya H. M., Nciri B., Bensouda Y, Perez L., Infante M. R., Elkacemi K., Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl-α,ω-bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide), Prog. in Organic Coatings, 2001; **43**, 4, 267–273.
169.-Houyi Ma, Shenhao Chen, Bingsheng Yin,Shiyong Zhao,Xiangqian Liu, Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions, *Corrosion Science*, 2003; **45, 5**, 867–882.
170.-Gabrielli C, Hemery P,Letellier P,Masure M,Perrot H,Rahmi M-I,Turmine M,Investigation of ionic surfactant-selective electrodes by EIS, *Electrochim. Acta*, 2002; 47, 13–14, 2117–2126.
171.-Ghavami R. K. , Rafiei Z., Mojtaba Tabatabaei S., Effects of cationic CTAB and anionic SDBS surfactants on the performance of Zn–MnO2 alkaline batteries, *J. of Power Sources*, 2007; 164; 2, 934–946.
172.-Mimica D, Ringuedé A., Agurto C., Bedioui F., Zagal J., Biomimetic Electroreduction of O2 by Hemoglobin in a Surfactant Film: Preliminary Electrochemical Impedance Spectroscopy Insight, *Electroanalysis*, 2004;16, 19: 1632–1636.

-12-

EMPLEO DE ELECTRODOS SELECTIVOS PARA IONES EN EL ESTUDIO DE SISTEMAS DE SURFACTANTES

ELECTRODOS SELECTIVOS PARA IONES

Definiciones previas

Para más información, ver las referencias **1 a 3**.

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

$$E = E° \pm \frac{RT}{z_i F} \text{Ln } a_i = E° \pm \frac{2{,}303RT}{z_i F} \text{Log } a_i \qquad (1)$$

donde el signo (+) se usa convencionalmente si i es un catión y el (-) si es un anión. La actividad del ión es a_i y z_i es su número de cargas **[4]**. El intervalo sobre el cual el electrodo proporciona una respuesta nernstiana al ión i está limitado en la práctica, aún en ausencia de otros iones interferentes, a los cuales también responde el electrodo.

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

Si la pendiente no es RT/z_iF, se dice que la respuesta no es nernstiana (a veces se dice que la respuesta es "***subnernstiana***", si la pendiente es menor que el valor mencionado). A 25 °C, con $z_i = 1$, el coeficiente $2{,}303RT/z_iF = 59{,}12$ mV/década.

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

En los electrodos del tipo de vidrio, se distinguen por ejemplo tres subtipos con las siguientes características de selectividad:

Tipo pH, orden de selectividad: $H^+ >>> Na^+ > K^+, Rb^+, Cs^+, ... >> Ca^{2+}$

Tipo de sensibilidad catiónica, orden de selectividad: $H^+ > K^+ > Na^+ > NH_4^+, Li^+ ... >> Ca^{2+}$

Tipo de sensibilidad sódica, orden de sensibilidad: $Ag^+ > H^+ > Na^+ >> K^+, Li^+ ... >> Ca^{2+}$

donde los dos últimos tipos también presentan una considerable sensibilidad a diversas clases de cationes monovalentes como Tl^+, Cu^+ y aminas, pero suelen ser más selectivos para cationes monovalentes y casi inservibles para aniones.

El ión que se está determinando, aunque no sea el ión primario, se denomina ***"determinando".***

En los electrodos de membrana líquida y de vidrio, la interferencia se presenta cuando un ion extraño pasa por la membrana junto con el determinando. Por ejemplo, los iones bario se transportan a través de la membrana líquida del electrodo de calcio, si la actividad del bario en la muestra es suficientemente alta y la del calcio es suficientemente baja. En esas condiciones, el potencial del electrodo dependerá en cierto grado de la actividad del ion bario.

Cuando hay presentes iones j que también provocan respuesta del electrodo, el potencial de éste sigue la ecuación de Nikolskii-Eisenman **[5]**:

$$E = E° \pm \frac{2{,}303RT}{z_i F} \text{Log } (a_i + \sum k_{i/j}^{pot} . a_j^{zi/zj}) \qquad (2)$$

donde $k_{i/j}^{pot}$ mide la selectividad del electrodo para el ión primario i (usualmente también el determinando) en presencia del interferente j. Cuanto menor sea $k_{i/j}^{pot}$ más selectivo es el electrodo para i en presencia de j. Este coeficiente se denomina "***coeficiente de selectividad***". Algunos autores dan la inversa de este coeficiente de selectividad, en cuyo caso cuanto menor sea, mas importante es la interferencia.

La ecuación de Nikolskii-Eisenman refleja el hecho de que la respuesta total tendrá contribuciones de todos los iones que producen respuesta y están presentes.

Si $k_{i/j}^{pot} > 1$, el electrodo responde preferentemente al interferente j en vez de a i. En general, los electrodos con membranas basadas en sales inorgánicas o de vidrio tienen valores del coeficiente de selectividad más extremos (es decir, mucho menores o mucho mayores que la unidad), que los electrodos con membranas

basadas en los intercambiadores de iones inorgánicos. Por ejemplo, para el electrodo Orion de calcio, $k^{pot}_{Ca+2/Ba+2}$ = 0,01, es decir, es 100 veces más sensible al ion Ca^{+2} que al Ba^{+2}. En cambio, el de cloruros tiene un $k^{pot}_{Cl-/Br-}$ = 300.

Los coeficientes de selectividad no son constantes para todas las actividades de i y j, pero a veces lo son para una dada razón a_i/a_j **[6]**.

Los electrodos basados en intercambiadores iónicos orgánicos muestran particularmente grandes intervalos de valor del coeficiente de selectividad para un dado par de ion primario e ion interferente.

El mecanismo de interferencia que ocurre en los electrodos cristalinos es diferente y requiere de otro método para expresar el coeficiente de selectividad. Las reacciones superficiales pueden convertir a uno de los componentes de la membrana sólida en un compuesto insoluble. Como resultado, la membrana pierde sensibilidad con respecto al ion que se está midiendo. Por ejemplo, el ion tiocianato puede interferir con la medición del ion bromuro si se verifica la reacción:

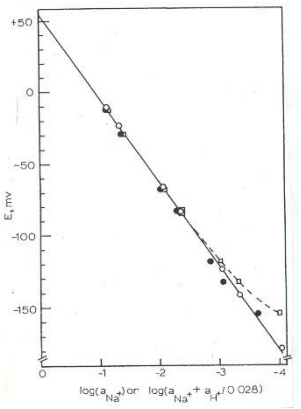
$$SCN^- + AgBr_{(S)} \rightarrow AgSCN_{(S)} + Br^- \qquad (3)$$

lo cual ocurrirá si la relación de la actividad del ion tiocianato a la del ion bromuro supera el valor dado por los productos de solubilidad del tiocianato de plata al bromuro de plata, es decir:

$$\frac{1}{k_i^{pot}} = \frac{a_{SCN-}}{a_{Br-}} = \frac{1{,}00\times10^{-12}}{5{,}0\times10^{-13}} = 2{,}0 \qquad (4)$$

En las soluciones diluidas que se aproximan a la solubilidad del material de la membrana, la respuesta tiende a no ser nernstiana. Este es el valor límite de la fem de la celda independiente de la dilución.

Los electrodos de membrana sólida también pueden producir problemas si se usan en muestras conteniendo una especie que forme un complejo muy estable con uno de los iones que componen el cristal. Por ejemplo, el ión citrato forma un complejo muy estable con el lantano, lo que tiende a aumentar la solubilidad de la membrana de LaF_3 y aumentar el límite de detección del ion fluoruro. El efecto del ion cianuro sobre membranas de haluros de plata es más drástico, puesto que reacciona completamente con la misma y la destruye.



Un ejemplo de la influencia de los coeficientes de selectividad es el siguiente. Al usar electrodos de Na^+ para determinar contraiones, debe tenerse en cuenta que en general estos electrodos son más sensibles al ión H^+ que al Na^+. Por ejemplo, un valor común del coeficiente de selectividad $(K_{Na+/H+})^{-1}$ es 0,028. Es decir, el potencial del electrodo dependerá del log (a_{Na+} + a_{H+}/0,028). En soluciones muy ácidas, debe hacerse la corrección apropiada para tener una respuesta lineal. El efecto de tener en cuenta o no la actividad del hidrogenión puede verse en la **Figura 1**.[7]

Figura 1: Respuesta del electrodo de sodio en solución alcalina y ácida. O: solución de NH_3-NH_2Na; •: soluciones de CH_3COOH-CH_3COONa, considerando la influencia de a_{H+}; □: soluciones de CH_3COOH-CH_3COONa, sin tener en cuenta la influencia de a_{H+}. [7].

Determinación de coeficientes de selectividad

Método de las soluciones mezcladas

Los métodos de soluciones mezcladas se prefieren por ser más realistas. Se miden los potenciales en soluciones que contienen un intervalo de actividades diferentes de i y j. Por simplicidad para interpretar los resultados, es usual preparar soluciones ya sea con a_i constante y variando a_j, o viceversa. Convencionalmente se prefiere el primero. El segundo método se prefiere en particular cuando el interferente es ion H^+. En este caso se hacen curvas mostrando el potencial en solución de a_i constante variando el pH. Una forma típica es la de la **Figura 2**.

Si se hace un gráfico de E vs. pI (= - log [i]), con a_i variable y a_j constante, se obtiene una curva como la de la **Figura 3**. De P a Q se tiene una respuesta Nernstiana al ión i. Cuando a_i decrece, el potencial es afectado crecientemente por j. En la zona Q-R la respuesta se debe a ambos iones, y en R-S, la respuesta se debe a j y el efecto de decrecer a a_i no es detectable. El trabajo debe hacerse dentro de los límites de la respuesta Nernstiana del electrodo a i.

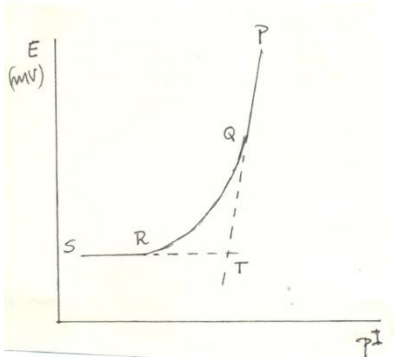


Figura 2: Determinación del coeficiente de selectividad variando la concentración del determinando. La región PQ corresponde a la respuesta nernstiana al ión i. Cuando a_i decrece, el potencial es afectado crecientemente por j. En QR la respuesta se debe a ambos. De R a S la respuesta se debe a j y el efecto de decrecer a_j no es detectable. El trabajo debe hacerse dentro de los límites de la respuesta nernstiana del electrodo a i.

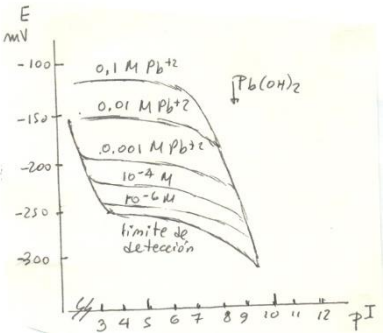


Figura 3: Gráfica para determinar el coeficiente de selectividad variando la actividad del interferente y manteniendo constante la actividad del determinando. ⇒

Existen varios métodos para calcular el coeficiente de selectividad con estos datos:

***Método 1*:** Se basa en hallar gráficamente el punto T en la **Figura 2**, en el cual el electrodo responde por igual a i y a j, es decir:

$$a_i = k_{i/j}^{pot}.a_j^{zi/zj}\,{}^{3}|_T \qquad (5)$$

Este método es aplicable solamente si RS es una recta.

***Método 2*:** Este método no depende de la forma de RS. Ambos iones contribuyen igualmente a E cuando se cumple la ecuación (3). Si la actividad de i a la cual ocurre esto es a'_i, y la de j es a'_j, entonces el potencial E está dado por:

$$E = E° \pm \frac{2{,}303RT}{z_iF} \text{Log}\,(a'_i + k_{i/j}^{pot}.a'^{zi/zj}_j) =$$

$$= E° \pm \frac{2{,}303RT}{z_iF} \text{Log}\,(2a'_i) \qquad (6)$$

La respuesta del electrodo en ausencia de j es dada por la extrapolación de PQ tan lejos como la respuesta nernstiana. La diferencia entre E para solución de i con actividad a'_i con y sin j a actividad a'_j está dada por:

$$\Delta E = \frac{2{,}303RT}{z_iF} (\text{Log}\, 2a'_i - \text{Log}\, a'_i) = \frac{2{,}303RT}{z_iF} \text{Log}\, 2 \approx 18/z_i \text{ mV a 25 °C} \qquad (7)$$

Se busca en el gráfico la actividad de i a la cual la línea experimental QR difiere de la extrapolación de PQ en esta cantidad (como se ve en la **Figura 4**) y se determina así la actividad a'_i, calculándose el coeficiente de selectividad por sustitución en la ecuación (3).

Los valores de $k_{i/j}^{pot}$ deben ser tratados con precaución y frecuentemente no son tan útiles como las curvas originales del tipo mostrado en la **Figura 2**. Si se produce una familia de tales curvas, para los valores de a_i, el analista puede ver el probable nivel de interferencia o la cantidad de interferente que puede ser tolerado en una dada muestra.

Existen métodos basados en la representación de los datos experimentales por cuadrados mínimos **[8,9]**.

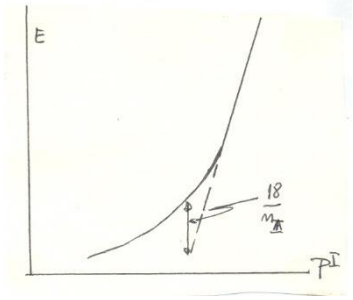


Figura 4: determinación del coeficiente de selectividad por el método 2.

El uso de $k_{i,j}^{pot}$ debe ser limitado a la estimación del orden de magnitud de selectividad y a la relación de valores de coeficientes de selectividad para distintos iones interferentes.

El uso de los valores de $k_{i/j}^{pot}$ para corregir valores de E en muestras por el efecto de concentraciones conocidas de j puede ser engañoso, salvo que la composición de los patrones que se usó para calcularlo sea muy parecidos.

Para mas detalles se sugiere ver también la recomendación de la IUPAC para coeficientes de selectividad en electrodos selectivos de iones [**10**]

Límites de respuesta

El límite más bajo de la respuesta nernstiana es la actividad del determinando i más baja a la cual la respuesta del gráfico E vs. -Log a_i se aparta de la recta nernstiana. Puede determinarse del gráfico de calibración. Debajo de ese límite, la respuesta del electrodo se hace cada vez más irreproducible, y el uso del electrodo entre ese límite y el de detección se hace cada vez menos satisfactorio, aunque hay excepciones, como en el caso del electrodo de Ag/AgCl/Cl^- **[11]**.

La IUPAC **[12]** recomienda que el límite de detección sea definido como la concentración de i a la cual la porción lineal extrapolada del gráfico de calibración a dilución extrema del determinando interseca la parte nernstiana extrapolada del gráfico (punto T de la **Figura 3**). Ambos dependen de las condiciones de medición.

Se denomina ***"tiempo de respuesta",*** t, al tiempo necesario para alcanzar un valor de E alejado en 1 mV del valor final de equilibrio.

Las características esenciales de un electrodo de referencia satisfactorio son estabilidad, reproducibilidad y reversibilidad **[13]**. Estas propiedades están interrelacionadas y en la práctica, no perfectamente alcanzables.

Estimación del potencial de equilibrio.

En algunos electrodos, el tiempo que se tarda para llegar al equilibrio es bastante grande, por lo que se puede hacer una estimación del mismo mediante el método de Chang **[14]**. La respuesta del electrodo en el tiempo suele ser de la forma de la **Figura 5**.

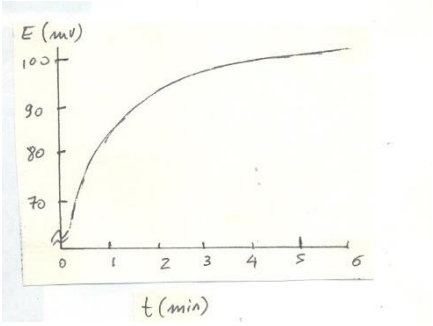


Figura 5: Tiempo de respuesta de un electrodo selectivo de bromuros.

Se usa una aproximación de primer orden:

$$dV/dt = -\frac{1}{\tau}(E - E_e) \qquad (8)$$

donde τ es una constante de tiempo y E_e el potencial de equilibrio. Integrando la ecuación anterior:

$$E(t) - E_e = (E_o - E_e)e^{-t/\tau} \qquad (9)$$

donde E_o es el potencial a tiempo cero. Se puede ajustar la ecuación (7) a datos experimentales de E vs. t, para determinar E_e y τ usando cuadrados mínimos. Si se usan dos mediciones de E más E_o se pueden calcular E_e y τ sin ajuste de cuadrados mínimos. La resolución es simple si se usan intervalos de tiempo iguales, es decir, a t = 0, t = Δt, t = 2Δt, etc. Sustituyendo en (7) se tiene:

$$E_1 - E_e = (E_o - E_e)\exp(-\Delta t/\tau) \qquad (10)$$

$$E_2 - E_e = (E_o - E_e)[\exp(-\Delta t/\tau)]^2 \qquad (11)$$

donde E_1 es el valor de potencial a Δt y E_2 a 2Δt. De (8):

$$\exp(-\Delta t/\tau) = \frac{E_1 - E_2}{E_o - E_e} \qquad (12)$$

y sustituyendo en la (11) y resolviendo para E_e;

$$E_e = \frac{E_1^2 - E_oE_2}{2E_1 - E_o - E_2} \qquad (13)$$

La ecuación (13) puede ser usada para estimar el valor de E_e a partir de E_o, E_1 y E_2. Aunque el valor de E_o y Δt son arbitrarios, el método es más preciso si se eligen de tal forma que $|E_o - E_1| >> |E_1 - E_2|$.

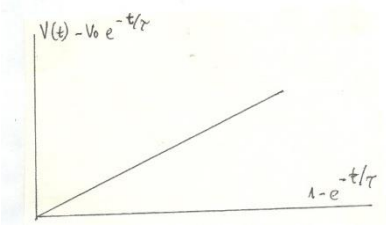


Figura 6: Test de la suposición de primer orden en el tiempo de respuesta de un electrodo selectivo.

Para verificar si es posible utilizar la aproximación de primer orden, conviene construír el gráfico de la **Figura 6**. Si se obtiene una recta, la suposición es aceptable.

ELECTRODOS DE REFERENCIA

La estabilidad de los electrodos de referencia puede ser afectada por características físicas y químicas. Por ejemplo, las muestras pueden contener oxidantes o reductores y para evitar el contacto se instala un puente salino.

El electrodo de referencia debe tener bajo coeficiente de temperatura, y ser insensible a variaciones en la luz incidente, presión atmosférica u otros parámetros físicos.

La reproductibilidad de los electrodos de referencia está estrechamente asociada con su reversibilidad termodinámica y la magnitud de la corriente de intercambio de la reacción electródica.

Un electrodo prefectamente reproducible debe obedecer a la ecuación de Nernst, no mostrar histéresis de temperatura o concentración y regenerar el equilibrio rápidamente luego de la polarización (es decir, al pasaje de corriente). La polarización no es problema si el electrodo es conectado a un moderno pH-metro, puesto que la corriente que fluye por él es extremadamente pequeña.

Para mediciones rutinarias de pH de ± 0,05pH (± 3 mV), no es necesaria una consideración detallada de las prestaciones del electrodo de referencia, pero algunos electrodos selectivos de iones se hacen con una precisión de ± 0,002pI (± 0,1 mV o ± 0,4 % de a_i), en cuyo caso tales consideraciones no pueden ser desdeñadas. Lo importante no es el valor de E del electrodo, sino su constancia en condiciones de medición. Los electrodos de referencia más usados son:

Electrodo de calomel o de calomelanos

Su construcción no es detallada aquí por podérsela encontrar en cualquier libro de fisicoquímica o electroquímica. Puede verse un diseño común en la **Figura 7**.

Tiene las siguientes características **[15]**:

Tabla I

Características del electrodo de calomel		
Concentración	E° V	Coeficiente no isotérmico de temperatura mV/K
Saturado	0,2444	+0,19
3,8 M KCl	0,2501	+044

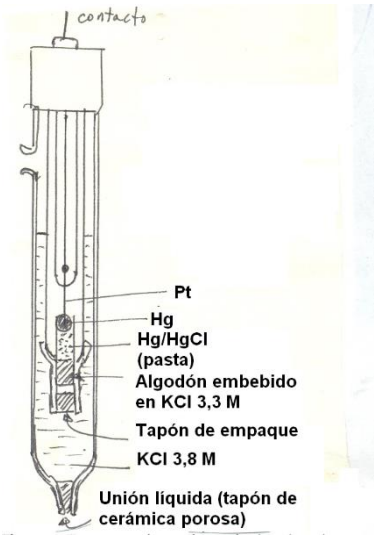


Figura 7: Estructura de un electrodo de calomel.

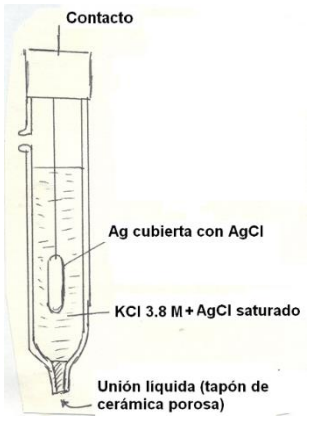


Figura 8: Estructrura de un electrodo de Ag/AgCl/Cl^-.

Electrodo de Ag/AgCl/Cl$^-$

Este electrodo es el más satisfactorio. El mayor problema es la relativamente alta solubilidad del AgCl en solución de KCl debido a la formación de un complejo de policloroargento(I), tales como $AgCl_3^{2-}$, solubilidad que aumenta grandemente cuando sube la temperatura, por lo que la solución del puente debe tener un exceso de AgCl para mantener la saturación. Se ha podido usar hasta 125 °C. La estabilidad es mayor que ± 0,1 mV.

Procedimiento de fabricación:

1) Limpiar cuidadosamente un alambre de plata pura en solución fuerte de amoníaco, enjuagar, sumergirlo cuidadosamente en ácido acético 50 % hasta que la plata tenga un color casi blanco (usualmente cerca de un minuto). Enjuagar con agua destilada pero no secar.

2) Catodizar el alambre contra un ánodo de plata a una densidad de corriente de 0,5 a 10 mA/cm^2 (lo mejor es cerca de 5 mA/cm^2) en HCl 0,1 M (grado analítico) por 30 segundos. Alejar las burbujas del alambre.

3) Anodizar el alambre por 10-15 minutos con la misma densidad de corriente. Enjuagar.

4) El electrodo es preparado introduciendo el alambre en un tubo de unión líquida lleno con solución de KCl concentrada (3,8 o 3,5 M, el más conveniente) saturada con AgCl (**Figura 9**). El electrodo puede tardar varios minutos, a veces horas, en obtener un potencial estable. Los electrodos nuevos suelen ser unos 5 mV más positivos que los viejos. El envejecimiento se puede acelerar calentando durante una hora a 60 °C en baño María.

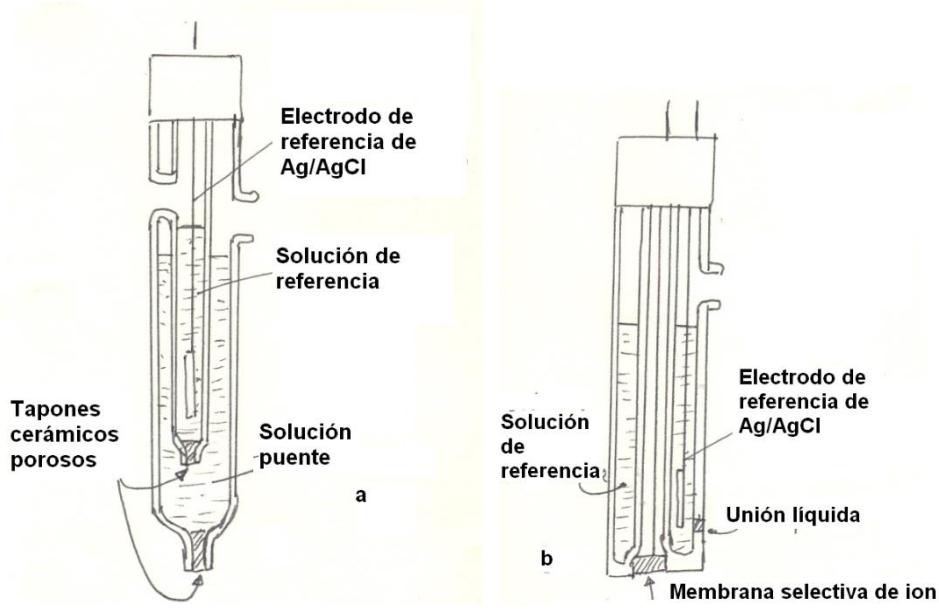


Figura 9: a: Electrodo de Ag/AgCl con doble unión líquida; b: Electrodo dual, con electrodo selectivo de iones basado en una sal inorgánica y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

El coeficiente de temperatura no isotérmico con solución 4M de KCl es excepcionalmente bajo (+ 0,09 mV/K **[18]**), pero crece al disminuir la concentración de KCl, siendo de + 0,75 mV/K con 10^{-3} M de KCl **[19]**. La histéresis térmica es despreciable. No es sensible a iluminación. El potencial normal es de 0,1989 V (saturado) y 0,2046 V (3,5 M KCl), a 25 °C.

Potenciales de unión líquida:

Para reducir la aparición de potenciales de unión líquida se usan soluciones de iones con la misma movilidad, llamadas equitransferentes, de las cuales algunos ejemplos son:

Tabla II

Soluciones equitransferentes para puentes salinos	Referencia
1,8 M KCl + 1,8 M KNO_3	[**18-19]**
3 M KCl + 1 M KNO_3	[**20**]
1,7 M KNO_3 + 0,64 M KCl + 0,06M NaCl + 1 mL/L de formaldehido (Orion Res.Inc., type 90-00-01)	[**21]**
2M RbCl	[**8]**

Se suele usar también KCl saturado (4,16 M a 25 °C), 3,8 M o 3,5M. El uso de la solución saturada tiene el inconveniente de la formación de cristalillos de KCl y su acumulación dentro del ensamble, alrededor de la unión líquida, lo que lo hace irreproducible y puede llegar a taparse la unión. Es preferible el uso de la solución 3,8 M, porque no cristaliza aún a 0 °C.

Los coloides y suspensiones afectan el potencial de unión líquida en mediciones de pH **[15]** y en electrodos selectivos de iones. Una unión líquida inmersa en una suspensión turbia de partículas cargadas, por ejemplo, una suspensión de mugre o un intercambiados iónico sólido, puede desarrollar un potencial diferente en tanto como 240 mV o más, de una solución idéntica de líquido sobrenadante **[22,23]**. Para eliminar esta fuente de error pueden dispersarse los coloides antes de medir o medir solamente en el líquido sobrenadante de las suspensiones.

El montaje del puente salino (**Figura 9**) puede ser de una sola unión líquida o de doble unión líquida. Los compartimientos de la soluciones pueden ser sellados o recargables.

El dispositivo puede ser separado o incorporado dentro del electrodo selectivo de iones para hacer un electrodo dual o de combinación.

La doble unión líquida se usa cuando la solución de referencia puede contaminar a la muestra. En este caso, ambas soluciones (de referencia y del puente) deben ser renovadas al menos una vez a la semana.

Las siguientes son formulaciones de puentes salinos gelificados usuales:

Tabla III

Formulaciones de puentes salinos gelificados usuales
a) Agar 2,5 g, agua destilada 50 ml, KCl 20 g
b) Agar 2,5 g, agua destilada 50 ml, KNO_3 5 g

cualquiera de las dos formulaciones se calienta en baño María hasta fusión, se carga en el tubo y se deja enfriar.

Efecto de suspensión

Una particularidad relacionada con la función de las capas difusas de iones durante la sedimentación de las partículas de una fase dispersa es la aparición del llamado *efecto de suspensión*, producido por la diferencia existente entre la composición del medio de dispersión lejos de las partículas y en la capa difusa. Durante la sedimentación tiene lugar una concentración de la fase dispersa en una parte del sistema: abajo, cuando la densidad de las partículas es mayor que la del medio, y arriba, para partículas menos densas. En este caso, las partículas resultan encontrarse a distancias conmensurables con el espesor de la atmósfera iónica, de modo que en el precipitado (o el "decantado") la parte principal del medio de dispersión está constituida por las capas difusas de iones. Este hecho implica una diferencia de las composiciones medias del medio de dispersión en las distintas partes del sistema; en particular, si la capa difusa contiene un exceso de iones H^+ u OH^-, entonces, el medio de dispersión tiene diferentes valores promedios de pH en el precipitado y por fuera de éste. Este fenómeno fue puesto en evidencia por Pallman [**24**] y Wiegner [**25**]

Debe sin embargo aclararse que existe otra interpretación del fenómeno, que afirma que el efecto de suspensión es causado por una diferencia entre potenciales de unión líquida de los puentes salinos sumergidos en el líquido ultrafiltrado o sobrenadante y en el sistema disperso. Ambas opiniones son sostenidas y discutidas en numerosas publicaciones [**26-36]** que incluyen diferentes modelos y teorías.

ELECTRODOS SELECTIVOS PARA LOS CONTRAIONES

Electrodos de vidrio

En la actualidad, de acuerdo con Eisenman **[1]**, los electrodos de vidrio son los preferidos para los iones H^+, Na^+, Ag^+ y Li^+, debido a su alta especificidad y a sus excelentes características de estabilidad, pudiéndose emplear sin problemas en presencia de sustancias tensoactivas. La respuesta del electrodo es relativamente indiferente al tipo de anión presente, a menos que ataque al vidrio o reaccione con el catión.

El electrodo de vidrio está constituido por un bulbo de paredes delgadas construido con un vidrio apropiado sellado a un vástago de vidrio de alta resistencia, sin respuesta a cationes, de modo que la respuesta catiónica queda confinada a la superficie del bulbo sensible, eliminado cualquier variación causada por la profundidad de la inmersión. En la **Figura 10** se puede ver un electrodo típico. Ambas superficies de la membrana sensible producen una respuesta catiónica. Los cambios del potencial eléctrico de la superficie exterior de la membrana se miden por medio de un electrodo de referencia externo y su puente salino asociado.

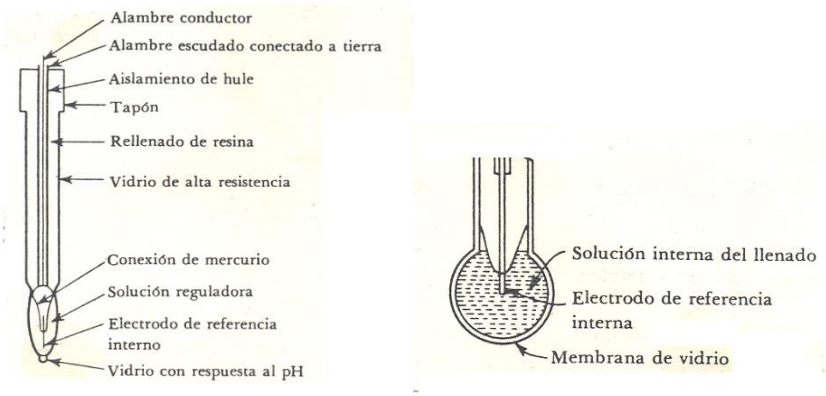


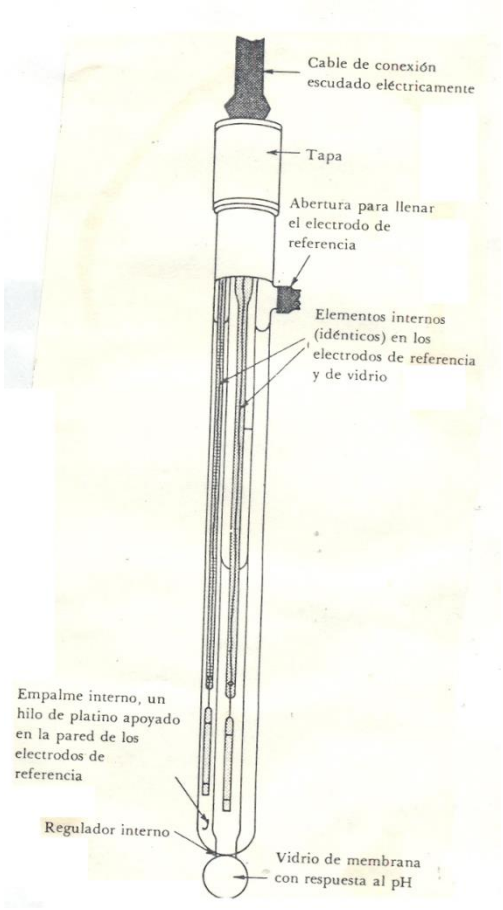
Figura 10: Construcción de un electrodo de vidrio sensible al pH.

Un electrólito altamente regulado con una concentración adecuada de cloruro llena el bulbo. En este electrólito está sumergido un electrodo de referencia interno. La celda electroquímica completa es:

Electrodo de referencia interno	capa de gel hidratado	membrana de vidrio	solución a medir	electrodo de referencia externo

Cuando se sumerge en una solución de electrólito, el electrodo de vidrio se puede considerar como una estructuracontinua formando un sándwich de vidrio seco entre dos capas de gel hidratado en la interfase electrodo-solución. La sección de este sándwich puede representarse como:

solución interna	capa de gel hidratado	capa de vidrio seco	capa de gel hidratado	solución externa



La capa de vidrio seco constituye la mayor parte del espesor de la membrana, unos 50 μm, el espesor de las capas hidratadas varía entre 5 y 100 nm, dependiendo de la higroscopiscidad del vidrio. Durante el uso, la capa hidratada se va disolviendo y el gel va avanzando hacia el interior del vidrio seco, de modo que el espesor del gel se mantiene estable. La velocidad de disolución de la capa hidratada depende de la composición del vidrio y de la naturaleza de la solución patrón considerada. Esta velocidad de disolución determina en alto grado la vida útil del electrodo, que puede durar entre varias semanas y varios años.

El mecanismo de determinación del potencial es aparentemente debido a un proceso de intercambio iónico entre la capa externa de gel hidratado de la membrana y la solución, que produce un potencial de interfase. El gel actúa como una membrana semipermeable a los cationes.

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

Figura 11: Electrodo combinado pH/referencia.

Algunos electrodos de vidrio, especialmente los de medición de pH, vienen armados con su electrodo de referencia, de modo que no es necesario utilizar uno separado. Se denominan ***"electrodos combinados"*** y uno de ellos puede verse en la **Figura 11**.

Electrodos de estado sólido

Los sensores no vítreos de estado sólido cuentan con una membrana de conducción iónica en lugar de la membrana de vidrio. Pueden ser de dos tipos: homogéneo y heterogéneo. Los electrodos homogéneos se pueden construir con un monocristal o con pellas comprimidas de precipitados. Deben carecer de cuarteaduras internas y no deben tener resistencia demasiado alta. Un ejemplo es el electrodo de fluoruros, construido con un cristal de LaF_3 con impurezas de Eu(II) para darle cierta conductividad y facilitar el transporte de cargas iónicas.

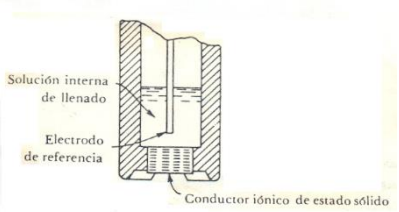


Figura 12: Sección de un electrodo de estado sólido.

El cristal está sellado en el extremo de un tubo plástico (**Figura 12**) en contacto con la solución interna y la externa, formando la celda:

$Ag/AgCl_{(S)}/Cl^-_{(0.1\ M)},F^-_{(0.1\ M)}$	cristal	solución	electrodo
	de LaF_3	problema	de referencia
←--electrodo de est. solido--→			

donde el ion Cl^- fija el potencial del electrodo de referencia interno y el ión F^- el de la superficie interna del cristal. La ecuación del potencial es de la forma:

$$E = \text{constante} + \frac{RT}{F} \ln([F^-]_{int}/[F^-]_{ext}) \qquad (14)$$

y, puesto que $[F^-]_{int}$ es constante, se simplifica a:

$$E = \text{constante} + 0{,}05916\ pF \qquad (15)$$

a 25 °C. Tiene respuesta hasta $[F^-] \approx 10^{-5}$ M, pero también responde a iones OH^-.

Una membrana cristalina puede proporcionar un electrodo de muy alta selectividad. La conducción en la fase cristalina se produce con un mecanismo de defectos reticulares en los que un ion móvil, generalmente aquél que tiene radio y carga menores, adyacente a un "hueco" vacío, se mueve hacia éste. El defecto tiene una cierta selectividad en cuanto al tamaño, forma y carga del ión que puede admitir, de modo que los demás iones no pueden moverse y no contribuyen al proceso de conducción. Por ejemplo, en el electrodo de LaF_3 sólo el F^- puede moverse y transportar carga eléctrica dentro del cristal, mientras que en los cristales mezclados y el de AgCl, sólo el ión Ag^+ se mueve. Puesto que los iones extraños no pueden penetrar la estructura cristalina, estos electrodos siempre se comportan con respuesta nernstiana dentro de los límites de concentración a los que funcionan. Las interferencias siempre se presentan en la interfase cristal-solución.

Los gránulos de haluros de plata se pueden usar para hacer electrodos de este tipo selectivos a los iones haluro. La selectividad es básicamente una función de la solubilidad del haluro de plata.

Los electrodos heterogéneos se forman incorporando un material sólido a un medio de soporte tal como caucho siliconado, PVC u otros polímeros. Muchos electrodos selectivos para iones surfactantes son de este tipo. Suelen ser de preparación más simple que los homogéneos.

Las partículas finas de una sal ligeramente soluble pueden inmovilizarse en una matriz coherente de goma siliconada para electrodos heterogéneos **[37]**. Las membranas resultantes, preparadas por polimerización con catalización en frío de caucho de silicio mezclado con al menos el 50 % del precipitado apropiado (por ejemplo, de AgCl para respuesta a cloruros), tiene buenas propiedades mecánicas y producen resultados reproducibles. La membrana se aglutina sobre un cuerpo vítreo. Debido a la altísima resistencia de la silicona, el precipitado dispersado debe proporcionar la conductividad eléctrica a través de la membrana y esto requiere que las partículas del precipitado estén en contacto entre sí.

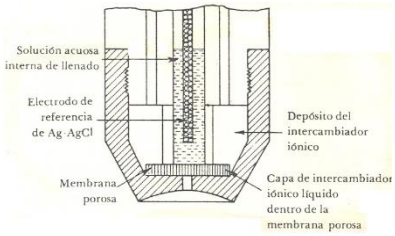
La principal ventaja de los electrodos de estado sólido con respecto a los de metal/sal metálica resulta de su insensibilidad a la interferencia redox y al envenenamiento superficial. En los electrodos de plata metálica-haluro de plata, el potencial se establece por el par Ag/Ag^+, sensible a la presencia de oxidantes y reductores.

Los electrodos de estado sólido tienen una vida de 1-2 años en el laboratorio y 1-3 meses en uso continuo a temperaturas elevadas o en sistema con flujo de materiales abrasivos. Aunque la temperatura de operación para uso continuo varía entre 0 y 80 °C, pueden emplearse intermitentemente hasta 100 °C. Cuando las actividades de la solución se aproximan a la solubilidad del material de la membrana, el valor del potencial converge en un límite que equivale al límite de detección.

Electrodos de membrana líquida

Los electrodos de membrana líquida se pueden separar en dos tipos. En uno de ellos, el intercambiador iónico se dirige hacia un diafragma poroso que encierra al cuerpo del electrodo, con lo cual se logra la separación de la solución interna del electrodo y la solución de prueba. En el otro tipo, el intercambiador iónico funciona como plastificante en una película de polímero que sella o sirve como envoltura del electrodo y separa las soluciones interna y de prueba. La construcción de éstos últimos se asemeja en muchos aspectos a la de uno de estado sólido.

Figura 13: Sección de un electrodo de membrana líquida intercambiadora iónica.



Un electrodo del primer tipo se construye en la forma indicada en la **Figura 13**, mediante dos tubos concéntricos en los que el interno contiene a la solución acuosa de referencia y al electrodo interno de referencia, mientras que el compartimiento exterior contiene al líquido orgánico intercambiador iónico que ocupa los poros, de unos 100 μm, de una membrana hidrofóbica, hecha con teflón y reemplazable. El electrodo se puede desmontar para cambiar la membrana o el intercambiador, cambiando la selectividad en este último caso.

Las membranas de extracción neutras son de baja constante dieléctrica. Un ejemplo típico es el decano conteniendo de 10^{-4} a 10^{-7} M de extractante tal como valinomicina, nonactina o monactina (**Figura VAL**), sustancias que tienen un sistema anular de oxígeno que puede reemplazar a la capa de hidratación alrededor de los cationes y disolverlos en solventes orgánicos, formando complejos orgánicos cargados y móviles, lo que proporciona un mecanismo de permeabilidad para dichos cationes en el medio orgánico. Estos portadores pueden ser altamente selectivos. Por ejemplo, la valinomicina permite una selectividad 3800 veces mayor al K^+ con

respecto al Na^+ (el de vidrio sólo es 30 veces mayor), y 18000 veces más que para H^+, lo que permite usar el electrodo en soluciones altamente ácidas. La actina es 4 veces más selectiva para NH_4^+ que para K^+. Este medio es el utilizado por las membranas celulares para discriminar a los diversos cationes.

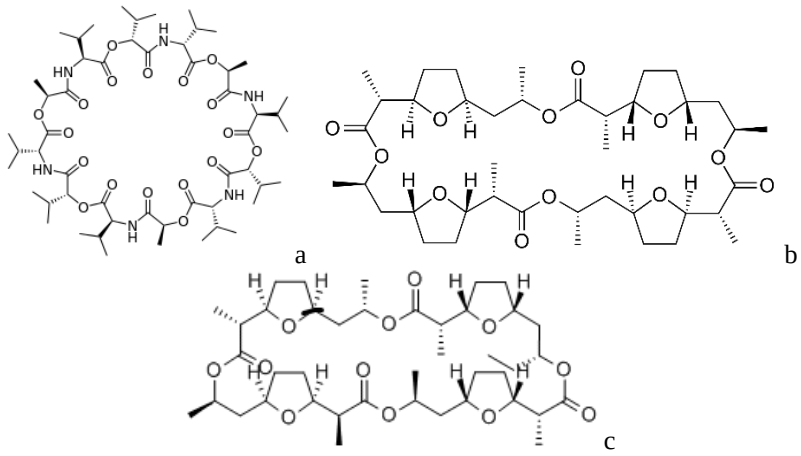


Figura 14: (a) Valinomicina, (b) nonactina, (c) Monactina.

Los electrodos de membrana líquida deben recargarse cada 2-3 meses con intercambiador, reemplazando la membrana. Es conveniente que el tipo sea de autolimpieza, para lo cual se recomienda que los líquidos internos posean una leve presión hidrostática. Esto hace que fluyan hacia el exterior. Esta pérdida, así como una ligera solubilidad en agua del intercambiador, limitan la sensibilidad de estos electrodos a bajas concentraciones de cationes. Cuando la actividad del catión sea unas 100 veces la solubilidad del intercambiador, el electrodo perderá su respuesta Nernstiana. El tiempo de respuesta es de unos 30 s en soluciones puras, pero es más alto en mezclas. Por lo general, funcionan entre 0 y 50 °C.

Cuando se requiera una calibración cuidadosa de los electrodos ión-selectivos tanto en cuanto a coeficientes de actividad como concentración, es conveniente consultar las recomendaciones de la IUPAC [**38**]. No obstante, los procedimientos descritos aquí son suficientes para el trabajo fisicoquímico y analítico con surfactantes y no se necesita un procedimiento mas complejo.

EVOLUCION DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS DE ANFIFILOS

Los electrodos selectivos para surfactantes iónicos se pueden usar para medir la actividad de éstos **[39]**. El primer uso de surfactantes en potenciometría fue por Kolthoff y Johnson **[40]**, seguido por Gregor y Shonhon **[41-43]**, quienes usaron electrodos multicapa de calcio con sales cálcicas de surfactante en un intento de medir la concentración de calcio. Sin embargo, los electrodos fueron no selectivos. En cualquier caso, la medición de iones Ca^{2+} en presencia de surfactantes con electrodos ion selectivos está llena de dificultades **[44]**. Para electrodos selectivos para Ca^{2+} basados en el sensor Ca^{2+} bis [di(4 octilfenil)] fosfato el efecto de un surfactante aniónico agregado, aún a $2x10^{-5}$ M, es bajar la respuesta de la fem a los iones Ca^{2+} **[44]**. Pueden tener algo que ver en estos fenómenos efectos mediadores del solvente **[45]**.

En 1966, Bonner y Lunney **[46]** estudiaron potenciométricamente ácido 4 toluén sulfónico y sugirieron que las membranas líquidas pueden ser usadas para detectar aniones grandes tales como los surfactantes aniónicos. Gabach y Bertrand **[47]** usaron en 1971 un electrodo selectivo para medir las actividades de iones dodecil sulfato, tetrapropilén bencén sulfonato y dioctilsulfo-succinato. Desde esto, se han publicado muchos trabajos sobre el uso de electrodos selectivos con surfactantes, como sensores termodinámicos.

Los electrodos selectivos de surfactantes más antiguos, los de surfactante aniónico, fueron basados en un complejo hidroinsoluble de un catión alquilpiridinio con un surfactante aniónico como intercambiador aniónico disueltos en nitrobenceno como solvente mediador **[47,48]**. El surfactante aniónico particular usado en el complejo fue gobernado por la naturaleza de la especie para la cual se deseó la selectividad. Posteriormente, Birch y Clarke **[49,50]** usaron dodecilsulfato de cetiltrimetilamonio disuelto en 1,2 diclorobenceno como fase intercambiadora iónica líquida. Otros usaron soluciones de solventes orgánicos de sales básicas de colorantes, por ejemplo, sales de dodecilbencén sulfonatos con cristal violeta **[51]**, sales de sulfonatos **[52]** y sales de Fe^{III} **[53]**.

Gavach y Seta **[54]** describieron electrodos de membrana líquida específica de los iones dodecilsulfato (DS^-), tetrapropilén bencén sulfato ($TPBS^-$) y dioctilsulfosuccinato ($DOSS^-$), cuyas sales sódicas son los detergentes aniónicos más comúnmente usados.

Principio de funcionamiento de electrodos de membrana líquida

Sea R^- el anión tensoactivo estudiado y S^+ un catión orgánico tal que SR es prácticamente insoluble en agua y muy soluble en un solvente orgánico como nitrobenceno, en el cual está fuertemetne disociado. S^+ es generalmente un catión alquilpiridinio de cadena larga **[47]**.

Cuando se hace una medición con este tipo de electrodo específico de los iones R^-, se construye la cadena electroquímica siguiente:

Electrodo referencia	Na^+R^- en agua, concentración variable c_1	S^+R^- en nitrobenceno (n)	$S^+ X^-$ concentrac. fija c_2	Ag/AgX
		electrodo específico de R^-		

El conjunto de las dos soluciones c_1 y c_2 y la solución orgánica n forman una pila de membrana líquida gruesa de doble distribución **[55]** cuya fem, es decir, la diferencia de potencial de Galvani $\phi_{c1} - \phi_{c2}$ medida entre las dos soluciones acuosas tiene la expresión:

$$\phi_{c1} - \phi_{c2} = \frac{1}{F}[m°_{S(c)} + m°_{R(c)} - m°_{S(n)} - m°_{R(n)}] + \frac{RT}{F} \text{Ln} \left\lceil \frac{a_{Rc1} a_{Sc2}}{a_{Rn} a_{Sn}} \right\rfloor \qquad (16)$$

Entonces, para una serie de medidas efectuadas con un electrodo de composición fija y una solución c_1 de concentración variable, el potencial del electrodo E, es decir, la diferencia de potencial entre la solución c_1 y el electrodo de Ag/AgX, varía en función de la actividad del ion R^- en la solución c_1 siguiendo la ley de Nernst:

$$E = \text{constante} + \frac{RT}{F} \text{Ln } a_{R(c1)} \qquad (17)$$

El surfactante aniónico NaR es soluble en agua y en menor grado en nitrobenceno. Cuando se pone en contacto una solución acuosa de NaR con una solución de RS en nitrobenceno, se produce un pasaje de NaR de la solución acuosa a la orgánica. En efecto, el sistema formado por esas dos fases en contacto evolucionará hacia un estado de equilibrio termodinámico en un cierto tiempo. A este estado de equilibrio corresponden los valores nuevos de las actividades de los iones R^- y Na^+ en el medio que satisfacen la relación siguiente:

$$a_{R-(n)} a_{Na+(n)} / a_{R-(c)} a_{Na+(c)} = p^2 \qquad (18)$$

El coeficiente de partición límite del NaR emtre el agua y el nitrobenceno (p) es igual a la razón de concentraciones de NaR en el agua y en nitrobenceno, puesto que este electrolito se encuentra solo, a muy débil concentración, en equilibrio de distribución entre los dos solventes **[56]**. Por esta razón, cuando se sumerge la extremidad inferior del electrodo específico en iones R^- en la solución acuosa de NaR, las dos soluciones se encontrarán casi instantáneamente en equilibrio de partición sobre un muy débil espesor a cada lado de la interfase. Convencionalmente, la reducción de concentración en NaR en la solución acuosa en la capa de equilibrio de distribución con la solución orgánica es despreciable, puesto que por una parte la actividad de los iones R^- de la solución orgánica, $a_{R-(n)}$ es fija por la composición del electrodo, y por otra parte los valores de los coeficientes de partición de los surfactantes NaR tales como dodecil sulfato, tetrapropilén bencén sulfonato y dioctil sulfosuccinato están comprendidos entre $3x10^{-2}$ y 10^{-3} **[47]**. El cálculo indica que, en los casos más desfavorables, la disminución de la concentración de NaR en solución acuosa es siempre inferior al 0,1 %. Entonces, en todos los casos, la relación (17) da prácticamente cuenta de las variaciones de E en función de la actividad del anión de cadena larga R^- en la solución acuosa estudiada.

Cuando se hace una titulación, por ejemplo, con ión alquilpiridinio, si se agrega a la solución c_1 una cantidad creciente de solución acuosa de SX de título conocido, (X^-: ión halogenuro), la formación de un precipitado de RS entraña una disminución de iones R^- libres en la solución c_1, y entonces se produce una disminución del potencial del electrodo. Cuando la totalidad de los iones R^- libres de la solución haya desaparecido, toda nueva adición de SX transformará a la pila de membrana líquida a doble distribución en una pila de membrana líquida a efecto de concentración **[46, 57]** cuyo potencial tiene la nueva expresión:

$$\phi_{c1} - \phi_{c2} = \frac{RT}{F} \text{Ln } (a_{S+(c2)} / a_{S+(c1)}) \qquad (19)$$

Esta brusca variación de la diferencia de potencial de una parte a la otra del punto de equivalencia, debida principalmente al cambio de naturaleza de la pila a membrana líquida, constituye el principio de dosaje potenciométrico de los iones R^- en solución acuosa.

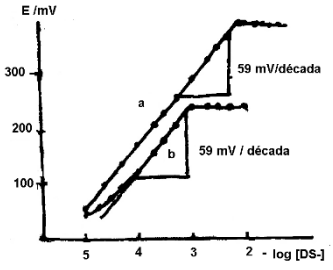


Figura 15: Potenciales referidos al electrodo saturado de calomel, del electrodo específico de iones dodecilsulfato, con (a) solución acuosa de SDS a concentración variable; (b) solución acuosa de SDS a concentración variable + NaCl 0,1 M **[47]**.

En la **Figura 15** puede verse un ejemplo de las curvas de E vs. C_T para dodecilsulfato de sodio, obtenida con electrodo de membrana líquida **[47]**. En la **Figura 16** pueden verse curvas de titulación de dodecilbencénsulfonato (DBS^-), titulado con catión zefiramina (Z^+) (tetradecil dimetil bencilamonio) con un electrodo de membrana líquida solidificada con naftaleno, realizada por Kataoka y Kambara **[58]**.

Algunos electrodos de membrana líquida

La estructura general de un electrodo de membrana líquida es el mostrado en las **Figuras 17 y 18**. Generalmente se miden sus potenciales vs. el electrodo saturado de calomel (ESC). Para el caso del electrodo de la **Figura 17**, la pendiente a 20 °C fue de 58 mV, y el potencial se estabiliza en aproximadamente 3 minutos en soluciones 10^{-3}-$5x10^{-5}$ M. A concentraciones mayores puede tardar de 10 a 30 minutos, lo cual lo hace bastante incómodo.

Los portadores ***("carriers")*** son las sales insolubles en agua. Algunas de éstas son: Aerosol OT (bis-2-etilhexilsulfosuccinato)-zefiramina (bencildimetil tetradecilamonio) **[59]**; dodecilbencén sulfonato-zefiramina **[58]**; azul Victoria-dodecilbencén sulfonato **[60]**; dodecil sulfato-hexadeciltrimetil amonio **[48]**.

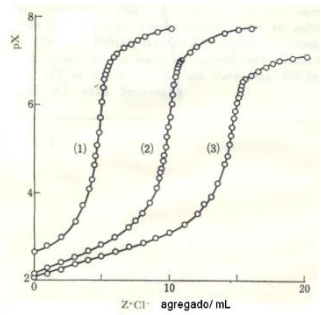


Figura 16: Curva de titulación de DBS^- con solución recientemente preparada de Z^+ Cl^- 1 mM. Solución 1mM de DBS^- tomada: (1) 5 mL, (2) 10 mL, (3) 15 mL. Se agregó agua hasta completar 50 mL de volumen. Temperatura 19 °C **[58]**.

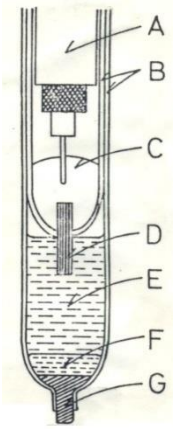


Figura 18: Construcción de un electrodo selectivo de iones típico de membrana líquida. A: cable coaxil, B: tubo de vidrio; C: mercurio; D: electrodo de referencia interno de Ag/AgCl; E: solución de llenado interna; F: intercambiador iónico líquido; G: tapón de fibra (de una lapicera) impregnado con el intercambiador iónico líquido. ⇐

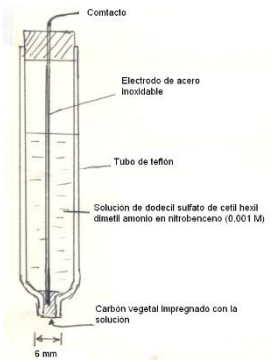


Figura 17: Electrodo de membrana líquida selectivo de iones surfactantes. **[61]**. ⇒

El líquido portador puede estar suelto en el interior del electrodo, en contacto con la membrana porosa, o puede estar embebido en un material poroso como esponja de poliuretano en contacto con la membrana. Esto permite utilizar el electrodo horizontal sin problemas.

Generalmente estas sales hidrofóbicas se extraen en nitrobenceno, en concentraciones del orden de 10^{-3} M. El precipitado puede filtrarse y desecarse, o puede extraerse con nitrobenceno de su solución madre, lavando luego varias veces para eliminar sales extrañas.

La membrana porosa de soporte inerte o matriz porosa puede ser una membrana de acetato hidrofóbica como un filtro millipore (tamaño de poro 100 nm), un tapón de cerámica y aún un tapón de fieltro de los usados en lapiceras marcadoras de fibra. Otra solución es el empleo de tapones de cerámica o de vidrio sinterizado de grano fino como el usado para formar las uniones líquidas en los electrodos de referencia. En cada caso el tapón debe ser hecho hidrofóbico mediante un tratamiento con un compuesto siliconado comercial de recubrimiento.

Algunos de estos electrodos suelen tener un buen comportamiento. Por ejemplo, el de zefiramina-dodecilbencén sulfonato -nitrobenceno **[62]** tiene buena linearidad entre 10^{-3} y 10^{-7} M en dodecilbencén sulfonato

y 10^{-4} a 10^{-7} M en zefiramina, mostrando buena selectividad para dodecilbencén sulfonato frente a Cl^-, NO_3^- y $SO_4^=$, aunque para el ClO_4^- y aniones anfifílicos como dodecilsulfato es escasa. En la **Tabla IV** pueden verse los coeficientes de selectividad de este electrodo.

Tabla IV

Coeficientes de selectividad de varios iones sobre el anión DBS^-, para el electrodo selectivo de DBS^-.

ion j	Coeficiente de selectividad, $k_{DBS-/j}^{pot}$
Cl^-	$-5{,}41\times10^{-5}$
NO_3^-	$-5{,}00\times10^{-5}$
$SO_4^=$	$-7{,}45\times10^{-6}$
$C_{12}H_{25}$-O-SO_3^-	0,520
ClO_4^-	0,465

El cambio de electrodo interno de referencia sólo corre la curva E-pC hacia arriba o hacia abajo, pero no altera los resultados, pudiendo entonces usarse un electrodo de Ag/AgCl, calomel o aún uno de platino. El cambio de electrodo de Ag/AgCl a Pt produjo, en el electrodo de zefiramina (Z^+) -dodecilbencén sulfonato (DBS^-) **[62]** las curvas de la **Figura 19**.

El electrodo de referencia interno puede hacerse también insertando en la solución un tubo conteniendo un electrodo de Ag/AgCl y un gel de agar conteniendo iones cloruro.

En la **Figura 20** puede verse el efecto de la concentración del par iónico o portador en nitrobenceno (el electrodo de Katadea y Kambara aquí estudiado, inmoviliza la membrana líquida con naftaleno). Nótese que la mejor respuesta es cuando la concentración es 10^{-3} M.

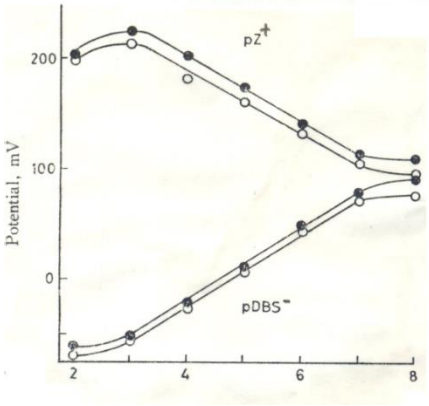


Figura 19: Comparación entre electrodos internos de platino y de Ag/AgCl. m: electrodo de platino; l : electrodo de Ag/AgCl. Concentración de Z^+DBS^- en nitrobenceno: 1 mM. Temperatura 22,5 °C. **[62]**.

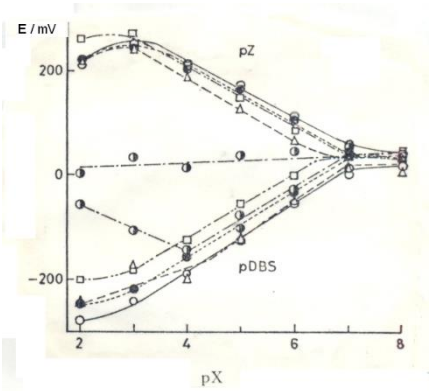


Figura 20: Efecto de la concentración del par iónico en el extracto en nitrobenceno: o: 0,1 mM; ●: 0,75 mM; ◗ :2,5 mM; Δ: 0,5 mM; □: 1,0 mM. 3,5 g de naftaleno fueron agregados a 1 mL de extracto en nitrobenceno. T = 22,8 °C **[62]**.

El electrodo de dodecil bencén sulfonato- azul Victoria **[60]** se preparó colocando en una ampolla de decantación 10 mL de solución 10 mM de DBS^-, 15 mL de azul Victoria 1 mM y 10 mL de nitrobenceno. Se agitó 15 minutos, separando la fase orgánica y luego se secó agregando Na_2SO_4 anhidro. En la **Tabla V** pueden verse los coeficientes de selectividad.

Kataoka y Kambara **[58,62]** inmovilizaron la membrana de portador-nitrobenceno agregándole naftaleno en caliente, mezcla que solidifica a temperatura ambiente, revistiéndose entonces un electrodo de platino con una capa de la mezcla. Un electrodo de zefiramina-DBS^- - nitrobenceno -naftaleno mostró una pendiente Nernstiana entre 10^{-3} y 10^{-7} M de DBS y 10^{-4} y 10^{-7} M en zefiramina (**Figura 21**).

La cantidad de naftaleno agregado no afecta demasiado la respuesta del electrodo, como se ve en la **Figura 22**.

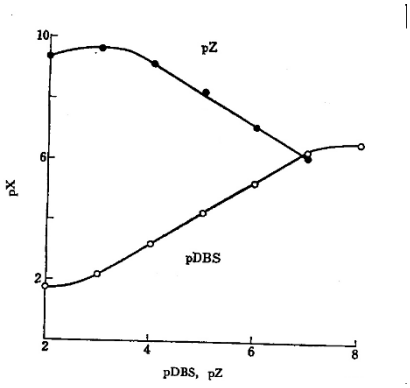


Figura 21: Respuesta de potencial del electrodo selectivo de DBS al cambio de concentración de DBS^- y Z^+. La concentración del par iónico de Z^+-DBS^- en nitrobenceno es 1 mM. A 20 mL de extracto se agregaron 70 g de naftaleno y se fundió. g,
El electrodo de platino revestido on el fundido sirvió como electrodo indicador. La unidad de pX es 59 mV. T = 17 °C. **[58]**.

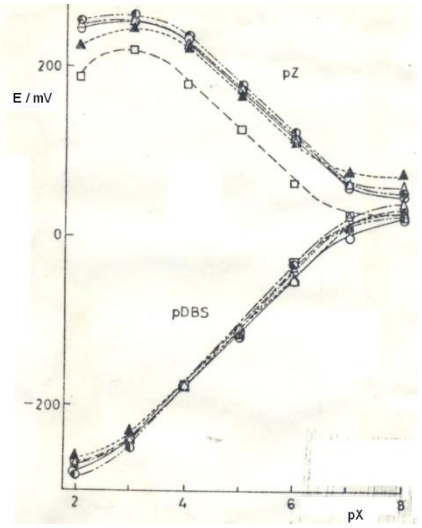


Figura 22: Efecto de la cantidad de naftaleno: o: 2,5 ϴ: 3,5 g; ▲: 4,5 g; Δ: 3,0 g; □: 4,0 g de naftaleno se agregan a 1 mL de extracto en nitrobenceno. T = 22,8 °C **[62]**.

Se han obtenido electrodos de membrana líquida para dodecil sulfato **[47-49,58,63-66]**, octilsulfato **[64]**, dodecilbencén sulfonato **[51,60, 64,67]** y p-toluén sulfonato **[46,64,68]**.

Tabla V

Evaluación de los coeficientes de selectividad por el método de soluciones mezcladas, electrodo DBS-azul Victoria. [60].

Interferente	$-\log k_{DBS-/j}^{pot}$	interferente	$-\log k_{DBS-/j}^{pot}$
Cl^-	5,7	ClO_3^-	4,1
$SO_4^=$	5,6	I^-	3,7
Br^-	4,8	SCN^-	2,4
BO_3^-	4,8	OH^-	2,3
$H_2PO_3^-$	4.8	TO_4^-	1,0
NO_3^-	4,6	ClO_4^-	0,6
CH_3-COO^-	4,4	$C_{12}H_{25}SO_4^-$	0,05
ClO_3^-	4,4		

El líquido de llenado es una solución acuosa del ion al cual responde el electrodo interno (p.ej., Cl^- si es de Ag/Agcl) de concentración del orden de 0,01 M y el ion anfifílico primario.

Un inconveniente de los electrodos de membrana líquida es que las micelas pueden disolver al líquido de la membrana de la celda **[69]** y afectar los valores de cmc y actividad del anfifilo en presencia en micelas **[48]**.

Un problema de los electrodos de membrana líquida, además de la posible solubilización del líquido de la misma por los surfactantes de la solución, es el deterioro de la membrana y de la transferencia de iones cuando se usan en soluciones hidroorgánicas, por lo que pocos de estos electrodos tienen una respuesta satisfactoria en este tipo de muestras **[70]**.

Luego de usar el electrodo, la provisión de líquido portador en el exterior de la membrana debe ser renovada. Luego de que se usó durante un cierto tiempo o luego de un almacenamiento, se renueva por frotado de la superficie con algodón. Esto absorberá la capa superficial de la solución y hará fluir solución fresca del interior al límite para reemplazarla.

Electrodo de membrana líquida para determinación de sales biliares.

Jana y Moulik [**71**] usaron un electrodo de membrana líquida con complejos de hexadeciltrimetilamonio con sales sódicas de los ácidos deoxicólico y quenodeoxicólico y Aerosol Naranja T en nitrobenceno. Para el caso de colato de sodio se usó bromuro de dimetil dioctadecilamonio para estudiar el comportamiento del colato de sodio ya que el complejo con hexadeciltrimetilamonio es soluble en agua.

También se usó el complejo CTAB-SDS. Se obtuvieron resultados reproducibles y permitieron determinar la cmc de las sales biliares puras o mezcladas, para evaluar la interacción surfactante-surfactante.

Para preparar el complejo de sales biliares se mezclaron las soluciones acuosas de los componentes (CTAB y sal biliar) en la razón molar 1:1. Se produjeron productos hidroinsolubles (coacervatos) que se pueden disolver en una mezcla 1:1 en volumen de metanol y cloroformo, y luego se separa en un embudo de decantación. El solvente es entonces evaporado y el residuo guardado en un desecador. En algunos casos en los que se formó precipitado, éste se puede filtrar.

La membrana se prepara disolviendo 10 mg del complejo seco en 10 ml de nitrobenceno y dejando envejecer la mezcla una hora antes de usarla. La celda usada es del tipo:

calomel//solución de referencia/membrana líquida/solución a examinar//calomel

cuya representación se ve en la **Figura 23**. La solución de referencia era una solución acuosa diluída del surfactante a analizar (del orden de 0,01 a 1 mM). Para cada solución se dejó equilibrar unos 30 minutos. Para sales biliares, se tardó entre 15 y 20 minutos para obtener el equilibrio, a veces mas.

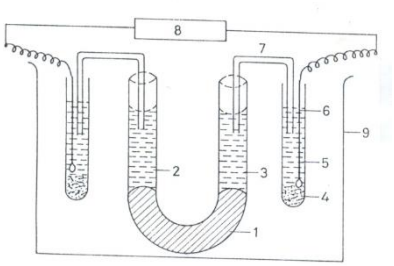


Figura 23: Representación esquemática del dispositivo para medir el potencial de membrana líquida, 1: electrodo de membrana líquida, 2.- Solución de referencia, 3.-solución a ensayar, 4: KCl sólido, 5.- Solución saturada de KCl, 7.-electrodo saturado de calomel, 7: puente salino, 8.- muiltímetro, 9.-baño de temperatura [**71**].

La membrana fue usada hasta 36 días sin problemas, y se encontró que la solubilidad del nitrobenceno en la solución de referencia fue tan baja como 15 mM a 303 K, lo que significa que no alteró significativamente los resultados. La respuesta en general fue subnernstiana (con pendientes entre 18 y 55 mV según el surfactante ensayado), y el potencial de la pila estaba dado por:

$$E_{membrana} = \pm K.\log a_{ref}/a_{det} \qquad (20)$$

donde el signo (+) corresponde a la determinación del catión del complejo, y el (-) a la del anión, K es la pendiente y a_{ref} y a_{det} son las actividades del analito en la solución de referencia y en la solución a determinar.

Electrodos de membrana sólida

Las mismas composiciones portadoras pueden ser usadas ya sea en membranas líquidas o en matrices de PVC. Cockell **[72]** usó un alambre de platino cubierto con una fina capa de PVC inicialmente conteniendo mezclas 10:2:2 de ciclohexano, PVC y dioctilftalato, ditridecilftalato o dioctilcebaceato.

Otro tratamiento de electrodos surfactante-selectivos es la unión de grupos de intercambio iónico a los extremos de cadenas de PVC, ya sea a través del uso de una amina como agente de transferencia de cadena durante la polimerización o por el uso del anión -radical $\cdot SO_3^-$ como iniciador de polimerización **[73]**. Los electrodos resultantes son específicos de surfactantes aniónicos o catiónicos, pero la selectividad a diversos surfactantes del mismo signo de carga no es alta. Se ha afirmado que tienen tiempos de vida superiores a los de otros tipos de electrodos **[73]**.

Birch y Clarke **[48,50,63]** hicieron extensos estudios de electrodos de surfactantes para medir la cmc de dodecilsulfato de sodio; los valores así obtenidos con sensores de cetiltrimetilamonio-dodecilsulfato fueron cercanos a los valores aceptados de cmc.

Se han usado electrodos selectivos de iones surfactantes para seguir la adsorción de iones dodeciltrimetilamonio sobre un coloide de arcilla laponita en agua y en soluciones de NaBr. [**74]** El método permite medir concentraciones *in situ* y seguir el decrecimiento en la cantidad de surfactante en la solución a medida que es adsorbido sobre la arcilla.

También se han realizado estudios de interacción entre surfactantes y polímeros con electrodos selectivos [**75**, **76]**. y la formación de complejos surfactante -ciclodextrinas [**77**].

Sin embargo, se ha encontrado que en algunos casos los materiales de la membrana interferían con las propiedades termodinámicas que se medían **[78-80]**. Esto es claramente el caso en dos estudios de inmovilización en PVC de electrodos surfactante-selectivos **[64]**.

El trabajo con membranas líquidas **[81,82]** y de membranas sólidas **[83]** estableció un decrecimiento en actividad del monómero encima de la cmc, confirmando así la observación de Birch y Clarke, en contraste con la suposición habitual de que la actividad del monómero por encima de la cmc es constante **[84]**. Debe notarse sin embargo que la actividad *media* del surfactante encima de la cmc es aproximadamente constante en muchos sistemas. La **Figura 24** ilustra esto, usando dodecilsulfato de sodio, con datos de actividad hallados usando electrodos selectivos para Na^+ y DS^-.

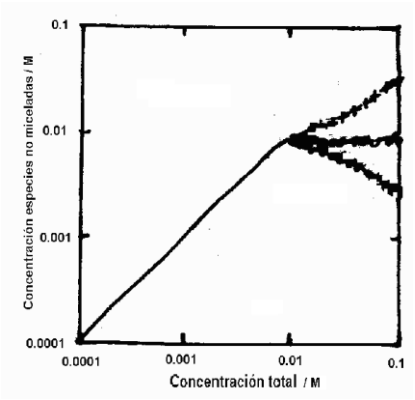


Figura 24: Comparación de concentraciones no miceladas de dodecilsulfato, Na^+ y media en soluciones de SDS. ■: DS^-, +: Na^+, o: concentración media. **[39]**.

Algunos detalles de construcción de electrodos

Algunas características comunes deben ser tenidas en cuenta en la construcción de electrodos ión-selectivos.

Tipo de cable y conector: La impedancia de muchas de las membranas cae entre 1 y 100 MΩ, y consecuentemente es necesario usar un voltímetro con una alta impedancia de entrada, como un pH-metro, para medir el potencial. El flujo de coriente en esos equipos con tales electrodos es del orden de 10^{-13} - 10^{-15} A, y consecuentemente el cable está muy sujeto a captar ruido eléctrico de equipos de corriente alterna vecinos, a menos que se use un cable coaxial antimicrofónico.

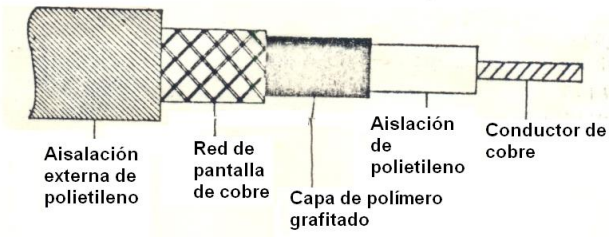


Figura 25: Cable de bajo ruido para electrodos.

Los cables de bajo ruido más satisfactorios son los que tienen una red de cobre, cubriendo una capa conductora antimicrofónica sobre la aislación del conductor central (**Figura 25**). Esta capa, que generalmente está hecha con polietileno impregnado con grafito, minimiza la cantidad de carga estática generada por el frotamiento de la red sobre la aislación central cuando se dobla el cable. Cuando se pela el cable para hacer conexiones, es necesario remover totalmente los restos de la red de cobre y del revestimiento conductor. El aislador blanco central debe ser limpiado cuidadosamente con solvente, para asegurar que el cable central esté correctamente aislado del externo, que frecuentemente está conectado a tierra.

La elección del conector está en gran medida dictado por el tipo de aparato, ya que no existe una adecuada estandarización. Conviene en todo caso comprobar la aislación entre el núcleo interno y la coraza, que debe ser al menos de 10^{12} Ω.

Materiales para el cuerpo del electrodo: Es conveniente construír el cuerpo del electrodo con un material químicamente inerte y fácilmente asequible en forma de tubos del diámetro apropiado. El vidrio es un material conveniente, y generalmente el más apropiado es el vidrio de plomo. El electrodo es menos frágil si se hace de plástico. Los materiales más apropiados son polipropileno, polietileno de alta densidad, PTFE, PCTFE o TPX (un polímero de metilpenteno) por su inercia, pero no pueden generalmente ser usados junto con adhesivos, ya que sólo unos pocos adhesivos se pegan a ellos, y sólo previa preparación de la superficie. El PVC, pese a ser algo menos inerte, es una buena elección porque se pega con muchos adhesivos.

***Sellado*:** Uno de los ítems más importantes es el sellado entre la membrana y el cuerpo y entre el electrodo interno y el cable.

En el caso de la unión entre el cuerpo y la membrana, debe evitarse el contacto entre la solución interna y la externa. El sellado puede sea hecho en forma simple por medio de un adhesivo químicamente resistente tal como cemento epóxico o un sellador de goma siliconada. El cemento epóxico proporciona una unión fuerte y rígida si se aplica cuidadosamente en una película uniforme. Las superficies para unir deben estar limpias. Es particularmente útil para unir a los cuerpos de electrodos membranas sólidas tales como las basadas en sales inorgánicas. Tanto los selladores epóxicos como los de goma siliconada tardan varias horas en curarse. Si el cuerpo y la membrana son de PVC, puede usarse como sellador una solución de PVC en tetrahidrofurano.

Una alternativa es dar al cuerpo una forma apropiada con un extremo revestido exernamente con un material elástico como goma fluorada o un polímero elástico, donde pueda fijarse la membrana asegurada con un anillo de goma que la comprime contra el material elástico. De esta forma, el cuerpo puede hacerse de cualquier material.

En el caso del sellado del material del electrodo interno con el cable coaxial, la humedad puede causar un cortocircuito con la coraza de red de alambre de cobre y consecuentemente generar una respuesta errática. Además, si la solución interna moja continuamente la unión entre el cobre del cable y el metal del electrodo interno de referencia (usualmente una soldadura, pero a veces sólo una unión retorcida), el potencial del electrodo de referencia interna puede ser variado a medida que la solución reacciona con el cobre o el metal de la soldadura. Los selladores de goma siliconada también pueden ser usados en este caso, si se elijen aquéllos que no desprenden ácido acético cuando curan, ya que puede reaccionar con los materiales del electrodo o el cable.

Conexión a la membrana: Cuando no se usa una solución interna con un electrodo de referencia interna, como en el caso de los electrodos que tienen sales de plata en la membrana, se puede obtener una versión totalmente sólida pegando a la membrana un alambre de plata mediante un cemento epóxido cargado con plata, y luego soldando el alambre de plata al de cobre del cable. Como no hay solución interna, los problemas de sellado interno desaparecen y sólo queda la necesidad de sellar la membrana al cuerpo del electrodo. Esta solución es preferible cuando sea posible aplicarla. Los electrodos obtenidos de esta forma dan potenciales estables y reproducibles.

***Electrodo de referencia interna*:** Cuando se usan electrodos de referencia interna, se emplea una solución de llenado conteniendo iones a los cuales dan respuesta termodinámicamente reversible tanto la membrana como el electrodo de referencia interna. En la práctica, puesto que el electrodo de referencia interna más conveniente es el de plata/haluro de plata, la solución interna contendrá los iones determinando y haluro, usualmente en niveles entre 10^{-1} y 10^{-2} M, aunque a veces es 10^{-3} M, como en el caso de muchos electrodos selectivos para iones surfactantes. Es conveniente agregar un exceso de haluro de plata, para evitar que con el cambio de temperatura se pueda disolver el revestimiento de haluro de plata del alambre del electrodo.

La concentración de los iones determinandos en la solución interna no es muy crítica en el caso de membranas basadas en sales inorgánicas, pero en el caso de otras membranas, si la concentración del determinando en la solución interna es muy diferente de la solución externa, puede ocurrir una deriva del potencial **[85]**. Así, la solución interna de un electrodo ORION de fluoruros es 1 M en KF, saturado con KCl y AgCl **[86]**, mientras que la de un electrodo ORION de calcio es 0,14 M en NaCl + 0,01 M en $CaCl_2$ **[87].**

En los electrodos con membrana sólida y solución interna ésta puede estar gelificada o absorbida en una esponja en la parte interna de la membrana, lo que ayuda a mantener a la membrana húmeda todo el tiempo y evita el flujo de la solución fuera del contacto con el electrodo o hacia la unión entre el electrodo interno y el cable de conexión, cuando el electrodo es volcado.

Preparación de electrodos surfactante-selectivos

Todos los electrodos selectivos de surfactantes utilizados con mayor éxito han sido de la variedad de membrana líquida, o como una película líquida inmovilizada (como en la serie de electrodos Orion 92 de membrana líquida) o inmovilizada en una matriz plástica. El tipo preferido se decide por la tarea para la cual se utilizará el electrodo. Para estudios termodinámicos de soluciones de surfactantes **[48,50,63,76]** el líquido óptimo para intercambio iónico se encontró que era una solución saturada de cetiltrimetilamonio-dodecilsulfato en 1,2 diclorobenceno. Se describen más adelante los detalles de la preparación de tales sales portadoras.

Este tipo de electrodo es excelente para estudios termodinámicos, pero la membrana líquida convencional soportada por un filtro millipore no es suficientemente robusta para usos analíticos. El electrodo de membrana líquida inmovilizada en PVC diseñada por Thomas y col. **[78,79]** es preferible en este caso, especialmente cuando la interacción surfactante-membrana no es un problema, como cuando el electrodo es usado como sensor de titulación.

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

Frecuentemente el líquido usado para el intercambiador iónico posee propiedades plastificantes. Si no es así, entonces se le puede agregar un líquido plastificante, si la capa de PVC debe ser estable y homogénea. Una vez hecha la hoja de membrana y está seca, se corta una pieza que se pega a un tubo de PVC usando solución 80:20 de terahidrofurano:PVC **[79,84]**. Se darán más detalles experimentales después.

Preparación de los portadores

Las sales de intercambio usadas exitosamente para electrodos surfactante-selectivos son complejos de surfactantes catiónicos grandes con surfactantes aniónicos y pueden ser preparados con variables grados de facilidad por mezclado directo. La preparación se resume abajo para dos clase de sales intercambiadoras de surfactantes aniónicos, a saber: sales cristalinas, p. ej. alquilsulfatos, y sales cerosas, ej. alquilbencén sulfonatos. Solamente las primeras se usan para fines analíticos.

-***Sales cristalinas*:** se disuelven en la mínima cantidad de agua caliente (60 °C) masas equivalentes de los dos surfactantes para formar un complejo 1:1. Se puede agregar etanol en pequeñas cantidades a la solución para incrementar la solubilidad de algunos surfactantes catiónicos. Las dos soluciones son entonces mezcladas y dejadas enfriar. Cuando los complejos insolubles precipitan se filtran y lavan con agua destilada. El complejo es entonces recristalizado en una mezcla de etanol-agua hasta que el test a la llama del precipitado no indique presencia de Na^+. Complejos tales como cloruro de cetil bencil dimetilamonio (CBC) con SDS son fácilmente purificados por recristalización, pero los complejos de CBC con alquilbencén sulfonatos y con hiamina 1622 son sólidos cerosos.

-***Sales cerosas*:** Estas son preparadas disolviendo cada uno de los surfactantes reactantes en mezcla 70:30 de cloroformo:metanol usando la mínima cantidad de solvente. Las dos soluciones son mezcladas y las sales hidrosolubles son precipitadas. La solución es entonces filtrada y repetidamene extraída con agua destilada hasta que la adición de solución 0,1 M de $AgNO_3$ a la fase acuosa indique ausencia de Cl^-. El cloroformo es entonces destilado a presión reducida y el sólido ceroso secado en una pistola de secado. Este método tiene una eficiencia de solamente un 20 % y deben usarse suficientes cantidades de surfactante como para producir una suficiente cantidad de intercambiador.

-***Sales insolubles de anfifilo. Ion inorgánico***: en realidad cualquier sal de un surfactante suficientemente insoluble en agua puede servir de portador. Así, Schulz empleó n-decano fosfonato de calcio como portador en unas membrana de colodión [104,119] a fin de estudiar la actividad de los iones n-decano fosfonato en solución acuosa. La respuesta del electrodo se muestra en la **Figura 26**, así como los resultados de la medición sobre soluciones de n-decano fosfonato disódico. La pendiente de la respuesta electródica a la concentración de $DP^=$ fue de 51,02 ± 0,59 mV década. (A la temperatura del experimento (294 K) la pendiente Nernstiana es de 58,2 mV/década). Con el ion HDP^- la pendiente fue de – 61,0 ± 3,7 mV/década. Los límites de detección fueron 0,5 mM y 0,9 mM, respectivamente.

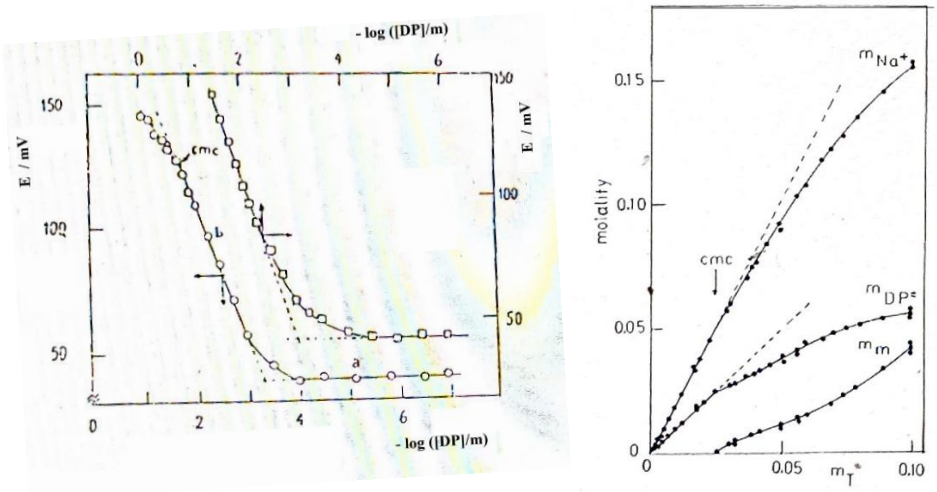


Figura 26: Izquierda: Calibración del electrodo de n-decano fosfonato a 29 K vs. ESC, para Na_2DP (o) y NaHDP (□). La recta a corresponde a la zona de insensibilidad, y la b a la útil analíticamente. [104]. Derecha: concentraciones molales de Na^+ libre, $DP^=$ libre y $DP^=$ micelizado, determinados con electrodos selectivos de iones Na^+ y $DP^=$ a 21 °C en soluciones de n-decano fosfonato disódico [119].

Schulz et al. emplearon dehidrocolato de paladio [$Pd(DHC)_2$] suspendido en una membrana de PVC para estudiar las soluciones de dehidrocolato de sodio acuoso [174]. La **Figura 27** muestra el comportamiento del electrodo (izquierda) y las concentraciones de iones libres y micelizados obtenidos con ese electrodo y el selectivo de Na^+.

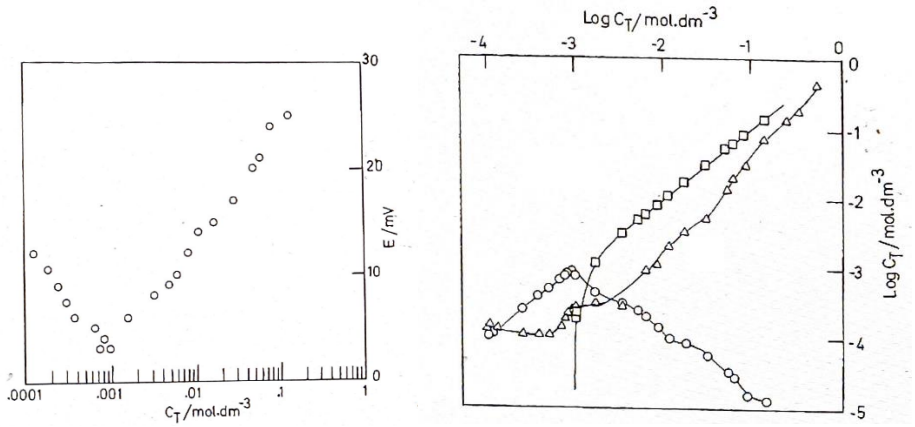


Figura 27: izquierda: la respuesta del electrodo selectivo del ion dehidrocolato a la concentración de DHC^- libre. Derecha: la dependencia de las concentraciones de Na^+ libre (Δ), DHC^- libre (o) y DHC^- micelizado (□) en función de la concentración total, determinados con electrodos selecticos de iones Na^+ y DHC^- en soluciones acuosas de dehidrocolato de sodio a 2 °C [174].

Preparación de electrodos de memebrana sólida

Las membranas sólidas consistentes en solamente el material activo son generalmente electrodos de sales inorgánicas. Se pueden preparar de dos formas principales: por crecimiento de un único cristal o por construcción de una pastilla del material activo. El método elegido dependerá del material en cuestión. En el primer caso, uno de los problemas principales el fijar el cristal al cuerpo del electrodo, debido a la existencia de películas superficiales sobre el cristal.

Las pastillas de material inorgánico activo pueden ser preparadas mediante el uso de una prensa de pastillas para uso espectroscópico. Una prensa de 15 toneladas, con evacuación de gases y que pueda ser calentada a 200 °C es apropiada para todos los casos. El procedimiento depende de los materiales. Generalmente, la compresión al vacío produce pastillas más densas y menos porosas que las formadas en presencia de aire. El calentamiento es necesario para unas pocas pastillas, com las de cloruro mercurioso/sulfuro mercúrico.

El método de preparación del material tiene gran influencia de las propiedades del electrodo. Usualmente las pastillas con mejores propiedades mecánicas y químicas se preparan con mezclas de componentes, finamente divididas e íntimamente mezcladas. La mezcla íntima mejor lograda se obtiene por coprecipitación.

Membranas de goma siliconada

Se han preparado electrodos con matriz de goma siliconada con una gran cantidad de materiales activos. El material activo debe estar finamente dividido (tamaño de partículas de 1 a 20 μm). El tamaño correcto se asegura por precipitación o por tamizado del polvo. El material es luego mezclado cuidadosamente con la goma siliconada no polimerizada (polisiloxano). Usualmente, la proporción de material activo a goma siliconada es hecha lo más grande posible, para que la proporción de material activo en la membrana final sea del orden del 75 % en peso. Se mezcla entonces una pequeña cantidad de agente entrecruzante y catalizador, siguiendo las proporciones dadas por el fabricante, y la goma es extendida sobre una placa de vidrio. Una segunda placa es colocada encima, separada en las cuatro esquinas por separadores de alrededor de 1 mm y mantenida con un peso. Se deja que la goma cure durante 24 horas. La membrana resultante se puede cortar en círculos y pegar en el cuerpo del electrodo mediante un apropiado sellador de goma siliconada. Estas membranas requieren acondicionamiento dejándolas por unas dos horas en una solución del determinando (a aprox. 10^{-2} M), antes del uso.

En el caso excepcional de un electrodo de este tipo conteniendo valinomicina, la proporción de ésta en la membrana es sólo del 5 % en peso.

Fabricación de la membrana de PVC

La técnica es la de Thomas y col. **[39,79,84]**. Se prepara una mezcla de sal intercambiadora:PVC:plastificante 1:75:24 %. Un gramo de esta mezcla se disuelve en aproximadamente 4 cm^3 de tetrahidrofurano libre de sodio (THF) y se agita hasta homogeneidad. La mezcla es entonces vertida dentro de una caja de Petri de vidrio de 25 mm de diámetro con los extremos planos, se cubre con un papel de filtro y se deja secar durante dos días a temperatura ambiente. En este tiempo el THF se evaporó dejando una membrana

redonda gomosa de 25 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor. El disco central de 20 mm de diámetro es suficientemetne plano como para su uso como membrana y de allí se pueden cortar pequeños discos con un sacabocados y montarlos sobre un electrodo desmontable de PVC con solución 20:80 de PVC:THF.

Otra receta es: 5 mg de *carrier* (CTA-DS) + 1-octanol (plastificante), 250 mg + 100 mg PVC + 4 mL de THF. Se homogeniza la mezcla y se coloca en la caja de Petri de 42 mm de diámetro, dejándola horizontal y tapada con papel de filtro para la evaporación del THF. Se obtiene una membrana de unos 0,2 mm de espesor, de la cual se cortan los discos que se adhieren al cuerpo del electrodo.

Otra técnica consiste en disolver 15 % de polvo de PVC libre de plastificante en ciclohexanona, se agrega un 10 % en peso de solución del portador en decanol, procediendo luego como en los casos anteriores **[88]**.

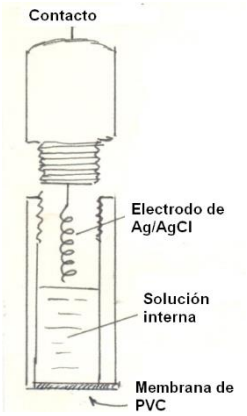
Una membrana de 0,5 a 1,5 mm de espesor se obtiene disolviendo 0,17 g de PVC en 6 mL de tetrahidrofurano y luego agitar con 0,4 g de *carrier*. La solución se deja evaporar dos días en una caja de Petri de 30-35 mm de diámetro.

Cuando se desea preparar una membrana selectiva de potasio, se puede utilizar una solución de valinomicina (5 mg) en 45 mg de PVC **[89]**.

Membranas de polietileno

El polietileno es una buena alternativa de la goma siliconada y el PVC como matriz inerte. La referencia [**112]** es una revisión de la preparación y desarrollo de los electrodos basados en polietileno. En general, el portador es molido finamente y mezclado con polvo de polietileno, aproximadamente dos partes en peso de *carrier* por cada una de polietileno. La mezcla es puesta en una prensa y calentada a 100-130 °C bajo una presión de 100-300 atm (1-3x10^7 Pa) y luego dejada enfriar. Se debe utilizar material suficiente para producir una membrana de 1-2 mm de espesor. La membrana se puede fijar al extremo de un tubo de polietileno rígido por tratamiento térmico, lo que proporciona un sellado fuerte y durable. De esta forma se han preparado electrodos selectivos para cobre, plomo, cadmio, plata y haluros **[90]**.

Armado del electrodo



Se pega o asegura la membrana a un extremo del cuerpo del electrodo de vidrio o plástico como se muestra en la **Figura 28.** Se deja secar unas dos horas y luego se llena con una solución interna de referencia (1 mM de NaCl y 1 mM de la sal sódica del surfactante aniónico). Finalmente se asegura al otro extremo del tubo el tapón o sellador con el electrodo interno.

Deben notarse dos cosas:

a) el sellador puede actuar como una puesta a tierra si las roscas están húmedas antes de roscar la tapa del electrodo. Las roscas deben consecuentemente ser secadas antes del armado. Como precaución, el electrodo no debe ser inmerso en la solución de control hasta una profundidad tal que se sumerja la unión tapa-cuerpo.

Figura 28: Esquema de un electrodo selectivo de iones surfactantes con membrana de PVC.

b) El electrodo de Ag/AgCl interno de referencia puede eventualmente desprenderse del contacto. Esto da un potencial invariante con el cambio de actividad del surfactante.

Efecto del mediador-solvente de membrana

El efecto del solvente mediador de membrana sobre la selectividad puede ser significativo. Brevemente, cualquier buen solvente o mezcla de solventes de membrana debe actuar también como plastificante del PVC. La permitividad de la mezcla solvente es un parámetro importante al decidir la selectividad, el tiempo de respuesta y el límite de detección del electrodo de membrana surfactante.

Generalmente, las membranas con alta permitividad, es decir, mezclas conteniendo nitrobenceno, tienen relativamente poco tiempo de respuesta (t^*_{95} = 15 s: tiempo para alcanzar el 95% del potencial final para un incremento de 10 veces de la actividad del ión surfactante) y un límite de detección para SDS algo alto (10^{-5} M). Las membranas con solventes de relativamente baja permitividad, por ejemplo, el di(1-etil)hexil adipato muestran una respuesta rápida (t^*_{95} = 5 s) y un bajo límite de detección para SDS (7x10^{-7} M). En la **Figura 29** se ve el efecto de la permitividad del solvente sobre el tiempo de respuesta. Las membranas basadas en tritolil fosfato o ftalato de dibutilo como mediador son generalmente exitosas. Tienen tiempos de vida de más de dos meses,

cuando son usadas continuamente como sensores de punto final de titulación, y los potenciales de electrodo son estables y reproducibles al 0,5 mV. Cuando son usados en soluciones conteniendo concentraciones mayores de proteínas o grasas, sin embargo, el tiempo de vida queda reducido a 2 ó 3 titulaciones. Esto se atribuye a la adsorción irreversible sobre la superficie de la membrana y puede ser mitigado por el reemplazo del mediador por adipato de dietilo. Esto, sin embargo, es a expensas de reducir el tiempo de vida operacional a aproximadamente 2 días.

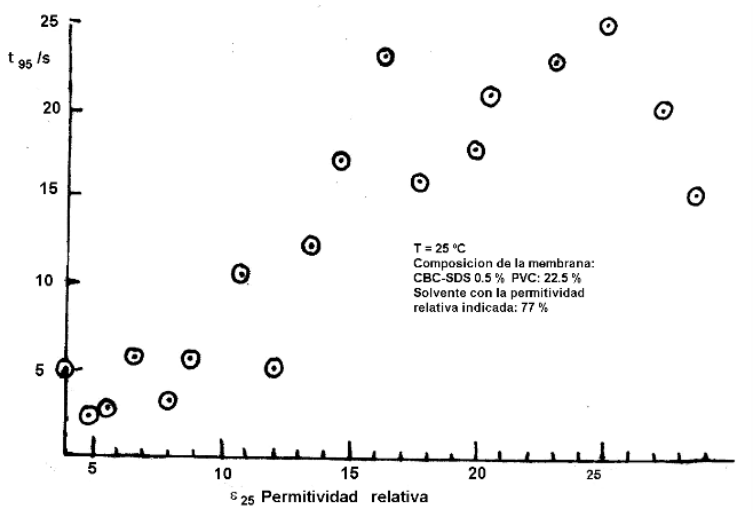


Figura 29: Gráfico de t_{95} vs. la constante dieléctrica del mediador para un electrodo selectivo al dodecilsulfato. Concentración inicial de SDS 10^{-4}M, cambiando a 10^{-3}M.

Otros plastificantes son α-nitrofenil octil éter, cloronaftaleno, di-(n-octilfenil) fosfonato o ftalato de dibutilo.

OTROS ELECTRODOS

Electrodos de membranas intercambiadoras de iones

Kaibara y col. **[91]** usaron una membrana de intercambio aniónico con la celda:

Calomel o Ag/AgCl	puente de agar +NH_4NO_3	solución de anfifilo de referencia. ($6.696x10^{-4}$M)	membrana	solución de anfifilo a medir	puente salino de NH_4NO_3	calomel o Ag/AgCl

La membrana fue acondicionada en dodecil sulfato de magnesio 10^{-2} M por 20 horas antes de usarla, a 35 °C. La **Figura 30** muestra los resultados obtenidos para dodecil sulfato de magnesio a 35 °C, y la **Figura 31** para jabones. Sasaki y col. **[69]** usaron este tipo de membrana empleando Neosepta AV-4T de Tokuyama Soda Co., de 0,16 cm de espesor, hecha permeable solo a iones dodecil sulfato manteniéndola en solución 10 mM de SDS durante dos días. La solución interna de referencia también fue 10 mM de SDS. Inmediatamente antes del uso, se la enjuagó con un poco de agua destilada y se apretó entre dos tubos de 5 mm de diámetro interno, conteniendo la solución muestra de un lado y la de referencia del otro. La membrana hubo de ser renovada cada 3 mediciones.

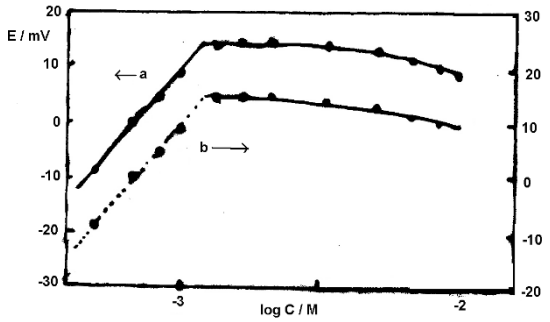


Figura 30: fem vs. log C para dodecilsulfato de magnesio a 35 °C. a: curva experimental, b: calculado. ----: potencial nernstiano teórico. **[69].**

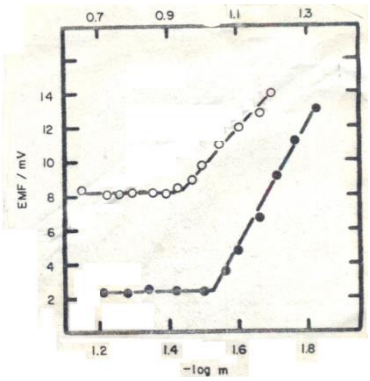


Figura 31: fem vs. log m medidos por un electrodo de intercambio aniónico. ●: dodecanoato de sodio, o: decanoato de sodio. **[57].**

Otro tipo de electrodo fue utilizado por Kolthoff y Johnson **[57]**, quienes lo construyeron con un electrodo de plata/jabón de plata/jabón disuelto, usando la celda:

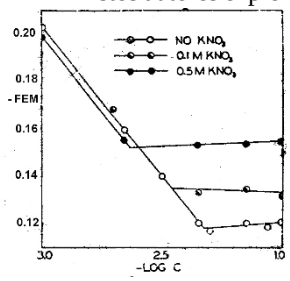
$$Ag/Jabón\ de\ Ag/Jabón\ de\ K_{(C1)},KNO_3//KCl_{(sat.)}/Hg_2Cl_2/Hg$$

Usaron dos métodos para preparar los electrodos de plata:

a) Se depositó Ag sobre alambre de platino, sellado en un tubo de vidrio, a partir de una solución de argentocianuro de potasio. Sobre la plata se depositó electrolíticamente una fina película de IAg, controlando su espesor por medio de la intensidad de coriente y el tiempo de deposición. La mejor capa con respecto a los resultados fue de 0,1 m. Mayores espesores condujeron a tiempos de respuesta mayores.

b) El más satisfatorio, puesto que las celdas alcanzaron su potencial de equilibrio en cuanto alcanzaron su equilibrio térmico, fue el siguiente: el alambre de platino se cubrió con pasta de Ag_2O y fue secado al aire a 80 °C. Luego los electrodos fueron calentados en atmósfera de nitrógeno a 400 °C por un período de seis horas para descomponer el óxido de plata a plata. Una vez enfriados, se redujeron electrolíticamente en solución 0,02 N de $HClO_4$ por 6 horas a intensidad de coriente de 0,015 $A.cm^{-2}$. Antes de usarlos, fueron lavados repetidamene con agua de conductividad y dos veces con la misma solución de la celda.

Estos autores exploraron concentraciones de dodecanoato de potasio entre 0,001 M y 0,1 M, estudiando el efecto del agregado de KNO_3, como se ve en la **Figura 32**. La pendiente en la región monomérica fue de 63,7 mV. Puede verse, además, que encima de la cmc la actividad del ión laurato (dodecanoato) permanece constante (aunque no necesariamente la concentración). La **Figura 31** muestra otro caso: decanoato y dodecanoato de sodio estudiados con membrana de intercambio iónico.



También se emplearon electrodos de mercurio/dodecilsulfato mercurioso, aunque el ión Hg_2^{+2} disuelto puede influenciar el comportamiento del surfactante en forma impredecible **[69]**.

Figura 32: fem vs. log C a 30 °C, para la celda Ag/laurato de Ag/laurato de K(C), KNO_3 (0 o 0,1 M)//KNO_3(sat.),KCl (sat)/Hg_2Cl_2/Hg. **[40]**.

Electrodos de grafito o metal revestido

Se han informado varios tipos de electrodos sólidos revestidos de membranas **[62, 70, 92-94]**.

Dowle y col. **[70]** utilizaron un electrodo construido con una varilla de grafito espectrométricamente puro, conectada a un cable coaxil por inserción del cable interior en un agujero en la varilla, asegurando la conexión mediante una pintura conductora. El cable fue fijado mediante resina epóxica, y entonces el cable y la varilla fueron cubiertos por un tubo de vidrio también asegurado con dicha resina (**Figura 33**).

Luego se sumerge en una solución de revestimiento desde la punta de grafito hasta unos 30 mm por encima del tubo de vidrio. El electrodo revestido se deja secar en el aire al menos 30 minutos, y el procedimiento de recubrimiento se repite dos veces más.

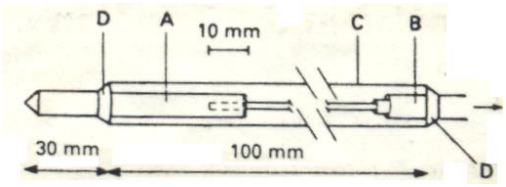


Figura 33: Construcción de un electrodo sensor de barra de grafito. A: grafito espectroscópico, diámetro 5 mm; B: cable coaxil, C: tubo de vidrio, D: resina epóxica. **[70]**.

La solución de revestimiento de membrana se prepara disolviendo 6 g de tritolil fosfato (TPP) (plastificante) en un vaso de 150 mL, se agregan 75 mL de tetrahidrofurano y se agita. Se agregan 4 g de PVC en polvo lentamente hasta que se obtiene completa disolución. Esta solución puede ser guardada en una botella sellada en la oscuridad, hasta que es necesario usarla. Las sales de surfactantes se pueden agregar luego del PVC y puede llevar un largo tiempo su solubilización o para obtener una suspensión muy fina.

La sal de surfactantes (*carrier*) se prepara como es habitual, con un surfactante aniónico y uno catiónico. Las curvas de calibración de este tipo de electrodos en soluciones acuosas se pueden ver en la **Figura 34**. En las **Figuras 35** pueden verse las respuestas de este tipo de electrodos en soluciones hidroalcohólicas.

Estos electrodos son insensibles a la presencia de sales inorgánicas, y dan una respuesta nernstiana debajo de la cmc. Fueron usados con éxito en titulaciones de surfactantes para determinar el punto de terminación de la misma.

La entrada de agua puede arruinar el comportamiento del electrodo, pero el secado por una noche lo recupera.

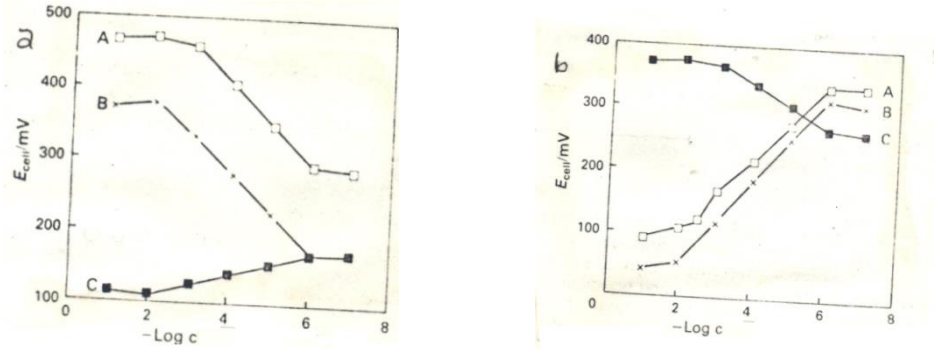


Figura 34: a) calibración de electrodo de grafito selectivo de surfactante catiónico en solución acuosa de (A) hieamina 1622, (B) hidróxido de tetrabutilamonio y (C) dodecilsulfato de sodio. b) Calibración del electrodo de grafito selectivo para surfactante aniónico en solución acuosa de (A) dodecil sulfato de sodio, (B) hexadecilsulfato de sodio y (C): hiamina 1622. **[70]**.

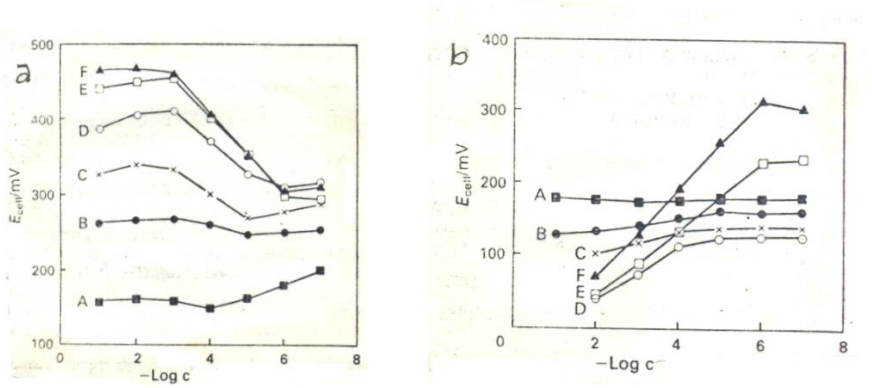


Figura 35: a) Calibración de la respuesta del electrodo de grafito selectivo de iones surfactantes catiónicos a hiamina 1622 en soluciones de etanol en agua. Concentración de etanol: (A): 100, (B) 80, (C), 60, (D), 40, (E): 20 y (F): 0 % v/v. b) Calibración de la respuesta del electrodo de grafito aniónico a dodecilsulfato de sodio en solucionesagua/etanol. Concentración de etanol igual que en a). **[70]**.

Los electrodos de alambre revestido se usan como sensores de detergentes [**95]**, sustancias farmacéuticas [**96-101**] y compuestos de interés biológico. [**102**]. Las ventajas de estos dispositivos son el bajo costo, simplicidad y la posibilidad de miniaturización, cuando se comparan con otros electrodos de membrana de polímero.

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Uso de los electrodos para determinación de actividades y concentraciones en condiciones comunes

La técnica de determinación directa requiere una determinación potenciométrica y la comparación con una curva de calibración o la lectura de la concentración (estrictamente, la actividad) del ión determinando en una escala de un detector previamente calibrado. Estas técnicas son útiles especialmente cuando se tienen muestras que son soluciones puras del determinando, o cuando su fuerza iónica es alta y constante.

Con fines analíticos (no fisicoquímicos), los efectos debidos a la variación de la fuerza iónica total, la fuerza iónica de la solución problema y la de las soluciones de calibración se pueden ajustar con una sal que no produzca interferencia, por ejemplo, KNO_3 1 M en el caso de determinaciones de haluros. El determinando debe poseer un alto coeficiente de selectividad con respecto a los posibles iones interferentes.

Para la calibración de electrodos se suele emplear un enfoque similar al de la definición operacional de los valores de pH. Basados en un procedimiento de Bates y Alfenaar **[103]**, en la **Tabla VI** se incluyen valores de pI (I = ión) para varias soluciones patrón.

Tabla VI

Valores patrón de referencia a 25 °C.

Electrólito -	Molalidad $mol.kg^{-1}$	pNa -	pCa -	pCl -	pF -
NaCl	0,001	3.015	-	3,015	-
	0,01	2,044	-	2,044	-
	0,1	1,108	-	1,110	-
	1,0	0,160	-	0,204	-
NaF	0,001	3.015	-	-	3,015
	0,01	2,044	-	-	2,048
	0,1	1,108	-	-	1,124
$CaCl_2$	0,000333	-	3,537	3,191	-
	0,00333	-	2,653	2,220	-
	0,0333	-	1,887	1,286	-
	0,333	-	1,105	0,381	-

Fuentes de error

En los métodos potenciométricos deben considerarse tres fuentes potenciales de error: el tiempo de respuesta, el coeficiente de temperatura y las fluctuaciones del electrodo.

Los sensores de estado sólido suelen tener tiempos de respuesta del orden de 10-100 ms, aunque los de Ag_2S pueden producir repuestas de 1 ms, mientras que los de vidrio para pH pueden tener tiempos de respuesta de varios segundos. Los sensores de intercambiador líquido o de portador neutro pueden tener tiempos de respuesta de varios segundos e incluso minutos, y en algunos casos, pueden variar con la concentración, como en el caso de un electrodo de ión alcanofosfonato de membrana sólida **[104]** de estructura:

Ag/AgCl	Solución interna 0,01 M Na_2decano-fosfonato + 0,01 M NaCl	Ca.decanofosfonato en membrana de co-lodión	solu-ción a medir	elec. ref.

cuyo tiempo de respuesta en función de la concentración del determinado se ve en la Figura 36.

El análisis del tiempo de respuesta se trató en otro subtítulo de este trabajo.

La ecuación de Nernst permite predecir los coeficientes de temperatura, aunque hay electrodos que no siguen estrictamente esta ley, y el coeficiente puede variar con las condicioens de medición. Por ejemplo, los electrodos de sulfuro de plata tienen un coeficiente de temperatura de -0,40 mV/°C en $AgNO_3$, pero es de + 0,05 mV/°C en Na_2S 0,1 M y NaOH 0,1 M.

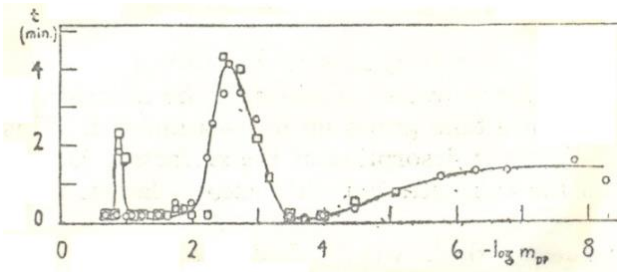


Figura 36: Tiempo de respuesta práctico vs. log (molalidad de n-decano fosfonato) a 25 °C. **[104]**.

La fluctuación de los electrodos con selectividad iónica varía bastante. Para las membranas líquidas, un valor de 2 mV puede resultar común, por lo que se hace necesario recalibrar los electrodos diariamente.

El error relativo de determinación a 25 °C para los electrodos de medición directa está dado por:

$$\frac{100\Delta C_1}{C_1} = 4|z_i|\Delta E \qquad (21)$$

donde ΔE es el error de la medición del potencial, en mV, y z_i es la carga del ión determinando.

El electrodo debe lavarse cuidadosamente entre una medición y otra, a fin de evitar la contaminación con la solución precedente, especialmente si la solución a medir es poco regulada. Es conveniente un enjuague con la solución a medir. Las soluciones poco reguladas deben agitarse vigorosamente durante la medición, pues de otra forma la capa de solución estacionaria en la interfase vidrio-solución tiende a la composición del vidrio sensible que se está usando.

El milivioltímetro y pH-metro

Los pH-metros están calibrados en unidades de voltaje para un par de electrodos vidrio-referencia, basados en la relación de la fem con el pH:

$$E = C_1 - C_2T.pH \qquad (22)$$

donde $C_2 = 2{,}303R/F$. Los electrodos deben tener un punto isotérmico a 0 V. Esto se logra usando como solución interna en el electrodo de vidrio, un regulador cuyo cambio de pH con la temperatura compense exactamente las variaciones de temperatura de los electrodos de referencia interno y externo. La pendiente fem/pH apropiada implica el ajuste del factor $C_2.T$ a 58,16 mV por unidad de pH a 25 °C por medio de un control de pendiente que haga girar la pendiente fem/pH con respecto al punto isotérmico (**Figura 37**). El compensador de temperaturas, que se reserva para corregir la pendiente para la temperatura real de la muestra, varía la definición instrumental de la unidad de pH de 54,20 mV a 0 °C hasta 66,10 mV a 60 °C. Se puede tener una compensación automática de temperatura utilizando un termistor sumergido en la solución a medir.

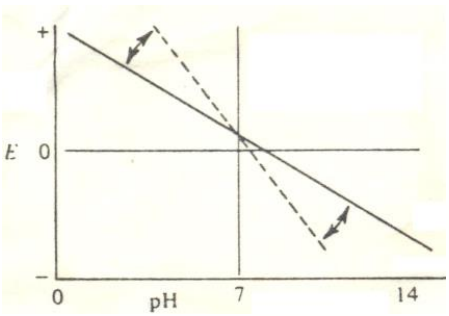


Figura 37: Operación de los controles de pendiente, en forma esquemática.

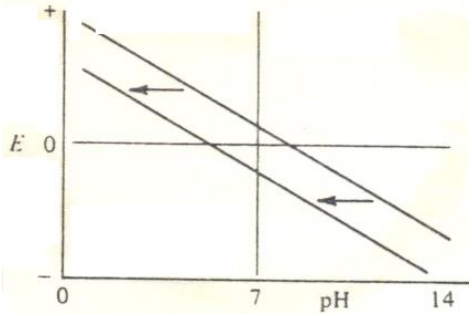


Figura 38: Operación de los controles de ordenada en el origen, en forma esquemática.

La escala del medidor se lleva a superponer con el valor del pH de la solución patrón, cuyo pH es conveniente se aproxime lo más posible al de la solución problema. El control de intersección desplaza la curva de respuesta lateralmente hasta que pasa a través del punto isotérmico (**Figura 38**). Es conveniente verificar con una segunda solución patrón de pH diferente, de modo que el pH de la muestra esté entre los de los dos patrones, para que la medición sea una interpolación. Para mediciones con electrodos ión-selectivos, debe usarse una escala en mV y curvas de calibración en papel semilogarítmico.

Concentraciones, actividades y la ionización micelar-

Los primeros trabajos en soluciones de anfifilos con electrodos selectivos usaron electrodos selectivos para los contraiones (Na^+, Cl^-, etc) **[105-117]**.

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

$$a_X = \gamma_X \left[\frac{Z_P C_P}{Z_X} + \frac{\alpha n C_M}{Z_X} + C_X^{es} \right] = \gamma_X C_X \qquad (23)$$

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

$$nC_M = C_T - C_P \qquad (24)$$

siendo C_T la concentración total del surfactante. C_P puede ser deducida a partir de la actividad a_P medida con un electrodo selectivo para iones tensioactivos.

En la fórmula (**23**), la primera parte entre corchetes corresponde a los contraiones originados en la sal tensioactiva no micelizada, la segunda son los iones originados en la ionización micelar y la tercera, los provenientes de un electrolito soporte agregado, si o hay.

En general, la potenciometría proporciona un gráfico del tipo de la **Figura 39**, o como el experimental de la **Figura 40**. Para un dado valor de $pC_T = - \log C_T$, por intersección de la curva experimental con la vertical a pC_T, se encuentra el punto A, donde se traza la horizontal, que corta a la continuación de la curva pre-cmc en B, y de allí la vertical nuevamente, que da pC^*_{libre}, de donde podría deducirse la concentración libre de ión estudiado. El asterisco indica que la interpretación no es tan fácil. Lo que se detecta es la actividad del ion, no su concentración.

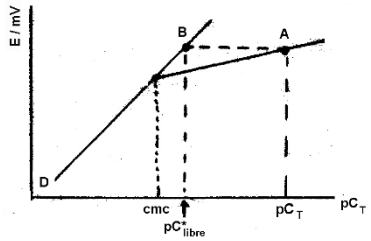


Figura 39: Gráfico potenciométrico en soluciones de anfifilos.

Lo que se debe hacer es tomar la zona DB, y representar el potencial E en función de la actividad del ión i considerado. Para ello, se puede calcular γ_i con alguna fórmula apropiada, como la de Davies **[118]**:

$$\log \gamma_i = z_i^2 \left[- \frac{0{,}5091\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.15I \right] \qquad (25)$$

(a 25 °C)

donde I es la fuerza iónica:

$$I = 0{,}5(z_X^2 C_X + z_P^2 C_P) \qquad (26)$$

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

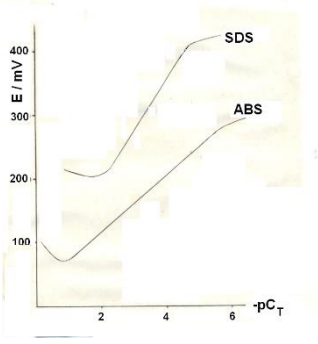


Figura 40: Curvas de respuesta potenciométrica para dodecilsulfato de sodio (SDS) y alquilbencén sulfonato de sodio (ABS) (25 °C) **[88]**.

Para convertir el valor de a_i hallado en c_i, debe conocerse la fuerza iónica, a fin de aplicar la ecuación de Davies, calcular γ_i y de allí $c_i = a_i/\gamma_i$. Sin embargo, todo lo que se tiene encima de la cmc son valores de a_X y a_P. Puede aplicarse un método de aproximaciones sucesivas **[119]**. Primero, se toma una fuerza iónica provisoria. Para un dado C_T, se tiene un valor de a_X y otro de a_P. Con ellos se calcula:

$$I^* = 0{,}5(z_X^2 a_X + z_P^2 a_P) \qquad (27)$$

Luego se aplica la ecuación de Davies, calculando un coeficiente de actividad provisorio γ_x^* y otro γ_p^*, con los que se calculan concentraciones provisorias $c^*_X = a_x/\gamma_x^*$ y $c^*_P = a_p/\gamma_p^*$. Con éstas se recalcula I y se repite el proceso, hasta que un par de valores c_X y c_P no difieran del par del paso anterior en más de un cierto porcentaje (por ejemplo, 0,1 %). En ese momento se detienen las iteraciones y se toman como verdaderos esos valores.

Un problema es la posible influencia de la presencia de las micelas sobre los coeficientes de actividad de los iones P y X en la solución intermicelar, y que puede afectar al cálculo de g_i y las concentraciones intermicelares. Generalmente este efecto no es tenido en cuenta **[69,119]**. Shanks y Franses [**120**] dicen que hay evidencia directa e indirecta de que las micelas altamente cargadas no contribuyen a la fuerza iónica como lo hacen los iones no agregados más pequeños. Sin embargo, no hay una explicación clara teórica actualmente de este hecho. En un antiguo experimento, McBain y Betz usaron un electrodo de hidrógeno en soluciones acuosas de ácido dodecilasulfónico a 25 °C. Encontraron que la adición de HCl a agua y a soluciones acuosas de ácido dodecilsulfónico producían aproximadamente el mismo efecto, concluyendo que la actividad de los iones H^+ no era efectada por la presencia de micelas. La concentración de iones hidrógeno en la solución de ácido dodecilsulfónico se puede tomar entonces como la misma que la de una solución de HCl que produzca la misma fem.

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

A menos que los efectos del incumplimiento de estas dos suposiciones se cancelen mutuamente, un trabajo de Morini y Schulz [**121**] demuestra indirectamente su validez. Estos autores calcularon el grado de ionización micelar α en soluciones de hidróxido de dodeciltrimetilamonio mediante electrodos selectivos y mediciones de movilidad electroforética, obteniendo una concordancia casi perfecta (V. **Figura 41**) Una tal concordancia entre valores calculados con experimentos independientes basados en principios diferentes apoya fuertemente a las suposiciones anteriores.

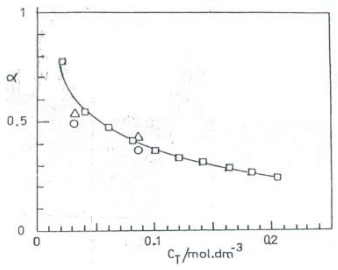


Figura 41: Grado de ionización micelar de DTAOH a 25 °C, □: a partir de electrodos ión selectivos, O: a partir de mediciones de potencial ζ para micelas esféricas, y Δ: a partir de mediciones de potencial ζ para micelas cilíndricas. [**121**]

De hecho, los electrodos selectivos de iones sólo son sensibles a estos iones cuando no forman parte de otros agregados, cuando están realmente "libres". Así, el dodecilsulfato de sodio (SDS) forma complejos con alcoholes superiores. Cuando se intentó estudiar una mezcla de SDS con n-octanol mediante electrodos selectivos, se encontró que el de DS^- no detectaba a todos los iones DS^- por debajo de la CMC, sino sólo a los que no estaban acomplejados con el n-octanol [175]. Igualmente, en un estudio de soluciones de dehidrocolato de sodio [174], la formación de un quelato del ion sodio con dos iones dehidrocilato (**Figura 42**) afectó a la respuesta del electrodo selectivo de Na^+. Estos efectos deben ser tenidos en cuenta.

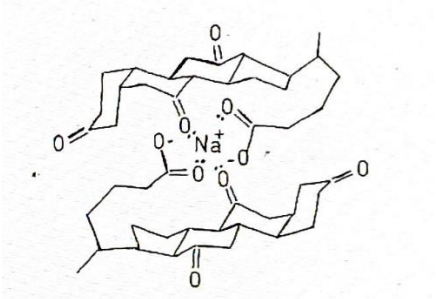


Figura 42: Estructura del quelato $(DHC)_2Na^-$ [174].

Con este procedimiento, pueden entonces calcularse c_m y α, por aplicación de la condición de electroneutralidad:

$$z_X c_X = z_P c_P + \alpha n c_m \qquad (28)$$

de donde **[119]**:

$$\alpha = \frac{z_X c_X - z_P c_P}{n c_m} \qquad (29)$$

siempre que no haya electrolito soporte. En caso contrario, la relación se hace más compleja:

$$z_X c_X = z_P c_P + \alpha n c_m + z_Y c_Y \qquad (30)$$

$$\alpha = \frac{z_X c_X - z_P c_P - z_Y c_Y}{n c_m} \qquad (31)$$

donde z_Y y c_Y son la carga y la concentración del ión Y (del mismo signo que P) introducido por la sal soporte.

Nótese que no se hace ninguna suposición sobre la constancia de c_P por encima de la cmc.

Coeficientes de actividad micelares

Si se conoce el número de agregación n, entonces puede calcularse la concentración de micelas $[M_n]$:

$$[M_n] = [M]/n = (C_o - c_P)/n \qquad (32)$$

donde [M] es la concentración de material micelizado sobre una base monomérica, y C_o la concentración total del surfactante. La actividad de las micelas a_M se puede calcular solamente si se tiene una expresión para su coeficiente de actividad. En la actualidad no hay una teoría universalmente aceptada para calcularla, aunque Stigter obtuvo una expresión para el coeficiente de actividad micelar [**122**]:

$$\gamma_M = \exp(4\varphi_h) \qquad (33)$$

donde φ_h es el volumen efectivo de las micelas y sus dobles capas (en Å). Al calcular φ_h se supone que las micelas no se acercan unas a otras hasta que la energía repulsiva alcanza un valor de k_BT.

Coeficientes de actividad experimentales

La región DB de la **Figura 36** también permite, si las concentraciones son suficientemente bajas, calcular los coeficientes de actividad de los iones i en toda esa región, suponiendo que la pendiente es estrictamente nernstiana cuando se usan las actividades en vez de las concentraciones. En ese caso **[69,123]**:

$$\log a_i = \log \gamma_i + \log c_i = \frac{0{,}4343 z_i F}{RT}(E - E_o) \qquad (34)$$

$$\log \gamma_i + \frac{0{,}4343 z_i F E_o}{RT} = \frac{0{,}4343 z_i F E}{RT} - \log c_i \qquad (35)$$

A concentraciones suficientemente bajas, puede suponerse que:

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \qquad (36)$$

es decir, que se cumple la ley límite de Debye-Hückel. En este caso:

$$\Delta i = -A z_i^2 \sqrt{I} + \frac{(0{,}4343 z_i F) E_o}{RT} = \frac{(0{,}4343 z_i F) E}{RT} - \log c_i \qquad (37)$$

Nótese que el primer miembro es una recta en función de √I, de modo que el segundo miembro también debe serlo. Consecuentemente, si se grafica el segundo miembro de la ecuación en función de √I y se extrapola a √I = 0, la ordenada en el origen debe ser $0{,}4343 z_i F E_o/RT$, de donde se puede calcular E_o. Una vez conocido este valor, se puede hallar cualquier valor de γ_i correspondiente a un cierto valor de E y de c_i En la **Figura 43** puede verse la función Δi para dodecil sulfato.

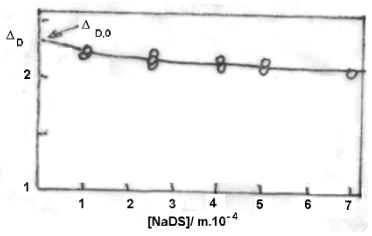


Figura 43: Función de extrapolación para dodecilsulfato de sodio **[69]**.

MODELOS DE MICELIZACION

Según el modelo de acción de masas (mam), la micelización es expresada como un equilibrio homogéneo por **[124,125]**:

$$nP^{zP} + mX^{zX} = [X_mP_n]^{zm}{}_{(micelas)} \qquad (38)$$

y la condición de equilibrio es:

$$\text{constante} = K_m = \frac{a_m}{a_P^n . a_X^m} \qquad (39)$$

mientras que según el modelo de separación de fases (MSF) **[126-130]**, las micelas son consideradas como una microfase separada cargada o pseudomicrofase cargada, y la condición de equilibrio es:

$$\text{Constante} = K_m^{-1} = a_P^n . a_X^m \qquad (40)$$

Tomando logaritmos de las dos condiciones de equilibrio precedentes:

$$n.\log a_P + m.\log a_X = \log a_m - \log K_m \qquad (411$$

$$n.\log a_P + m.\log a_X = \log K_m \qquad (42)$$

y dividiendo por n:

$$\log a_P + \beta.\log a_X = \frac{1}{n}.\log a_m - \frac{1}{n}.\log K_m \qquad (43)$$

para el MAM y

$$\log a_P + \beta.\log a_X = \frac{1}{n}.\log K_m \qquad (44)$$

para el MSF. En ambos casos, $\beta = m/n$ es la relación de contraiones micelizados a contraiones micelizados.

Ahora bien, para la mayoría de los surfactantes, en un intervalo bastante amplio por encima de la cmc, n es bastante constante[bb], de modo que en el caso de cumplirse el MAM, el segundo miembro de la ecuación (43) no debe ser constante, mientras que, si se cumple el MSF, el segundo miembro de la ecuación (44) es constante. Pero si n es constante, según varias teorías referidas al proceso de micelización, también α debe ser constante, y consecuentemente β también debe serlo, de modo que graficando el logaritmo de a_P vs. el logaritmo de a_X, si se obtiene una recta, el proceso de micelización en el sistema estudiado sigue al MSF. Este es el caso del dodecil sulfato de sodio, cuya correspondiente representación se puede ver en la **Figura 44**, mostrando una pendiente igual a $\beta = 0{,}73$, y una odenada en el origen de -3,94, apoyando entonces claramente al MSF **[69,131, 132]**. El comportamiento del decil sulfato de sodio y el de calcio llevan a la misma conclusión **[133]**. No obstante, hay varios casos en que esto no se cumple, especialmente en micelas con bajo valor de n.

El valor de β hallado, además, está libre de suposiciones de cualquier tipo, por lo que es más confiable que el hallado por otros métodos **[69]**. De él se puede hallar α **[133]**:

$$\alpha = z_P - \beta.z_X \qquad (45)$$

[bb] Esto ocurre cuando las micelas son esféricas o cuando el grupo cabeza es muy voluminoso.

Al contrario de la separación de fases común, la separación de una microfase cargada no requiere la estricta constancia de la actividad media $a_{\pm} = (a_P^n . a_X^m)^{1/(m+n)}$ **[69]**, pese a que en muchos casos fue supuesta así **[127-130,134,135]**.

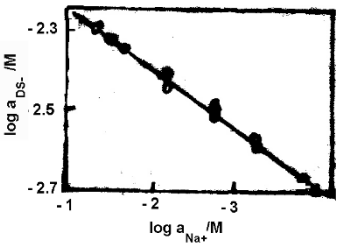


Figura 44: Verificación del MSF con dodecilsulfato de sodio **[108]**.

Palepu y col. [**136**] aplicaron la siguiente ecuación, que es derivada de las anteriores, para investigar las soluciones de bromuro de tetradecilpiridinio con electrodos selectivos:

$$\log m_X\gamma_{\pm} = K - (1 - \alpha) \log m_P\gamma_{\pm} \qquad [11]$$

donde m_X y m_P son las concentraciones de contraiones e iones surfactantes no micelizados. La **Figura 45** muestra el ajuste de los datos para el surfactante mencionado, obteniéndose de la pendiente el valor de $\alpha = 0{,}21$.

Una forma alternativa es medir los potenciales E_X y E_P por encima de la cmc con los respectivos electrodos selectivos y relacionarlos con las pendientes S_X y S_P de los electrodos debajo de la cmc de modo que:

$$E_P/S_X = \text{constante} - (1 - \alpha)\, E_X/S_P \qquad [14]$$

Los gráficos correspondientes a dos concentraciones diferentes de electrólitos agregados se muestran en la **Figura 46**, obteniéndose los valores de 0,22 y 0,24 para α.

Estos dos métodos en principio dan valores razonables de α, siempre que el grado de disociación micelar permanezca constante al variar la concentración total, situación que frecuentemente no se cumple.

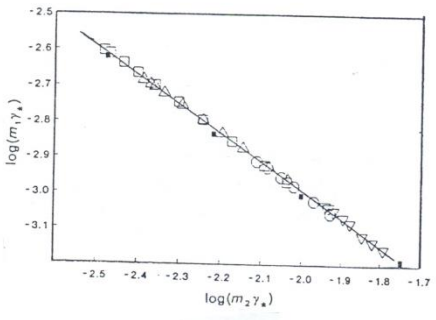


Figura 45: gráfico del $\log m_X\gamma_{\pm}$ vs. $\log m_P\gamma_{\pm}$ a diferentes fuerzas iónicas. Concentración de NaBr agregado: □: $1x10^{-4}$ M, Δ: $1x10^{-3}$ M, O: $5x10^{-3}$ M, ∇: $1x10^{-2}$ M [**136**]. ⇐

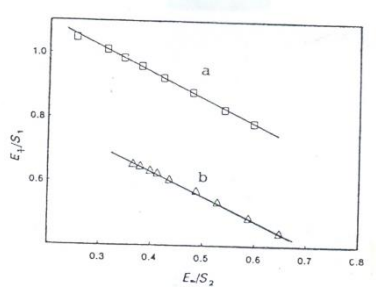


Figura 46: Gráfico de E_P/S_X vs. E_X/S_P para (a) NaBr $1x10^{-4}$ M, (b) : NaBr $1x10^{-3}$ M [**136**] ⇒

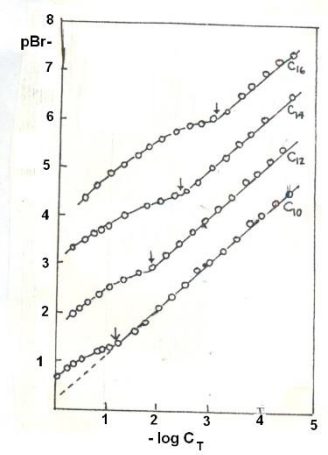
RESULTADOS EXPERIMENTALES

En general, se ha hallado que la actividad y la concentración de los contraiones crece monótonamente luego de la cmc, aunque más lentamente que en la solución monomérica, debido a la unión de los contraiones a la micela. Los iones unidos a la micela no son detectados por el electrodo **[91,112,114,116,127,137-139] .**

Por ejemplo, pueden verse en la **Figura 47** los valores de pBr^- vs. pC_T para varios bromuros de alquiltrimetilamonio, medidos con un electrodo selectivo para ión bromuro **[106]**. Hasta la cmc, el comportamiento es típico de electrolitos 1:1. La **Figura 48** muestra el comportamiento potenciométrico de los contraiones Na^+, K^+ y tetrametilamonio en soluciones de dodecanoato, comparadas con el comportamiento de los respectivos cloruros **[105]**. La **Figura 45** muestra, del mismo origen, la concentración de contraiones libres en los mismos casos, deducidas de la figura anterior.

Los trabajos realizados con diversos tipos de electrodos selectivos para iones tensoactivos dan por lo general como resultado una reducción gradual de la concentración y actividad del anfifilo libre en equilibrio con las micelas, por encima de la cmc **[91,140]**, aunque la actividad media, y la concentración media, tienden a ser aproximadamente constantes, como puede verse para dodecil sulfato de sodio en las **Figuras 46 y 47**.

Figura 47: pBr^- vs. pC_T para bromuros de alquiltrimetilamonio. Los puntos de pBr^- para C_{12}, C_{14} y C_{16} se incrementaron en +1, +2 y +3 respectivamente para evitar la superposición. Las flechas indican la cmc, que ocurre a pC_T = 1,17; 1,84; 2,39 y 3,03 para C_{10}, C_{12}, C_{14} y C_{16}, respectivamente **[106]**. ⇒



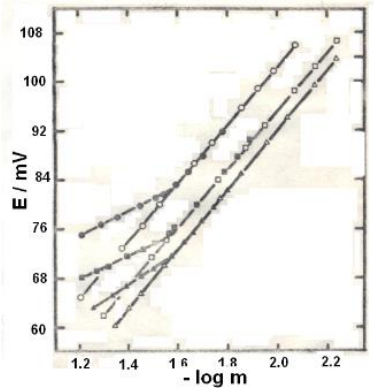
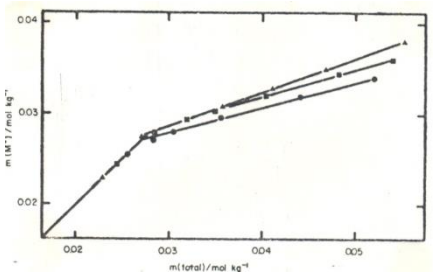
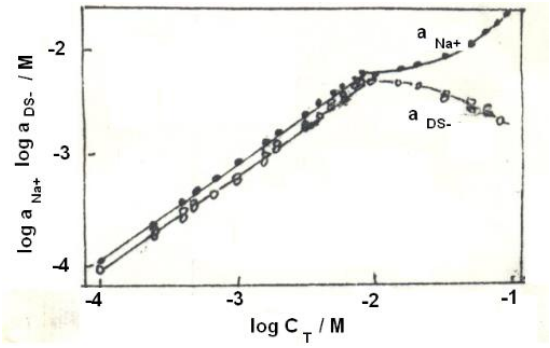


Figura 48: fem vs. log m, o: NaCl; ●: dodecanoato de potasio, : KCl; ■: dodecanoato de potasio; Δ: cloruro de tetrametil- amonio; ▲: dodecanoato de tetrametilamonio, medidos con un electrodo de intercambio iónico **[105]**. ⇐

Figura 49: Concentración de contraiones libres vs. concentración total de ●l Na^+; ■: K^+; ▲: tetrametilamonio. Soluciones de dodecanoato. **[105]**. ⇒





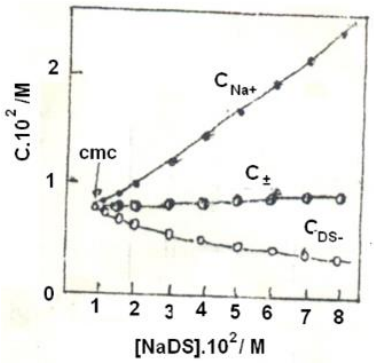


Figura 50: Actividades de los iones Na^+ y dodecilsulfato, vs. C_T **[69]**.

Figura 51: Concentraciones intermicelares de sodio, dodecil- sulfato (DS) y media **[69]**.

Koshinuma **[133]** hizo mediciones con electrodos de membrana de intercambio iónico (aniónico y catiónico) con dodecilsulfato de sodio y de calcio, obteniendo las **Figuras 52 y 53**, para el potencial de la pila, de los cuales pudo calcular las curvas de actividad de las **Figuras 54 y 55**, y de allí las curvas de actividades medias de las **Figuras 56 y 57**. Según Gavach y Bertand **[47]**, cuando se agrega mucho electrolito soporte, no se produce la disminución de la actividad del ión tensioactivo con C_T por encima de la cmc.

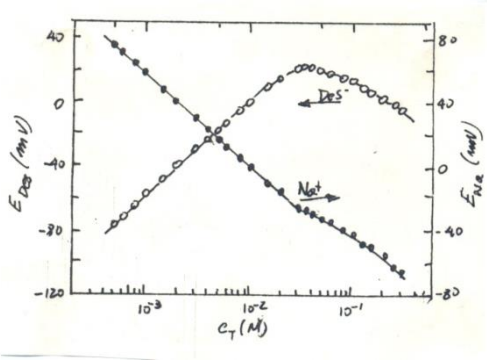


Figura 52: fem debida a los iones sodio y dodecilsulfato, vs. concentración de dodecilsulfato **[133]**.

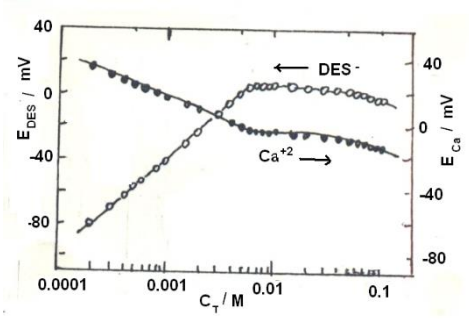


Figura 53: fem de los iones Ca^{2+} y decilsulfato, vs. concentración de decilsulfato de calcio **[133]**.

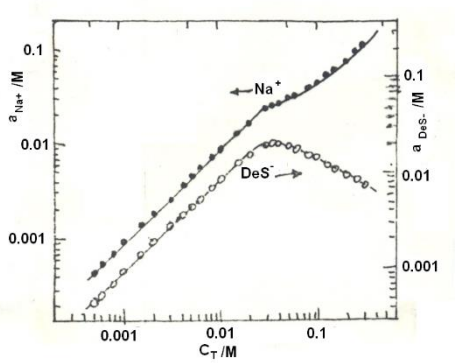


Figura 54: Actividad de los iones Na^+ y decilsulfato, vs. concentración de decilsulfato de sodio **[133]**.

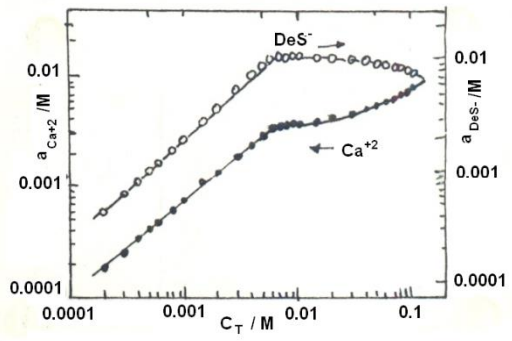


Figura 55: Actividades de los iones calcio y decilsulfato vs. concentración de decilsulfato de calcio **[133]**.

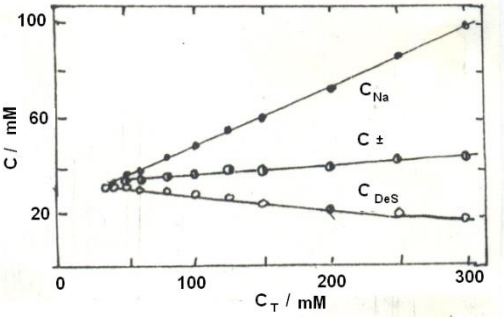


Figura 57: Concentraciones intermicelares de sodio, decilsulfato y media, vs. C_T **[133]**.
intermicelar,

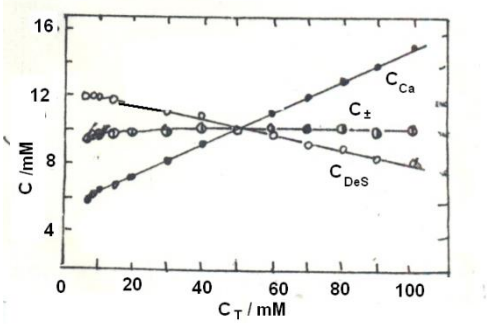


Figura 58: Concentraciones intermicelares de los iones calcio y decilsulfato, y concentración media vs. concentración total de decilsulfato de calcio **[133]**.

Otros ejemplos son las curvas de las **Figuras 58 y 59**, obtenidas por Vikingstad **[141]** usando un electrodo de plata/decanoato de plata para decanoato, y uno de intercambio catiónico para el catión.

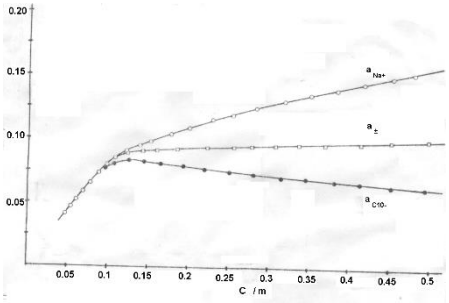


Figura 58: Actividad del ión sodio, decanoato y media, en decanoato de sodio-agua, a 25 °C **[94]**. ⇐

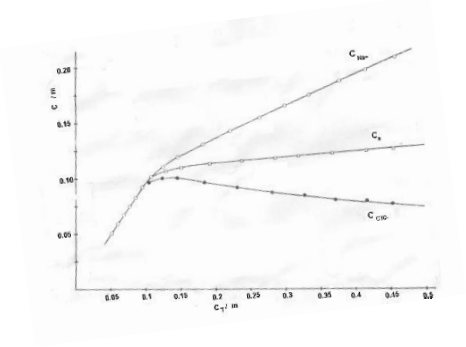
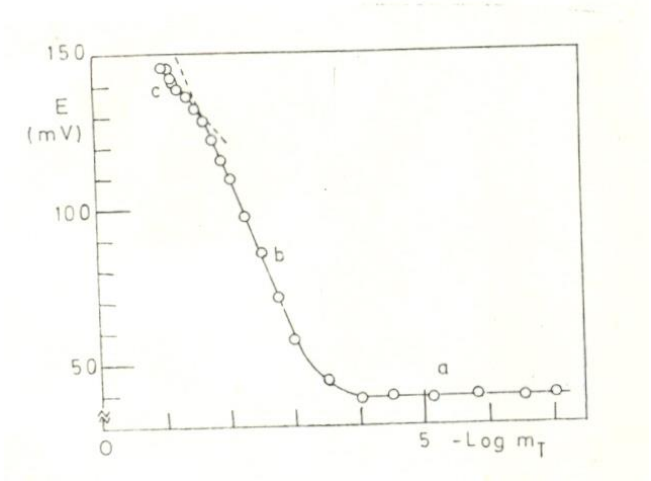


Figura 59: Concentración media, de sodio y decanoato como función de la concentración total, para decanoato de sodio a 25 °C **[141]**. ⇒

Schulz **[119]** estudió el sistema n-decano fosfonato de sodio-agua hallando un comportamiento algo distinto del anterior, en el sentido de que la actividad y concentración media aumentan continuamente, lo que es debido a la hidrólisis. Por ser la sal de un ácido muy débil, se produce una continua alteración de la cargas del grupo polar. Las **Figuras 60 y 61** muestran la variación de concentraciones y de α en este sistema. Compárese con la casi constancia que presentan otros anfifilos. Esta diferencia aboga por una modificación de la estructura de los grupos polares con la concentración, que se debe a la hidrólisis incrementada en los sistemas fosfonato. Es tambi'en explicable mediante el modelo de micelización regido por la ley de acción de masas.



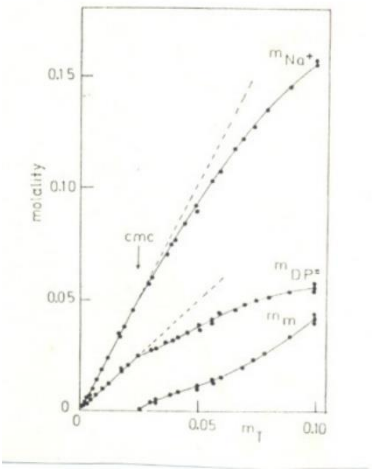


Figura 60: a: Respuesta de un electrodo selectivo de iones n-decano fosfonato vs. ESC, contra el logaritmo de la concentración molal total de decanolfosfonato disódico; b: concentraciones molales de Na^+ y decanofosfonato (DP^{2-}) no micelizados, y del material micelizado, sobre una base monomérica, vs. la concentración total de decano fosfonato disódico a 21 °C **[119]**. ⇑

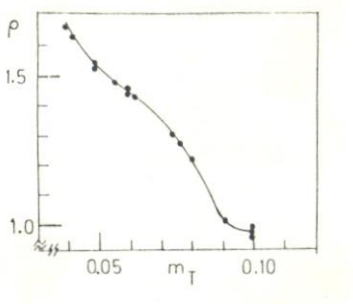


Figura 61: Carga efectiva por molécula de surfactante micelizado (ρ) vs. concentración total de decanofosfonato disódico, a 21°C. A concentración cercana a 0,1 m ocurre una precipitación. **[119]**. ⇒

En la mayoría de los casos, α se calcula suponiendo c_P = constante = cmc, y sin considerar correcciones por la no idealidad. Evidentemente, estas dos suposiciones son erróneas y deberían revisarse los valores de α informados en literatura, teniendo en cuenta los valores reales de C_P y γ_i.

Debe ser enfatizado que estimaciones antiguas de α por medición de actividad de los contraiones **[112-116]** fueron realizadas con la suposición de que la concentración del monómero permanece constante por encima de la cmc. Esta suposición conduce a valores más bajos de α, por ejemplo, del orden de 0,20 ± 0,05 para dodecil sulfato de sodio, frente a valores tales como 0,24 ± 0,01 **[48]**. Aunque se han hecho sugerencias anteriormente referidas al decrecimiento de la concentración de iones tensioactivos **[142,143]**, la constancia de la concentración intermicelar es prácticamente supuesta igual a la cmc en muchos estudios **[112,124,125,144]**. Evidentemente, esta suposición es incorrecta, y deben hacerse las mediciones correspondientes. Además, deben revisarse los resultados calculados con esta suposición **[119]**. Otra suposición comúnmente utilizada **[112,124,125,144]** es que la concentración de material micelado $c_m = C_T$ - cmc, en lugar de la verdadera relación: $c_m = c_T - c_P$. De hecho, en algunos casos prácticamente todos los iones tensoactivos están formando micelas, como es el de las sales de alquilbtrimetilamonio a concentraciones bastante por encima de la cmc [**145**].

Aplicando la función de extrapolación, Sasaki y col. **[69]** hallaron para dodecilsulfato de sodio:

$$\log \gamma_{\pm} = - 0{,}033 \text{ Log } c_T + 0{,}240 \qquad (46)$$

por debajo de la cmc, cuando c_T se expresa en molalidad, en buen acuerdo con lo estimado por Mysels **[146]**. En general, $\gamma_{\pm}$ calculado con este tipo de electrodos en la cmc es menor, a veces considerablemente menor, que el calculado con la ecuación de Debye-Hückel modificada, tomando en cuenta el tamaño molecular **[147]**. Para dodecil sulfato de sodio, resultó ser $\gamma_{\pm} = 0{,}68$ **[69]**, y para bromuro de hexadecil trimetil amonio $\gamma_{\pm} = 0{,}7$ **[148]**. Algunos han sugerido que este bajo valor se debe a la aparición notable de dímeros o agregados premicelares **[69]**.

Independientemente de la medición de actividades y el cálculo de concentraciones, el uso de electrodos selectivos puede servir para la medición de la cmc, ya que exhiben un cambio brusco de potencial en la cmc. Si se desea usar uno de estos electrodos como sensores para titulación de o con surfactantes, es esencial realizar una curva de calibración antes y después de la cmc **[39]**.

Cuando de analizan formulaciones comerciales de detergentes, la naturaleza coloidal de los mismos y la presencia de iones multivalentes pueden conducir a altos valores de potencial de unión líquida.

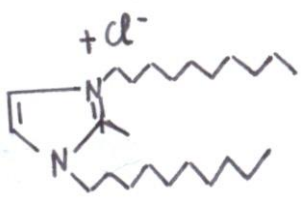
APLICACIONES DEL USO DE ELECTRODOS SELECTIVOS EN SISTEMAS CON SURFACTANTES.

Hay una serie de problemas diferentes en sistemas con surfactantes que se pueden atacar con el uso de electrodos selectivos.

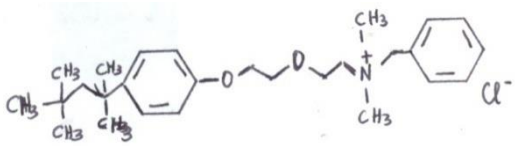
Titulación potenciométrica de surfactantes

La titulación de surfactantes con electrodos selectivos es un gran avance con respecto a los métodos con dos fases que usan grandes cantidades de hidrocarburos clorados [**149**]. Algunos surfactantes dan curvas de titulación semejantes a las tradicionales de pH, como los alquilsulfatos y alquilbencénsulfonatos. Para estas sustancias, la curva de titulación puede ser fácilmente valuada con los algoritmos de los titrímetros automáticos. Sin embargo, los alquilétersulfatos dan malas curvas de titiulación con más ruido, cambios de potencial menos marcados y líneas de base más deformadas cuando se incrementa el número de unidades de óxido de etileno (OE). La evaluación de las curvas de titulación de una serie de estos productos se hace más difícil a medida que aumenta n_{OE}, y finalmente se hace imposible.

La titulación se hace con un contraión también tensioactivo. Para surfactantes aniónicos se usa uno catiónico, y viceversa. Durante la titulación el surfactante titulado y el titulante forman un complejo apolar estable que precipita en una mezcla acuosa. Hasta el punto de equivalencia está en exceso el surfactante titulado, y luego de él el titulante. En la titulación con electrodos selectivos se detecta el anfifilo iónico, y en el de extracción con solventes el complejo. Para titular surfactantes catiónicos se suele usar el dodecilsulfato de sodio (SDS), y para aniónicos la hiamina 1622, o mejor aún el TEGO trant A 100 distribuido por Metrohm. Las estructuras químicas de ambos compuestos son:



TEGO trant A 100 - cloruro de 1,3 didecil N-2-metil-imidazolio



Hiamina 1622- cloruro de N bencil-N,N-dimetil--[4-(1,1,3,3-tetrametyl butil)-fenoxioxietil)amonio

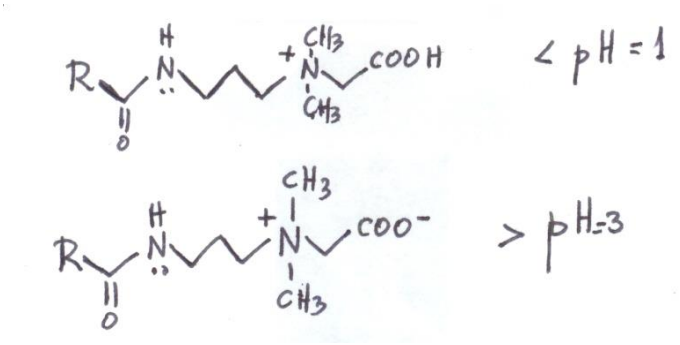
y la mayor oleofilicidad del TEGO trant A 100 lo hace reaccionar aún con los surfactantes menos hidrofílicos, mejorando la determinación.

En una mezcla de surfactantes, primero son titulados los de mayor hidrofobicidad, seguidos por los de hidrofilicidad creciente. En general los anfifilos con cadenas mas cortas que C_8, y los que tienen más de un grupo polar, son pobremente detectados en el análisis por titulación potenciométrica, debido a la labilidad del complejo formado.

Otra ventaja de la titulación potenciométrica sobre la bifásica es que se puede hacer en un amplio intervalo de valores de pH. Esto permite usar el pH para seleccionar entre varios componentes de una mezcla

de surfactantes. Por ejemplo, una mezcla de jabones y alquilsulfonatos puede ser titulada completa a pH 10, mientras que a pH 2-3, sólo se titulan los alquilsulfonatos, de modo que la diferencia entre ambos valores corresponde al contenido de jabón. Otro ejemplo es la separación de aminas con sales de amonio cuaternario. A pH 5 se titulan ambos tipos de surfactantes catiónicos, mientras que a pH 10 se detecta selectivamente el amonio cuaternario. Puesto que éstos últimos se sintetizan por reacción de una amina terciaria, este método permite hallar el grado de cuaternización alcanzado en el proceso de síntesis.

Las betaínas usadas generalmente en cosmética:



Estructura química de betainas comúnmente usadas en aplicaciones en cosmética.

y otras sustancias anfóteras no pueden ser determinadas con el electrodo y pueden perturbar la detección de otros anfifilos. El problema puede ser evitado si se pueden hacer mediciones a pH mayor que 3, donde las betaínas existen en una forma zwitteriónica no protonada.

Algunos detalles del condicionado de los electrodos se pueden consultar en el Metrohom Application Bulletin n° 233/1.

Las titulaciones se hacen mejor si el sistema tiene un 5 % de metanol, lo que reduce la actividad superficial de los surfactantes en la solución, reduce el número de burbujas en el sistema y permite lecturas estables. También mantienen limpios los electrodos por un tiempo mayor. Frecuentemente se agregan surfactantes no iónicos como agentes humectantes para la superficie de electrodos viejos.

Puesto que las membranas son de PVC y un plastificador, no se pueden usar solventes orgánicos que disuelvan al PVC o lo hinchen. Con solventes orgánicos, siempre está la posibilidad de que el ionóforo sea lavado de la membrana. No hay problemas con soluciones que contengan hasta 15 % de metanol., 10 % de etanol, o 5 % de 2-propanol. Por encima de esos límites, las curvas de titulación desmejoran. Mayores detalles se pueden encontrar en la referencia [**149**].

Determinación de cmc de surfactantes no iónicos con electrodos selectivos.

Para surfactantes no iónicos el uso de electrodos selectivos no es posible, pero se puede usar en forma indirecta un electrodo con una probeta hidrofóbica que se pueda particionar entre la fase micelar y la acuosa, mantenida a una concentración constante, y un electrodo selectivo para un ión contenido en la probeta.[**150**] Mientras la concentración del surfactante no iónico aumenta, pero está por debajo de la cmc, la concentración de probeta no varía. Pero una vez que se alcanzó la cmc, las moléculas probeta se particionan entre la solución acuosa y las micelas, decreciendo la concentración de las mismas en la solución intermicelar. Un gráfico del potencial medido vs. el logaritmo de la concentración debe ser prácticamente constante por debajo de la cmc. Suponiendo que la probeta sea catiónica, el gráfico deberá descender linealmente por encima de la cmc, puesto que la probeta es removida de la solución yendo al interior micelar donde no es sensada por el electrodo. Una probeta aniónica incrementaría el gráfico. La cmc se puede encontrar entonces mediante la intersección de las dos partes de la curva. Es importante que la probeta no pueda formar micelas mezcladas con el surfactante no iónico, porque en ese caso afectaría a la cmc que sería menor que la verdadera del surfactante no iónico puro.

El electrodo se hizo cubriendo un alambre de cobre limpio previamente con una solución de PVC 7,5 % en tetrahidrofurano hasta formar una capa de 1 mm de espesor para aislarla. Se corta la capa en un extremo, aproximadamente en una extensión de 3 mm y se recubre el cobre que quedó expuesto con una solución en tetrahidrofurano de PVC 5 % + dioctilftalato 5 % + dinonilnaftalén-sulfonato de tetraheptilamonio o de benzalconio, hasta que se forma una capa uniforme. Debe dejarse secar la membrana un tiempo suficiente como para que no se formen burbujas (unos 10 minutos). Luego se acondiciona el electrodo sumergiéndolo en solución 10^{-3} M de la solución apropiada (cloruro de tetraheptilamonio o de

benzalconio) durante un mes antes de la primera calibración. Entre calibraciones se guarda el electrodo en la misma solución del ión primario.

Las muestras se preparan diluyendo una solución madre del surfactante no iónico y una cantidad apropiada de la sustancia probeta (manteniendo constante la concentración total de ésta, cloruro de tetraheptilamonio o de benzalconio) en un buffer de ácido acético con pH 4,8. Se mide cada muestra, empezando con la muestra con mayor concentración de surfactante no iónico, y dejando equilibrar 4 minutos antes de leer. Se grafica entonces la respuesta del electrodo vs. el logaritmo de la concentración del surfactante no iónico, obteniéndose una curva como la de la **Figura 62**. La cmc se determina por la intersección de las dos rectas. La concentración típica de cloruro de benzalconio o de tetraheptilamonio usada como probeta fue de entre 10^{-4} y 10^{-5} M. La concentración debe ser suficiente como para obtener una respuesta lineal del electrodo a la variación de concentración de la probeta, pero suficientemente baja como para no formar micelas ni alterar la micelización del surfactante no iónico. En general, los valores de cmc obtenidos fueron concordantes con los obtenidos por otros métodos para surfactantes no iónicos.

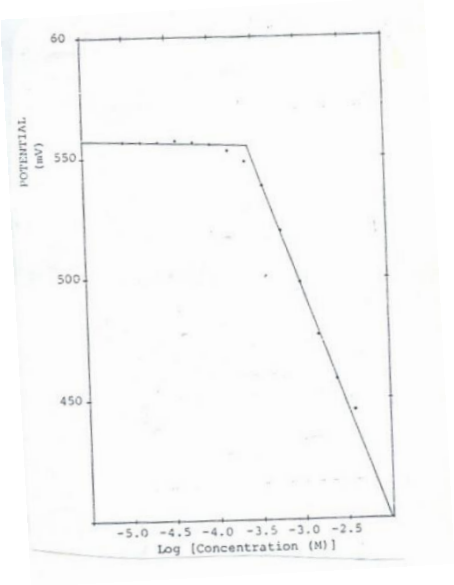


Figura 62: Respuesta típica del electrodo de alambre recubierto, frente a la concentración de Triton X-100.[**150**]

Análisis de micelas mezcladas:

Abuin y col. [**151**] estudiaron micelas mezcladas de bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB) y Brij 35 con electrodos selectivos de iones TTA^+ y Br^-.

El modelo de separación de pseudo-microfases cargadas da una relación entre las actividades del ión surfactante a_P y del contraión a_X libres en presencia de micelas que se puede poner como [**152**]:

$$\log a_P + \beta \log a_X = \text{constante} \qquad (47)$$

donde $\beta = m/n$ es la fracción de contraiones unidos a la micela. Un gráfico de log a_P vs. log a_X debe dar una línea recta como la de la **Figura 63**, cuya pendiente es β. De la **Figura 59** se obtiene $\beta = 0{,}80$ para TTAB entre la cmc (3,6 mM) y 0,1 M a 25 °C.

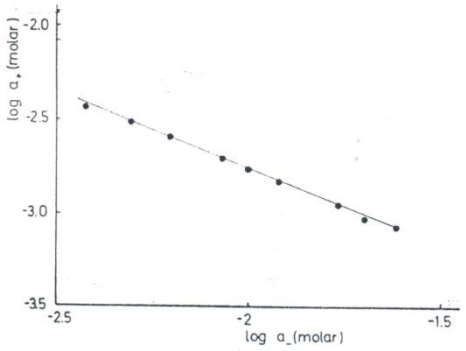


Figura 63: gráfico de log a_P vs. log a_X para TTAB a la 25 °C. a_P = actividad de TTA^+, a_X = actrividad de Br^-. [**151**]

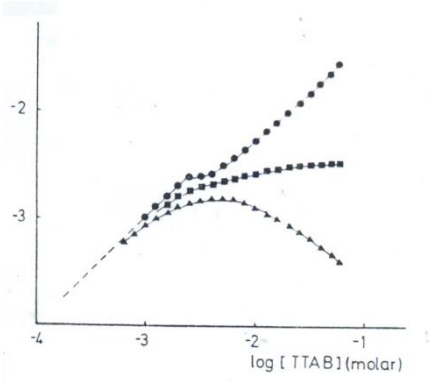


Figura 64: actividades iónicas vs. el logaritmo de concentración total de TTAB [TTAB] en el sistema TTAB:Brij 35 a una relación molar 6:4. •: actividad del ión bromuro, ▲: actividad del ión TTA^+, ■: actividad media $(a_+a_-)^{1/2}$. [**151**]

El comportamiento de las concentraciones de iones libres en un sistema de mezcla de TTAB-Brij 356 puede verse en la **Figura 64**. Puede observarse que la micelización de los iones bromuro comienza mucho después de la de los iones TTA^+, y que ésta no comienza abruptamente, sino que lo hace suavemente desde una concentración mucho menor que la del TTAB sin agregado de Brij 35. Ello se debe a que primero se

miceliza el Brij 35, cuya cmc es mucho menor que la del TTAB, con micelas de Brij 35 casi puro [**153,154**], a [Brij 35] ≈ 0,02 mM [**155**], y el TTAB se va incorporando a las micelas de Brij 35 aún a concentraciones mucho menores que su cmc. El comportamiento de la actividad de bromuro libre indica que sólo se miceliza una vez que la composición de las micelas alcanza una determinada proporción de iones TTA^+. Se puede obtener una composición aproximada de las micelas con la expresión:

$$x_{TTA+} = \frac{[TTAB] - a_{TTA+}}{([TTAB] - a_{TTA+}) + [Brij\ 35]} \qquad (48)$$

donde x_{TTA+} es la fracción molar de TTA^+ en las micelas, y [x] indica concentración total. Esto permite encontrar los valores críticos de a los cuales se comienza a micelizar el contraión.

Un estudio de la asociación de contraiones a micelas que considera interacciones específicas promovidas por el potencial superficial ψ conduce a [**156,157**]:

$$\beta = \frac{K_b(C_X)_\infty \exp(e\psi/k_BT)}{1 + K_b(C_X)_\infty \exp(e\psi/k_BT)} \qquad (49)$$

donde K_b es la constante de unión de los contraiones a la micela y $(C_X)_\infty$ la concentración de los contraiones en la solución intermicelar, lejos de las micelas. Puede suponerse que K_b es invariante con la composición de micelas mezcladas de surfactante iónico y no iónico, por ejemplo, vale 2,48 ± 0,3 M^{-1} para TTAB [**151**].

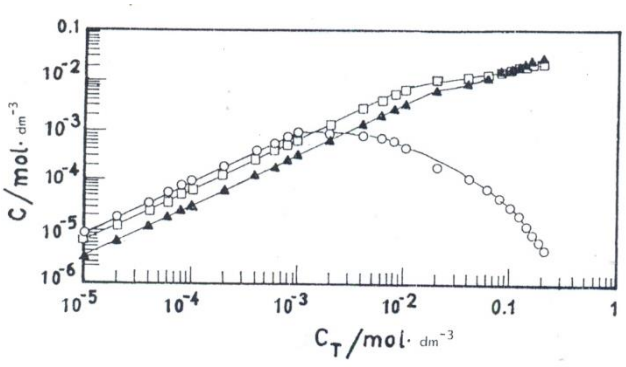


Figura 65: Concentración de iones libres en el sistema DTAB:DTAOH 2:1 vs. la concentración total. o: {DTA^+], ▲: [OH^-], □: [Br^-].[**160**]

Otros trabajos con micelas mezcladas de surfactantes iónicos y no iónicos fueron realizados por Sepúlveda y Cabrera [**158**] y Treiner y col. [**159**]

Un caso particular es cuando las mezclas de surfactantes tienen el mismo ión tensioactivo y diferente contraión, lo que permite analizar la afinidad relativa de los contraiones por la superficie micelar. Morini y col [**160**] determinaron con electrodos selectivos la diferente afinidad entre la superficie micelar y distintos contraiones. Trabajaron con mezclas de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) e hidróxido del mismo catión (DTAOH) y electrodos selectivos de los iones DTA^+, Br^- y OH^- (determinado indirectamente mediante un electrodo de vidrio). En general los iones Br^- se unen antes a las micelas que los OH^-, como puede verse en **la Figura 65**. Esto indica una mayor afinidad de los iones bromuro que de los iones hidroxilo por la superficie de las micelas catiónicas, lo que permitió calcular los coeficientes de reparto de ambos contraiones entre las capas de Stern de las micelas y la solución intermicelar, y las constantes de intercambio de ambos iones en la superficie. Pudo así verificarse que estos valores no son estrictamente constantes.

Estudio de las capas de adsorción

Un uso interesante de los electrodos selectivos es su combinación con medidas de tensión superficial para analizar el estado de las monocapas adsorbidas en la interfase aire/solución con surfactantes solubles. La idea original fue de Sasaki y col. [**161**, si bien usó solamente un electrodo de sodio en soluciones de SDS, tomando la concentración de iones dodecilsulfato como constante por encima de la cmc.Cuando se trabaja con los electrodos selectivos de ambos componentes, es posible obtener la actividad tanto del contraión como del ión tensoactivo a cualquier concentración total por encima de la cmc, a_X y a_P. La ecuación de Gibbs:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i\, d\mu_i \qquad (50)$$

se extiende a todas las especies i que sean capaces de ser adsorbidas en la interfase, siendo Γ_i el exceso superficial de la misma y μ_i su potencial químico en el seno de la solución. Esto limita la sumatoria a las especies tensoactivas no micelizadas, ya que las micelas no son tensoactivas *per se* [**162**], y están excluidas de la región interfasial [**163**] 161. Esto lleva a la expresión [**164,165**]:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln (a_{\text{sustancias no micelizadas adsorbibles}})} \quad (51)$$

donde

$$a_{\text{sustancias no micelizadas adsorbibles}} = \prod_i a_i \quad (52)$$

donde la productoria se extiende a todas las especies adsorbibles.

Es preferible usar esta expresión y no la comúnmente encontrada en la literatura:

$$\Gamma = - \frac{1}{\nu RT} \frac{d\sigma}{d \ln (a_{\text{sal adsorbible}})} \quad (53)$$

donde ν es el número de iones producidos al disociarse la sal adsorbible, porque esta última expresión supone que [X] = [P]. Esto ocurre *por debajo de la cmc* (siempre que la formación de dímeros no sea excesivamente predominante), *pero no por encima de la misma*, ya que en este caso las concentraciones (y actividades) de contraiones e iones tensoactivos *no micelizados*, que son los únicos tensoactivos, suelen ser muy diferentes. Además, en ciertos casos no sólo los iones tensoactivos y contraiones libres son adsorbibles, sino otras especies en solución. Por ejemplo, en el caso de soluciones de ácidos alcanofosfónicos [165, 173] las especies adsorbibles son el ácido sin disociar libre, el anión libre y el hidrogenión libre. Mediante el uso apropiado de electrodos de vidrio y selectivo para el anión, en combinación con la constante de acidez de estos ácidos débiles, pueden encontrarse las actividades de las tres especies mencionadas en equilibrio con las micelas y así calcularse el exceso superficial. La aplicación de estas técnicas a dos sistemas diferentes de surfactantes, junto con mediciones de velocidad de evaporación, llevó a Schulz y col. [176] a la importante conclusión de que las monocapas de surfactantes solubles no afectan significativamente a la velocidad de evaporación del solvente en las soluciones, la cual depende de la actividad del solvente en masa, a diferencia de lo que ocurre con monocapas saturadas de surfactantes insolubles [**166-171**]. Debe notarse que a esta misma conclusión llegaron, simultánea e independientemente, Luckenheimer y Zembala [**172**] mediante mediciones de osmometría.

Estudio de surfactantes débilmente disociados

Un estudio con electrodos selectivos de un ácido tensioactivo débilmente ionizado, del dodecanofosfónico (H_2DP), permitió analizar la composición micelar y el cambio de constante de ionización al formarse micelas [**173**]. La concentración de iones H^+ libres se midió con un electrodo de vidrio, y la concentración de los iones libres HDP^- con un electrodo selectivo para estos iones. La concentración de ácido no disociado libre se calculó con la primera constante de ionización K_1, con:

$$[H_2DP]_{\text{libre}} = \frac{[HDP^-]_{\text{libre}}[H^+]_{\text{libre}}}{K_1} \quad (54)$$

La concentración de iones hidrógeno provenientes de la ionización micelar se calculó a partir de:

$$[H^+]_{\text{ionización micelar}} = [H^+]_{\text{libre}} - [HDP^-]_{\text{libre}} \quad (55)$$

y la constante de ionización del ácido micelizado:

$$K_{1,M} = \frac{([H^+]_{\text{ionización micelar}})^2}{C_o - [HDP^-]_{\text{libre}} - [H_2DP]_{\text{libre}}} \quad (56)$$

Con este procedimiento se construyó la **Figura 66**, mostrando la concentración de las especies adsorbibles en el caso del ácido dodecano fosfónico, el ácido no ionizado H_2DP, el ion monovalente HDS^- y el contraión H^+ libres en función de la concentración total del anfifilo electrolito débil:

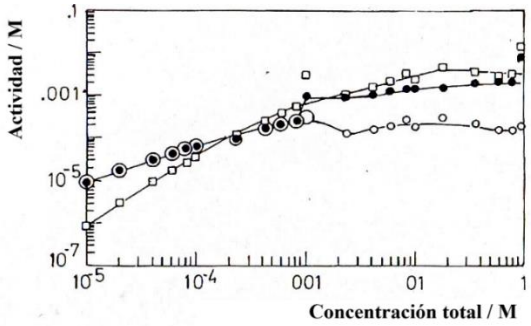


Figura 66: actividad de las especies no micelizadas H_2DP (□), HDP^- (o), y H^+ (●) vs. la concentración total del surfactante en agua ($mol.dm^{-3}$) a 2 °C. [177]

Con esta información y la curva de tensión superficial vs. log $[H_2DP]_T$, se calculó el área por especie adsorbida (H_2DP + HDP^-) en la interfase aire – solución (**Figura 67**) y el producto presión superficial por área molecular adsorbidas vs. presión superficial (ΠA_m vs Π) (**Figura 68**), el equivalente bidimensional del gráfico Pv vs. P.

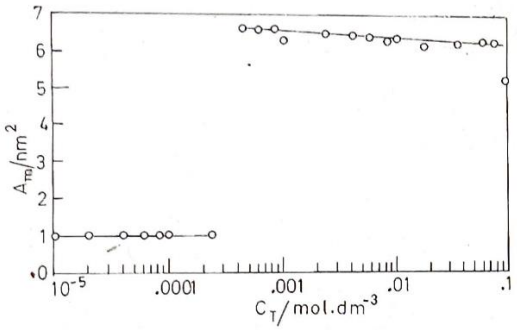


Figura 67: Área por molécula adsortbida vs. la de concentración total de H_2DP en agua a 25 °C [177].

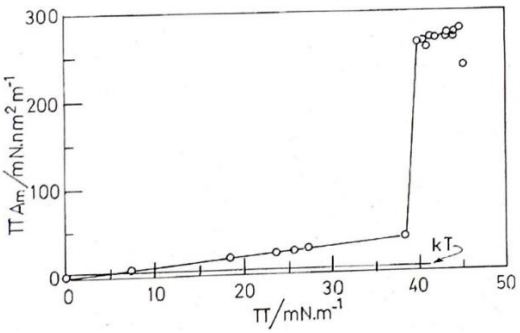


Figura68: Gráfico de ΠA_m vs Π para soluciones acuosas H_2DP a 25 °C. La línea horizontal es $k_BT = 4$ mN(nm^2)/m, indicando el comportamiento de un gas bidimensional ideal [177].

La Figura 67 muestra que por debajo de la CMC la monocapa está prácticamente saturada [178] y que en la CMC se produce una brusca desorción indicando que el estado agregado en masa es energéticamente mucho más favorable que el adsorbido en la interfase aire-solución, con A_m = 0,99526 ± 0,00012 nm^2 a bajas concentraciones, un valor típico de monocapas líquidas expandidas [178, 179]. Cuando hay saturación superficial a muy bajas concentraciones y presiones superficiales se espera un comportamiento fuertemente no ideal de la película adsorbida [180]. Frumkin [181] encontró estas no idealidades en una serie de monocapas de ácidos grasos. El comportamiento del producto ΠA_m con Π (**Figura 68**) confirma esta no idealidad mostrando una fuerte atracción entre las moléculas adsorbidas a muy bajos valores de Π, seguida de una fuerte repulsión a altas Π [178]

Este comportamiento puede deberse a un cambio en la composición de la interfase. En la monocapa adsorbida antes de la CMC probablemente predominen la especie no ionizada H_2DP, más hidrofóbica que la HDP^-, y las moléculas en la monocapa pueden estar unidas con enlaces de H, como en la monocapa de ácido eicosanofosfónico [182], que también muestra a bajas Π comportamiento de líquido expandido. Al formarse micelas, las moléculas de H_2DP adsorbidas serían capturadas por las micelas causando una fuerte desorción, y la monocapa ahora estaría formada principalmente por iones HDP^- que se repelerían electrostáticamente.

BIBLIOGRAFIA

1.- Eisenman,G. en *"Ion-Selective Electrodes*", Durst, R. A., Ed., cap. 1, NBS Spec. Pub. N° 314, Washington DC (1969).
2.-Stover, F. S., y Buck, R.D., *J. Phys. Chem.*, **81**, 2105 (1977).
3.-Stover, F.S. y Buck, R. D., *J. Electroanal. Chem.*, **94**, 59 (1978).
4.-Bayley, P.L., "*Analysis with Ion-Selective Electrodes*", Heyden, 2nd Ed., London (1980).
5.-Eisenman, G. *"Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations"*, p. 63, Marcel Dekker, New York (1967).

6.-Buck, R.P., *Anal. Chim. Acta*, **73**, 321 (1974).
7.-Stock JT, *J. Chem. Educ*. **47**(8), 593 (1970)
8.-Wilson, M.F., Harkala E. y Kivalo, P., *Anal. Chim. Acta*, **74,** 395 (1975).
9.-Srinivasan, K. y Rechnitz, G.A., *Anal. Chim*. **41**, 1203 (1969).
10.-Umezawa Y, Umezawa K, Sato H, *Pure & Appl. Chem*. **3**, 507 (1995)
11.-Torrance, K., *Analyst*, **99**, 203 (1974).
12.-*IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature*, Pergamon Press, Oxford (1978).
13.-ORION Research Inc., Newsletter 5, 1 (1975).
14.-Chang, O-K., *J. Chem. Ed*. **64(1),** 91 (1987).
15.-Bates, R.G., "*Determination of pH, Theory and Practice",* Wiley, New York (1973).
16.-Leonard, J., *Symposium on pH Measurement, ASTM Spec. Tech. Publ. N° 190*, Philadephia (1957).
17.-Mattocj, G., *"pH Measurement and Titration*", Heywood, London (1961).
18.-Grove-Rasmussen, K.V., *Acta Chem. Scand*., **3**, 445 (1949); 5, 422 (1951).
19.- Wilson, M.F., Haikala y E., Kivalo, *Anal. Chim. Acta*, **74**, 395, 411 (1975).
20.-Kline, G.M., Meachan, M. R. y Acree, S. F., *Bur. Stand. J. Res*., **8**, 101 (1932).
21.-ORION Res. Inc., Type 90-00-01.
22.-Jenny, H., Nielsen, T.R., Colemen, N. T. y Williams, D.E., *Science, N.Y.*, **112**, 164 (1950).
23.-Tasahi, I y Singer, I., *Ann. N.Y. Acad. Sci*., **145**, 36 (1968).
24.-Pallman H, *Kolloidchem. Beih*. **30**, 334 (1930)
25.-Wiegner G, *Kolloid Z.* **51,** 49 (1930)
26.-Oman S, Godec A, *J. Electroanal. Chem.* **206**, 349 (1986)
27.-Jenny H, Nielsen TR, Coleman NP, Williams DE, *Science* **112**, 164 (1950)
28.-Marshall, CE, *Science* **113,** 43 (1951)
29.-Overbeek, J. ThG, J. *Colloid Sci*. 8, 593 (1953)
30.-Spiegler KS, Yoest RK, Wyllie RJ, *Discuss Faraday Soc*. **21**, 174 (1956)
31.-Kahlweit MZ, *Phys. Chem. N.F*., **15**, 196 (1958)
32.-Olsen RA, Robbins JE, *Soil Sci. Soc. Am. Proc*. **35,** 260 (1971)
33.-Honig, EP, *J. Electroanal. Chem.* **37,** 249 (1972)
34.-Chernoberezhkii YuM, Omarova KI, *Vestn. Leningr. Univ.* **4,** 106 (1972)
35.-Chernoberezhkii YuM, Omarova KI, Shukroev MSh, *Proc. Int. Conf. Colloid Surf. Sci*., **1**, 737 (1975)
36.-Brezinski, DP, *Talanta* **30**, 347 (1983)
37.-Pungor, E. *Anal. Chem*. **39**(13), 28A (1967).
38.-Buck RP, Cosofret VV, *Pure Appl. Chem.* **65,(**8), 1849 (1993)
39.-Birch, B.J. y Cockcroft, R.N., *Ion-Selective Electrode Rev*., **3**, 1-41 (1981).
40.-Koltoff, I.M., Johnson, W.F., *J. Phys. Colloid Chem*., **52**, 22 (1948).
41.-Gregor, H.P. y Schonhorn, H., *J. Am. Chem. Soc*., **79**, 1507 (1957).
42.-Gregor, H.P. y Schonhorn, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3911 (1959).
43.-Gregor, H.P. y Schonhorn, H., *J. Am. Chem. Soc*., **83,** 3576 (1959).
44.-Craggs, A., Moody, G.J., Thomas, J.D.R., Birch, B.J., *Analyst,* **105**, 426 (1980).
45.-Craggs, A., Ph.D. *Thesis*, Univ. of Wales (1979).
46.-Bonner, O.D., Lunney, D.C., *J. Phys. Chem*., **70**, 1140 (1966).
47.-Gavach, C. y Bertrand, C., *Anal. Chim. Acta*, **55**, 385 (1971).
48.-Birch, B.J. y Clarke, D.E., *Anal. Chim. Acta*, **61,** 159 (1972).
49.-Birch, B.J. y Clarke, D.E., *Anal. Chim. Acta*, **67**, 387 (1973).
50.-Birch, B.J. y Clarke, D.E., *Anal. Chim. Acta*, **69**, 473 (1974).
51.-Ishibashi, N., Kohara, H., *Anal. Lett*., **4,** 785 (1971).
52.-Fujinaga, T., Okazaki, S., Hara, H., *Chem. Lett*., 1201 (1978).
53.-Tanaka, T., Hiiro, K., Kawahara, A., *Anal. Lett*., **7**, 173 (1974).
54.-Gavach, C., Seta, P., *Anal. Chem. Acta*, **50**, 407 (1970).
55.-Gavach, C., *J. Chim. Phys*., **64**, 818 (1967).
56.-Seta, P., *Thèse de Spécialité*, Montpellier (1968).
57.-Dupeyrat, M., J. Chim. Phys., **61**, 306 (1964).
58.-Kataoka, M., Kambara, T., *Bunseki Kagaku*, **23**, 1081 (1974).
59.-Kataoka, M., Veda, S., Kambara, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **10,** 1442 (1980).
60.-Kobayashi, T., Kataoka, M. Kambara, T., *Talanta*, **27**, 253 (1980).
61.-Popa, G., Geafer, B., Luca, C., *Rev. Chim. (Bucarest)* **25**, 748 (1974).
62.-Kataoka, M., Kambara, T., *Denki Kagaku*, **43**, 209 (1975).
63.-Birch, B.J., Clarke, D.E., *Anal. Chim. Acta*, **67**, 387 (1973).
64.-Fujinaga, T., Okazaki, S., Freiser, H., *Anal. Chem.*, **46**, 1842 (1974).
65.-Ciocan, N., Anghel, D.F., *Z. Anal. Chem*. **290,** 237 (1977).

66.-Shirahama, K., *Kolloid Z. u. Z. Polym*., **250,** 620 (1972)
67.-Kataoka, M., Kambara, T., *Denki Kagaku*, **43**, 564 (1975)
68.-Coetzee, C.J., Freiser, H., *Anal. Chem*. **41**, 1128 (1969).
69.-Sasaki, T., Hattori, M., Sasaki, J., Nukina, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1397 (1975)
70.-Dowle, C.J., Cooksey, B.G., Ottaway, J.M., y Campbell, W.C., *Analyst*, **112**, 1299 (1987).
71.-Jana PK, Moulik SP, *Colloid Polym Sci*. **272**, 837 (1994)
72.-Cockrell, J.R., *Proc. IUPAC Symp. on Selective Ion-Sensitive Electrodes*, UWIST, Cardiff, April 1973, paper 45.
73.-Cutter, S.G., Meares, P y Hall, D.G., *J. Electroanal. Chem*., **85**, 145 (197).
74.- Gloton MP, Mayaffre A, Turmine M, Letellier P, Suquet H, *J. Colloid Interface Science* **172**, 56 (1995)
75.-Shirahama K, Mukae K, Iseki H., *Colloid Polym. Sci***. 272**, 493 (1994)
76.-Birch, B.J., Clarke, D.E., Lee, R.S., Oakes, J., *Anal. Chim. Acta* **70**, 417 (1974)
77.-Tominaga T, Hachisu D, Kamado M, *Langmuir* **10**, 4676 (1994)
78.-Moody, G.J., Oke, R.B. Thomas, J.D.R., *Analyst*, **95**, 910 (1970).
79.-Craggs, A., Moody, G.J., Thomas, J.D.R., *Analyst*, **95,** 911 (1970).
80.- Newery, J.E., Smith, V., *Colloid Polym. Sci*., **686,** 494 (1978).
81.-Anghel, D., Ciocan, N., *Colloid Polym. Sci*., **254**, 114 (1976).
82.-Cutler, S.G., Meares, P. y Hall, D.G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74,** 1758 (1978).
83.-Vikingstad, E., *J. Colloid Sci.*, **72**, 68 (1979).
84.-Moody, G.J., Thomas, J.D.R., *Ion Selective Electrode Rev*. **1**, 3 (1979).
85.-Butler, J.N., en *"Ion-Selective Electrodes*", R.D. Durst, Ed., cap. 5, NBS Spec. Publ. No. 314, Washington, D.C., (1969).
86.-Frant, M.S., U.S. Patent n° 3 431 182 (4 marzo 1969).
87.-Rúzi_ka, J., Hansen, E.H. y Tjell, J.C., *Anal. Chim. Acta* **67**, 155 (1973).
88.-Newery, J.E., Smith, V., *Colloid Polym. Sci*., **686**, 494 (1978)
89.-Band, D.M., Kratochvil, J., Wilson, P.A.P. y Tresure, *Analyst*, **103**, 246 (1978).
90.-Liberti, A., en "*Ion-Selective Electrodes*", E. Pungor, Ed., p.37, Akadémii Kiadó, Budapest (1973).
91.-Kaibara, K., Nakahara, T., Satake, I., Matuura, K., *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.* , **Ser. C 7**, 1 (1970).
92.-Vytras, K., Dajkova, M, y Mach, V., *Anal. Chim. Acta*, **127**, 165 (1982).
93.-Vytras, K. y Dajkova, M., *Anal. Chim. Acta*, **141**, 377 (1982).
94.-Selig, W., *Anal. Lett.*, **15**, 309 (1982).
95.-Fujinaga T, Okazaki S, Freiser H, *Anal. Chem*. **46**, 1842 (1974)
96.-Carmack GD, Freiser H, *Anal. Chem*. **49**, 1577 (1977)
97.-Martin CR, Freiser H, *Anal Chem.* **52,** 1772 (1980)
98.-Martin CR, Freiser H, *Anal Chem*. **52**, 562 (1980)
99.-Yamada T, Freiser H, *Anal. Chim. Acta*, **125**, 179 (1981)
100.-Cunningham L, Freiser H, *Anal. Chim. Acta* **136**, 97 (1982)
101.-Cunningham L, Freiser H, *Anal. Chim. Acta* **157**, 157 (1984)
102.-Matsui M, Freiser H, *Anal. Lett.* **3**, 161 (1970)
103.-Bates, R.G. y Alfenaar, M., "*Activity Standards for Ion-Selective Electrodes*", R.A. Durst, Ed., Natl. Bur. Std. Spec. Publ. 314, Washington, D.C. (1969).
104.- P.C.Schulz "A surfactant n-decane phosphonate ion selective electrode" *Boletín Soc. Quím. Perú*, 55, 51-57 (1989).
105.-Brun, T.S., Hfiland, H., Vikingstad, E., *J. Colloid Interface Sci*., **63**, 590 (1978).
106.-Pearson, J.T., Humpreys, K.J., *J. Pharm. Pharmac*. **22,** Suppl. 1265 (1970).
107.-Botré, C. Crescenzi, V.L., Mele, A., *J. Phys. Chem*., **63**, 650 (1959).
108.-Shirahama, K., *Kolloid Z. u. Z. Polymere* **250**, 620 (1972).
109.-Shedlowsky, L., Jakolo, C.W., Epstein, M.B., *J. Phys. Chem.*, **67,** 2075 (1963).
110.-Feinstein, M.E., Rosens, H.L., J. *Colloid Interface Sci*., **24**, 73 (1967).
111.-Satake, I., Tahara, T. y Matuura, R., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 319 (1969).
112.-Botré, C., Crescenzi, V.L. y Mele, A. *J. Phys. Chem*. **63,** 650 (1959).
113.-Phillips, J.N., Mysels, K.J., *J.Phys. Chem*., **59**, 325 (1955).
114.-Shedlovsky, L., Jakob, C.W., Epstein, M.B., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2075 (1963).
115.-Ingram, T., Jones, M.N., *Trans. Faraday Soc.*, **65,** 297 (1969).
116.-Stigter, D., "*Physical Chemistry. Enriching Topics from Colloid & Surface Sci.",* IUPAC, Comm. 16, Van Olphen y K.J. Mysels, Eds., La Jolla, Calif. (1975).
117.-Shirahama, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 3165 (1974).
118.-Davies, C.V., "*Ion Association*", Butterworths, London (1962).
119.- P.C.Schulz, "Potentiometric Studies on disodic n-decane phosphonate micellar aqueous solutions" *Colloids & Surfaces*, 34, 69-74 (1988/89)

120.-Shanks PC, Franses, EI, *J. Phys. Chem*. **96**, 1794 (1992)
121.-Morini MA, Schulz PC, *Colloid Polym Sci*. **275**, 802 (1997)
122.-Stigter D, *Rec Trav Chim Pays Bas*, 73l,593 (1954)
123.-Fettiplace, R. Andrews, D.M., Haydon, D.A., *J. Membr. Biol*. **5**, 277 (1971)
124.-Matijevic, E., Pethica, B.A., *Trans. Faraday Soc.* **54**, 587 (1968)
125.-Phillips, J.N., *Trans. Faraday Soc*., **51**, 561 (1955).
126.-Stainsby, G., Alexander, A.E., *Trans. Faraday Soc*., **46**, 587 (1950).
127.-Shinoda, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 101 (1953).
128.-Shinoda, K., *Proc. 4th International Congr. Surface Activ. Subst*. **2**, 527 (1964).
129.-Fowkes, F.M., *J. Phys. Chem*., **66**, 1843 (1962).
130.-Shinoda, K. y Hutchinson, E., J. *Phys. Chem*. **66**, 577 (1962)
131.-Koshinuma, M., Sasaki, T., *Bull. Chem. Soc. Japan.,* **48,** 2755 (1975).
132.-Koshinuma, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 1790 (1979).
133.-Koshinuma, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **54**, 3138 (1981).
134.-Mukerjee, P., Ray, A., *J. Phys. Chem*. **70**, 2150 (1966).
135.-Ekwall, P. Eikrem, H., Stenius, P., *Acta Chem. Scand*., **21**, 1639 (1967).
136.-Palepu R, Hall DG, Wyn-Jones E, J.*Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 1535 (1990)
137.-Gaillon L, Hamidi, M, Leliève J, Gaboriaud R, *J. Chim. Phys*, **94**, 707 (1997)
138.-Stenius, P., Ekwall, P., *Acta Chem. Scand*., **21**, 1643 (1967).
139.-Shinoda, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 340 (1955).
140.-Malik, W.V., Ahmad, S.J., Jain, A.K., *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, **218**, 155 (1967).
141.-Vikingstad, E., *J. Colloid Inteface Sci*., **72**, 68 (1979).
142.-Elworthy, P.H., Florence, A.T., MacFarlane, C.B., *"Solubilization by Surface Active Agents*", Chapman & Hall, London (1968).
143.-Murray, R.C., *Gen. Discuss. Faraday Soc.* **Jan.,** 206 (1935).
144.-Mysels, K.J., Princen, L.H., *J. Phys. Chem*. **63**, 1696 (1959)
145.-P.C.Schulz, *M.A. Morini, R.M. Minardi* y J.E. Puig, *Colloid Polym. Sci.* **273(10)**, 959 (1995)
146.-Elworthy, P. Mysels, K.J., *J. Colloid Interface Sci*., **21**, 331 (1966).
147.-Kielland, J., J. *Amer. Chem. Soc*., **59**, 1675 (1937).
148.-Rusanov., A.I., Krotov, V.V., *Proc. 6th Int. Congr. Surface Act. Subst. 2, part 2*, 795 (1973).
149.- Schulz R, Gerhards R, *Internat. Lab*. October 1994, 10.150.-Ferrara D, Yu W-H, Freiser HG, Colloids Surf. 59, 113 (1991)
150.-Ferrara D, Yu W-H, Freiser HG, *Colloids Surf.* **59**, 113 (1991)
151.-Abuin EB, Lissi EA, Núñez R, Olea A, *Langmuir* **5**, 573 (1989)
152.-Gunnarsson G, Jönsson, B, Wennerström H, *J. Phys. Chem*, **84**, 3114 (1980)
153.-Holland PM, Rubingh DN, *J. Phys. Chem.* **87**, 1984 (1983)
154.-Osborne-Lee, IW, Schechter RS, Wade WH, Barakat, Y, *J. Colloid Interface Sci.* **108**, 60 (1985)
155.-Meyer, M, Sepúlveda L, *J. Colloid InterfaceSsci,*. **99**, 536 (1984)
156.-Rathman JF, Scamehorn, JF, *J. Phys. Chem*. **88**, 5807 (1984)
157.-Rathman JF, Scamehorn, JF, *Langmuir* **3**, 372 (1987)
158.-Sepúlveda L, Cabrera WJ, *J. Colloid Interface Sci*. **131**, 8 (1989)
159.-Treiner C, Fromon M, Mannerbach MH, *Langmuir* **5**, 283 (1989)
160.-Morini MA, Schulz PC, Puig JE, *Colloid Polym Sci*. **274,** 662 (1996)
161.-Sasaki T, Hattori M, Sasaki J, Nukina K, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1397 (1975)
162.-Shaw DJ, *Introducción a la Química de Superficies y Coloides*, Alhambra, Madrid (1970)
163.-Lu JR, Simister EA, Thomas RK, Penfold J, *J. Phys. Chem* **97,** 13907 (1993)
164.-Schulz PC, Minardi RM, Gschaider de Ferreira ME, Vuano B, *Collloid Polym. Sci*, en prensa (1997)
165.- Schulz PC, *Minardi RM*, Gschaider de Ferreira ME, Vuano B, "The Interface Air/Water of n-Dodecanephosphonic Acid Solutions" *Colloid Polym Sci* 276, 52-58 (1998).],
166.-Ly LAN, Carbonell RG, McCoy BJ, *AIChe J*, **25(6),** 1015 (1979)
167.-LaMer VK, (ed), *Retardation of Evaporation by Monolayers*, Academic Press, New York (1962)
168.-LaMer VK, Healy TW, *Science* **148**, 36 (1965)
169.-Caskey JA, Barlage WB, *J. Colloid Interface Sci*, **41,** 52 (1972)
170.-Mihara Y, *Chem Eng. News* **Sep. 12**, 20 (1966)
171.- McCoy BJ, *AIChE J*, **28(5),** 844 (1982)]
172.-Luckenheimer K, Zembala, M, J. *Colloid Interface Sci*. **188(2),** 363 (1997)
173.- *R.M. Minardi*, P.C.Schulz y Bruno Vuano, "The Aggregation of n-Dodecanephosphonic Acid in Water", *Colloid Polym. Sci* 274/11, 1089-1093. (1996) -],
174.-PC Schulz, P. Messina, MA Morini y B Vuano, "Potentiometric Studies on Sodium Dehydrocholate Micelles", *Colloid Polym. Sci*. 280: 1104-1109 (2002).].

175.-S.E. Moya y P.C.Schulz, “The Aggregation of the Sodium Dodecylsulfate - n-Octanol -Water System at Low Concentration”, *Colloid Polym Sci* 277(8), 735-742 (1999)
176.-Schulz PC, *Minardi RM*, Gschaider de Ferreira, ME, Vuano B, “Evaporation and Aggregation in Aqueous Monododecyltrimethylammonium n-Dodecanephosphonate Solutions” *Colloid Polym Sci*, 276, 92-95 (1998)
177.- Schulz PC, *Minardi RM*, Gschaider de Ferreira ME, Vuano B, “The Interface Air/Water of n-Dodecanephosphonic Acid Solutions” *Colloid Polym Sci* 276, 52-58 (1998).
178.-Schukin ED, Pertsov AV, Amélina, EA (1988) *Química Coloidal*, Mir, Moscú.
179. – Sakai H, Umemura J (1996*) Chem. Lett.*, 465, 123.
180.-Lucassen-R eynders EH (1960) J Phys Chem.70(6), 1777
181.- Frumkin [Frumkin AN (1925) *Z Phys Chem*, 116, 466
182.-EP Schulz, A Piñeiro, J Miñones Jr., J. Miñones Trillo, MA Frechero, OI Pieroni, PC Schulz, Effect of ionization on the behavior of n-eicosanephosphonic acid monolayers at the air/water interface. Experimental determinations and molecular dynamics simulations, *Langmuir* 31(8), 2269-2280 (2015)

-13-

MEDICIONES DE pH EN SISTEMAS CON SURFACTANTES

Si bien la determinación del pH de soluciones de surfactantes es una técnica comprendida en los métodos potenciométricos, debido a sus interesantes implicaciones en la interpretación de fenómenos que ocurren en la solución, se ha preferido incluirla en un apartado separado de estos métodos.

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

Stainsby y Alexander [**1**] interpretaron el incremento de la hidrólisis de surfactantes que son sales de ácidos o bases débiles al producirse la micelización, sobre la base de la solubilización del producto de la hidrólisis por las micelas.

Powney y Jordan [**2**] hicieron un extenso estudio de hidrólisis de un gran número de jabones de sodio, en función de la concentración y la temperatura, obteniendo gráficos como los de la **Figura 1**. Todos los jabones tienen el mismo comportamiento, siendo las curvas para los distintos jabones solamente desplazadas a lo largo de los ejes de concentración e hidrólisis. Otros estudios antiguos sobre hidrólisis pueden verse en las referencias [**3-7**]. Sus características son:

- El incremento en temperatura y longitud de la cadena hidrocarbonada da un incremento de hidrólisis.
- El grado de hidrólisis pasa a través de un mínimo y luego a través de un máximo cuando crece la concentración.
- La curva del grado de hidrólisis vs. concentración se hace paralela a la curva de muy bajas concentraciones, a concentraciones suficientemente superiores a la cmc.

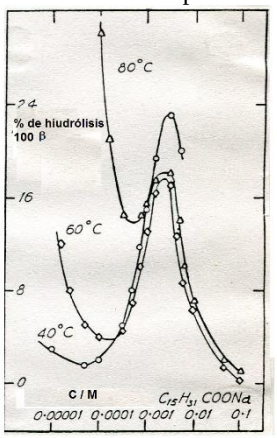


Figura 1: Grado de hidrólisis para hexadecanoato de sodio [**1**].

El tratamiento de Stainsby y Alexander

El grado de hidrólisis β se define como:

$$\beta = \frac{\text{número de moléculas tensoactivas hidrolizadas}}{\text{número de moléculas tensoactivas totales en el sistema}} \qquad (1)$$

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

$$A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^-$$

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

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

$$A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^-$$
$$\uparrow | \qquad\qquad | \uparrow$$
$$\lfloor \llcorner\!\rightarrow [HA.M] \leftarrow \lrcorner \rfloor$$

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

$$K_F = [HA_M]/[HA_s] \qquad (2)$$

y

$$K_D = [A_M]/[A_s] \qquad (3)$$

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

$$K_h = [OH^-][HA_s]/[A_s] \qquad (4)$$

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

$$K_h = \frac{\beta^2 C_T}{1 - \beta} \qquad (5)$$

y

$$HA_M + HA_s = \beta C_T V \qquad (6)$$

y

$$A_M + A_s = (1 - \beta)C_T V \qquad (7)$$

La ecuación (**6)** puede ser escrita:

$$[HA_M]V_M K_F + [HA_s]V = \beta C_T V \qquad [8]$$

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

$$V_M = \frac{HA_M + A_M}{\rho} \qquad (9)$$

pudiéndose calcular con las densidades y pesos moleculares de los ácidos grasos, o a partir de volúmenes molares parciales de micelas, siendo del orden de $\rho \approx 10^{-3}/M$, donde M es el peso molecular del jabón. De la ecuación (**9)**:

$$V_M = (1/\rho)[\beta C_T V - HA_s + (1 - \beta)C_T V - A_s] = (V/\rho)\{C_T - [HA_s] - [A_s]\} \qquad (10)$$

pero $[HA_s] = \{K_h - [A_s]\}/\beta C_T$ por la ecuación (**4)**, es decir:

$$\beta^2 C_T^2 = \frac{K_h \gamma_{As}[A_s]}{\gamma_{HAs}\gamma_{OH^-}} \{1 + (K_F/\rho)(\gamma_{HAs}/\gamma_{HAM})(C_T - [A_s] - K_h[A_s]\, \gamma_{As}/\beta C_T \gamma_{HAs}\gamma_{OH^-})\} \qquad (11)$$

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

$$\beta^2 C_T^2 = K_h[A_s]\{1 + (K_F/\rho)(C_T - [A_s] - K_h[A_s]/\beta C_T)\} \qquad (12)$$

no puede aún ser usada debido a que tanto K_F como $[A_s]$ dependen de C_T. Sin embargo, aparecen dos casos límite que simplifican considerablemente la resolución.

Caso I: C_T >> cmc

Para todos los sistemas bajo discusión, $K_h[A_s]/\beta C_T << 1$, y son del orden de 10^{-4}. Entonces, se puede despreciar $K_h[A_s]/\beta C_T$ frente a $[A_s]$ y la ecuación (**12)** se reduce a

$$\beta^2 C_T^2 = K_h[A_s] \{1 + (K_F/\rho)(C_T - [A_s]) \} \qquad (13)$$

es decir:

$$\beta^2 C_T^2 \approx K_h[A_s] \{1 + K_F C_T/\rho\} \qquad (14)$$

y

$$1 + K_F C_T/\rho \approx K_F C_T/\rho \qquad (15)$$

de donde

$$\rho\beta^2 C_T = K_h[A_s]K_F \qquad (16)$$

o

$$K_h = \frac{\rho\beta^2 C_T}{[A_s]K_F} \qquad (17)$$

Cuando no hay micelas formadas, para valores muy pequeños de C_T (= C_1), la expresión normal para K_h sería, de la ecuación (**5)**:

$$K_h = \beta^2 C_T \text{ si } \beta << 1 \qquad (18)$$

y cuando $C_T >>$ cmc, nuevamente $\beta << 1$ si C_T es suficientemente grande. Para ese mismo pequeño valor de β,

$$C_T/C_1 = [A_s]K_F/\rho \qquad (19)$$

Los valores experimentales para β vs. C_T (v. **Figura 1**) muestran que la curva antes del mínimo corre paralela a aquélla después del máximo, y luego surge que C_T/C_1 = constante, así, para $C_T >>$ cmc, $[A_s]K_F$ es constante, y si la concentración de moléculas simples $[A_s]$ no varía mucho una vez que hay presentes micelas, entonces K_F es también constante. Esto no ocurre en todos los sistemas, puesto que en muchos $[A_s]$ varía con C_T por encima de la cmc, en cuyo caso también debe variar K_F. Los valores de K_F no pueden ser hallados mientras no se conozcan los de $[A_s]$. Esto se puede hallar mediante el uso de electrodos selectivos. También se puede suponer, como se hace muchas veces, que cmc ≈ $[A_s]$, y poniendo la ecuación (**12)** en la forma:

$$\beta^2 C_T^2 = \frac{K_h K_F C_T \cdot cmc}{\rho} + cmc.K_h(cmc\ K_F/\rho - 1) \qquad (20)$$

es decir, si $C_T >$ cmc, hay dos valores de C_T para un dado valor de β, consecuentemente deberá haber un valor de β máximo (= β_{max}) cuando $C_T = C_{max}$, y la ecuación (**20)** tiene sólo una raíz, donde:

$$C_{max} = \frac{K_h K_F\ cmc}{2\rho\beta_{max}^2} \qquad (21)$$

y

$$\frac{K_h^2 K_F^2\ cmc^2}{\rho^2} = 4\beta_{max}^2 cmc\ K_h\ (cmc\ K_F/\rho - 1) \qquad (22)$$

En primera aproximación, la ecuación (**22)** se reduce a:

$\beta_{max}^2 = K_h K_F / 4\rho$ (23)

y **así C_{max} = 2cmc, por** lo que la cmc se puede obtener del máximo en la curva. Como la cmc es una función relativamente débil de la temperatura, no es sorprendente que los máximos en las curvas experimentales no se corren mucho con el cambio de ésta. La concordancia entre la cmc calculada con el máximo y la obtenida con otros métodos es razonable.

Conociendo cmc ≈ $[A_s]$, se puede ahora calcular los valores de K_F, mostrándose en la **Tabla I** algunos valores. De esta tabla se pueden obtener dos generalizaciones. La primera es que K_F decrece al aumentar la temperatura. Graficando log K_F vs. 1/T, puede obtenerse de la pendiente el valor de ΔH_F, la entalpía de la transformación

HA en solución ↔ HA en las micelas

La segunda generalización es que K_F crece marcadamente con el aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada. Puesto que K_F es un coeficiente de partición, no es sorprendente que crezca con la longitud de la cadena hidrocarbonada en un factor de aproximadamente 3 por grupo metileno, siguiendo la regla de Traube. (v. p.ej. [**8**].(V. Figura 2)

Tabla I

Valores calculados de 10^{-5} K_F para varios jabones de sodio a varias temperaturas [1].

Jabón	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
dodecanoato	9.0	4.5	0.6	0.15
tetradecanoato	28	10	1.4	0.16
hexadecanoato	-	162	10.4	0.51
octadecanoato	-	344	130	8.3
oleato	104	52.5	2.1	0.16

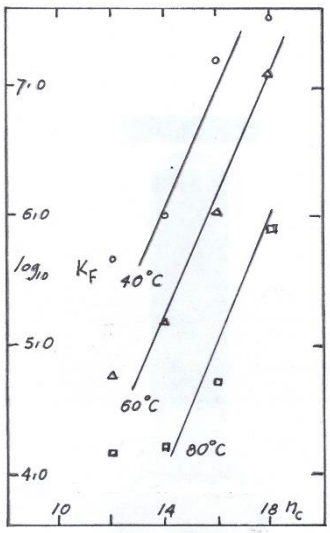


Figura 2: Dependencia de K_F con el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada. La pendiente de las líneas rectas fue calculada con la regla de Traube. K_F = [ácido graso en micelas]/[ácido graso en la solución acuosa intermicelar] [1].

Caso II C_T << cmc

Antes de considerar esta región es necesario conocer el valor de la constante de hidrólisis K_h. El valor termodinámico K_h^{ter} se puede obtener del producto iónico del agua y la constante de acidez del ácido, si se conoce este último. En general, se obtiene una gran discrepancia entre los valores termodinámicos y los que se pueden obtener de la ecuación (**23)**, discrepancia que no se puede atribuir a los coeficientes de actividad. En general los valores de K_h^{ter} no dan las curvas experimentales de $\beta(C_T)$ en la región premicelar,

aún a muy bajas concentraciones ($C_T \sim 10^{-5}$ M). Sin embargo, usando los valores de K_h operacionales calculados a partir de β_{max} hay bastante buena concordancia entre las curvas observadas y calculadas a bajas concentraciones del jabón.

A partir de la ecuación (**7**) se tiene

$$(1 - \beta)C_T = [A_s]\{ 1 + (K_D/\rho)(C_T - [A_s] - [HA_s]\} \qquad (24)$$

pero por la ecuación (**4)**:

$$[A_s] = \beta c[HA_s]/K_h \qquad (25)$$

$$\therefore \quad (1 - \beta)\, K_h/\beta = [HA_s]\{ 1 + (K_D/\rho)(C_T - [HA_s](1 + \beta C_T/ K_h)\} \qquad (26)$$

en donde $[HA_s]$ y K_D dependen de C_T. En este procedimiento el valor de la cmc que se mide es mucho mayor que el valor de la concentración correspondiente al mínimo de la curva de hidrólisis. Ello ocurre cuando aparece un tipo de agregación premicelar en la región del mínimo de β. De la ecuación (**4)** es claro que a un dado valor de C_1, β deberá crecer si las moléculas de ácido son efectivamente removidas de la solución para ser incorporadas a algún tipo de agregado coloidal, tal como las micelas. Sin embargo, de otras propiedades, se sabe que las micelas se forman en la cmc. Una explicación alternativa es que se forman agregados de ácidos grasos a una concentración baja, dando una concentración de ácido graso libre que es una fracción de su concentración de saturación. La primera idea de la posibilidad de agregación de ácidos grasos fue formulada por Jones y Bury **[9**] con ácido butírico. Es decir, se postula ya sea la formación de dímeros o la formación de jabones ácidos del tipo HA_2^-. Si C_F es la concentración de moléculas de ácido graso en la cual comienza esta agregación y se supone que es constante, entonces la ecuación (**26)** deviene:

$$(1 - \beta)K_h/\beta = C_F\{ 1 + (K_D/\rho)(C_T - C_F(1 + \beta C_T/ K_h)\} \qquad (27)$$

y reordenando:

$$K_h/\beta = C_F - C_F^2K_D + C_T(C_FK_D/\rho - C_F^2K_D\beta/\rho\, K_h) \qquad (28)$$

En el mínimo $d\beta/dC_T = 0$. Si se considera constante para pequeños intervalos de concentración, entonces:

$$d\beta/dC_T(C_F^2K_D\beta/\rho\, K_h - K_h/\beta^2) = C_FK_D/\rho - C_F^2K_D\beta/\rho\, K_h \qquad (29)$$

o

$$K_h = C_F\beta_{min} \qquad (30])$$

de donde se puede obtener C_F.

Caso III : La región entre el máximo y el mínimo de la curva de hidrólisis.

De las curvas $\beta(C_T)$ es posible obtener la concentración total de ácido graso, que es igual a βC_T. (V. **Figura 3**)

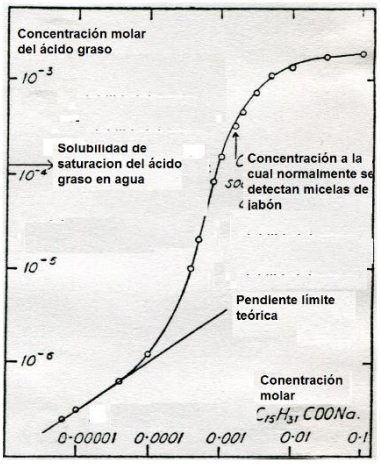


Figura 3: Concentración total de ácido hexadecanoico en solución acuosa de hexadecanoato de sodio a 40 °C. [**1]**

A altas concentraciones de jabón la pendiente del gráfico tiende a cero, mientras para bajas concentraciones y pequeños valores de β, la pendiente del gráfico log βC_T vs. log C_T debe valer 0,5, como surge de la ecuación (**4)**:

$$K_h(1 - \beta)C_T = (\beta C_T)^2 \quad \Rightarrow \log K_h + \log C_T \approx 2 \log \beta C_T \qquad (31)$$

o

$$\partial \log \beta C_T / \partial \log C_T = 0.5 \qquad (32)$$

Esta pendiente límite de 0,5 es alcanzada a concentraciones de jabón justo antes del mínimo de la curva de hidrólisis, y es en esta región donde se produce la agregación de ácidos grasos. Por medio de la **Figura 3** es posible obtener la razón

$$\frac{\text{cantidad de ácido graso en micelas por dm}^3 \text{ de solución}}{\text{cantidad de ácido graso libre por dm}^3 \text{ de solución}}$$

para varias concentraciones totales de jabón, si $[HA_s] = C_F$ = constante. Solamente si $C_T > cmc$, se puede encontrar K_F de esta razón.

La razón

$$R = \frac{\text{jabón micelar total}}{\text{ácido graso micelar total}}$$

es también un dato interesante, correspondiente al número de iones de jabón micelado por molécula de ácido disuelto en las micelas. Esta variación se muestra para hexadecaonoato de sodio a 40 °C en la **Figura 4**.
Para obtener este diagrama se ha supuesto que cuando $C_T > cmc$ permanece en solución una concentración de jabón monomérico igual a la cmc. Esta suposición se puede obviar si se tienen mediciones fiables de dicha concentración por encima de la cmc efectuadas con electrodos selectivos. Para $C_T >> cmc$ la relación devendrá muy grande, y cuando C_T está en la región de C_{min}, la razón tiende a cero. Para el sistema de arriba, cuando $C_T = C_{max}$, la razón es 2 iones de jabón por cada molécula de ácido graso. Si K_D es conocido para todos lo valores de C_T, se puede analizar cuantitativamente el intervalo de concentraciones desde C_{min} hasta la cmc. Si no es así, la curva que mejor ajusta a los datos (mostrada en la figura mencionada) indica que en la cmc la razón es aproximadamente 1, es decir, hay un ión carboxilato por cada molécula de ácido graso, resultado muy interesante en vista de la bien conocida estabilidad de los jabones ácidos de composición NaA.HA.

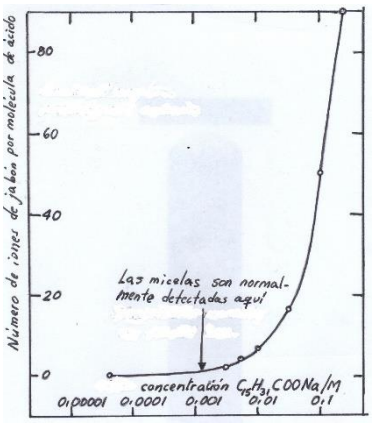


Figura 4: Composición de las micelas de palmitato de sodio en solución acuosa a 40 °C [**1**].

Algunos casos experimentales

Schulz [**10**] realizó estudios de hidrólisis en n-decanofosfonato disódico, obteniendo los datos de las **Figuras 5 y 6**.

De estos datos se obtiene $K_D = 8{,}69 \times 10^{-2}$ y $K_h = 1{,}75 \times 10^{-8}$. Sin embargo, la cmc hallada como $C_{máx}/2$ es de 0,143 mol/kg, que es 2,7 veces mayor que el valor real de la cmc. (0,053 mol/kg, medida por tensión superficial y conductividad) [**11**]. Esto puede deberse a que una de las suposiciones del modelo de Stainsby y Alexander, la constancia de $[A_s]$ = cmc por encima de la cmc, no se cumple en esta sistema, como puede percibirse en la **Figura 7**. donde se pueden ver las concentraciones de los diversos componentes cuando se varía la concentración total, obtenidas con electrodos selectivos.[**12**]. En este último trabajo, la cmc hallada fué 0,0253 ± 0,0025 mol/kg. Por otro lado, los sistemas de este tipo varían el tamaño micelar al variar el pH del medio, primero aumentando el número de agregación y luego bajándolo, al aumentar el pH, cambiando además de micelas esféricas a cilíndricas. [**13,14**].

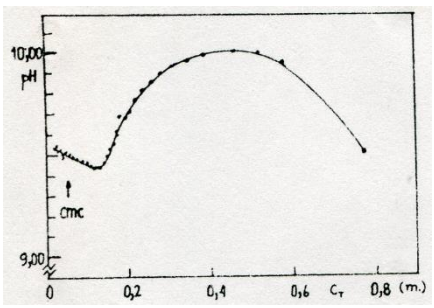


Figura 5. Dependencia del pH de soluciones de n-decanofosfonato disódico con la concen-

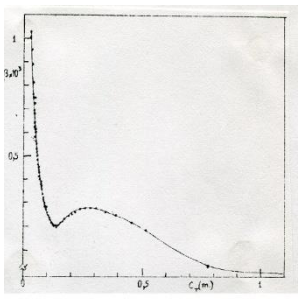


Figura 6. Dependencia del grado de hidrólisis de soluciones de n-decanofosfonato disódico

tración total a 21 °C. [**10**] con la concentración total a 21 °C. [**10**]

Un fenómeno parecido ocurre con la cmc [**15**]. Evidentemente un cambio de tamaño y estructura micelar durante la variación del pH total, modifica la capacidad solubilizante de las micelas. Es decir, en este sistema la hidrólisis modifica el tamaño y estructura micelar al variar el pH, lo cual a su vez afecta la capacidad solubilizante de las micelas y esto a su vez afecta a la hidrólisis.

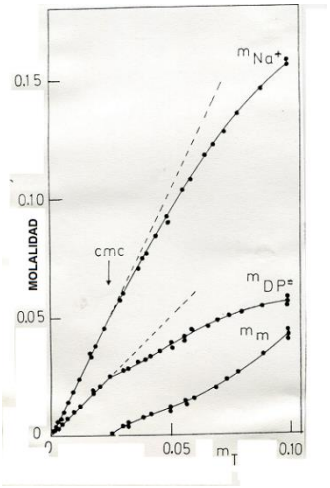


Figura 7: Concentración molal de iones Na+ y DP^{2-} y del material micelizado sobre una base monomérica, vs. la concentración total de decanofosfonato disódico a 21 °C. [**12**]

La concentración de producto de hidrólisis, el n-decanofosfonato ácido, a la cual comienza la agregación premicelar fue de C_F = 0,00376 mol/kg, cerca de diez veces menor que la concentración de saturación del n-decanofosfonato monosódico (0,0307 mol/kg [**16]**.

La segunda constante de acidez del ácido n-decanofosfónico es de $K_2 = (1{,}035 \pm 0{,}007)x10^{-8}$, **[17**] lo que da una constante de hidrólisis termodinámica de $K_h = 9{,}66x10^{-6}$, casi tres órdenes de magnitud mayor que la operacional deducida de la curva de hidrólisis. Como se vio en la discusión previa, este es un hecho común.

El valor de K_D es muy inferior al habitual en otros surfactantes, por ejemplo, de $9x10^5$ para decanoato de sodio [**1**], lo que es debido a la alta solubilidad del producto de hidrólisis, decanofosfonato ácido con una carga negativa, comparada con la de un ácido graso sin carga de la misma longitud de cadena hidrocarbonada.

El grado de hidrólisis del dodecanofosfonato disódico puede verse en la **Figura 8**. A diferencia del caso del decanofosfonato, quizás debido a la mayor hidrofobicidad del ion, la concentración de iones dodecanofosfonato permanece casi constante por encima de la cmc e igual a ésta (0,035 $mol.dm^{-3}$, a partir de β) (**Figura 9**)

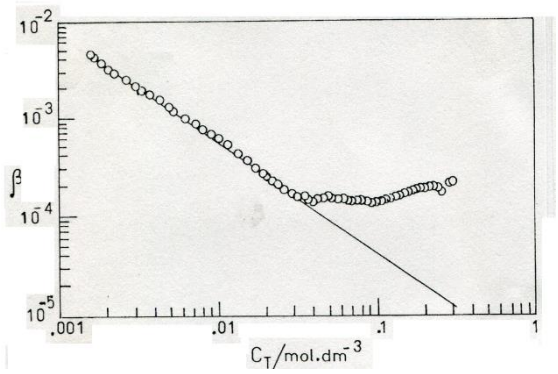


Figura 8: Grado de hidrólisis de dodecanofosfonato iones
disódico acuoso a 25 °C. [**18**]
una

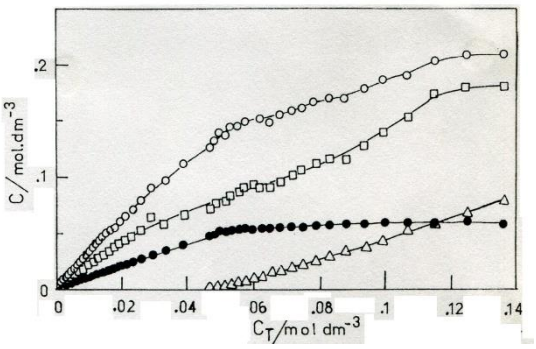


Figura 9: Concentración de □: iones Na^+ libres, •: dodecanofosfonato (2-) libres, Δ: micelas (sobre base monomérica) y O: fuerza iónica, vs. la concentración total de dodecanofosfonoato disódico. [**18**]

La recta de la **Figura 8** representa la dependencia de log β con log c, de acuerdo con la ecuacion (**18)**:

$$\beta = (K_h C_T)^{1/2} \quad \text{o} \quad \log \beta = 0{,}5 \log K_h + 0{,}5 \log C_T \qquad (33)$$

usando el valor operacional de K_h. La concordancia entre el valor de cmc hallado con el grado de hidrólisis y el valor medio de la cmc determinado con varios métodos (0,0257 ± 0,0008 $mol.dm^{-3}$) indica que en este caso se cumplen las suposiciones de Stainsby y Alexander. El valor de K_D hallado fue de 34 ± 13 y fue prácticamente independiente de la concentración total.

En el caso del n-dodecanofosfonato monosódico, las **Figuras 10 y 11** muestran la concentración de las especies y el grado de hidrólisis.

La cmc obtenida del gráfico de hidrólisis a 66 °C (el punto de Krafft es de 65 °C) fue de 7,0 ± 0,2 mM (el valor medio a partir de varios métodos diferentes es de 5,80 ± 0,10 mM. La razón R = (ácido dodecanofosfónico micelizado / dodecanofosfonato monosódico micelizado) fue calculada mediante datos de electrodos selectivos y está graficada en la **Figura 12**, mostrando que es dependiente de la concentración total. En la **Figura 13** se muestra K_D, también determinada mediante electrodos selectivos, y puede verse que como lo prevé la teoría de Stainsby y Alexander, es dependiente de la concentración total.

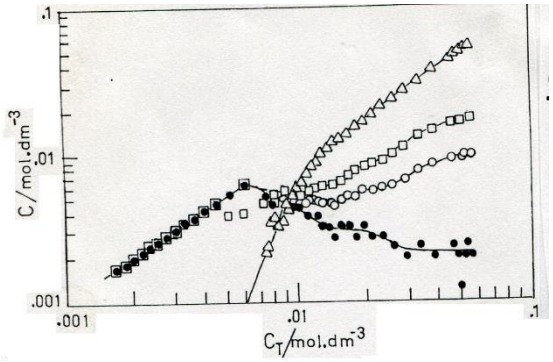


Figura 10: Concentración de □: iones Na^+ libres, •: iones dodecanofosfonato ácido (-) libres, Δ: micelas (sobre una base monomérica) y O: fuerza iónica, vs. la concentración total de dodecanofosfonato monosódico a 66 °C.[**18]**

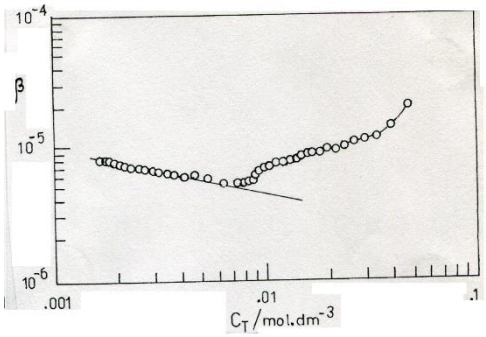


Figura 11: grado de hidrólisis de n-dodecano fosfonato monosódico vs. la concentración en agua a 66 °C. **[18]**

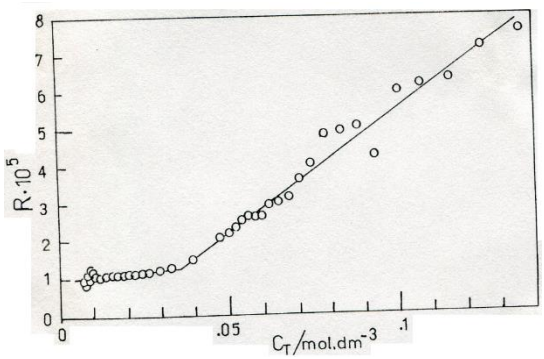


Figura 12: Razón R = ácido dodecanofosfónico dode-
micelizado/dodecanofosfonato monosódico micelizado vs.concentración total de surfactante a 66 °C. [**18]**

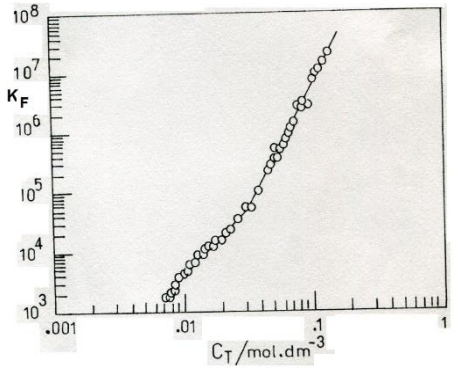


Figura 13: Constante de distribución del ácido canofosfónico entre las micelas y el agua vs. la concentración total de dodecanofosfonato monosódico a 66 °C. **[18]**

En ambos gráficos hay un quiebre en la concentración total 0,035 mol.dm^{-3}, que probablemente indique un cambio de estructura micelar.

La hidrólisis de una sal proveniente de una base tensoactiva débil da resultados similares, como puede verse en la **Figura 14**. [**19**]. En este caso, se define $\beta = [H^+]/C_T$. Como puede verse en la figura, en bromuro de dodeciltrimetilamonio el efecto es muy débil, dada la alta constante de basicidad (0,00129). Precisamente por ello, obtener esta curva requirió un cuidadoso trabajo en atmósfera de nitrógeno para que el anhídrido carbónico del aire no afectara las mediciones de pH.

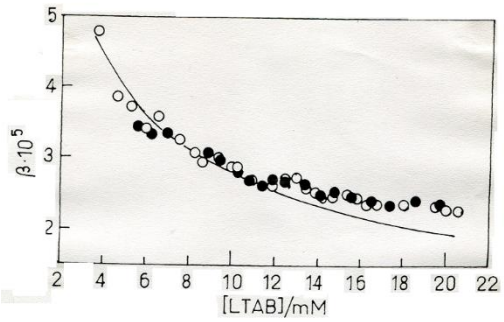


Figura 14: Grado de hidrólisis de soluciones acuosas de bromuro de dodeciltrimetilamonio a 25 °C.[**19**]

El valor de ρ se obtuvo del volumen molar parcial del surfactante, obteniéndose el valor de K_D = 2,3x10^5, comparable con el del dodecanoato de sodio (*vide supra*). El valor de C_F = 2,8x10^{-7} mol.dm^{-3}, es similar al de palmitato de sodio, (2x10^{-7} mol.dm^{-3}) [**1**] pero muy inferior al del dodecanoato de sodio, probablemente reflejando la mayor hidrofobicidad del hidróxido de dodeciltrimetilamonio no ionizado. La cmc obtenida de la hidrólisis es de 6,33x10^{-3} mol.dm^{-3}, un valor ligeramente mayor que el real (2x10^{-3} mol.dm^{-3}). En este caso, tampoco se puede considerar que la concentración de iones tensoactivos permanece constante e igual a la cmc por encima de ésta. A la inversa del caso del n-decanofosfonato disódico, en este caso la concentración de ión dodeciltrimetilamonio libre desciende rápidamente encima de la cmc, como puede verse en la **Figura 15**.

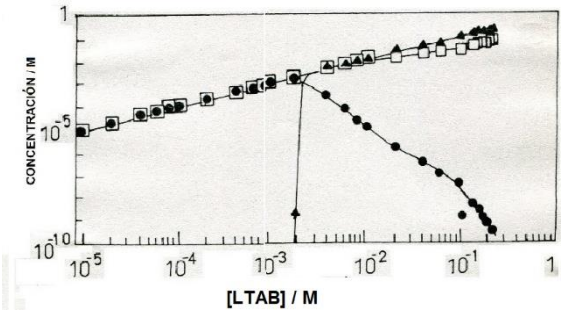


Figura 15: Concentración de las diferentes especies en soluciones acuosas de bromuro de dodeciltrimetilamonio a 25 °C. ●: iones dodeciltrimetilamonio no micelizados, □: iones bromuro no micelizados,n ▲: iones dodeciltrimetilamonio micelizados.[**19**]

El número de iones dodeciltrimetilamonio micelizados por molécula de hidróxido de dodeciltrimetilamonio solubilizada en las micelas es de $3{,}3x10^6$ en el máximo de hidrólisis, un valor mucho mayor que por ejemplo para el palmitato de sodio, que es de 3500 [**1**]. Esto significa que en ambos sistemas sólo unas pocas micelas contienen una molécula de anfifilo hidrolizado.

Hidrólisis en medio hidroalcohólico

El agregado de alcoholes hace que éstos entren en competición con las moléculas de ácido graso formadas en la hidrólisis por los lugares de solubilización en las micelas, lo que hace que las moléculas de ácido no sean retiradas de la solución intermicelar tendiendo a una hidrólisis normal. Cuanto mayor sea la longitud de la cadena hidrocarbonada del alcohol, más efectivo será éste para competir con el ácido por las micelas, como se ve en un trabajo de Powney y Jordan [**2**]. Así, la concentración para reducir el grado de hidrólisis del 7 % al 1 % es de 26 % para metanol, 18 % para etanol, 9 % para propanol y 5 % para butanol. Puesto que el agregado de alcohol reduce la cmc, también debe reducirse C_{max} = 2cmc. El límite se alcanza cuando la solución se satura con el alcohol, en cuyo caso coinciden el máximo y el mínimo de hidrólisis y resulta una curva normal.

Para analizar el efecto de los alcoholes se considera que la constante de hidrólisis de la sal tensoactiva K_h no es afectada por el agregado de alcohol, así como la densidad micelar ρ. Conocida la variación de la cmc del surfactante por el agregado de alcohol, se puede con estas suposiciones calcular K_F a partir de varios valores de β (para diferentes concentraciones de alcohol) por la separación de las curvas de hidrólisis a altas y bajas concentraciones de jabón, es decir, de cmc. K_F/ρ. El valor de $\beta_{máx}$ está dado por:

$$\beta_{máx}^2 = K_h K_F/4\rho \qquad (34)$$

con lo que se puede estimar la forma general de las curvas de hidrólisis en presencia de diferentes concentraciones de alcohol, como se muestra en la **Figura 16**.

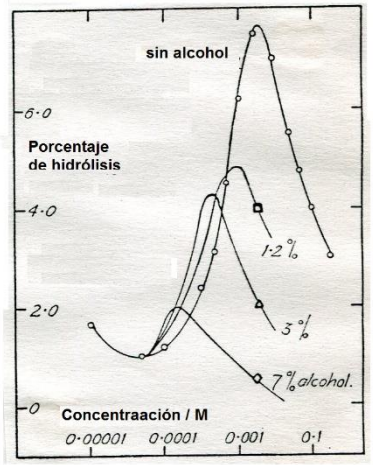


Figura 16: Efectos del agregado de n-butanol sobre la curva de hidrólisis-concentración de oleato de sodio a 25 °C. [**1**]

Suponiendo que el número de *loci* de solubilización es constante en las micelas, los sitios no ocupados por ácido son ocupados por moléculas de alcohol. Entonces, si C_M^{alc} y $C_M^{ác}$ son las concentraciones de alcohol y ácido en las micelas:

$$C_M^{alc} + C_M^{ác} = \text{constante} = C_M^{o} \qquad (35)$$

y

$$C_M^{alc} = C_s^{alc}\exp[-\Delta\mu^{alc}/RT] \qquad (36)$$

$$C_M^{ác} = C_s^{ác}\exp[-\Delta\mu^{ác}/RT] \qquad (37)$$

siendo C_s^{alc} y $C_s^{ác}$ las concentraciones de alcohol y ácido en la solución intermicelar y $\Delta\mu^{alc}$ y $\Delta\mu^{ác}$ los cambios de potencial químico de solubilización del alcohol y el ácido en las micelas a partir de la solución intermicelar. Si se supone que la reducción de β en un cierto porcentaje corresponde al mismo porcentaje de solubilización de alcohol en las micelas, p.ej., si β se reduce en un 50 %, para una dada concentración total de surfactante, significa que

$$C_M^{alc} = C_M^{ác} \qquad (38)$$

o sea:

$$C_s^{alc}\exp[-\Delta\mu^{alc}/RT] = C_s^{ác}\exp[-\Delta\mu^{ác}/RT] \qquad (39)$$

es decir:

$$C_s^{alc}/C_s^{ác} = \exp[(\Delta\mu^{ác} - \Delta\mu^{alc})/RT] \qquad (40)$$

donde

$$\Delta\mu^{ác} = -RT \ln K_F \qquad (41)$$

lo que permite hallar el cambio de potencial químico de solubilización del alcohol en las micelas (y la constante de reparto entre las micelas y el agua para el alcohol), midiendo la reducción de β por adición del alcohol a una dada concentración del anfifilo.

El tratamiento de Cook y la relación con la composición superficial

Cook [**20**] consideró a la curva entera de hidrólisis sobre la base de un modelo alternativo que involucra los equilibrios superficiales y su efecto sobre las propiedades del seno de la solución.

Por comparación entre las curvas de tensión superficial (σ) vs. concentración y las curvas $\beta(C_T)$, se encuentra que la C_{min} y C_{max} de esta última curva corresponde a alta tensión superficial (baja presión superficial Π) y baja tensión superficial (alta Π), respectivamente. De hecho, la concentración del máximo de la curva $\beta(C_T)$ se corresponde con la del mínimo de la $\sigma(C_T)$.

Cook plantea la existencia de micelas M_{ij} de composición $(HA)_i(MA)_j$, con $i + j \geq 2$, pudiendo i y j tomar valores entre cero e infinito. La concentración de iones OH^- está dada por:

$$[OH] = [HA] + [HA]^s + \sum_i iM_{ij} + [OH]_o \qquad (42)$$

donde [HA] y $[HA]^s$ es el ácido formado por hidrólisis en el seno de la solución y el situado situado en la superficie aire/solución respectivamente, y $[OH]_o$ los iones hidroxilo no provenientes de la hidrólisis (por ejemplo, agregados exprofeso).

Para mantener coherencia de unidades, $[HA]^s = \Gamma_{HA}/\delta$, donde Γ_{HA} es el exceso superficial y δ el espesor de la capa superficial, lo que da la concentración superficial en moles.dm^{-3}.
La concentración total de jabón está dada por:

$$C_T = [HA] + [HA]^s + [A] + [A]^s + \sum iM_{ij} + \sum jM_{ij} \qquad (43)$$

y si $[OH]_o = 0$, por definición: $\beta = [OH]/ C_T$ (44)

y $K_h = [HA][OH]/[A]$ (45)

de modo que de las ecuaciones (**42) a (45)** se obtiene:

$$\beta^{-1} = (K_h^{-1}[HA] + 1) + ([A]^s + \sum jM_{ij})/([HA] + [HA]^s + \sum iM_{ij}) \quad (46)$$

Si M_{ij} fuera cero no podrían aparecer máximos o mínimos en las curvas $\beta(C_T)$, puesto que el término $(K_h^{-1}[HA] + 1)$ crecerá monótonamente con C_T, o, luego de aproximarse a un valor de saturación de ácido libre, se hará constante. Para que la curva tenga un mínimo, el segundo término de la ecuación **46** debe ser finito y el denominador debe crecer con C_T mas rápido que el numerador para hacer decrecer el lado derecho de la ecuación (**46)** con C_T.

El mínimo no puede ser explicado simplemente mediante $[A]^s/([HA] + [HA]^s)$, con $M_{ij} = 0$, porque $[A]^s << C_{min}$.

En condiciones de equilibrio entonces, se obtiene que $\sum jM_{ij}$ es finito en C_{min}, y en algunos casos llega a ser mas del 75 % de la cantidad total del jabón a esa concentración. Puesto que las micelas comunes se detectan bastante por encima de C_{min}, lo que existe a esta concentración son submicelas.

Para tratar cuantitativamente la hidrólisis debe evaluarse los dos términos $\sum jM_{ij}$ y $\sum iM_{ij}$ en la ecuación (**46)**. El término de micelas de jabón neutro y submicelas se puede dividir en dos partes:

$$\sum jM_{ij} = 2[A_2] + \sum_{j>2} jM_{ij} \quad (47)$$

donde $[A_2]$ representa la concentración de dímeros, y la segunda sumatoria los excluye. El segundo término representa la formación de micelas normales de jabón que se forman en una región ligeramente menor que C_{max}, a concentraciones mayores que C_{min}.

Cook dedujo la siguiente expresión para la ecuación (**46)**:

$$\beta^{-1} = K_h^{-1}[HA] + 1 + \frac{2K_1[A]^s + [A]^2(2 - [A]K_2)/(1 - [A]K_2)^2}{[HA] + [HA]^s + [HA]^2(2 - [HA]K_3)/(1 - [HA]K_3)^2} \quad (48)$$

donde las constantes ajustables K_1, K_2 y K_3 son las constantes de equilibrio de las ecuaciones:

Formación de dímeros en la interfase aire/solución:

$K_1 = [A_{2,S}]/[A_S]^2$ (49)

Adición de una molécula neutra a una micela:

$M + A + M_{i,j-1} \leftrightarrow M_{i,j}$ $\Delta\mu = - RT \ln K_2$ (50)

y formación de micelas compuestas totalmente con ácido no ionizado:

$i[HA] \leftrightarrow [HA_i]$ $\Delta\mu = - \sum_2^i RT \ln K_{3i}$ (51)

$K_3 = \Pi K_{3i}$ (52)

Si bien ajustar una curva a datos experimentales con tres constantes ajustables puede ser una labor relativamente fácil, no cualquier terna es útil. Cada constante debe ser seleccionada cuidadosamente para proveer una reproducción satisfactoria de los datos experimentales. Además, cada constante juega un rol específico que no tiene mucha oportunidad para compensar sus efectos con los de las otras. Por ejemplo, las constantes K_2 y K_3 se aplican en regiones enteramente diferentes de las curvas $\beta(C_T)$. Por otro lado, siendo constantes de equilibrio, se pueden computar sus coeficientes de temperatura de las ecuaciones:

$K(T) = \exp(-\Delta\mu/RT) \approx \exp(-\Delta H/RT)$ (53)

y

$$\ln [K(T_1)/K(T_2)] = - \frac{\Delta H}{R} \frac{[T_2 - T_1]}{T_1 T_2} \qquad (54)$$

lo que permite controlar la validez de las constantes separadas. Para $C_T > C_{min}$, la ecuación (**48)** se puede expresar en la forma mas simple:

$$C_T = (K_h^{-1}K_3^{-1} + 1)[OH] + a''/(1 + K_h^S/[OH])2 + (K_h^{-2}K_3^{-2})[OH]^{-2}/(1 - K_h^{-1}K_3^{-1}[OH]K_2)^2 \qquad (55)$$

donde a'' = $2K_1(C^S)^2$, siendo C^S la concentración en la superficie (evaluable de las curvas de tensión superficial-log C_T), y K_h^S la constante de hidrólisis en la superficie:

$$K_h^S = [HA_s][OH_s]/[A_s] \qquad (56)$$

La ecuación (**55)** expresa a C_T vs. [OH] mas directamente. Para $C_T < C_{min}$,

$$C_T = [A] + [OH] + K'_1C_T^2/(1 + K_h^S/[OH])^2C_{min}^2 \qquad (57)$$

siendo $K'_1 = [A_2]/[A]^2$ la constante de dimerización en el seno de la solución. Se puede calcular [A] con:

$$[A] = (1 + K_h^S/[OH]_{min})K_h^{-1}K_3^{-1}[OH]_{min}C_T/C_{min}(1 + K_h^S/[OH]) \qquad (58)$$

donde $[OH]_{min}$ es la concentración de hidroxilos en el mínimo. Las ecuaciones anteriores pueden ser usadas para mostrar que $K_h^S \approx [OH]_{min}$, para que la forma de las curvas $\beta(C_T)$ calculadas ajusten a las experimentales. Esto fija el valor de K_h^S entre 10^{-6} y 10^{-5} para jabones. Las ecuaciones (**55) y (57)** dan los mismos resultados que la (**48)**, usando los mismos valores de las constantes K_1, K_2, K_3, K_h^S y C^S. Tomando $\Delta H \approx \Delta\mu$ se pueden obtener los valores aproximados de ΔH de la ecuación (**53)**, y con ellos los coeficientes de temperatura con la ec. (**54)**.

Las **Figuras 17, 18 y 19** muestran datos experimentales para jabones sódicos de ácidos palmítico (C_{16}), oleico y mirístico (C_{14}).

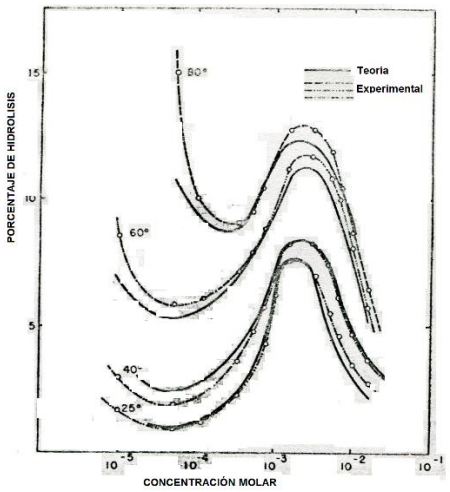


Figura 17: Curvas de hidrólisis-concentración para palmitato de sodio. [**20**]

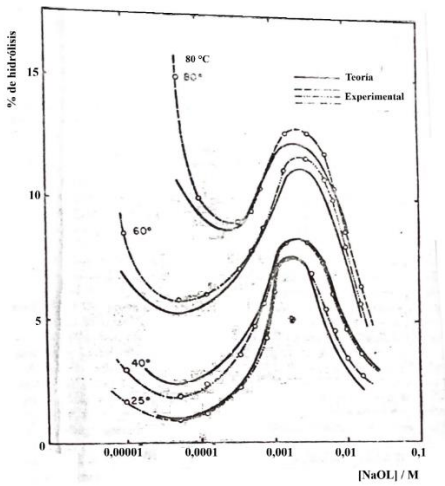


Figura 18: Curvas de hidrólisis-concentración para oleato de sodio. [**20**]

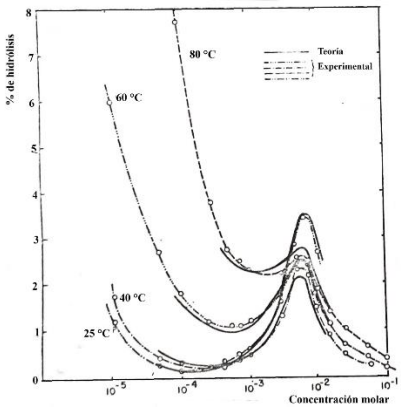


Figura 19: Curvas de hidrólisis-concentración para miristrato de sodio.[**20**]

Los datos obtenidos de las diversas constantes involucradas en las ecuaciones anteriores, para estos tres jabones, están en la **Tabla II.**

El tratamiento de Lucassen y la región premicelar

Lucassen [**21**] presenta un tratamiento diferente de los datos, basado en anteriores interpretaciones sobre la base de la precipitación de jabones ácidos [**22-24**]. Este tratamiento en realidad es principalmente dedicado a la zona de concentraciones por debajo de la concentración micelar crítica, y en este sentido es más bien complementario al de Stainsby y Alexander. Hay bastante evidencia de la existencia de formación de jabones ácidos del tipo HA.MA [**25,26**]. El tratamiento de Lucassen se centra en que el gráfico del pH vs. el logaritmo de la concentración total del jabón tiene una pendiente de +0,5 según la teoría normal de hidrólisis, pero que en muchos casos la pendiente es mucho mayor, de +3 a ciertos intervalos de concentración, pero a concentraciones menores a veces es de +1 e incluso negativa.

Lucassen propuso que la hidrólisis de muchos jabones puede ser explicada por la precipitación de tres diferentes fases sólidas de composición bien definida, el ácido graso (HA), jabón ácido (MHA_2) y jabón neutro (MA). Cualquiera de las tres especies puede precipitar primero al aumentar la concentración total del jabón, dependiendo de los parámetros de solubilidad y el grado de acidificación, *x* (definido como la razón molar de ácido agregado y jabón). A mayores concentraciones pueden coexistir aún dos fases sólidas, excepto HA y MA, que son menos estables que MHA_2. Para cualquiera de estas posibilidades la concentración de los componentes [H], [M], [A] y [HA] se pueden deducir como función de la cantidad total de jabón agregado C_T. Las ecuaciones necesarias son el equilibrio de disociación del ácido graso:

$K_A = [H][A]/[HA]$ (59),

Tabla II

Constantes de la ecuación (**48)** para tres jabones [**20**].

Palmitato de sodio				
Constante	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
K_h^{-1}	($1,3x10^8$)			
$K_h^{-1}K_3^{-1}$		(2.0)	(3.0)	2,82
K_h^S		$4.8x10^{-6}$	($1x10^{-5}$)	$1,9x10^{-5}$
K_1		$2.5x10^7$	($3.9x10^7$)	$1x10^7$
K_2		1000	(670)	470
C^S (C_{min})		($4.1x10^{-6}$)	($3x10^{-6}$)	$1,0x10^{-6}$
C^S (C_{max})		($4.1x10^{-6}$)	($3x10^{-6}$)	$12,5x10^{-6}$
Oleato de sodio				
Constante	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
$K_h^{-1}K_3^{-1}$	(10)	8,9	7,9	7,0
K_h^S	($1x10^{-6}$)	$2x10^{-6}$	($4,3x10^{-5}$)	$8,7x10^{-6}$
K_1	($1,7x10^7$)	$2,5x10^7$	$4,9x10^7$	$6x10^7$
K_2	(450)	330	235	175
C^S (C_{min})	($3x10^{-6}$)	($1,9x10^{-6}$)	($1,2x10^{-6}$)	$9x10^{-7}$
C^S (C_{max})	($3x10^{-6}$)	$2,3x10^{-6}$	$1,65x10^{-6}$	$1,25x10^{-6}$
Miristrato de sodio				
Constante	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
$K_h^{-1}K_3^{-1}$	(18)	(30)	24,6	20,4
K_h^S	$5x10^{-7}$	($1x10^{-6}$)	$2,2x10^{-5}$	$4,6x10^{-6}$
K_1	$5x10^7$	($7x10^7$)	$1x10^8$	$1,5x10^8$
K_2	265	(200)	145	110
C^S (C_{min})	($3,5x10^{-6}$)	$3x10^{-6}$	$1,8x10^{-6}$	$1,2x10^{-6}$
C^S (C_{max})	($3,5x10^{-6}$)	$3x10^{-6}$	$2,4x10^{-6}$	$1,8x10^{-6}$

C^S se expresa en unidades de concentración en masa, referido a un valor de saturación de $3x10^{-6}$ M, Los valores entre paréntesis fueron evaluados empíricamente de la curva de referencia. Los otros fueron computados a partir de esos valores empíricos mediante la ecuación (**54)**.

la electroneutralidad de la solución:

$$[M] + [H] = K_W/[H] + [A] + xC_T \qquad (60),$$

y por los productos de solubilidad de los precipitados. Además, dos ecuaciones dan las cantidades de iones M y A presentes en fase sólida (por unidad de volumen total), m_M y m_A:

$$m_M = C_T - [M] \qquad (61)$$

$$m_A = C_T - [A] \quad - [HA] \qquad (62)$$

Caso 1: no hay precipitados

En este caso $m_M = m_A = 0$ y las ecuaciones (**59) a (62)** dan la siguiente relación entre [H] y la concentración total:

$$C_T = \frac{(K_A + [H])(K_W - [H]^2)}{[H][(1 - x)[H] - xK_A]} \qquad (63)$$

que para $x = 0$ y valores de pH bien por encima de 7 ($K_W >> [H]^2$ y $K_A >> [H]$) da la bien conocida pendiente +0,5 en el gráfico pH vs. log C_T:

$$C_T = \frac{K_A K_W}{[H]^2} \qquad (64)$$

Caso 2: Hay una única fase sólida presente

En este caso no se conocen los valores de m_M y m_A, pero si su razón por la composición del sólido, y consecuentemente las ecuaciones (**61) y (62)** dan una relación que se debe suplementar con el producto de solubilidad del sólido.
Si el sólido es HA, $m_M = 0$, se usan las ecuaciones (**59) y (60)** y la solubilidad del sólido

$$S_{HA} = [HA] \qquad (65)$$

obteniéndose

$$[H] = \frac{S_{HA}K_A + K_W}{(1 - x)C_T + [H]} \qquad (66)$$

y bajo muchas circunstancias prácticas $[H] << (1 - x)C_T$, resulta una pendiente de +1 en el gráfico pH-log C_T, p.ej. si no se agregó ácido:

$$[H] = \frac{S_{HA}K_A + K_W}{C_T} \qquad (67)$$

y la ecuación (**66)** permite hallar la solubilidad del ácido mediante mediciones de pH de la sal.

Si el único precipitado es el jabón ácido MHA_2, se obtiene una ecuación de las (**61) y (62)**, puesto que $m_M = m_A/2$ y otra por la definición del producto de solubilidad K_{MHA2}:

$$2[M] = C_T + [A] + [HA] \qquad (68)$$

$$K_{MHA2} = [M][H][A]^2 \qquad (69)$$

Las ecuaciones (**59), (60), (68) y (69)** dan una relación implícita entre [H] y C_T:

$$K_{MHA2}(K_A - [H])^3 = K_A^2\,[H][(1- 2x) + 2([H] - K_W/[H])]^2[(1 - x)C_TK_A - x[H] + ([H] -$$

$$K_W/[H])(K_A + [H])] \qquad (70)$$

que se simplifica considerablemente para el caso límite donde $[OH] >> [H]$ y $C_T >> [OH]$, dando la relación:

$$pH = 3 \log C_T + pK_{MHA2} + \log (1 - x)(1 -2x)^2 \qquad (71)$$

Físicamente esta situación corresponde a una cantidad de precipitado que sea despreciablemente pequeña comparada con la concentración total de jabón, en cuyo caso, si no se agregó electrólito, $[M] = [A] = C_T$. La pendiente +3, entonces, refleja directamente la razón entre iones hidrógeno y la cantidad total de iones metálicos y carboxilato en el jabón ácido, haciendo que sea constante el producto $[H]C_T^3$ .En general, si la razón para un jabón ácido MA:HA es α, la pendiente esperada es $(1 + \alpha)$, lo que permite determinar la composición del jabón ácido, mientras que de la posición de la ordenada en el origen de la línea recta correspondiente se puede obtener el producto de solubilidad mediante la ecuación (**71)**.

Por otro lado, en el caso límite de precipitación completa del jabón ácido, se espera una pendiente unitaria puesto que $C_T = 2[OH]$, debido a que cada dos iones tensoactivos presentes se hidrolizan para dar una molécula de jabón ácido y un ión hidroxilo. Consecuentemente, se espera una transición gradual de la pendiente de +3 a +1 a valores de pH suficientemente altos.

Si el único precipitado es el jabón neutro, de las ecuaciones (**61) y (62)** surge una ecuación al hacer $m_M = m_A$, y una del producto de solubilidad K_{MA}:

$$[M] = [A] + [HA] \qquad (72)$$

y

$$K_{MA} = [M][A] \qquad (73)$$

El resultado es:

$$xC_T = [H] - K_W/[H] + \sqrt{K_{MA}\,(1 + [H]/ K_A)} - \sqrt{K_{MA}/(1 + [H]/ K_A)} \qquad (74)$$

que para $x = 0$ predice un pH constante del cual se puede obtener el producto de solubilidad. Cuando en lugar de cristales de MA se forman micelas, la ecuación (**73)** debe ser reemplazada por [27]:

$$0{,}57 \log [M] + \log [A] = \text{constante} \qquad (75)$$

prediciendo una pendiente ligeramente negativa en lugar de nula.

Caso 3: Coexistencia de dos fases sólidas

En el caso de precipitación de dos fases sólidas simultáneamente, que pueden ser HA y MHA_2 o MA y MHA_2, no son últiles las ecuaciones (**61) y (62)**, siendo reemplazadas por las relaciones de solubilidad de los dos sólidos, ecuaciones (**65) y (69) o (69) y (73)**.

En el caso de la coexistencia de HA y MHA_2, el resultado es:

$$K_{MHA2}[H]^2 = (K_A S_{HA})^2[K_A S_{HA} + K_W + xC_T[H] - [H]^2] \qquad (76)$$

A suficientemente altos grados de acidificación:

$$x >> 2\sqrt{\frac{K_{MHA2}\,(K_A S_{HA} + K_W)}{K_A S_{HA} C_T}} \qquad (77)$$

la ecuación (**76)** se reduce a:

$$pH = -\log C_T - 2\log(K_A S_{HA}) + \log K_{MHA2} - \log x/2 \qquad (78)$$

La coexistencia de MA y MHA_2 puede ser descrita en una ecuación práctica solo para soluciones jabonosas estequiométricas donde el pH es constante de acuerdo con:

$$pH = 0{,}5 \log \left[\frac{K_{MA}^3}{K_{MHA2}\,(K_{MHA2} + K_{MA} K_W)} \right] \qquad (79])$$

permitiendo la determinación del producto de solubilidad del jabón neutro. La formación de micelas de jabón en lugar de cristales da una pendiente ligeramente negativa en lugar de nula.

Si coexisten dos sólidos en solución, la regla de las fases requiere soluciones estequiométricas que tengan un pH constante, siendo el sistema invariante a P y T constantes. Si el sistema se acidifica, sin embargo, aparece un nuevo grado de libertad, lo cual para la coexistencia de HA y MHA_2 puede producir un decrecimiento del pH al aumentar la concentración de jabón, como indica la ecuación (**78)**. Esta ecuación permite la evaluación ya sea de S_{HA} o K_{MHA2}, a partir de las regiones de pendiente -1 en gráficos de pH vs. log C_T. Físicamente, refleja la formación de MHA_2 a expensas de HA ya precipitado. Consecuentemente [H] crece proporcional a la concentración de jabón debido a la creciente cantidad de ácido fuerte agregado.

Por simplicidad se omitieron los coeficientes de actividad en las ecuaciones anteriores, coeficientes que deben ser tenidos en cuenta al realizar los cálculos reales.

La **Figura 20a** muestra la variación del pH con la concnetración de soluciones de jabones de potasio parcialmente acidificados (25 %), mientras que la **Figura 20b** corresponde a soluciones acidificadas un 75 % y la **Figura 20c** la de octadecanoato de potasio no acidificado. En todas las experiencias se presentaron precipitados, excepto en las concentraciones mas bajas de decanoato de potasio.

En la **Figura 20a** se ven tres regiones de concentración, una con pendiente +1 correspondiente a la precipitación de ácido graso sólido (ecuación (**66)**), otra de pendiente +3 debida a la precipitación de jabón ácido MHA_2 (ecuación (**71)**) y finalmente una pendiente nula o ligeramente negativa correspondiente a la precipitaciónde jabón sólido o a la formación de micelas, coexistiendo con la fase de jabón ácido (ecuación (**74)**). En estos gráficos el grado de acidificación (25 %) no es suficientemente grande como para que la región de coexistencia de HA y MHA_2 muestre la pendiente límite de -1 predicha por la ecuación (**78)**, pero si se puede ver en la **Figura20b**, donde $x = 0{,}75$. La región de pendiente unitaria correspondiente a la precipitación de HA que la precede muestra valores de pH aproximadamente 0,5 (= log 3) más bajos que los correspondientes a la **Figura 20a**, en concordancia con la ecuación (**66)**.

Los valores de solubilidad de los ácidos grasos calculadas de las regiones de pendiente unitaria de las **Figuras 20a y b** mediante la ecuación (**66)** se muestran en la **Figura 21** concordando bien con los de literatura obtenidos de mediciones de conductividad [**28**] y de titulación directa de soluciones saturadas [**29].** Muestran un decrecimiento lineal del logaritmo de la solubilidad con el número de átomos de carbono *n* del ácido:

$$\log S_{HA} = - 0{,}65n + 2{,}82 \qquad (80)$$

Los productos de solubilidad de los jabones ácidos pueden ser determinados de la región de pendiente +3 en la **Figura 20** y la de pendiente -1 en la **Figura 21**. Los valores obtenidos de esas dos formas, teniendo en cuenta las correcciones por actividad, también están representados en la **Figura 22**, concordando dentro de 0,1 unidad de pH entre si y mostrando la relación:

$$0{,}5 \log K_{MHA2} = - 0{,}65n + 0{,}70 \qquad (81)$$

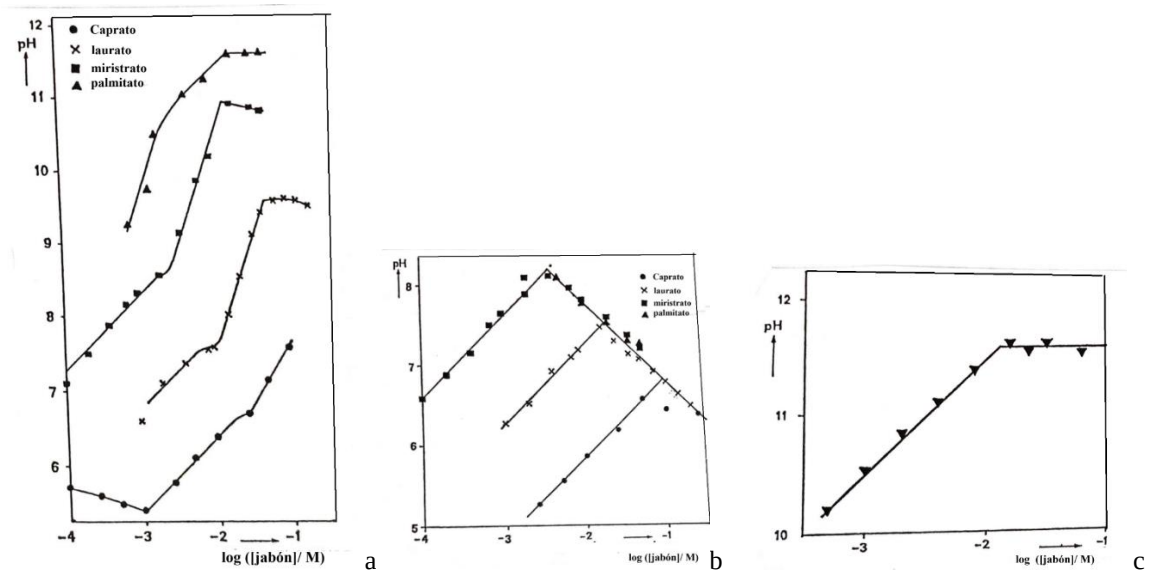


Figura 20: (a) pH de soluciones de jabones de potasio parcialmente acidificados (25 %), ●: decanoato, x : dodecanoato ;■: tetradecanoato; ▲: hexadecanoato a 20 °C. (b) : pH de soluciones de jabones de potasio parcialmente acidificados (75 %), ●: decanoato, x : dodecanoato ; ■: tetradecanoato; ▲: hexadecanoato, a 20 °C. (c) : pH de soluciones de estearato de potasio no acidificado a 20 °C. [**21**]

Los productos de solubilidad o los valores de cmc de los jabones neutros, obtenidos por la ecuación (**79)** a partir de los valores de pH en los cuales aparece una transición brusca de pendiente positiva a nula o ligeramente negativa en la **Figura 20a**, están también graficados en la **Figura 21**. De acuerdo con la literatura, el primero de los jabones que muestra una cmc a 20 °C es el hexadecanoato de potasio **[30**]. Los resultados siguieron las ecuaciones:

$$\log K_{MA} = - 0{,}65n + 5{,}41 \qquad (82)$$

y

$$\log \text{cmc} + 0{,}57 \log [M] = - 0{,}41n + 2{,}52 \qquad (83)$$

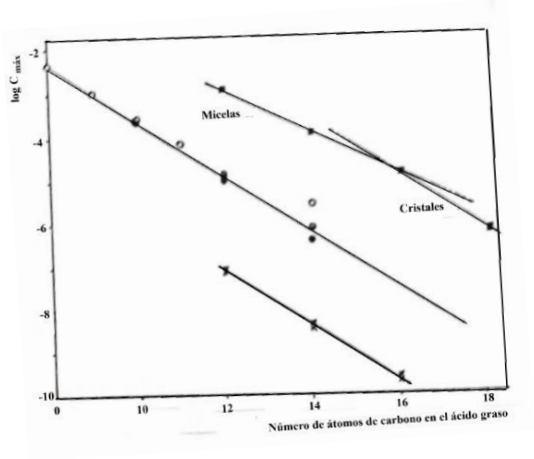


Figura 22: Solubilidades de ácidos grasos, jabones ácidos de potasio y jabones neutros de potasio x: $C_{max} = \sqrt{K_{MHA2}}$; ■: $C_{max} = K_{MA}$; ●: $C_{max} = S_{HA}$, O: datos de ref [**29**], ⊕: datos de ref [**28**]. **[41]**

Las concentraciones a las cuales se forman las primeras micelas son más bajas que las que se encontrarían si no se formara el precipitado de jabón ácido, porque debido a esta preciopitación hay un exceso de contraiones. Para el dodecanoato de potasio en la **Figura 21a**, el exceso de contraiones es de 14 mM en la cmc, es decir, un 50 % de la concentración del jabón.

Las dependencias de solubilidad o cmc con *n* halladas arriba representan el incremento de potencial químico al transferir un grupo metileno del cristal a una solución acuosa infinitamente diluída:

$$\Delta\mu_{transferencia} = - RT \frac{d \ln K}{dn} \qquad (84)$$

Esta cantidad varía solo entre RT y 1,5RT para transferir un grupo metileno de la solución acuosa no solamente a un cristal sino también a micelas (-1,07RT [**31**], -RT [**32**], -1,2RT [**33**], -1,08RT [**32-34**] -1,09RT [**32-35**], -1,02RT [**36**]), a interfases agua-hidrocarburo [**37**] y aún a la superficie aire/solución (1,15RT) [**37**], 1,08RT (a partir de la regla de Traube) [**33**] – 1,05 RT (experimental) [**33**], 0,68RT a 0,83RT (experimentales, para compuestos iónicos) [**38],** 0,83RT a 0,94RT (calculados teóricamente), [**39**] 0,38RT a 0,73RT (experimentales para diversos alcanofosfonatos de sodio) [**39**].

El comportamiento de hidrólisis de los jabones

Una vez conocidos las solubilidades o productos de solubilidad de los diversos productos que causan la hidrólisis anormal, a partir de las pendientes obtenidas en los casos límite, la teoría se puede usar para calcular el pH y la concentración de los otros componentes en todo el intervalo de concentración de jabones. Un ejemplo está dado en la **Figura 23** para dodecanoato de potasio acidificado un 25 % debajo de la cmc. La concordancia entre los valores medidos y medidos de pH es buena. Se pueden distinguir los siguientes pasos: a C_T > 0,6 mM precipita ácido dodecanoico, a C_T > 7 mM se redisuelve el ácido láurico gradualmente mientras precipita dodecanoato ácido de potasio, a C_T > 11 mM el ácido dodecanoico se redisolvió completamente y sólo precipita dodecanoato ácido de potasio, y a C_T > 60 mM, coexisten micelas de dodecanoato neutro con dodecanoato ácido.

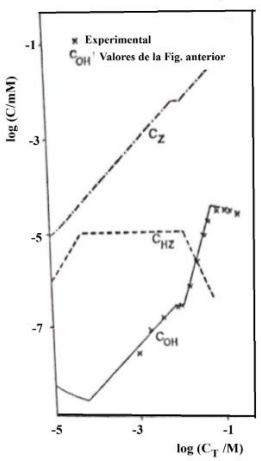


Figura 23: Concentraciones teóricas en soluciones acuosas de dodecanoato de potasio acidificado 25 %.**[41]**

Debe ser notado que luego de la completa redisolución del ácido graso, la concentración de éste decrece al aumentar la concentración total de jabón, ya que la precipitación de jabón ácido continúa retirándolo de la solución. Esto tiene un efecto inmediato en las mediciones de tensión superficial en la región de formación de jabón ácido, pudiendo hacer que la tensión superficial σ *aumente* al aumentar C_T:

$$\frac{d\sigma}{RT\ d\ln C_T} = -2\Gamma_A \frac{d\ln [A]}{d\ln C_T} - \Gamma_{HA} \frac{d\ln [HA]}{d\ln C_T} = -2\Gamma_M + 2\Gamma_{HA} \qquad (85)$$

considerando a A y HA las únicas especies adsorbibles, cuyos excesos superficiales son Γ_A y Γ_{HA}, respectivamente. Consecuentemente la tensión superficial en función de la concentración total de jabón tiene un mínimo cuando $\Gamma_{HA} > \Gamma_A$. En este caso el mínimo no se debe explicar por la presencia de impurezas menores solubilizadas en las micelas del componente principal, sino que es causado por la precipitación de jabón ácido bastante por debajo de la cmc. También se pueden obtener datos cuantitativos para la conductividad anormal de sistemas jabonosos de la **Figura 23**.

La **Figura 24** [**40**] muestra la curva de pH vs. log C_T para 10-undecenoato de sodio a 25 °C, mostrando la formación inicial de precipitado de ácido a concentración total de 0,018 mol.kg^{-1}, apareciendo jabón ácido a una concentración total de 0,07 mol.kg^{-1}, y un cambio a 0,146 mol.kg^{-1}, que se sugirió corresponde a la precipitación de jabón neutro.

Los dos últimos cambios pueden verse también en las curvas de tensión superficial (**Figura 25**) y conductividad específica (**Figura 26**). La cmc fue tomada como la concentración del máximo de pH, 0,4 mol.kg^{-1}. Sin embaregó, este valor no coincide con los obtenidos de literatura: 0,04 mol.kg^{-1} [**41,42**], 0,12 mol.kg^{-1} [**43-45**].

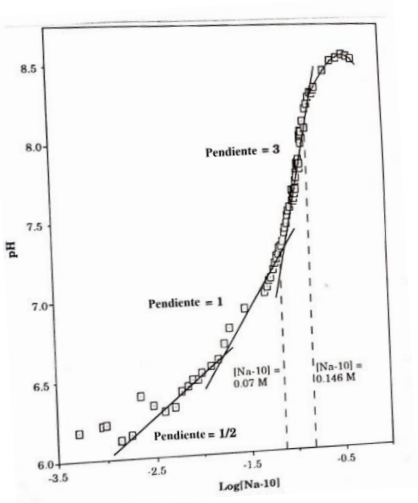


Figura 245: pH de soluciones de 10-undecenoato de sodio a 25 °C. Las líneas punteadas indican el intervalo de concentración mostrado en la curva de conductividad y de tensión superficial (**Figuras 25 y 26**).[**40**]

Finalmente, la teoría puede ser usada para calcular, con la ayuda de los parámetros de solubilidad de las ecuaciones (**80) a (83)**, el orden de precipitación o formación de micelas al aumentar la concentración de jabón con diferentes longitudes de cadenas

Para jabones no acidificados sólo se espera la formación exclusiva de precipitado de jabón neutro o de micelas para bajas longitudes de cadena (n < 9). Para cadenas más largas, el jabón ácido precede la formación de jabón neutro, y para n > 13, la precipitación de jabón ácido es precedida por la de ácido graso [41].

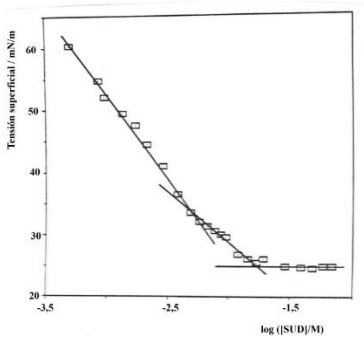


Figura 25: Tensión superficial de soluciones de 10-undecenoato de sodio en agua a 25 °C usando el método de du Noüy. Ocurren dos quiebres correspondiendo a concentraciones de aprox. $5x10^{-3}$ y 0,02 mol.kg^{-1}. [**40**]

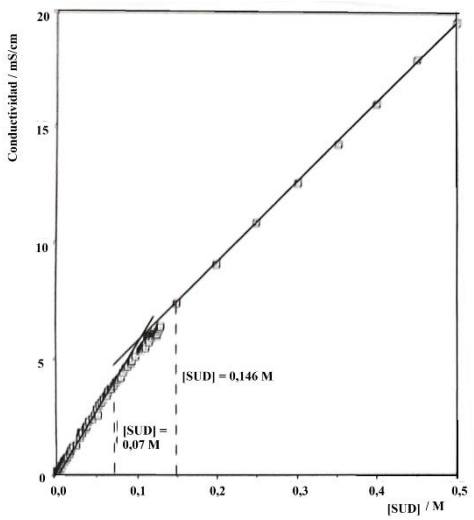


Figura 26: Conductividad específica de 10-undecenoato de sodio (SUD) en agua a 25 °C. Las dos líneas rectas de ajuste muestran un cambio gradual de conductividad entre las concentraciones de aprox. 0,07 y 0,15 mol.kg^{-1} (indicadas con líneas punteadas). No hay quiebre indicando el comienzo de la micelización. [**40**]

BIBLIOGRAFÍA

1.-Stainsby G, Alexander AE, *Trans Faraday Soc.* **54,** 585 (1949)
2.-Powney, Jordan, *Trans Faraday Soc.* **34,** 363 (1938)
3.-Ekwall, P, *Kolloid Z,* **77**, 320 (1936)
4.-Ekwall P, Lindblad W, *Kolloid Z,* **94**, 42 (1941)
5.-Ekwall, P, *Kolloid Z,* **97**,71 (1941)
6.-Ekwall, P, *Kolloid Z,* **92,** 141 (1940)
7.-Eagland D, Franks F, *Nature* **191**, 1003 (1961)
8.-Ferguson RH, *Proc. Roy. Soc. B*, **127** 387 (1939)
9.-Jones,A, Bury E, *Phil Mag*. **4**, 841 (1938)
10.-Schulz PC, *An. Asoc. Quím Argentina* **72(6),** 529 (1984)
11.-Schulz PC, Lelong ALM, *Anales Asoc. Quím Argentina* **66**, 11 (1976)
12.-Schulz PC, *Colloids Surf.* **34**, 69 (1988/89)
13.-Miguens, N, *Tesis Doctoral*, Univ. Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina 1975
14.-Schulz PC, *Colloid Polym Sci*, **273**, 288 (1995)

15.-Schulz PC, *Afinidad*, **XLVI, n° 423**, 433 (1989)
16.-Schulz PC, Lelong ALM, *An Asoc Quím Argentina* **67**, 41 (1979)
17.-Schulz PC, Lelong ALM, *Rev Latinoamer Quím* **7**, 9 (1976)
18.-Minardi RM, Schulz PC, Vuano B, *Colloid Polym Sci* **275**, 754 (1997)
19.-Morini MA, Minardi RM, Schulz PC, Puig JE, Hernández-Vargas ME, *Colloids Surf A*, **103**, 37 (1995)
20.-Cook MA, *J. Phys.Chem*. **55,** 383 (1951)
21.-Lucassen J, *J. Phys. Chem*. **70(6),** 1824 (1966)
22.-Ekwall P, *Kolloid Z*., **92,** 141, (1940)
23.-Stauff J, *Z. Physik. Chem*. **A 183**, 55 (1938)
24.-Stauff J, *Z. Physik. Chem*. **A 185**, 45 (1939)
25.-Piper SH, *Trans Faraday Soc*. **25**, 348 (1929)
26.-Ryer FV, *Oil & Soap*, **23**, 310 (1946)
27.-Corrin ML, Harkins WD, *J. Am. Chem. Soc*., **69,** 683 (1947)
28.-John LM, McBain, JW, *J. Am. Oil Chem. Soc*., **25,** 40 (1948)
29.-Eggenberger DN, Broome FK, Ralston AW, Harwood HJ, *J. Org. Chem.* **14**, 1108 (1949)
30.-Dervichian DG, *Vorträge Originalfossung Intern. Kongr. Grenzflächenaktive Stoffe, 3, Cologne, 1960*, **1**, 182 (1961)
31.-Shinoda K, *Bull Chem Soc. Japan*. **26,** 101 (1953)
32.-Lin J, Somasundaran P, *J. Colloid Interface Sci*. **37**, 731 (1971)
33.-Langmuir I, *J Am Chem Soc*. **39,** 1883 (1917)
34.-Shinoda K, *J. Phys Chem*. **58**, 541 (1954)
35.-Davies JT, *Proc. Int. Congr. Surface Activ. 2nd* **1**, 326 (1957)
36.-Schulz PC, Lelong ALM, *An. Asoc. Quím. Argentina* **66**, 11 (1976)
37.-Vignes A, *J. Chim. Phys*., **57**, 966 (1960)
38.-Rosen MJ, *J. Am. Oil Chem Soc*. **51**, 461 (1974)
39.-Lelong ALM, Schulz PC, Miguens N, *An. Asoc. Quím Argentina* **64**, 391 (1976)
40.-McGrath KM, *Colloid Polym Sci*. **274**, 499 (1996)
41.-Larrabee C, Sprage E, *J. Polym. Sci. :Polym Lett Ed* **17**, 749 (1979)
42.-Paleos C, Stassinopoulou C, Malliaris A, *J. Phys. Chem*. **87**, 251 (1983)
43.-Sprage E, Duecker D, Larrabee C, *J Colloid Interface Sci* **92**, 416(1983)
44.-Larrabee C, Sprage E, *J. Colloid Interface Sci*, **114**, 256 (1986)
45.-Chu D, Thomas J, *Macromolecules* **24**, 2212 (1991)

-14-

ELECTROFORESIS

EL POTENCIAL ZETA

El potencial zeta.

Habitualmente, partiendo de consideraciones metodológicas, la exposición de la teoría de los fenómenos electrocinéticos comienza por el análisis de la velocidad del desplazamiento mutuo de las fases bajo la acción del campo eléctrico exterior; más tarde, sobre esta base, pueden examinarse también todos los demás fenómenos electrocinéticos. En este caso, se deben tener en cuenta las peculiaridades geométricas del sistema en particular, la relación de los tamaños de las partículas de la fase dispersa, las distancias entre las mismas y los espesores de la atmósfera iónica; además, la existencia de las partículas de la fase dispersa puede ejercer influencia en el carácter de disposición de las líneas de fuerza del campo eléctrico exterior en el sistema disperso.

Para partículas que no conducen electricidad, en el caso de que sus dimensiones son mucho mayores que el espesor de la parte difusa de la doble capa, el campo exterior contornea la superficie de las partículas de modo que resulta paralelo a la superficie en su mayor porción **(figura 1)**. Esto se realiza en los procesos de electroforesis de partículas relativamente grandes y en los de electroósmosis en diafragmas hechos de materiales que no conducen electricidad, cuando las líneas de fuerza del campo exterior siguen los canales capilares del diafragma **(Figura 2)**.

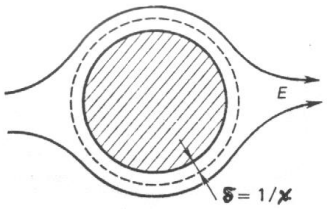


Figura 1.-Contorneo de las partículas no conductoras por las líneas de fuerza del campo exterior.



Figura 2.-Disposición de las líneas de fuerza del campo exterior en diafragmas porosos.

Partiendo del análisis de la estructura de la doble capa eléctrica es posible examinar más plenamente el carácter de los desplazamientos recíprocos de las fases en la doble capa bajo la acción de un campo exterior paralelo a la superficie; en este caso, la fase sólida se considera inmóvil. En la **Figura 3** se muestra la distribución del potencial $\psi(x)$ y las velocidades de desplazamiento $v(x)$ de las capas de líquido con respecto a la superficie del sólido en el modelo de Helmholtz (las rectas 1 y 1'); la curva 2 corresponde al carácter verdadero de distribución del potencial en la doble capa. Es preciso esclarecer el problema de en qué medida la diferencia en la distribución del potencial debe repercutir en la distribución de las velocidades de movimiento del líquido y, en resumen, en la velocidad de desplazamiento v_o que se observa experimentalmente (v_o es el límite al cual tiende la función $v(x)$ para $x \to \infty$). En estas circunstancias hay que prestar atención a dos particularidades; en el comportamiento de la solución junto a la superficie sólida: en primer término, al grado de difusión de la capa con exceso de concentración de contraiones; en segundo término, a los cambios posibles de las propiedades de la fase líquida junto a la superficie sólida, cambios relacionados con la acción de las fuerzas de adhesión.

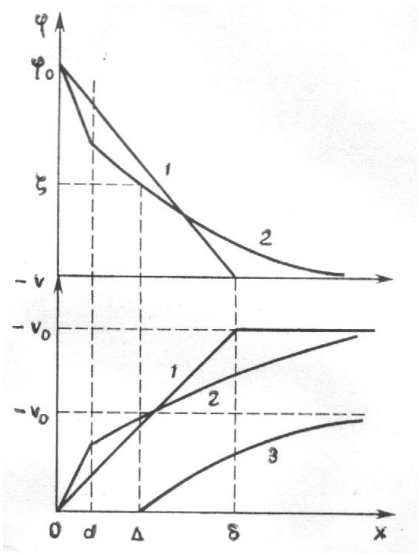


Figura 3.-Distribución del potencial ψ y de la velocidad de desplazamiento *v* en el modelo elemental de Helmholtz (curvas 1 y 1') y en el modelo de la capa difusa (curvas 2 y 2'), y la influencia de la estructura del agua en la capa inmediata a la superficie sobre la velocidad de desplazamiento v_o (curva 3).

Es de esperar que el grado de difusión, es decir, un mayor "ensanchamiento" de la capa de contraiones en comparación con el modelo de Helmholtz, varíe solamente el carácter de distribución de las velocidades de desplazamiento de algunas capas de líquido en la proximidad directa a la superficie de la fase sólida. En este caso, la velocidad de desplazamiento de las fases una con respecto a la otra v_o, observada en el experimento, la cual, al igual que en el modelo de Helmholtz, es determinada por la magnitud ψ_o, no cambiará apreciablemente (la curva 2' tiende al mismo límite que la 1'). Lo evidencia, en particular, el hecho de que el único parámetro que determina las características geométricas de la doble capa en el modelo de Helmholtz - la distancia entre las armaduras del condensador δ - no entra en la expresión definitiva. (Si algún parámetro utilizado durante la deducción no entra en la relación final, esto normalmente significa que la propiedad del sistema reflejada por este parámetro no influye en el fenómeno examinado). Puede utilizarse el espesor de la atmósfera iónica $\delta = 1/\kappa$ como valor de sentido físico más próximo de la distancia δ.
La variación de las propiedades del medio de dispersión cerca de la superficie del sólido tiene una importancia más sustancial. Así, por ejemplo, la formación junto a la superficie de una ***"capa estructurada***", fija o poco movible, de un medio de dispersión con cierto espesor Δ, como resultado de la acción de las fuerzas de adhesión, es equivalente a que en el movimiento con respecto a la superficie se involucra no toda la doble capa, sino tan sólo cierta parte suya **(Figura 3, curva 3)**; como consecuencia, la diferencia de potencial Δψ que entra en la fórmula de Helmholtz - von Smoluchowski:

$$v_o = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o \Delta\psi E}{\eta} \qquad (1)$$

no es igual al potencial termodinámico ψ_o y es determinada por otra magnitud, zeta (ζ), que por regla general, es menor y lleva el nombre ***de potencial electrocinético o potencial ζ* (*potencial zeta*):**

$$v_o = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o \zeta E}{\eta} \qquad (2)$$

$$\zeta = \psi_\Delta \qquad (3)$$

De este modo, el potencial electrocinético (potencial zeta) puede considerarse como potencial de cierto plano llamado ***límite de deslizamiento*** que se encuentra dentro de los márgenes de la parte difusa de la doble capa. El límite de deslizamiento separa la parte inmóvil de la fase líquida, relacionada con la superficie sólida, de la parte en que se efectúa el desplazamiento. En este caso, la curva que describe la variación de la velocidad de desplazamiento de las capas de líquido a medida que se aleja de la superficie *v*(x) coincide con el eje de abscisas hasta el límite de deslizamiento, y para x > Δ repite la forma de la dependencia del potencial con la distancia (véase la **Figura 3**).

Cabe recordar que con el aumento de la concentración del electrólito ocurre una especie de "compresión" de la atmósfera difusa de los contraiones; en estas circunstancias, porciones cada vez mayores de la caída del potencial corresponden a la capa fija (poco movible) del medio de dispersión $x \leq \Delta$, y, consecuentemente, ocurre una disminución del potencial ζ.

Un problema importante que hasta la fecha sigue sin resolver es el establecimiento de una relación cuantitativa entre el potencial termodinámico ψ_o (o el potencial de la parte densa de la doble capa ψ_d,) y el potencial electrocinético ζ (potencial zeta). Dependiendo del espesor de la capa de alta viscosidad Δ cerca de la superficie del sólido, el potencial electrocinético ζ puede aproximarse al valor del potencial de la capa de adsorción de los contraiones ψ_d o ser menor que éste. En algunos casos (por ejemplo, para el cuarzo), la diferencia entre el potencial electrocinético y el termodinámico puede estar relacionada con la hidratación ("hinchamiento") de la superficie del cuerpo sólido y la formación de una capa parecida a un gel, de difícil deformación, a la cual corresponde una parte de la caída del potencial [**1**]. La diferencia entre los potenciales ψ_d y ζ puede también estar vinculada con la microrrugosidad de la superficie de partículas en estado sólido: con la existencia en ésta de peldaños de crecimiento, afloramientos de dislocaciones y de otros defectos.

De este modo, actualmente, existen teorías que describen la relación entre los potenciales ψ_d y ψ_o, pero no hay una teoría semejante para los potenciales ζ y ψ_d. Al mismo tiempo, a diferencia de las magnitudes ψ_o y ψ_d cuyos valores absolutos no se pueden medir experimentalmente, el potencial electrocinético es una magnitud susceptible de medirse de modo directo y puede servir (a la par del espesor de la atmósfera iónica) como importante característica del grado de desarrollo de la parte difusa de la doble capa.

Electroforesis

La electroforesis, o sea, el movimiento de las partículas de la fase dispersa por acción del campo eléctrico exterior, transcurre en la mayoría de los casos en un líquido inmóvil; solamente cuando la electroforesis se observa en finos huelgos planos o en tubos capilares (microelectroforesis), el movimiento de las partículas tiene lugar en un líquido que se desplaza debido a la electroósmosis.

El trabajo antiguo sobre este tema ha sido revisado extensamente por Overbeek [**2**], y luego por Overbeek y Wiersema [**3**] y Obverbeek y Bijsterbosch [**4**]. La teoría de la electroforesis ha sido trabajada extensamente, pero aún sufre de un número de restricciones. Las partículas dispersas son supuestas normalmente esféricas y no conductoras, se supone que no hay conductividad anómala (entre el plano de deslizamiento y la superficie de la partícula), y los cálculos están restringidos a bajos potenciales. Una extensa discusión se puede ver en las monografías de Dukhin y Derjaguin [**5**] y Hunter [**6**]. Sin embargo, se han establecido nuevos tratamientos desde estas últimas [**7-22**], que han intentado mejorar las teorías previas en los siguientes aspectos:

- Efectos de conducción: conductividad superficial
- Partículas con polielectrolitos adsorbidos
- Diferentes formas de partículas: cilindros, elipsoides, esferoides, etc.
- Influencia de la concentración de las partículas.

Si unas partículas no electroconductoras relativamente grandes se encuentran en una solución de electrólito moderadamente diluida, la relación del radio de la partícula r al espesor de la atmósfera iónica $\delta = 1/\kappa$ es mucho mayor que la unidad: $r/\delta = \kappa r >> 1$. En este caso, el campo eléctrico exterior contornea las partículas también en la mayor parte de la superficie y paralelamente a ésta. Siendo así, la velocidad de movimiento de las partículas v_o, es caracterizada con precisión suficiente por la ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski en la forma:

$$v_o = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta E}{\eta} \qquad (4)$$

En la electroforesis de ***partículas electroconductoras***, la corriente eléctrica puede pasar también a través de las propias partículas, lo que conducirá a una deformación considerable de la forma de las líneas de fuerza en la proximidad de las partículas (**Fig. 4**). Sin embargo, por regla general, este fenómeno viene acompañado de efectos de polarización en las dobles capas junto a la superficie de las partículas (aparición de sobretensiones), y, como resultado, tales partículas, en especial si tienen dimensiones suficientemente pequeñas, pueden comportarse como no electroconductoras.

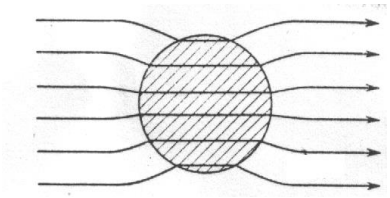


Figura 4.-Forma de las líneas de fuerza del campo exterior en partículas conductoras de la electricidad.

En la *electroforesis de partículas pequeñas rodeadas de una gruesa capa difusa de contraiones*, cuando $\kappa r = r/\delta << 1$, este análisis deja de ser válido. En este caso, la partícula coloidal resulta similar a un gran ion de cargas múltiples, que se encuentra en un medio dieléctrico. La carga $q"_1$ de este ion, considerado como un condensador esférico, está relacionada con el potencial de su superficie ζ por la conocida relación de la electrostática:

$$q"_1 = 4\pi\varepsilon\varepsilon_o r\zeta \qquad (5)$$

y la velocidad de electroforesis de las partículas es igual a

$$v_o = \frac{2\,\varepsilon\varepsilon_o\zeta E}{3\eta} \qquad (6)$$

Henry demostró que para partículas de cualquier forma, para cualquier relación de sus dimensiones y con el espesor de la atmósfera iónica $\delta = 1/\kappa$, la ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski puede escribirse en forma general:

$$v_o = \frac{k_1\,\varepsilon\varepsilon_o\zeta E}{\eta} \qquad (7)$$

donde el coeficiente numérico k_1 depende de la forma de la partícula y de la relación de su tamaño al espesor de la atmósfera iónica. Para partículas esféricas el coeficiente k_1 varía desde 2/3 hasta 1, al aumentar la magnitud κr (**Figura 5, curva 1**).

Para partículas anisométricas, las dimensiones a lo largo del campo son las más importantes. Así, por ejemplo, si largas partículas cilíndricas (filamentos) están situadas paralelamente a la dirección de las líneas de fuerza del campo eléctrico exterior, entonces debe compararse la longitud de las partículas *l* con el espesor de la atmósfera iónica, y si éstas están situadas a través de las líneas de fuerza, el que debe compararse es su radio r. En el primer caso la longitud de las partículas, por regla general, es mucho mayor que el espesor de la atmósfera iónica, y el campo exterior resulta paralelo a la superficie de las partículas; debido a ello, también el coeficiente k_1 es igual a 1 para cualquier radio de las partículas (véase la **Figura 5, recta 2**). Para partículas situadas perpendicularmente a las líneas de fuerza del campo, siendo pequeño el valor de κr, el coeficiente k_1 es igual a 1/2, y cuando κr es grande, dicho coeficiente también se hace igual a 1 (véase la **Figura 5, curva 3**). Si se trata de partículas electroconductoras grandes y de filamentos dispuestos a lo largo del campo, la corriente que fluye a través de las partículas ejerce una influencia considerable, lo que conduce a la disminución del coeficiente k_1 (véase La **fig. 5, curva 4**).

En las investigaciones posteriores de una serie de autores (J. Overbeek, F. Booth, D. Henry, S. S. Dujin) se analizó la influencia de la deformación de la doble capa al superponerse el campo eléctrico exterior (el ***efecto de relajación***) en la velocidad del movimiento electroforético de las partículas; resultó, por ejemplo, que para valores de κr próximos a la unidad, en presencia de contraiones de tres cargas, la deformación de la doble capa eléctrica provoca la disminución del coeficiente k_1 en un cuarto. Todas estas correcciones se deben tomar en cuenta al determinar el valor del potencial ζ por el método de electroforesis.

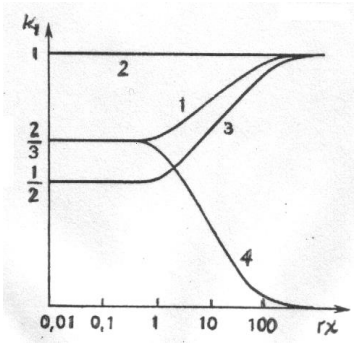


Figura 5.-Variación del coeficiente k_1 en función de la magnitud $r\kappa$ para partículas esféricas no conductoras (curva 1, k' = 0), partículas cilíndricas conductoras paralelas al campo (curva 2, k' = ∞), partículas cilíndricas no conductoras dispuestas paralelamente al campo (curva 3, k' = 0)) y perpendicularmente al campo (curva 4) y partículas de cualquier forma con k' = 1 (curva 4). k' es la conductividad relativa de las partículas comparadas con la del medio ($k' = \kappa_p/\kappa_o$)

El efecto de relajación resulta del tiempo definido requerido para el ajuste de la doble capa en un sistema en movimiento. El campo tiende a correr la doble capa de la partícula. Si la partícula se mueve en una dirección, los contraiones se mueven en la contraria, deformando la doble capa. La restauración de la doble capa por los contraiones en la nueva región de la solución en la cual entró la partícula requiere un tiempo definido. En promedio entonces, la doble capa no es concéntrica con la partícula y aparece un campo eléctrico opuesto al aplicado a la solución. Consecuentemente, la partícula ve un campo eléctrico ligeramente disminuido y viaja mas lentamente que lo que lo haría a mayores diluciones.
La corrección de relajación es difícil porque depende de la forma de la partícula. Se puede ver un ejemplo en la **Figura 6**,.
La relajación tiene muy poca influencia para valores muy chicos o muy grandes de κr y crece rápidamente al aumentar ζ.
De la movilidad electroforética $u = v/E$ se puede calcular el potencial zeta con la ecuación **[24]**:

$$\zeta = \frac{u\eta}{\varepsilon\varepsilon_o f(\kappa r)} \qquad (8)$$

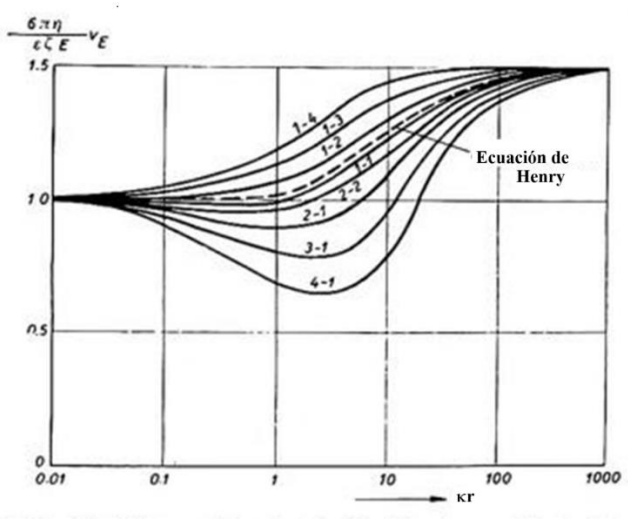


Figura 6: influencia de la relajación para diferentes tipos de electrólitos sobre una partícula negativa de ζ = -50 mV. La curva punteada corresponde a la ecuación de Henry, calculada sin tener en cuenta la relajación. [**23**]

donde η es la viscosidad de la solución intermicelar, κ es la inversa de la distancia de Debye, ε es la constante dieléctrica del medio intermicelar, ε_o la permitividad del vacío y $f(\kappa r)$ una función dada por:

$$f(\kappa r) = \frac{2}{\left[1 + \frac{1}{\quad}\right]} \qquad (9)$$

$$3\lfloor \quad 2(1 + 2{,}5/\kappa r\{1 + 2e^{-\kappa r}\})^3 \rfloor$$

para micelas esféricas de radio r [**25**] y

$$f(\kappa r) = \frac{1}{2}\left\lceil 1 + \frac{1}{(1 + 2{,}5/[\kappa r\{1 + 2e^{-\kappa r}\}])^2}\right\rceil \qquad (10)$$

para micelas cilíndricas con radio r [**25**].
La carga de la micela se calcula con [**27**]:

$$Q = 4\pi\zeta\varepsilon\varepsilon_o r(1 + \kappa r) \qquad [11]$$

Otros tratamientos teóricos para cuerpos esféricos, cilíndricos y de otras formas se pueden encontrar en literatura [**8,28-46**].

En la discusión siguiente la electroforesis se describe con la movilidad electroforética adimensional:

$$u_{ad} = \frac{3\eta e u}{2\varepsilon k_B T E_f} \qquad (12)$$

con lo que las relaciones clásicas de von Smoluchowski y Hückel adoptan la forma:

$$u_{ad} = 3\zeta/2 \qquad (13)$$

$$u_{ad} = \zeta \qquad (14)$$

y la fórmula de Henry [**47**] está dada por:

$$u_{ad} = \zeta f(\kappa r) \qquad (15)$$

Tratamientos teóricos para convertir la movilidad electroforética en potencial zeta en condiciones de polarización.

El término ***"polarización***" implica que la doble capa alrededor de la partícula se ve distorsionada por el movimiento de la partícula con respecto a su forma en equilibrio.

Dukhin y Semenikhin [**48]** estudiaron la influencia de la polarización en la movilidad electroforética de partículas esféricas con una doble capa delgada ($\kappa r > 25$), obteniendo:

$$u_{ad} = 3\zeta/2 - \frac{6\zeta(1 + 3m/z^2)\text{senh}^2(z\zeta/4) + [2z^{-1}(1 + 3m/z^2)\text{senh}(z\zeta/2) - 3m\zeta]\ln[\cosh(z\zeta/4)]}{\kappa r + 8(1 + 3m/z^2)\text{senh}2(z\zeta/4) - (24m/z^2)\ln[\cosh(z\zeta/4)} \qquad (16)$$

donde el segundo término representa la influencia de la polarización y m, el coeficiente de arraste adimensional iónico es el mismo para aniones y cationes:

$$m = \frac{2\varepsilon (k_B T/e)^2}{3\eta D} \qquad (17)$$

Se remite al trabajo original de Dukhin y Semenikhin [**48**] para extensiones de esta teoría, pero no se tratan aquí por no ser de aplicación en sistemas con surfactantes.

Influencia de la forma geométrica de las partículas.

Considérese un cilindro infinitamente largo y cargado positivamente de radio r, con una densidad de carga superficial pareja σ_o* rodeado por un electrólito z_+-z_- con concentraciones c_+ y c_-. El radio b fija el límite de la capa de Stern libre de carga. Van der Drift y col. [**9**] desarrollaron una teoría para la movilidad electroforética de partículas cilíndricas basadas en la ecuación de Hanry [**49**]. Una solución analítica aproximada fue hallada también por Philip y Wooding [**50**], aplicable a electrólitos asimétricos. De acuerdo con la ecuación de Henry, la movilidad electroforética de cilindros alineados con el campo eléctrico aplicado está dada por

$u^{|} = \varepsilon\psi_r/\eta$ (18)

y para cilindros perpendiculares al campo aplicado:

$$u^{\perp} = \frac{\varepsilon}{\eta}\left[\psi_r + 4r2\left[\int_0^r \frac{\psi}{r^5}\,dr - r^2\int_0^r \frac{\psi}{r^3}\,dr\right]\right] \quad (19)$$

De acuerdo con Phillip y Wooding [**50**], la doble capa difusa es separada en dos regiones, una interna con $r < r^*$, y la otra con $r \geq r^*$, donde r^* se define como $r^* > b$, con $z\text{-}F\psi(r^*)/N_A k_B T = 1$ (si el cilindro es +). Para la región interna, el término con el exponencial negativo (coiones) es despreciable, mientras en que la región externa se usa la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada. En el punto de transición ($r = r^*$) se supone que ψ y $d\psi/dr$ son continuos. Estos resultados pueden ser introducidos en las ecuaciones de Henry en forma más fácil que las soluciones numéricas de la ecuación de Poisson-Boltzmann.

De Keizer y col. [**51**] mostraron que la movilidad electroforética media de cilindros orientados al azar se obtiene con:

$u = u^{|}/3 + 2u^{\perp}/3$ (20)

o definiendo

$$1/B = 1/3 + \frac{2}{3F(\kappa r)} \quad (21)$$

$$u = \frac{\varepsilon\psi_r}{\eta B} \quad (22)$$

Stigter [**52**] extendió la prueba dada por Keizer y col. mostrando que la ecuación (**20)** es correcta aún en el caso de que el efecto de relajación sea tenido en cuenta. El campo aplicado debe ser débil, de modo que la movilidad y la conductividad sean independientes de la fuerza del campo.

Los límites de B y $F(\kappa r)$ son:

Para $\kappa r >> 1$	$F(\kappa r) = 1$ y $B = 1$
Para $\kappa r << 1$	$F(\kappa r) = 2$ y $B = 1{,}5$

Los resultados para la movilidad electroforética adimensional u_{ad} se presentan en la **Figura 7**, que muestra cómo depende la movilidad electroforética de Q, el número de cargas elementales por unidad de longitud del cilindro (nm^{-1}), y de κr, y en la **Figura 8** se muestra B, que sólo depende de κr en la región de Debye-Hückel ($\psi_r << 1$)

$$B_{(D\text{-}H)} = \frac{2{,}200 + 5{,}882\kappa r + (\kappa r)^2}{1{,}4667 + 3{,}935\kappa r + (\kappa r)^2} \quad (23)$$

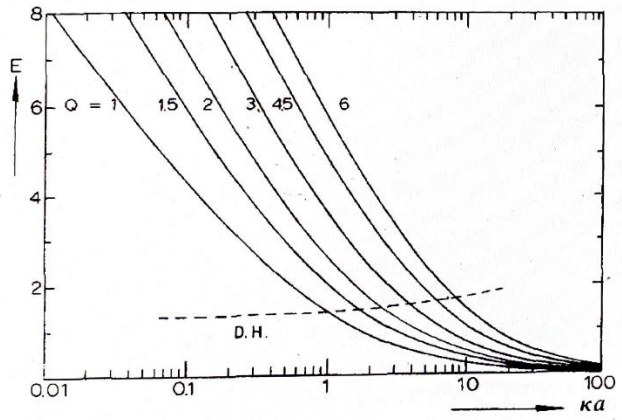


Figura78: movilidad adimensional E vs. κr a varias densidades de carga lineales Q, Electrólitos 1:1. Debajo de la línea punteada se aplica la aproximación de Debye-Hückel [**9**].

La **Figura 8** muestra que Q prácticamente no influye sobre B por encima de $\kappa r = 5$, puesto que ψ_r permanece debajo de 1 aún para altos valores de Q. Aún a bajos valores de κr, la influencia de Q sobre B permanece pequeña.

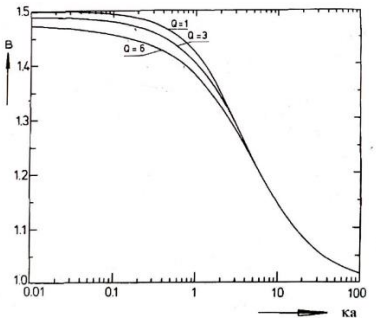


Figura 8: influencia de Q y κr sobre B. Los valores para $Q \rightarrow 0$ coinciden prácticamente con los de Q = 1 nm^{-1}[**9**].

Las **Figuras 9 y 10** muestran la influencia de las valencias de contraiones y coiones sobre u_{ad} y B. Los contraiones bivalentes bajan B más fuertemente que los monovalntes para un dado valor de κr. A altos valores de κr, donde se aplica la aproximación de Debye-Hücel, B no es afectado por la valencia de los iones.

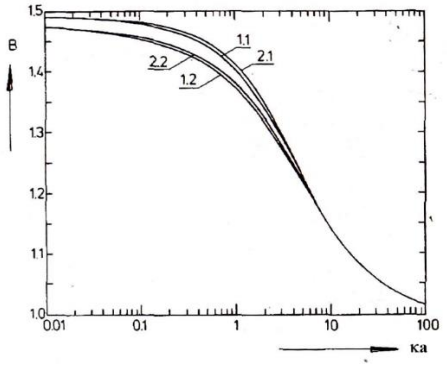


Figura 9: Influencia de la valencia del electrólito (z_+-z_-) sobre B para Q = 3 nm^{-1}. [**9**].

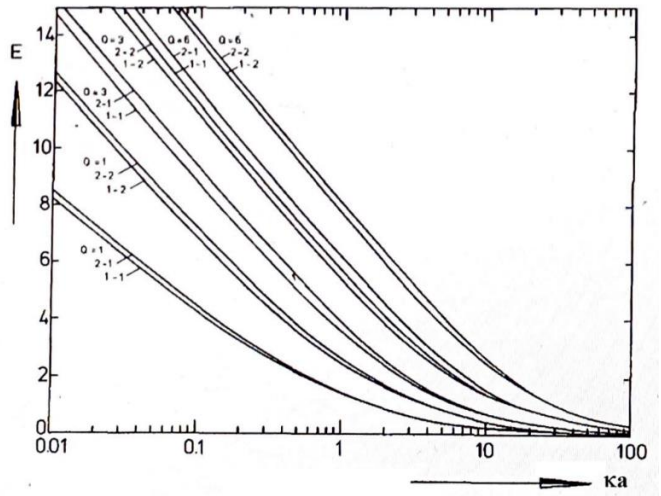


Figura 10: Movilidad adimensional para diferentes tipos de electrólito (z_+-z_-) y tres valores de Q (1, 3 y 6 nm^{-1}) [**9**].

Influencia de la concentración de las partículas

Las teorías de electroforesis de partículas coloidales han sido deducidas principalmente para una partícula aislada [**8, 53-63**]. Las teorías dedicadas a sistemas concentrados o a electroósmosis a través de un lecho de partículas coloidales son muchas menos. Las teorías de Levine y Neale [**10**] y Kozak y Davis [**64-66**] para la electrocinética de un conglomerados de partículas coloidales toman en cuenta las interacciones entre partículas del modelo de células de Kuwabara [**67**] en el cual cada partícula se considera rodeada por una

célula virtual de tal forma que la razón en volumen partícula/solución en cada célula es igual a la que hay en la totalidad del sistema y la vlocidad del fluido es cero en la superficie externa de la célula.

Levine y Neale [**10**] mostraron que en el límite de dobles capas delgadas alrededor de las partículas ($\kappa r >> 1$) siendo κ la inversa de la distancia de Debye y r el radio de las partículas, la movilidad electroforética es descripta por la fórmula de von Smoluchowski [**53]** para una única partícula con doble capa eléctrica delgada. Ellos dedujeron una expresión para la movilidad de partículas esféricas aplicable para bajos potenciales ζ y cualquier valor de κr, mostrando que cuando κr decrece y/o la fracción en volumen de las partículas aumenta (decrece la porosidad), la movilidad rápidamente decrece debido a la superposición de las dobles capas que rodean a las partículas.

Kozak y Davis [**64**] extendieron la teoría de Levine y Neale [**10**] al caso de un arreglo de cilindros circulares. Kozak y Davis [**65, 66**] también desarrollaron una teoría más general para la electrocinética de suspensiones concentradas y medios porosos aplicables a cualquier valor de potencial ζ pero que ignora la superposición de dobles capas eléctricas.

La teoría de Levine y Neale [**67**], despreciando los efectos de relajación da:

$$u = \frac{\varepsilon \psi_r f(\kappa r,\Phi)}{\eta} \qquad (24)$$

La función $f(\kappa r,\Phi)$ es un factor de corrección, cuyo valor puede verse en la **Figura 11** para varios valores de κr y de fracciones en volumen de la fase dispersa Φ. Puede verse que cuando crece la interacción de las dobles capas eléctricas dentro de las zonas interpartícula, la movilidad decrece rápidamente. Para una esfera aislada única ($\Phi \rightarrow 0$) la solución se reduce a la de Henry. Para $\kappa r \rightarrow \infty$, $f(\kappa r,\Phi) \rightarrow 1$ para cualquier valor de Φ. Para Para $\kappa r \rightarrow 0$, $f(\kappa r,\Phi) \rightarrow 0$ para cualquier valor de $\Phi < 1$.

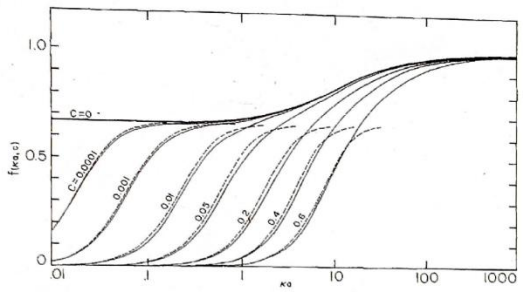


Figura 11: Gráfico de $f(\kappa r,\Phi)$ vs. κr para varios valores de Φ (líneas sólidas, teoría de Levine y Neale, punteadas, teoría de Moller y col. [**10**].

Para $\kappa r >> 1$ (partículas grandes con dobles capas eléctricas delgadas) el análisis de Levine y Neale muestra que:

$$f(\kappa r,\Phi) = 1 - (\psi_b/\psi_r) \qquad (25)$$

para cualquier valor de ψ_r (potencial en la superficie de cada esfera) y Φ. En esta expresión ψ_b es el potencial a una distancia b de la esfera debido solamente a efectos de la doble capa eléctrica (siendo b la mitad de la distancia entre los centros de dos partículas vecinas). La relación vale [**68**]:

$$(\psi_b/\psi_r) = \frac{\kappa r}{\kappa b \cosh(\kappa b - \kappa r) - \operatorname{senh}(\kappa b - \kappa r)} \qquad (26)$$

Para $\kappa r << 1$ (partículas pequeñas y dobles capas gruesas) , donde la teoría de Levine-Neale es aplicable sólo para pequeños valores de ψ_r , se ve que [**68]**

$$f(\kappa r,\Phi) = \frac{1}{45(1 - \Phi)} [10\Phi^{-1} - 18\Phi^{-2/3} + 15 - 9\Phi^{1/3} + 3\Phi - \Phi^2] \qquad (27)$$

para todos los valores físicamente obtenibles de Φ. Cuando $\kappa r \rightarrow 0$, $f(\kappa r,\Phi) \rightarrow 0$ para cualquier valor de Φ. > 0.

Moller y col. [**69**] publicaron una fórmula aproximada simple para $f(\kappa r,\Phi)$ para el caso de $\kappa r << 1$. A pesar de no tener en cuenta las interacciones hidrodinámicas, la predicción es sorprendentemente buena:

$f(\kappa r,\Phi) = (2/3)[1 - (\psi_b/\psi_r)]$ (28)

con (ψ_b/ψ_r) obtenida con la fórmula (**26**). Esta ecuación es estrictamente válida sólo para pequeños Φ con la doble capa eléctrica llenando completamente la celda que rodea a la partícula, pero ha sido indicado por Long y Ross [**70**] que la ecuación (**28**) puede ser aceptable en la práctica para $\kappa r << 1$. La solución de la ecuación (54) se incluyó en la **Figura 11** para permitir la comparación con la teoría de Levine-Neale.

La fórmula de Levine y Neale [**10**] para la movilidad aplicable a cualquier valor de κr (con bajos potenciales ζ) involucra una integración numérica y no es siempre conveniente para cálculos prácticos de movilidad. Se ha propuesto un método aproximado para deducir fórmulas de movilidad simples para partículas únicas con bajo potencial ζ sin involucrar la integración numérica [**71,72**].

Ohshima [**73**] dedujo una expresión general para la movilidad para una aglomeración de partículas coloidales esféricas idénticas en suspensión concentrada sobre la base del modelo de celda de Kuwabara [**67].** Este expresión es una función de κr, y de la fracción en volumen de las partículas (o la porosidad). Tiende a las expresiones de movilidad deducidas por Levine y Neale [**10]** para bajos potenciales ζ y a la deducida por Kozak y Davis [**66]** para el caso de dobles capas no superpuestas.

El modelo de partículas concentradas se muestra en la **Figura 12**.

La ecuación general para la movilidad *u* deducida por Ohshima es:

$$u = \frac{a^2}{9}\int_a^b \left[1 - \frac{3r^2}{a^2} + \frac{2r^3}{a^3} - \frac{a^3}{b^3}\left(\frac{2}{5} - \frac{r^3}{a^3} + \frac{3r^5}{5a^5}\right)\right] G(r)dr - \frac{2a^2\rho_{el}^{(0)}(b)Y(b)}{9\eta}\left(1 + \frac{b^3}{a^3} - \frac{9b^2}{5a^2} - \frac{a^3}{5b^3}\right) \quad (29)$$

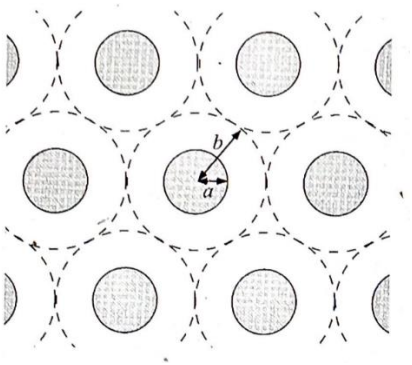


Figura 12.: Partículas esféricas de radio r en suspensión concentrada en el modelo de celdas [**67]**. Cada esfera está rodeada de una célula virtual de radio externo b, La razón de volúmenes de partículas ϕ está dada por $\phi = (r/b)^3$, y la porosidad ε por $\varepsilon = 1 - \phi$. [**73**].

donde *a* es el radio de la partícula y

$$G(r) = -\frac{e}{\eta r}\frac{dy}{dr}\sum_{i=1}^{N} n_i^{\infty} z_i^2 \exp(-z_i y)\phi_i(r) \quad (30)$$

siendo e la carga elemental, $y = e\psi^{(0)}/k_BT$ es el potencial eléctrico escalado, η es la viscosidad del medio, n_i^{∞} es la concentración de equilibrio (densidad en número) de la especie i-ésima, las funciones $\phi_i(r)$ y Y(b) se obtienen resolviendo las ecuaciones electrocinéticas fundamentales [**74,75**]:

$$L\phi_i = \frac{dy}{dr}\left(\frac{z_i d\phi_i}{dr} - \frac{2\lambda_i h}{e\,r}\right) \quad (31)$$

$$L(Lh) = G(r) \quad (32)$$

$$LY = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}\sum z_i^2 e^2 n_i^0(r)(Y - \phi_i) \quad (33)$$

siendo L es el operador:

$$L = \frac{d}{} \frac{1}{} \frac{d\,r^2}{} \quad (34)$$

dr r^2 dr

y λ_i el coeficiente friccional. La densidad de carga espacial resultante de los iones electrolíticos $\rho_{el}^{(0)}$ está dada por la expresión:

$$\rho_{el}^{(0)}(r) = \sum z_i e n_i^0 \exp(-z_i y) \qquad (35)$$

y la densidad electrolítica en la superficie de la partícula n_i^0 por:

$$n_i^0 = n_i^\infty \exp(-z_i y) \qquad (36)$$

La ecuación (**29)** puede ser resuelta para varios casos límites. En particular, si $b \to \infty$, entonces $\rho_{el}^{(0)}(b) \to 0$ y $\phi \to 0$, se obtiene la movilidad para una esfera única aislada:

$$u = \frac{a^2}{9}\int_a^\infty \left[1 - \frac{3r^2}{a^2} + \frac{2r^3}{a^3}\right](r)dr \qquad (37)$$

Si la carga espacial en la superficie de la celda virtual debida a la superposición de las dobles capas se desprecia, es decir, si $\rho_{el}^{(0)}(b) = 0$, la ecuación (**29)** se reduce a la de Kozak y Davis [**66**]:

$$u = \frac{a^2}{9}\int_a^b \left[1 - \frac{3r^2}{a^2} + \frac{2r^3}{a^3} - \frac{a^3}{b^3}\left(\frac{2}{5} - \frac{r^3}{a^3} + \frac{3r^5}{5a^5}\right)\right] G(r)dr \qquad (38)$$

Para potenciales ζ bajos se obtiene la expresión de Levine y Nearle [**10**]:

$$u = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{3\eta(1-\phi)}\int_a^b \left[1 - \frac{a^3}{r^3} + \frac{3a^5}{r^5} + \frac{\phi}{10}\left(1 - \frac{10r^3}{a^3} + \frac{6a^5}{r^5}\right)\right] d\psi^{(0)}dr \qquad (39)$$

que está en la siguiente relación con el potencial ζ:

$$u = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta}\left[(2/3)\left(1 + \frac{1}{2(1 + 1/\kappa a)^2}\right)M_1(\kappa a,\phi) + M_2(\kappa a,\phi)\right] \qquad (40)$$

donde

$$M_1(\kappa a,\phi) = 1 - \frac{3\phi}{(\kappa a)^2(1-\phi)}(1 + \kappa a, Q) + \frac{(\kappa a)^2}{5P}\frac{1}{\phi^{2/3}}\left(1 + \frac{1-\phi}{3} - \frac{3}{1-\phi} - \frac{\phi^{1/3}}{1-\phi}\right) \qquad (41)$$

y

$$M_2(\kappa a,\phi) = \frac{2(\kappa a)^2(1 + /2)}{2P(1-\phi)}\left(\phi^{1/3} + \frac{1}{\phi^{2/3}} - \frac{9}{5\phi^{1/3}} - \frac{\phi^{4/3}}{5}\right) \qquad (42)$$

$$P = \cosh[\kappa(b - a)] - \frac{1}{\kappa b}\operatorname{senh}[\kappa(b - a)] = \cosh[\kappa a(\phi^{-1/3} - 1)] - \frac{1}{\kappa a}\operatorname{senh}[\kappa a(\phi^{-1/3} - 1)] \qquad (43)$$

y

$$Q = \frac{1 - \kappa b.\tanh[\kappa(b - a)]}{\tanh[\kappa(b - a)] - \kappa b} = \frac{1 - \kappa a\,\phi^{-1/3}.\tanh[\kappa a(\phi^{-1/3} - 1)]}{\tanh[\kappa a(\phi^{-1/3} - 1)] - \kappa a\phi^{-1/3}} \qquad (44)$$

La **Figura 13** muestra la relación entre la resolución exacta de la movilidad de sistemas concentrados y el valor calculado con la ecuación de von Smoluchowski.

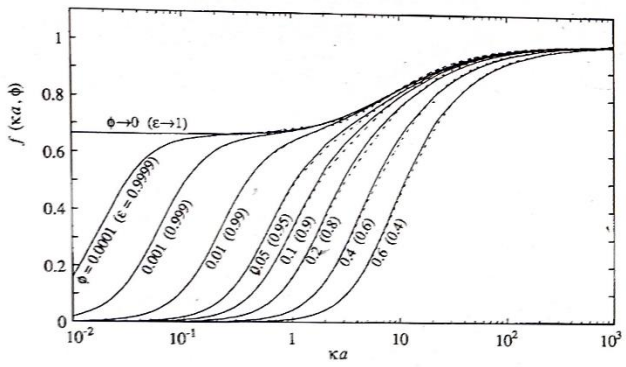


Figura 13: Razón $f(\kappa a\phi) = u/u_S$, donde $u_S = \varepsilon\varepsilon_0\zeta/\eta$es la fórmula de movilidad de von Smoluchovski, para pertículas coloidales esféricas de radio a en suspensiones concentradas en función de κa para varios valores de la fracción en volumen de las partículas ϕ, (porosidad $\varepsilon = 1 - \phi$) [**73**].

Este tipo de ecuaciones es particularmente útil en emulsiones y espumas concentradas.

El número de transporte

La fracción de la corriente total transportada por cada tipo de ion está relacionada directamente con sus movilidades y si son muy móviles, transportan una gran proporción de la corriente total. Se denomina ***número de transporte o de transferencia*** a la proporción de la corriente transportada por cada ion y su definición (para una sal 1:1) es:

$$T^+ = t^+ = T_+ = t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \qquad (45)^{cc}$$

y

$$T^- = t^- = T_- = t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \qquad (46)$$

donde u_i es la movilidad del ion i. Obviamente, $t_+ + t_- = 1$. Se puede retroceder a partir de esa definición y expresar el número de transporte en términos de las conductividades molares: utilizando $\lambda_\pm = zu_\pm F$ se obtiene:

$$t_\pm = \frac{\lambda_\pm}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_\pm}{\Lambda_m} \qquad (47)$$

o

$$\lambda_\pm = \Lambda_m t_\pm \qquad (48)$$

Por consiguiente, si se tiene una forma independiente de medir números de transporte, se pueden establecer las conductividades iónicas individuales y luego las movilidades.

Métodos Electroforéticos

El método de Hittorf

El método de Hittorf usa una celda dividida en tres compartinmientos. Se pasa una cantidad de electricidad it (i = intensidad, t = tiempo). En el cátodo se descarga una cantidad it/z_+F de cationes, pero una cantidad $t_+(it/z_+F)$ se mueve hacia la región catódica. El,cambio neto de cationes en la región cerca del catódo es $-(it/z_+F) + t_+(it/z_+F) = -(1-t_+)(it/z_+F) = -t_-(it/z_+F)$. Por consiguiente, la medida de la composición en el compartimiento catódico proporciona t_-, el número de transporte del anión. De la misma forma, el cambio de composición de aniones en la solución anódica proporciona $-t_+(it/z_-F)$.

[cc] Hay una cierta anarquía en la notación, se puede encontrar cualquiera de las indicadas.

El método clásico de Hittorf es simple, pero requiere un buen conocimiento analítico para determinar el número de transporte de las soluciones electrolíticas. Este es, para una especie iónica particular, la fracción de la corriente total portada por esa especie, y se calcula dividiendo la movilidad *u* multiplicada por la carga total llevada por una especie entre la suma de las movilidades multiplicadas por las cargas de todas las especies conductoras existentes en la solución. Teniendo en cuenta la gran similaridad entre la movilidad iónica y la electroforesis, este método se puede usar para esta última determinación. Cuando la corriente i fluye en un tubo lleno con una solución homogénea de conductividad específica κ conteniendo una concentración c del material coloidal (**Figura 14**), la cantidad de material Δm que pasa a través de una sección transversal del tubo A en el tiempo Δt está dada por:

$$\Delta m = AEu\Delta t.c = \frac{iu\Delta t.c}{\kappa} \qquad (49)$$

O

$$u = \frac{\kappa \Delta m}{ic\Delta t} \qquad (50)$$

donde E es la fuerza del campo eléctrico y $u = v/E$ es la movilidad. La cantidad Δm se encuentra como un exceso cerca de un electrodo y como un defecto cerca del otro.

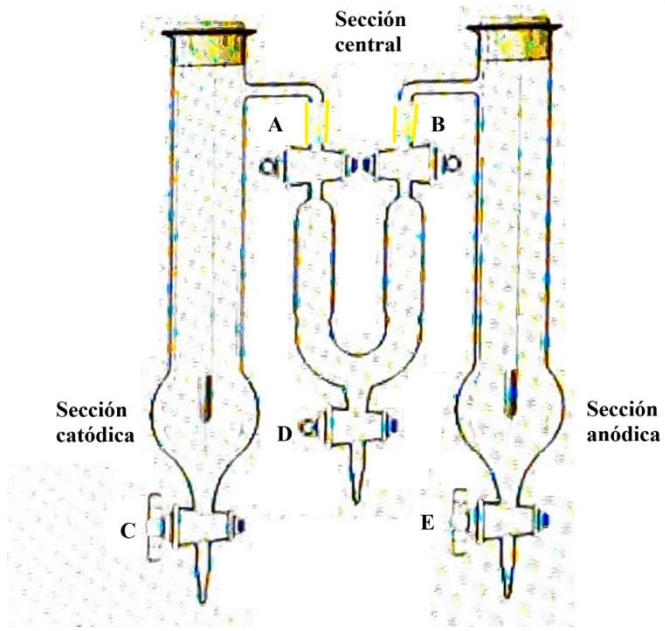


Figura 14: Aparato de Hittorf

El aparato está dividido en tres secciones: anódica, catódica y central, en donde el contenido se puede contactar o separarse con los robinetes A y B. Se usa una sola solución, cuya concentración inicial, en % es la misma en todas las secciones. Antes de iniciar el experimento el circuito externo está abierto. Con A y B abiertos, C, D y E cerrados, se conecta la fuente de electricidad. El sistema de energía debe ser regulado para mantener constante la corriente. La celda debe estar conectada en serie con un culombímetro. Después de transcurrido el tiempo apropiado, se desconecta el circuito externo, se cierran los robinetes A y B y se desconectan las secciones (unidas con tubos de goma) y se recolectan los contenidos de cada sección.
Para ello se sacan los tapones y se abren C y E. se recolectan y pesan los contenidos de cada sección. Se analiza entonces el contenido de cada una de ellas, siendo el contenido de la central igual al inicial (es decir, no cambia). Se determinan las cantidades de cada soluto en cada sección y se calcula el número de transporte de cada ion.

El método del límite móvil

El método consiste en colocar una solución de la sal de interés MX en la mitad inferior de un tubo vertical estrecho de sección interna S. Se selecciona una sal NX tal que N^+ es más móvil que M^+. se prepara una solución de NX y se coloca encima de la de MX en el tubo de modo que haya una frontera clara. Se hace

pasar una corriente i durante un tiempo t. Los X^- se mueven hacia el ánodo hacia abajo, y los M^+ y N^+ hacia arriba, hacia el cátodo. La cantidad de cationes transportados por la cantidad de electricidad it/F es $T^+(it/F)$, su carga es z_+, si están en una concentración c, el volumen barrido es $T^+(it/z_+cF) = xS$, y detectando el cambio de posición x de la frontera para una serie de tiempos, se tiene T^+ de M^+.
Una de las formas de aplicarlo es el de Burton, efectuado en el aparato de la **Figura 15**.

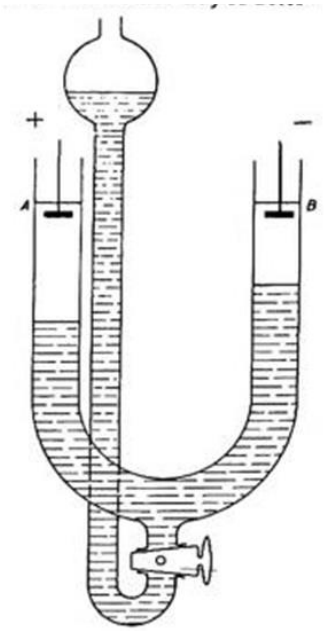


Figura 15: Tubo en U de Burton. [221]

El límite neto se forma permitiendo que la solución de MX suba lentamente desde un robinete de orificio estrecho debajo del líquido sobrenadante.
La parte inferior del tubo en forma de U se llena con la solución coloidal y la parte superior con el medio de dispersión. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos, A y B, los límites se desplazan y el movimiento se puede medir bastante fácilmente, permitiendo concluir el signo de la carga y la velocidad electrocinética de las partículas.
Para evitar perturbaciones causadas por los productos de electrólisis, se ha recomendado colocar los electrodos en compartimientos laterales y usar los electrodos A y B sólo para efectuar estas mediciones [222]. Para asegurar que las partículas migren a la misma velocidad cuando se mueven en el sobrenadante, éste debe tener la misma composición que el líquido intermicelar. La electrólisis en los electrodos puede generar bproductos más pesados que el líquido, conduciendo a la contaminación de los límites, para lo cual se pueden añadir otros dos tubos en U que permitan sedimentar a los productos formados.
Tiselius mejoró este método introduciendo secciones deslizantes para permitir la formación de un límite bien definido, una sección transversal rectangular que mejora el intercambio de calor y permite localizar el límite ópticamente, y alojamientos electródicos muy grandes con electrodos reversibles Ag/AgCl/Cl^- concentrado. La celda de Tiselius se puede ver en la **Figura 16.**
La posición del límite es usualmente determinada por el método de Schlieren, basado en la diferencia en el índice de refracción del sol y el sobrenadante. El efecto de un gradiente de índice de refracción en el límite se ilustra en la **Figura 17**. Sólo los haces que pasan a través de la la región de la solución con un gradiente de índice de refracción se refractan, siendo el ángulo que forman con la horizontal una medida de dicho gradiente. En el gradiente el índice de refracción aumenta hacia abajo. Consecuentemente, la velocidad de la luz (c/η) decrece hacia abajo, y un frente de ondas que es vertical cuando entra en el gradiente se inclina gradualmente hacia adelante, siendo el ángulo de inclinación proporcional al índice de refracción y a la longitud del camino de la luz en el gradiente.
Uno de los métodos usados para registrar los patrones de Schlieren es el de Philpot-Svensson, mostrado en la **Figura 18**
Las condiciones para poder interpretar la electroforesis de límite móvil en términos de electroforesis son sólo dos:

Cuando la contribución del coloide a la conductividad de la solución es despreciable, de modo que no hay un aumento en escalón en la conductividad y en el campo eléctrico en el límite. Esta condición es frecuentemente fácil de producir en un coloide diluído.
En un sistema estrictamente de tres iones, en el cual la movilidad de los iones más lentos puede ser determinada.

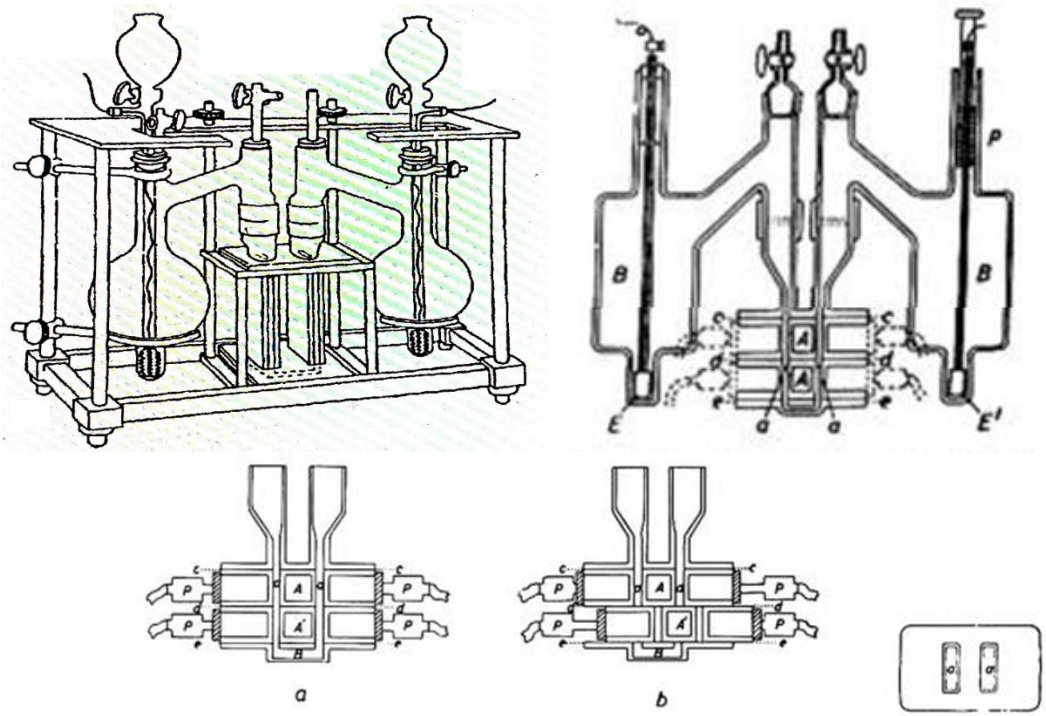


Figura 16: arriba: aparato completo de Tiselius. Abajo izquierda: El uso de las secciones deslizantes de la celda de Tiselius. La parte inferior contiene el sol y la superior la solución clara. a) Posición de trabajo, (b) Posición de llenado de la parte superior, luego que la inferior ha sido llenada con el sol. Derecha: sección transversal horizontal del tubo el U.

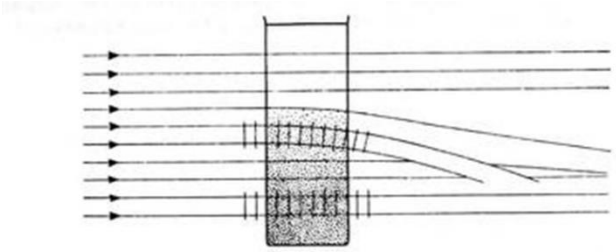


Figura 17: La refracción de los haces de luz en la región del gradiente horizontal de índice de refracción (en el límite electroforético) en el método de Schlieren. En los rayos del medio se ha indicado la dirección del frente de ondas.

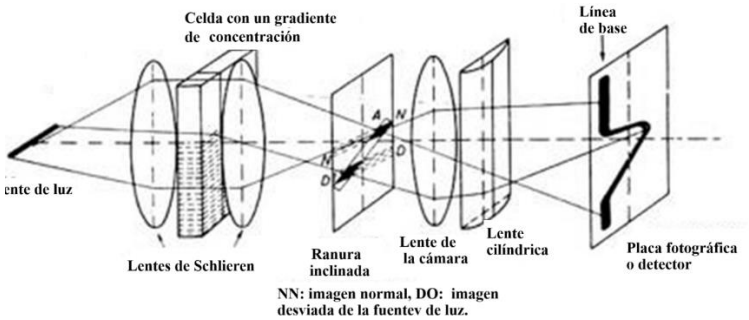


Figura 18: Método de Schlieren de rendija diagonal o de Philpot-Svensson.

La **Figura 19** muestra el análisis de los frentes de avance de los componentes de plasma humano durante una electroforesis, mediante el método de Schlieren.

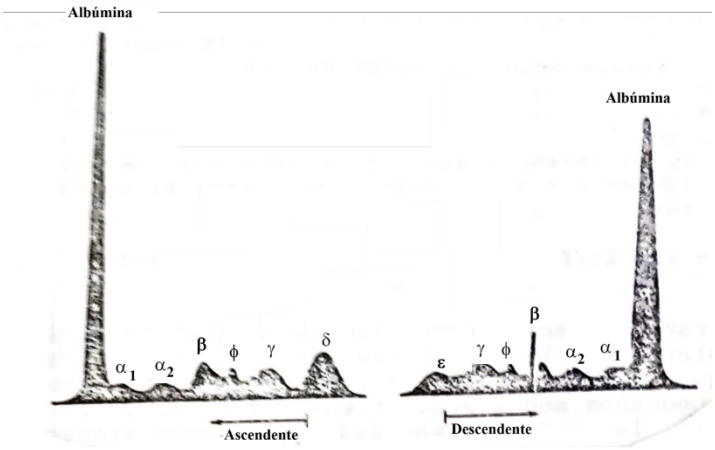


Figura 19: Modelos electroforéticos de Schlieren para plasma de sangre humana normal.

Electroforesis de trazadores.

La medición de la movilidad de partículas muy pequeñas presenta siempre problemas que no han sido resueltos completamente por el método del límite móvil, debido a que comúnmente sufre de anomalías en el límite y la presencia de iones líderes extraños.

El método de trazadores fue aplicado exitosamente por Brady [223], luego por Mysels y sus colaboradores [224-226] y por Morini y Schulz [97]. En principio puede ser usado con trazadores radioactivos, si pueden ser incorporados irreversiblemente a las partículas coloidales. Pero Mysels y sus colaboradores usaron colorantes hidroinsolubles que sólo pueden ser transportados dentro de las micelas cuya movilidad querían determinar. Su aparato se muestra en la Figura 20.

La **figura** [**96**] muestra una versión del método de transferencia (de Hittorf) para la determinación precisa del transporte de un trazador fuera del compartimiento central permitiendo una relativamente alta densidad de corriente entre electrodos de Ag/AgCl. La solución trazadora contiene una cantidad muy pequeña de un trazador determinable analíticamente, que marca al soluto bajo estudio. El trazador no afecta significativamente las otras propiedades de la solución, que son las mismas que las de la solución no marcada en las partes adyacentes del aparato. Esto significa que sometidas a electroforesis, las partículas marcadas se mueven en un medio homogéneo.

Las cinco secciones diferentes del tubo se pueden llenar y vaciar separadamente. En el comienzo de la corrida el tubo central es llenado con solución marcada, las secciones adyacentes a ambos lados con solución sin marcar, y los dos compartimientos electródicos son llenados con solución concentrada de NaCl. Luego que se establece el equlibrio térmico, los robinetes de tres vías 1 y 2 se abren y se pasa corriente continua, causando que las partículas marcadas dejen el tubo central a través de uno de los robinetes hacia el electrodo polarizado con carga opuesta a las partículas.

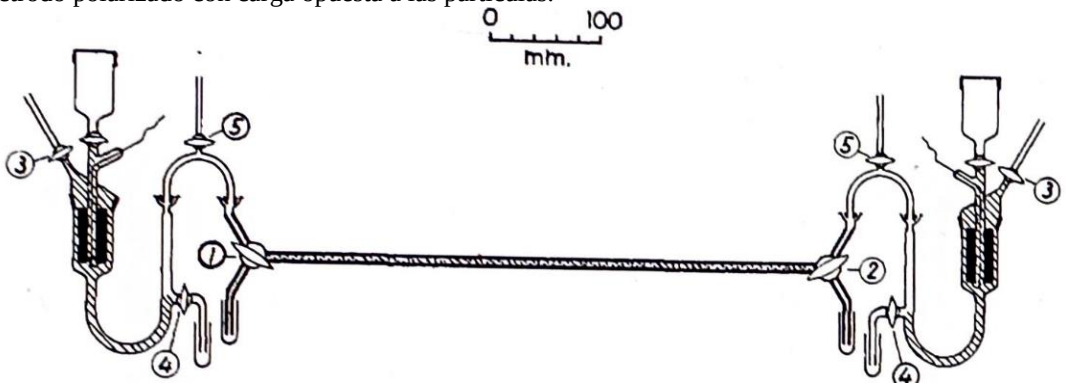


Figura 20. celda de electroforesis libre en líquido con trazadores. El tubo central horizontal es el único que inicialmente contiene la solución con trazador. Los puntos indican la porción ocupada por la solución marcada en el comienzo de la corrida y la zona con rayas oblicuas, la ocupada por la solución concentrada de cloruro de sodio.La porción clara indica la solución no marcada.[**96**]

El límite entre la solución marcada y la no marcada es borrosa debido a difusión, electroósmosis y convección térmica (**Figura 21**).

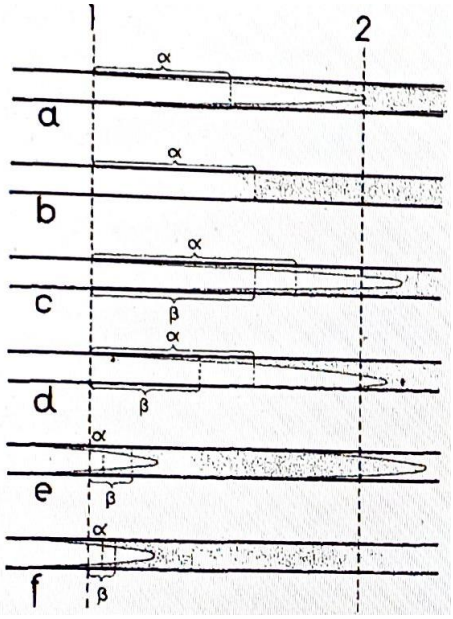


Figura 21; forma esquemática del límite entre solución marcada y no marcada bajo varias condiciones. La zona de puntitos es la de la solución marcada. El volumen entre 1 y 2 está originalmente ocupado por la solución con trazador. α indica la proporción del volumen que realmente se fue por la solución sin trazador y β indica la proporción calculada, a: sin convección ni difusión, b: efecto de la convección y difusión, c: transporte demasiado grande, d: diferencia de densidad, e: alta velocidad electroosmótica, f: lo mismo con la solución con trazados más allá de 2. .[**96**]

Inicialmente el tubo horizontal central se llena con la solución micelar marcada con el trazador, luego que se establece el equilibrio, se pasa una corriente eléctrica durante un intervalo de tiempo conocido (2 a 4 horas). En general el proceso de electroforesis se detiene cuando un 70 % de la solución marcada ha abandonado el tubo central. Se determina la concentración del material marcado en las solución del tubo central. Se miden las cantidades siguientes: el volumen del tubo central V, la corriente promedio que corre a través de la celda I, la concentración inicial del trazador en el tubo central c_o, la concentración del trazador en el tubo central al finalizar el experimento, c, el tiempo de duración de la corrida t y la conductividad específica de la solución κ. La movilidad electroforética de las especies cargadas $u = v/E$ se puede calcular con [224:

$$u = v/E = \frac{\kappa v}{I/A} = \frac{\kappa \Delta V/At}{I/A} = \frac{\kappa \Delta V}{It} = \frac{\kappa(c_o - c)V}{Itc_o} \qquad (51)$$

donde ΔV es el volumen de la solución arrastrada por las partículas al abandonar el tubo central, y A la sección transversal del tubo. La ecuación puede presentarse también como:

$$\mu = \frac{\lambda_o}{it}\frac{(m_o - m)}{m_o}V \qquad (52)$$

donde λ_0 es la conductividad de la solución, *i* es la corriente que fluyó durante el tiempo t, V es el volumen del líquido entre los robinetes y m_o y m son las concentraciones inicial y final del trazador.

Para su éxito el método depende de la provisión de una corriente estable durante un largo período de tiempo y entonces requiere un apropiado par de electrodos reversibles. También se debe tener cuidado de evitar un calentamiento excesivo y el pretratamiento de la grasa de los robinetes (es recomendable usar robinetes de teflón), pero Stigter y Mysels [226] informaron datos de alta precisión para micelas de dodecilsulfato de sodio (SDS) en agua usando Naranja OT y Aceite Rojo N 1700 como colorantes trazadores.

Un aparato alternativo fue descrito por Mysels y Hoyer [227], quienes también explicaron por qué el flujo electroosmótico en los ajustes porosos usados para aislar la sección central no interfiere con las mediciones. Morini y Schulz) [**97**] presentaron un modelo modificado de uno de literatura [1] (**Figura 1MS** que es una versión mucho más económica y fácil de operar del aparato de Hoyer y col. Todas las partes de vidrio están unidas con tubos de látex, y el tubo lateral de plástico para equilibrar la presión hidrostática a ambos lados de la celda fue construído con tubo para suero medicinal.

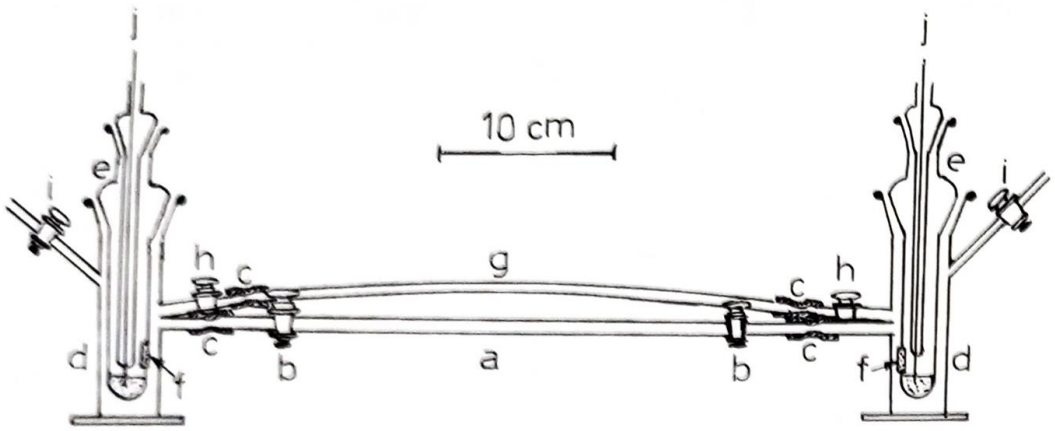


Figura 22: Celda para electroforesis de trazador. Un tubo separable (a) hecho con una pipeta de 2 cm^3 con dos robinetes de teflón en los extremos (b), conectado con tubos de goma (c) a los alojamientos de los electrodos (d) con electrodos de calomel saturado (e), placa porosa (f), una conexión auxiliar (g) con robinetes de teflón (h), además los robinetes i y la conexión al aparato de electroforesis (j). Antes de iniciar la corrida el tubo a es llenado con la solución marcada entre los dos robinetes b, incluyendo el canal del robinete que tenía el mismo radio que el tubo. El exceso de solución marcada es eliminado cuidadosamente y el tubo es conectado a los alojamientos de electrodos d con c. El resto del aparato es llenado con la solución micelar no marcada, con los robinetes h e i abiertos para asegurar el equilibrio hidrostático. Se colocan los electrodos de calomel e en d y la celda es inmersa en un baño termostático. Luego de esperar una hora para establecer la temperatura de trabajo, se cierran h e i y se abren los robinetes b. se impone el potencial de trabajo (~ 500 V) a los electrodos de calomel. El tiempo de la corrida se regula a fin de tener la migración de alrededor de la mitad del contenido de la celda. Al final de la corrida se desconectó la fuente de poder, se cerraron los robinetes b y el tubo a se desconectó del resto. Luego de una cuidadosa eliminación de la solución remanente, el contenido del tubo y los canales de los robinetes b fue analizado. [97].

Morini y Schulz estudiaron la movilidad electroforética de micelas de hidróxido de dodeciltrimetilamonio (DTAOH) marcadas con Sudan Negro B, un colorante oleosoluble que no está cargado en medio alcalino como el de las soluciones de DTAOH. Su concentración se midió espectrofotométricamente a 600 nm. La movilidad electroforética se calculó con el método de Hoyer *et al*. [224], usando las siguientes ecuaciones para calcular el potencial zeta (ζ):

$$\zeta = \frac{\mu\eta}{\varepsilon\varepsilon_o f(\kappa a)} \qquad (53)$$

donde μ es las movilidad electroforética de las micelas, η la viscosidad del medio, κ la inversa de la distancia de Debye, ε la constante dieléctrica del medio, ε_o la permitividad del vacío, y la función $f(\kappa a)$ está dada por [228]:

$$f(\kappa a) = (2/3)\left[1 + \frac{1}{2(1 + 2{,}5\kappa a[1 + 2e^{-\kappa a}])^3}\right] \qquad (54)$$

para micelas esféricas de radio a [226] y

$$f(\kappa a) = (1/2)\left[1 + \frac{1}{2(1 + 2{,}5\kappa a[1 + 2e^{-\kappa a}])^2}\right] \qquad (55)$$

para micelas cilíndricas de radio a [229]. La carga de la micela se calculó con [27]:

$$Q = 4\pi\zeta\varepsilon\varepsilon_o(1 + \kappa a) \qquad (56)$$

Las movilidades electroforéticas medidas fueron $(3{,}94 \pm 0{,}08)\times10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ a la concentración total C_T = 0,03197 $mol.dm^{-3}$ y $(2{,}11 \pm 0{,}05)\times10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ a C_T = 0,08607 $mol.dm^{-3}$ (nivel de confianza de los errores 0,90). Los valores determinados son similares a los hallados a 25 °C para otros surfactantes como clorhidrato

de [230] 230.-dodecilamina ($3{,}62\times10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$) [96], dodecilsulfato de sodio (SDS, $4{,}55\times10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$) [230], y cloruro de dodeciltrimetilamonio (DTAC, $3{,}5055\times10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$) [107].
Para calcular κ se usaron las concentraciones de los iones no micelizados OH^- y DTA^+, obtenidos mediante electrodos selectivos de un trabajo anterior [231].

La entidad cinética es la micela hidratada, y para la micela esférica su radio se calculó con

$$a = (3V_M/4\pi)^{1/3} \qquad (57)$$

donde V_M es el volumen de la micela hidratada, calculado con:

$$V_M = n\overline{V}_{m,h}/N_A \qquad (58)$$

siendo n el número de agregación (n = 20,5 [232]), N_A el número de Avogadro y $\overline{V}_{m,h}$ el volumen molar parcial del monómero hidratado micelizado, obtenido mediante:

$$\overline{V}_{m,h} = \overline{V}_m + n_h V_w \qquad (59)$$

donde $\overline{V}_m$ es el volumen molar parcial del monómero micelizado ($\overline{V}_m = 264{,}80 \pm 0{,}76$ cm^3mol^{-1} [233] n_h es el número de hidratación del surfactante micelado ($n_h = 39 \pm 7$ mol de agua por mol de anfifilo [234] y V_w es el volumen molar del agua.

Para calcular el potencial ζ de una micela cilíndrica se postuló una con un radio del núcleo hidrocarbonado igual a la longitud de la cadena alifática estirada de una molécula de DTAOH (*l*). Para calcular *l* se usó la ecuación [235]:

$$l\ (nm) = 0{,}13n_C + 0{,}1704 \qquad (60)$$

donde n_C es el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada. El volumen del núcleo hidrocarbonado cilíndrico por unidad de longitud se calculó con:

$$V = \pi l^2 \qquad (61)$$

y el número de moléculas de surfactante por unidad de longitud del cilindro se calculó con:

$$n = = \pi l^2/V_{HC} \qquad (62)$$

donde el volumen de una cadena hidrocarbonada micelizada V_{HC} se calculó con n_C - 1 veces el volumen de un grupo metileno micelizado (V_{-CH2-} $nm^3 = 0{,}05105 + 0{,}000131t$, siendo t la temperatura en °C) más el del grupo metilo (V_{CH3-} $nm^3 = 0{,}02669 + 0{,}0000143t$) [236]. Esto dio 26,7 moléculas por nm de longitud de micela cilíndrica. El volumen de esta sección cilíndrica es $n\overline{V}_{m,h}$, lo que dio el radio de la micela hidratada *a* = 2,2 ± 0,3 nm.
Con los datos precedentes se pudo calcular el potencial zeta y el grado de ionización micelar en ambos modelos (esférico y cilíndrico) siendo mostrados los resultados en la **Tabla I**.

Tabla I

Valores de potencial zeta (ζ) y grado de ionización (α) de micelas de DTAOH [97]

C_T	Micelas esféricas		Micelas cilíndricas	
$Mol.dm^{-3}$	ζ /mV	α	ζ /mV	α
0,03197	78 ± 2	0,493 ± 0,002	87 ± 2	0,52 ± 0,02
0,.08607	53 ± 1	0,370 ± 0,005	55 ± 1	0,433 ± 0,008

Los valores son similares a los encontrados por Stigter y Mysels [226] para micelas de SDS a fuerzas iónicas similares (ζ = 80,9 mV en NaCl 0,03 $mol.dm^{-3}$ y 68,3 mV en NaCl 0,1 $mol.dm^{-3}$) y para cloruros de alquiltrimetilamonio (ζ = 56,5 mV para C_{10}TAC y 75 mV para C_{12}TAC [107].

El potencial adimensional $e\zeta/k_BT = 1$ para ζ = 25,692 mV a 25 °C. Es interesante comparar la carga electroforética Q de las micelas cinéticas con la carga nativa ne de las micelas "desnudas" de número de asociación n. La carga Q se puede evaluar de ζ suponiendo que alrededor de la micela cinética existe una

capa difusa de Gouy-Chapman. Se nota que los cálculos de Q y ζ no son muy sensibles a la forma supuesta para la micela [**96, 97, 103**] (V. **Tabla I**).
La razón α = Q/ne es el grado de ionización micelar y está graficado en la **Figura 23**, mostrando que una gran fracción de los contraiones, entre 30 y 65 %, forman parte de la entidad cinética. Stigter [**103**] concluyó, de un análisis detallado, que los contraiones permanecen totalmente hidratados y su distribución estadística entre la micela cinética y el resto de la solución está gobernada casi totalmente por factores electrostáticos y dimensionales.

En la **Figura 23** se comparan los valores de α con los obtenidos con electrodos ion-selectivos [231]. La concordancia es muy buena. Los resultados no fueron sensibles al modelo de micela empleado (esférica o cilíndrica***). Se puede concluir que el uso de electrodos selectivos de iones junto con un modelo razonable de micela permite sustituir el proceso más laborioso electroforético para obtener la misma información.***

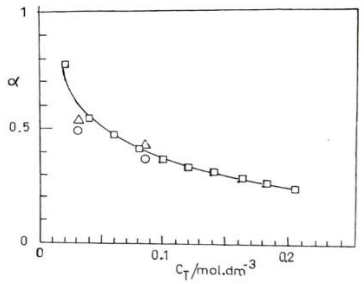


Figura 23: Grado de ionización micelar de DTAOH a 25 °C, □: a partir de electrodos selectivos de iones [237] Δ: a partir del potencial ζ con modelo de micela cilíndrica, O: a partir del potencial ζ con modelo de micela esférica, vs. la concentración total de DTAOH. [97].

También se puede concluir que la concordancia entre los valores de α calculados a partir de dos diferentes métodos sostiene la suposición comúnmente empleada de que ***los electrodos selectivos de iones detectan solamente los iones tensioactivos y contraiones no micelizados.***

Para calcular la concentración de iones libres a partir de los resultados de iones selectivos de iones (que detectan la actividad, no la concentración de los iones) deben calcularse los coeficientes de actividad de los iones libres en la solución micelar. Para hacer esto, ***se supone corrientemente que sólo los iones libres contribuyen a la fuerza iónica y las micelas no lo hacen.*** La coincidencia entre los valores de α calculados a partir de electrodos ion-selectivos con esa suposición y los calculados independientemente de esta soporta la hipótesis anterior.

Stigter [230] explicó ***la dependencia de μ con la concentración de anfifilo*** como primariamente debida al flujo retrógrado del solvente, sin embargo, en vista de la concordancia de los valores de α obtenidos por los distintos métodos que se usaron en el trabajo de Morini y Schulz, se puede concluir que esta dependencia ***se debe a la reducción de la carga neta de las micelas cuando crece la fuerza iónica de la solución intermicelar***. El hallazgo de Hoyer y Greenfield [238] de la dependencia lineal del log μ con el logaritmo de la fuerza iónica para varios clorhidratos de alquilamina sostiene esta interpretación.

Este método ha sido empleado a micelas de surfactantes marcadas con colorantes insolubles en agua [**96,98,99**]. Puesto que el colorante se mueve sólo arrastrado por la micela, su movilidad es la de éstas. Hay probablemetne no más de una molécula de colorante por micela en muchos sistemas, y la perturbación de la estructura micelar es poca [**100**]. Se ha encontrado, en efecto, que micelas con difrentes colorantes tienen la misma movilidad dentro del error experimental del 0,35 %.

La **Figura 24** muestra resultados para micelas de dodecilsulfato de sodio marcadas con Naranja OT (1-o-tolilazo-2-naftol). A concentración salina constante, la dependencia de la movilidad con la concentración total del surfactante es considerable. La extrapolación lineal a la cmc, esto es, a concentración micelar cero, tiene una justificación teórica [**101**]..

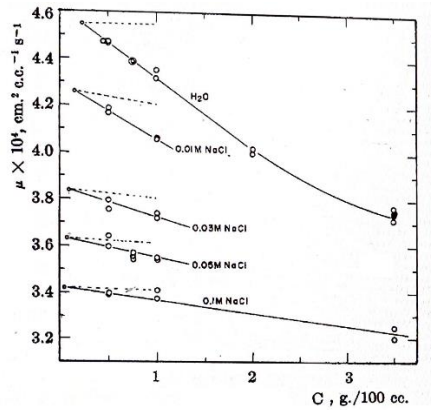


Figura 24: movilidad electroforética a 25 °C de SDS en agua y en soluciones salinas [**98**] O: trazador Naranja OT, •: trazador aceite rojo N 1700, o: valores extrapolados a la cmc.

La interpretación de los datos de movilidad en términos del potencial ζ y la carga de las micelas requiere información sobre el tamaño, forma e hidratación de las ***micelas cinéticas***. A partir de análisis de viscosidad y autodifusión en soluciones micelares, Stigter concluyó que la superficie de deslizamiento (y consecuentemente la región donde se define el potencial ζ) de las micelas coincide dentro de 0,1 nm con la superficie que envuelve las cabezas de los iones micelizados [**102].** Aceptando esta conclusión los pesos micelares se pueden aplicar para calcular el tamaño de la entidad cinética y aplicar la teoría electrocinética.

La interpretación se basó en suponer micelas esféricas. Varias teorías sobre el comportamiento electroforético de iones coloidales en presencia de pequeños iones fueron aplicadas por Stigter y Mysels para analiza sus resultados. Ninguna de ellas contempla el efecto de interacciones entre micelas. Por ello deben ser usadas a "dilución infinita de micelas", *i.e.,* en la CMC. Como muestran las pendientes en la Figura 24, esa interacción tiene un efecto bastante importante.

Para extrapolar es necesaria una teoría acerca de la interacción entre micelas. Se supone que la repulsión entre dobles capas evita una interacción directa, excepto si $1/\kappa$ es tan grande que deben solaparse, lo que debe ser el caso en agua a concentración encima del 2 %, que debe causar la curvatura observada en la **Figura 24**. De otra manera, la movilidad micelar verdadera contra el solvente a concentración salina constante debe permanecer constante. Sin embargo, en presencia de NaCl, los iones Cl^- deben ser excluidos de la atmósfera iónica y eso modifica la concentración salina en la solución intermicelar reduciendo la movilidad micelar, lo que causa una pendiente marcada con líneas de trazos en la **Figura 24.** El resto de la pendiente se atribuye al efecto lineal de contracorriente de la solución arrastrada por las dobles capas como sugirió Enoksson [239] para la velocidad de sedimentación.

Las movilidades extrapoladas ajustaron estrechamente a la relación

$$\text{Log}_{10}\, u = 3{,}582 - 0{,}115 \log_{10} C \qquad (63)$$

donde C es la molaridad total de los iones Na^+ en la CMC. La relación entre la movilidad y el potencial zeta (ζ) se puerde expresar como una serie de potencias en ζ:

$$u = C_1\zeta + C_2\zeta^2 + C_3\zeta^3 + C_4\zeta^4 + \ldots \qquad (64)$$

Las teorías sobre movilidad electroforética tratan sobre los valores del coeficiente C_1.

La primera aproximación fue presentada por von Smoluchowski [240] , quien propuso $C_1 = \varepsilon/4\pi\eta$, siendo η la viscosidad del medio y ε la constante dieléctrica, despreciando los términos superiores. Esto es válido para una doble capa plana o muy delgada comparada con el radio *a* de la partícula, es decir, $\kappa a >> 1$.

Henry [241] tomó en cuenta las dimensiones conmensurables de la partícula y la doble capa obteniendo C_1 como una función de κa variando entre el valor de von Smoluchowski $\varepsilon/4\pi\eta$ y $\varepsilon/6\pi\eta$, despreciando nuevamente los términos superiores de la serie (64). La fórmula de Henry es válida si la atmósfera iónica no es deformada o lo es despreciablemente durante

la migración. Tomando este efecto de relajación por la deformación en cuenta, Overbeek [242] calculó los dos siguientes términos, C_2 y C_3, para el caso general.
Posteriormente, Booth [243], investigó el caso de electrolitos simétricos donde $C_2 = 0$ y obtuvo expresiones para C_3 y C_4. En ambos tratamientos C_1 tiene el valor calculado por Henry y las constantes de mayores potencias de ζ son funciones de κa y de la movilidad de los iones presentes. El C_3 es común a ambos tratamientos.

Normalmente u es la magnitud accesible experimentalmente y ζ la calculada.
La aplicación de los tratamientos de Overbeeck,, y especialmente el de Booth es bastante compleja, en especial el segundo, porque implica la resolución de ecuaciones de tercer y cuarto orden, respectivamente. Para el caso de una sal simétrica la ecuación (64) fue elaborada por Stigter y Mysels [98] dando:

$$\Phi_o = \frac{u'}{X_1^*} - \frac{X_3^* + Y_3^* + q_3^* Z_3^*}{X_1^*}(u'/X_1^*)^3 - \frac{q_4^* Z_4^*}{X_1^*}(u'/X_1^*)^4 \qquad (65)$$

donde $\Phi_o = e\zeta/k_BT$ y $u' = (6\pi\eta e/\varepsilon k_B T)u$. los factores X*, Y* y Z* dependen solamente de κa [241] mientras que q* está relacionado a las movilidades iónicas [242].

La **Figura 25** muestra valores del potencial zeta calculados a partir de los valores extrapolados de la **Figura 24**, usando la ecuación (65) con las otras teorías. Esta figura muestra que tomando en cuenta el espesor de la doble capa se incrementa el valor de ζ en aproximadamente 50 % y que la introducción de los efectos de relajación lo hace otro 15-20 %.

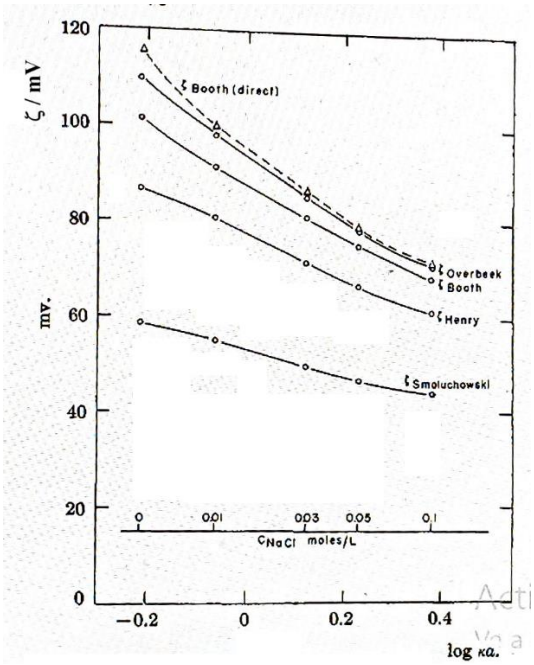


Figura 25: Potencial zeta de micelas de SDS en la CMC en agua y en soluciones de NaCl, calculados con diferentes teorías. [98].

Los resultados indican que el valor de ζ puede varían entre 75 y 145 mV.

Electroforesis microscópica

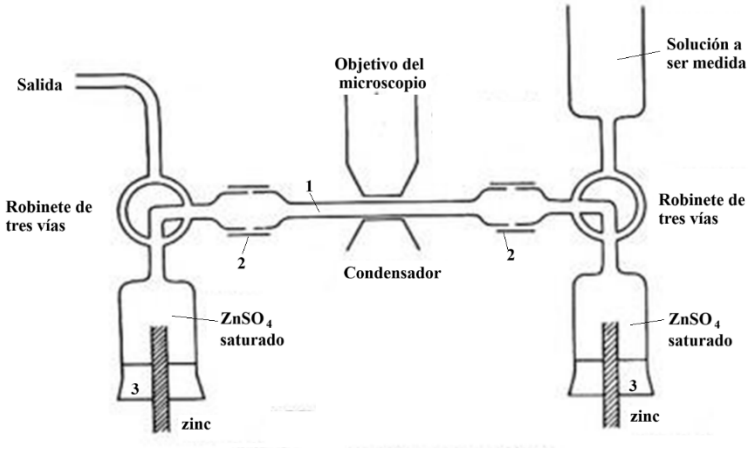


Figura 26: Esquema del aparato para electroforesis microscópica. (1) Celda de paredes delgadas con electrodos de platino (2), conexiones de caucho (3), tapones de caucho.[**76]**

Puesto que las partículas individuales pueden ser vistas en el ultramicroscopio (y ocasionalmente en el microscopio común), se puede seguir la electroforesis en celdas cilíndricas o rectangulares mediante el microscopio. La **Figura 26** muestra un esquema del aparato para electroforesis microscópica.

Una complicación importante en el uso de este método es el efecto electroosmótico que ocurre en las paredes del capilar. La acción electroosmótica causa que el líquido de la celda fluya como un bloque, apareciendo un gradiente de presión que tiende a retardar el flujo electroosmótico conduciendo al desarrollo de un perfil parabólico de velocidad de flujo del líquido relativa a la pared de la celda. El movimiento electroforético de las partículas se puede medir en un radio (para una celda cilíndrica) en el cual el flujo electroosmótico justo cancela al contraflujo parabólico (V. **Fig. 27**), es decir, donde la velocidad del líquido con respecto a las paredes del tubo es cero).

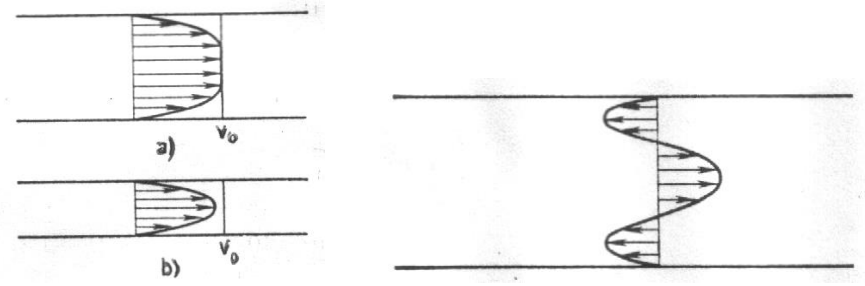


Figura 27: Izquierda: Distribución de la velocidad de movimiento de las capas de líquido en tubos capilares gruesos (a) y finos (b). Derecha: perfil de velocidades del líquido en un tubo estrecho, debido a la electroósmosis y al contraflujo resultante.

Este radio es determinado como sigue. El perfil de velocidad es:

$$v = v_{eo} - C(a^2 - r^2) \qquad (66)$$

donde v_{eo} es la velocidad electroosmótica y a el radio de la celda. La condición de líquido sin velocidad neta es:

$$\int_0^a 2\pi r v dr = 0 = \pi v_{eo} a^2 - \pi C a^4 + \frac{\pi C a^2}{2} \qquad (67)$$

de modo que:

$$C = \frac{2v_{eo}}{a^2} \qquad (68)$$

Resolviendo la ecuación (**66)** para v = 0 se obtiene entonces

$$r = \frac{a\sqrt{2}}{2} \qquad (69)$$

que es equivalente a una distancia desde la pared de la celda de 0,1464 veces el diámetro de la celda. Similarmente, para una celda de sección rectangular (una celda "*plana*"), los puntos de velocidad cero están a una distancia de las caras superior e inferior de $(3 - \sqrt{3})/6$ o 0,211 veces la separación de ambas caras. Debido a los grandes gradientes de velocidad en esos puntos, el nivel de observación debe ser determinado con mucha presición. La **Figura 28** muestra la velocidad que se observa en una partícula a diferentes distancias de la pared de la celda, que resulta de la suma algebraica de las velocidades electroforética y electroosmótica.

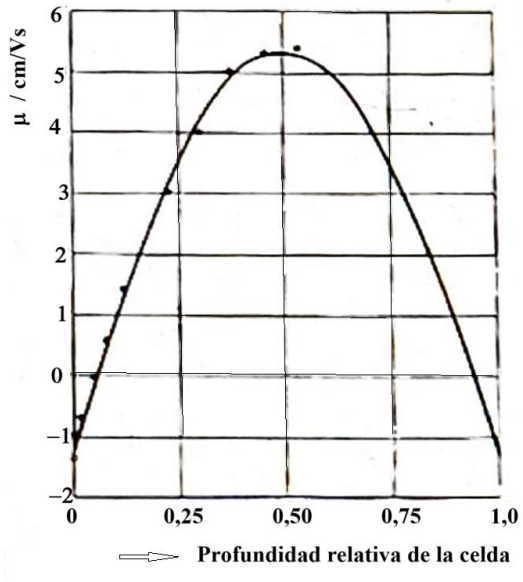


Figura 28: Velocidad observada de gotículas de aceite a diferentes profundidades de la celda. la parábola dibujada corresponde a la predicción teórica con una velocidad electroforética de $3{,}18 \times 10^{-4}$ cm^2/Vs, y una velocidad electroosmótica de $4{,}50 \times 10^{-4}$ cm^2/Vs [**23**]

Una ingeniosa solución al problema de ubicar con suma precisión el punto donde ambos flujos se cancelan, es emplear electroforesis de corriente alterna. [**77**]

El estudio teórico de los tiempos de relajación de electroforesis y electroósmosis, Minor y col. determinaron que bajo las condiciones microelectroforéticas usuales una partícula coloidal responde mucho más rápido a un campo eléctrico aplicado que el líquido dentro del capilar.

Consecuentemente, es posible aplicar un campo eléctrico alterno con una frecuencia tal que se suprime la electroósmosis, mientras que las partículas aún pueden moverse siguiendo el campo de acuerdo con su movilidad. Las movilidades se siguen con un dispositivo microelectroforético laser-Doppler. En la **Figura 29** puede verse cómo la movilidad medida en el centro del capilar varía desde la movilidad electroforética de las partículas a alta frecuencia hacia la suma de la misma más la velocidad electroosmótica en bajas frecuencias, pudiendo detectar que el tiempo de relajación para el desarrollo de la electroósmosis es de 0,13 s.

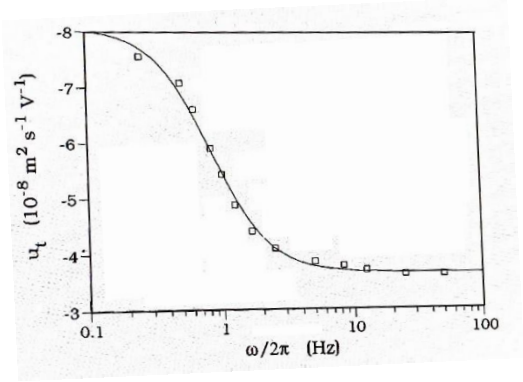


Figura 29: Movilidad total *u*, medida en el centro del capilar, vs. la frecuencia ω/2π: □: puntos experimentales. La curva es un ajuste empírico. [**77**].

Otra forma de solucionar el problema es graficar la movilidad electroforética medida en función de la profundidad de medición, normalizada (la distancia es cero en el centro del capilar y 1 en cada pared) y luego medir el valor correspondiente a la posición que la teoría establece para efecto nulo de la electroósmosis, calculada de acuerdo con la teoría de Mori y col. [**78,79**] En la **Figura 30,** esa distancia corresponde a + 0,646.

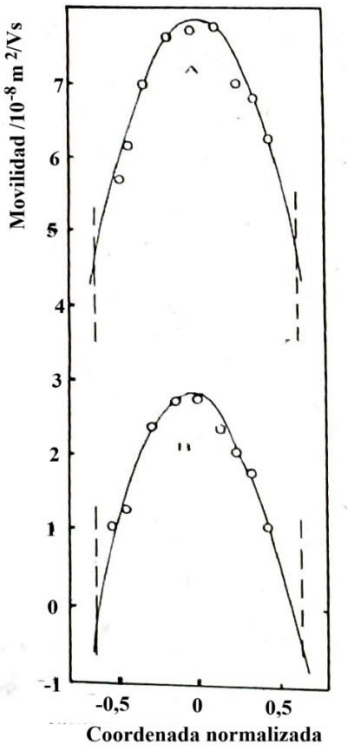


Figura 30: Movilidad electroforética aparente vs. coordenada normalizada, sistema dextransulfato de sodio-bromuro de dodecilpiridinio. A: muestra casi sin surfactante, B: muestra prácticamente saturada de surfactante. Las líneas punteadas muestran la posición de efecto electroosmótico cero (coordenada normalizada ± 0,646) [**80]**

***Dispersión de luz electroforética*.**

Esta es una técnica desarrollada para el estudio de la movilidad electroforética de macromoléculas, micelas y partículas coloidales. La dispersión de luz laser puede ser usada para medir los coeficiente de difusión mutua de partículas coloidales pequeñas midiendo el ensanchamiento Doppler de la frecuencia de la luz dispersada debido a la velocidad de los centros de dispersión. Si se coloca un campo eléctrico a ángulo recto de la luz incidente y en el plano definido por el haz incidente y el de observación [**Figura 31**] el ensanchamiento de la línea no es afectado, pero la frecuencia central de la luz dispersada es corrida en una cantidad determinada por la movilidad electroforética.

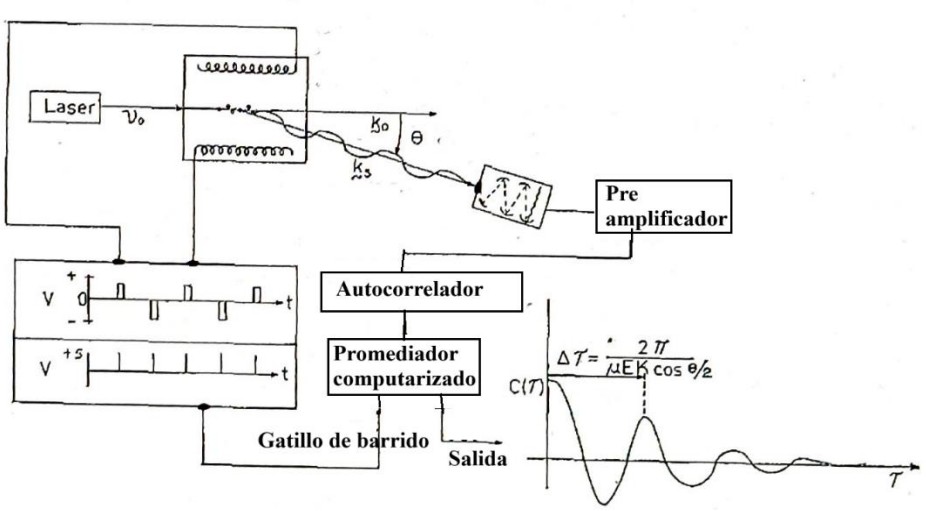


Figura 31. Diagrama esquemático de un aparato de dispersión de luz electroforético. [**81**]

El corrimiento es muy pequeño comparado con la frecuencia incidente (aproximadamente unos 100 Hz para una frecuencia incidente de unos $6x10^{14}$ Hz), pero con una fuente de luz laser puede ser detectada mediante mezclado de la luz dispersada con la incidente y detectando la salida de la frecuencia diferencia. (método heterodino).

El método fue sugerido por Flygare y la teoría y algunos resultados preliminares fueron presentados por Ware y Flygare [**82**], que luego [**83]** presentaron algunas mediciones mejoradas. La teoría fue revisada por Ware [**81**], y Uzguiris [**84**] da una detallada descripción del aparato. La **Figura 32** muestra esquemáticamente el diseño de las celdas muestrales.

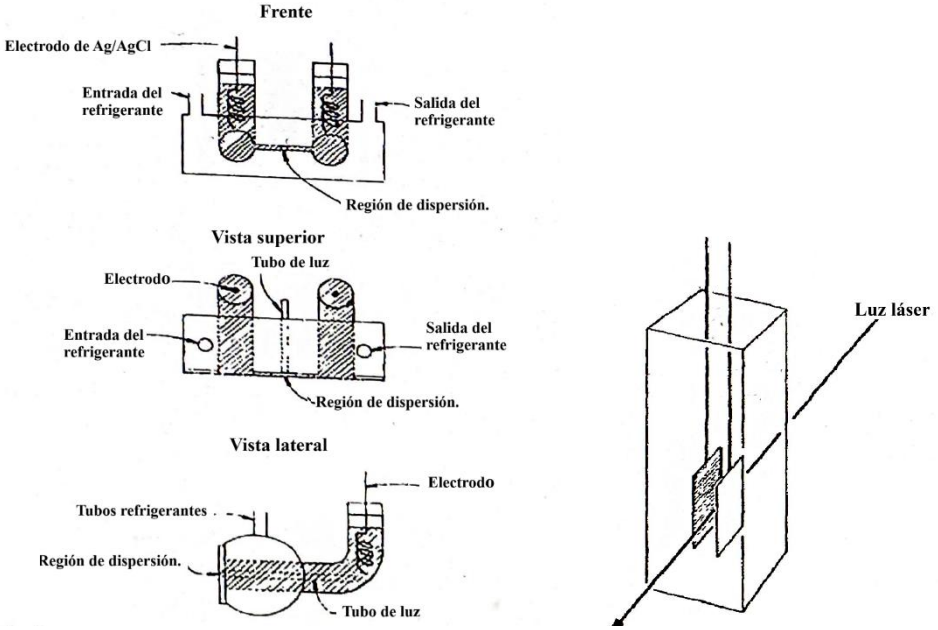


Figura 32: izquierda: diagrama esquemático de la celda de dispersión de luz electroforética de Ware-Flygare [81]. Derecha: diagrama esquemático de la celda de dispersión de luz electroforética de Uzgiris [84].

Desde el desarrollo inicial de la teoría y los procedimientos experimentales por Ware y Flygare [**82,83**], la técnica ha sido aplicada a soluciones de biomoléculas, biomicelas, polielectrólitos y suspensiones de partículas de látex de polímeros y de minerales [**85-92**]

La teoría se desarrolla primero calculando el efecto de la difusión aleatoria de los centros de dispersión sobre la función de autocorrelación de la luz dispersada ($C(\boldsymbol{K},\tau)$):

$$C(\boldsymbol{K},\tau) = A\exp(-i\omega_o\tau)\exp(-D\boldsymbol{K}^2\tau) \qquad (70)$$

donde τ es el tiempo, ω_o la frecuencia inicial, D el coeficiente de difusión de los centros de dispersión y $\boldsymbol{K}$ es el vector de onda cuya magnitud es:

$$\boldsymbol{K} = (4\pi n/\lambda)\mathrm{sen}(\theta/2) \qquad (71)$$

donde λ es la longitud de onda en el medio dispersante, n es un entero, y θ es el ángulo de dispersión. El espectro de la luz dispersada se obtiene por transformación de Fourier de la ecuación (**70)**:

$$I(\omega) = (1/2\pi)\int_{-\infty}^{\infty} C(K,\tau)\exp(i\omega\tau)d\tau = \frac{AD\boldsymbol{K}^2/\pi}{(\omega - \omega_o)^2 + (D\boldsymbol{K}^2)^2} \qquad (72)$$

que muestra que la luz dispersada tiene una distribución de frecuencia Lorenziana con un semiancho a semialtura de banda de:

$$\Delta\omega_{1/2} = D\boldsymbol{K}^2 \qquad (73)$$

La forma de esas funciones se muestra en la **Figura 33**. El ensanchamiento es usualmente del orden de 10^3 Hz y se puede detectar nuevamente por mezclado heterodino de la señal con la luz incidente o mediante mezclado homodino (es decir, mezclando la señal consigo misma), lo que también produce un espectro Lorenziano centrado a frecuencia cero con $\Delta\omega_{1/2} = 2D\boldsymbol{K}^2$.

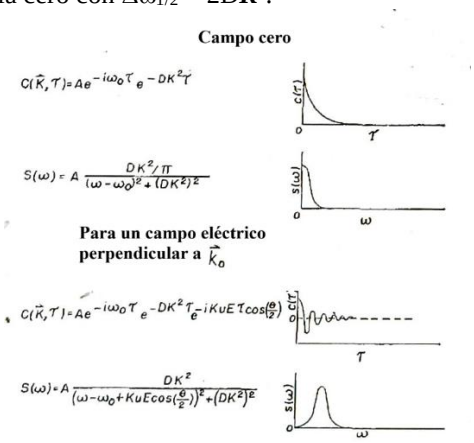


Figura 33. Expresión analítica y resultados experimentales heterodinos simulados para las funciones de correlación y espectros de luz dispersada para una solución de macromoléculas cargadas, arriba, en ausencia de campo eléctrico, y abajo, en presencia de un campo eléctrico. [81].

En presencia de un campo eléctrico la velocidad electroforética $v_E = u.E$ se superpone al movimiento difusivo aleatorio térmico. La función de autocorrelación para la luz dispersada se transforma en:

$$C(\boldsymbol{K},\tau) = A\exp(-i\omega_o\tau)\exp(\pm i\boldsymbol{K}v_E\tau)\exp(-D\boldsymbol{K}^2\tau) \qquad (74)$$

que corresponde a una oscilación superpuesta que está amortiguada por la función dada en la ecuación (**70)** (ver **Figura 33**). El nuevo espectro se obtiene mediante transformación de Fourier de $C(\boldsymbol{K},\tau)$:

$$I(\omega) = \frac{AD\boldsymbol{K}^2/\pi}{(\omega - \omega_o \pm \boldsymbol{K}v_E)^2 + (D\boldsymbol{K}^2)^2} \qquad (75)$$

que es idéntica a la **(72)** pero corrida en la cantidad:

$$\boldsymbol{K}v_E = \boldsymbol{K}v_E\cos(\theta/2) = \boldsymbol{K}u\mathrm{Ecos}(\theta/2) \qquad (76)$$

La elección del signo en la ecuación **(75)** depende de la dirección del campo aplicado y el signo de la carga en el centro dispersivo.

El éxito del método depende de las magnitudes relativas del corrimiento Doppler ($\boldsymbol{K}v_E$) y del ensanchamiento Doppler ($\Delta\omega_{1/2}$) y la resolución R, definida como la razón entre ambas cantidades:

$$R = \frac{\boldsymbol{K}v_E}{D\boldsymbol{K}^2} = \frac{u E \lambda}{2\pi n D\theta} \qquad (77)$$

suponiendo que θ es lo suficientemente pequeño como para que $tg(\theta/2) \approx \theta/2$. Para macromoléculas, micelas o partículas coloidales muy pequeñas, puede obtenerse una resolución del orden de 20 para ángulos de dispersión muy pequeños ($\theta \approx 3°$) con campos eléctricos del orden de 50 -150 Vcm^{-1}. Esto es unas diez veces mayor que el campo usado en mediciones electrocinéticas comunes y para mediciones en soluciones acuosas a moderadas concentraciones salinas deben usarse campos pulsantes. Ware y Flygare [**83**] encontraron que pulsando el campo alternativamente en direcciones opuestas con una razón de ausencia/aplicación de 10 a 1 se elimina el efecto de un calentamiento de Joule excesivo, la polarización y el desarrollo de un gradiente de concentración en el medio. El tiempo de ausencia de campo usado fue de 0,12 s, lo que es aproximadamente un 20 % mayor que el tiempo requerido para colectar el espectro de frecuencias y permite que el sistema alcance un estado estacionario antes que comience el análisis. Una función de correlación típica y un espectro de frecuencias típicos se ven en la **Figura 28**. La resolución es mucho mayor para partículas coloidales mayores y pueden usarse ángulos de dispersión mucho mayores con campos menores. Algunos trabajos se hacen a un ángulo de dispersión de 12°.

En otros casos se aplica un potencial en pulsos de 1 s normales a la luz incidente, el cual se invierte en mediciones sucesivas. Se colecciona una serie de dominios de datos de 10 pulsos en el tiempo, a una velocidad de unos 0,8 ms/dato puntual, que se promedian para calcular la velocidad de las partículas. El signo de la movilidad electroforética se determina modulando la frecuencia de la luz de referencia. La velocidad adquirida por las partículas en el campo eléctrico aplicado E es determinada por el corrimiento Doppler del espectro de correlación de primer orden (n = 1) de la luz dispersada por las partículas moviéndose en el campo eléctrico.

Un método para resolver la movilidad a partir de dispersión de luz laser electroforética fue desarrollado por Xu **[94]**.

La velocidad de la partícula se mide con respecto a un sistema de coordenadas fijo en el aparato de modo que no sea afectado por movimientos electroosmóticos del líquido. El problema se obvia en la celda sumamente pequeña usada por Uzguiris [**84]** debido a que las partículas y los electrodos se alejan de las superficies.

Oka y col. [**95**] usaron una celda rectangular de cuarzo, con dimensiones internas de unos 2 mm de alto, 10 mm de ancho y 17 mm de longitud, que separa un par de cámaras con electrodos de platino platinado conectadas mediante membranas semipermeables, para que la solución bajo examen no sea contaminada.

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

***

En el experimento mostrado en la Figura 34 pueden observarse varios de los efectos causados por variación de las condiciones experimentales.

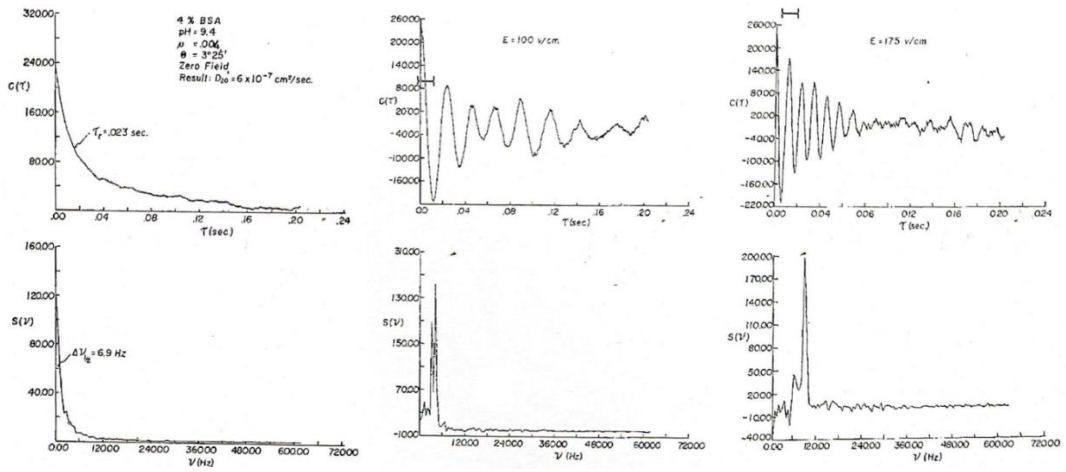


Figura 34: Datos representativos para un experimento sobre una solución de albúmina sérica bovina (ASB) a campo cero, 100 y 175 V/cm. Ver el texto abajo para descripción completa.[81, 83].

En el experimento de la Figura 34 a frecuencia cero muestra la función de correlación que muestra un decaimiento exponencial y el espectro es una curva Lorenziana centrada en frecuencia cero. Del tiempo de decaimiento de la exponencial o el semiancho de la curva Lorenziana se obtiene el coeficiente de difusión de la ASB $D_{ASB} = 6{,}0x10^{-7}$ cm^2s^{-1}, corregido a 20 °C con un desvío standard de 5 %.

La segunda función de correlación se tomó a 100 V/cm. La función de correlación es un coseno amortiguado (V. **Figura 33**) y el espectro muestra una curva Lorenziana corrida con una resolución de alrededor de 10. Quizás lo más interesante es la aparición de dos picos, pues la muestra comercial de ASB contenía un 10-20 % de díneros que tienen una ligeramente menor movilidad que los monómeros. [244].

La tercera función de correlación, tomada a 175 V/cm muestra mayor frecuencia de oscilación, un corrimiento mayor y la resolución entre los dos picos es mayor, alrededor de 17. En este campo de 175 V/cm se observó un ligero calentamiento que disminuyó el tiempo de decaimiento y causó un ligero ensanchamiento de las líneas del espectro. Un calentamiento excesivo causaría convección y una distorsión del espectro. Algún ligero incremento del coeficiente de difusión o la movilidad electroforética causados por el calentamiento se pueden eliminar extrapolando a campo nulo. La movilidad electroforética calculada para ASB a 10 °C fue de $25x10^{-5}$ cm^2/sV. Para los dímeros de ASB fue de $17x10^{-5}$ cm^2/sV. [81].

En un análisis de mezclas de proteínas (ASB y fibrinógeno) cuya función de correlación se muestra en la **Figura 35** puede verse que la técnica no sólo da información de la movilidad electroforética de las partículas sino también de su concentración relativa.

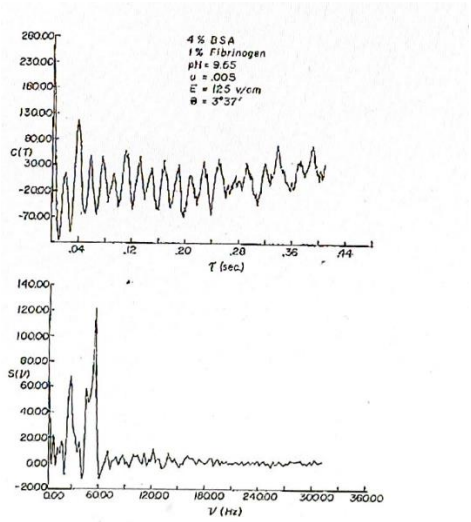


Figura. 35. Datos del experimento de dispersión de luz en campo eléctrico sobre una solución conteniendo ASB, ASB_2 y fibrinógeno. [81]

El doblete delantero se atribuyó a la ASB y su dímero, y el pico seguidor al fibrinógeno, que muestra cierta heterogeneidad. Sin embargo, la separación es bastante buena y la razón de intensidades integradas es consistente con la composición relativa de la mezcla. En espectros con mayor campo eléctrico el fibrinógeno muestra varios picos en lugar de uno.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Micelas

Las micelas tienen una movilidad electroforética medible [**104-106**] lo que hace posible aplicar los métodos electroforéticos a la deteminación del potencial ζ y de allí obtener información sobre las dobles capas iónicas micelares.

La **Figura 36** muestra la movilidad electroforética medida con el método de trazadores de micelas de dodecanoato de potasio conteniendo 0,4 mol % de KOH, en función de la concentración [**96**]. La extrapolación a la cmc da un valor de ζ = 90 mV.

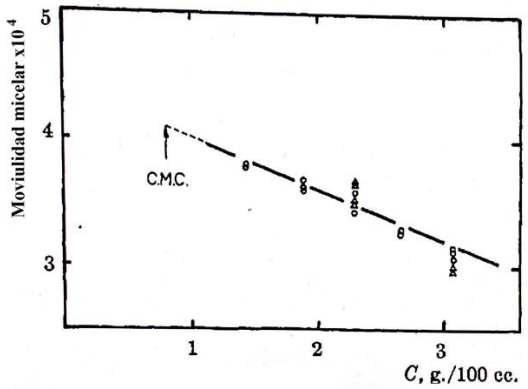


Figura 36: movilidad electroforética de micelas de dodecanoato de potasio conteniendo 04 mol % de KOH, en función de la concentración [**96**].

Hoyer y Marmo [**107**] midieron la movilidad electroforética de micelas de cloruro de decil, dodecil y tetradeciltrimetilamonio y sus mezclas en la cmc mediante el método de trazador, obteniendo los valores siguientes:

Tabla II

Datos electroforéticos de micelas de cloruros de alquiltrimetilamonio en la cmc

Moles			cmc	104*u*	ζ	z_M	α
decil	dodecil	tetradecil	M	$cm^2V^{-1}s^{-1}$	mV	e	-
0	1	0	0,0172	3,50	75,0	13,4	0,24
0	2,86	1	0,0114	3,97	87,1	15,7	0,26
0	1	1	0,00747	4,20	93,8	16,4	0.25
0	1	3,15	0,00501	4,72	106,8	19,0	0,26
0	0	1	0,00447	5,06	116,0	20,7	0,25
1	0	0	0,0611	2,78	56,5	11,5	0,28
2	1	0	0,0196	3,12	65,3	11,1	0,28

Otras mediciones de Czerniawski [**108**] mediante el método de electroforesis con trazadores, dieron $u = 4{,}70\times10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ para bromuro de cetilpiridinio y $u = 4{,}50\times10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ para bromuro de cetilpiridinio.
Zhang y Dubin [**109**] usaron electroforesis calpilar para estudiar la polidispersidad de micelas mezcladas de Tritón X-100/SDS y $C_{12}OE_8$/SDS, encontrando una clara evidencia de la coexistencia de micelas ricas en el surfactante no iónico con otras ricas en el iónico. Esta coexistencia se explicó considerando que la estabilidad de micelas mezcladas es afectada por varios factores, incluyendo la unión de contraiones, y el pantalleo estérico de la repulsión electrostática entre los grupos cabeza del SDS por los grupos oxieltilénicos. Debido a esos factores, pueden coexistir micelas con diferentes composiciones y tamaños, que son energéticamente equivalentes, conduciendo a una amplia distribución de tamaños y composiciones. Estas distribuciones cambian con la composición de la mezcla de surfactantes.
Imae y Hayashi [**110**] estudiaron mediante dispersión de luz electroforética la movilidad electroforética de óxidos de alquildimetilamina (C_{12}, oleil- y C_{14}) encontrando en los dos primeros que el potencial zeta se transforma de negativo a positivo cuando aumenta el grado de protonación, mientras que el de C_{14} presenta tres tipos de movilidades electroforéticas, a aprox.~ $-2{,}5\times10^{-4}$, ~0 y ~2×10^{-4} $cm2V^{-1}s^{-1}$ dependiendo del nivel de protonación, habiendo transisiones de negativo a cero y de cero a positivo en estrechos grados de protonación.
Las micelas de ((dodeciloxi)metil)-18-corona-6 en KCl 0,1 M en agua fueron estudiadas por electroforesis de dispersión de luz, en función de la temperatura, encontrando un mínimo a unos 25 °C, con ζ = 1,6 ± 0,9 mV, posiblemente debido a la inclusión de iones Cl^- en la superficie micelar rugosa. Los cambios de potencial zeta con la temperatura fueron correlacionados con cambios estructurales, de hidratación y de desorción de contraiones [**111**]

Imae y col. [**112]** determinaron las movilidades electroforéticas de micelas de varios surfactantes obteniendo los valores de la **Tabla III**:

Tabla III

Movilidades *u*, coeficientes de difusión D y radio hidrodinámico R_H de micelas cargadas [112]

10^2c	10^4u	10^7D	R_H
gcm^{-3}	cm^{2}V^{-1}s^{-1}	cm^{2}s^{-1}	nm
salicilato de tetradeciltrimetilamonio en agua			
0,188		3,35	7,3
0,388	2,51	3,75	6,6
0,774	2,07	5,17	4,8
salicilato de hexadeciltrimetilamonio en agua			
0,055	4,34	0,370	66,1
óxido de tetradecildimetilamina en HCl 0.005 N y NaCl 0.05 M			
0,305	2,33	0,972	25,2
óxido de tetradecildimetilamina en HBr 0.005 N y NaBr 0.05 M			
0,303	2,75	1,16	21,1
óxido de oleildimetilamina en HCl 0.001 M y NaCl 0.01 M			
0,118	3,17	0,4121	61,0

Imae y Kakitani [**113**] usaron la técnica de dispersión de luz electroforética para medir la movilidad electroforética de soluciones de mezclas de óxido de dodecildimetilamina y dodecilsulfato de sodio, obteniendo que la *u* micelar fue siempre negativa, cayendo entre -2,5 y -3,1x10^{-4} cm^{2}V^{-1}s^{-1} en todas las proporciones, con una densidad superficial de carga entre -0,033 y -0,045 cm^{-2}, indicando la adsorción específica sobre las micelas de iones Cl^- además de los Na^+.

Imae y Kohsaka [**114**] midieron movilidad electroforética de micelas de salicilato de tetradecitrimetilamonio con salicilato de sodio agregado, mediante dispersión de luz electroforética, obteniendo que las micelas catiónicas gradualmente pierden carga al aumentar la cantidad de salicilato de sodio agregado, hasta anularse cuando la sal agregada es del orden de 0,1 M, y hacerse negativas cuando aumenta la concentración por encima de ese valor.

Sepúlveda y col. [**115**] utilizaron el procedimiento de electroforesis de trazadores para estudiar diversas sales de hexadeciltrimteilamonio con los contraiones OH^-, Br^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} y CO_3^{2-}, calculado el grado de ionización micelar y los parámetros termodinámicos de micelización (ΔG y ΔH).

El uso de dispersión de luz electroforética permitió a Shirahama y col. [**80**] estudiar junto con electrodos selectivos la interacción entre bromuro de dodecilpiridinio y dextransulfato de sodio, hallando un proceso altamente cooperativo, en un sistema bimodal, con dos especies migrantes, una asignable a dextransulfato rico en el surfactante unido, y otra pobre en él, mientras que el sistema tiene una sola especie migrante cuando se tiene dextransulfato de sodio solo. Los electroforegramas de la **Figura 37** muestran los datos autocorrelacionados y tratados mediante transformada de Fourier seguida de un proceso de suavizado. Se ve que el dextransulfato solo muestra un solo pico, mientras que en presencia de surfactante hay dos, correspondiente a un valor de X = concentración de surfactante unido al dextransulfato/concentración de dextransulfato = 0,23.

La **Figura 38** muestra el efecto de cambiar la profundidad de medición en la celda, con la suma de la movilidad electroforética y electroosmótica.

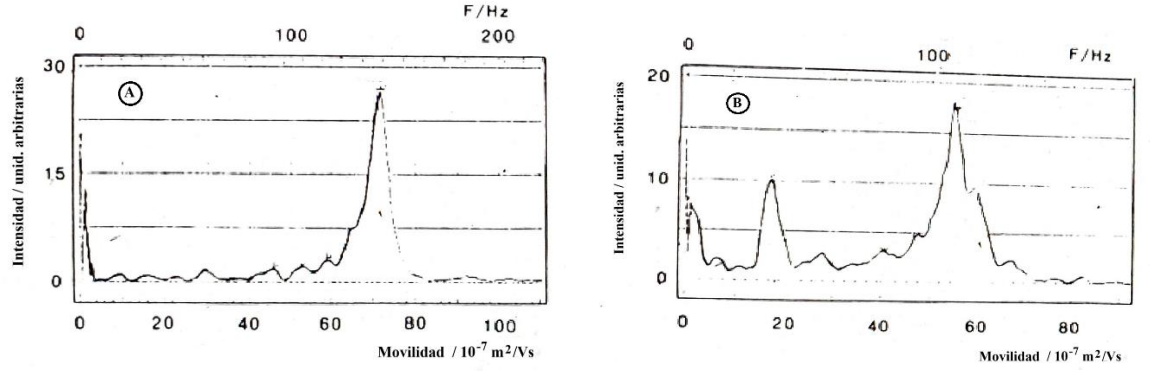


Figura 37: electroforegramas (A) dextransulfato de sodio en aunsencia de bromuro de dodecilpiridinio, (B) Los dos picos indican bimodalidad en presencia del surfactante, X = 0,23.[**80**]

Una aplicación interesante es el estudio de la interacción entre surfactantes y proteínas, habiéndose por ejemplo aplicado al sistema lisozima - bromuro de n-alquiltrimetilamonio en función de la concentración y

el pH. A pH 3,2 el potencial ζ de la lisozima permanece positivo en presencia de surfactantes, pero a pH 7 y 10 los iones alquilamonio afectan el potencial ζ causando un cambio en las cercanías del punto de carga cero de valores negativos a positivos, permitiendo estudiar la energía libre de Gibbs de adsorción, comparando favorablemente con las calculadas por experimentos de diálisis. [**116**]
También se ha usado el método para estudiar la interacción entre compuestos inorgánicos y surfactantes, como AgI con surfactantes aniónicos, catiónicos y no iónicos [**117**]
Se ha estudiado la formación de precipitados coloidales en surfactantes ionógenos a valores de pH a los cuales están débilmente ionizados, mediante estudios electrocinéticos [**118**].

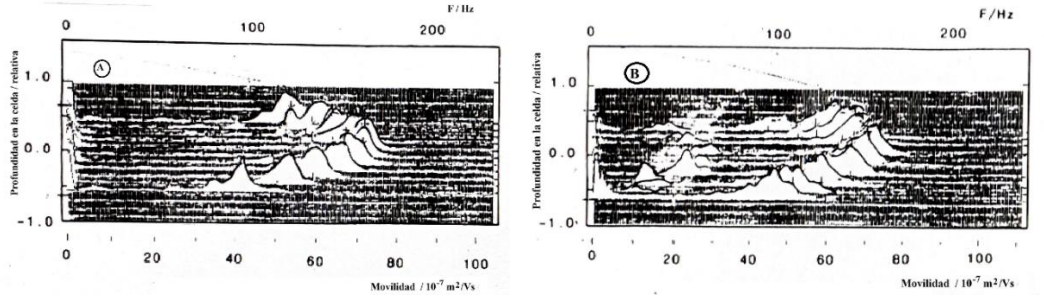


Figura 38: Electroforegramas en función de la profundidad de la celda (posición de observación relativa a las paredes de la celda de electroforesis: (A) dextransulfato de sodio en aunsencia de surfactante, (B) Los dos picos indican bimodalidad en presencia de surfactante, X = 0,23. .[**80**]

Vesículas y Liposomas

Otros sistemas estudiados mediante electroforesis son las vesículas y los liposomas. Se han medido potenciales zeta de liposomas con diferentes objetivos. En Hoyer, Bangham y col. [**119**] usaron mediciones de potencial ζ para estudiar la difusión de iones a través de membranas lipídicas. Luego se usaron las mismas técnicas para estudiar la interacción de varios tipos de moléculas con membranas biológicas, el cambio inducido en el potencial superficial y las consecuencias para la función de dichas membranas [**120-122**].
Matsumara y col. [**123**] estudiaron la interacción entre liposomas de fosfolípidos y aminoácidos, polipéptidos y proteínas mediante electroforesis. Se han podido seguir interesantes cambios producidos por estas interacciones, de indudable interés biológico. El mismo grupo ha estudiado electroforéticamente vesículas puras de lípidos y mezcladas con éteres corona [**124**]. La interacción entre liposomas y citocromo C fue estudiada electroforéticamente por de Meulenaer y col. [**125**] pudiendo verificar que la adsorción del Citocromo C en los liposomas es controlada electrostáticamente, mediante la reducción de la movilidad electroforética, y la inducción a la agregación de liposomas. Banerje y col. [**126**] estudiaron la interacción entre vesículas lipídicas negativamente cargadas y drogas catiónicas, permitiendo el cálculo de las constantes de unión entre las drogas y las vesículas.
Alonso y col. [**127**] realizaron un estudio para encontrar las condiciones de máxima carga de la superficie de los liposomas de dimiristoil fosfatidilcolina (DMPC) en función de la fuerza iónica, ya que una carga máxima previene la agregación de liposomas, que es el primer paso para su fusión. Esto es muy importante para la estabilidad de liposomas usados en medicina como portadores de drogas. Estudiaron el sistema bajo tres condiciones: solución externa isotónica con la interna, mostrada A en los insertos de la **Figura 39**, hipertónica (B) e hipotónica (C).

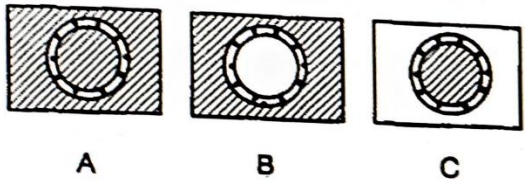


Figura 39: esquema de liposomas diluidos en una solución isoosmótica (A), liposomas formadas en agua desionizada y diluidos en una solución hiperosmótica de NaCl (B), y liposomas formados en solución de NaCl y diluidas con una solución hipoosmótica (agua desionizada) (C).

Los resultados se pueden ver en la **Figura 40**.

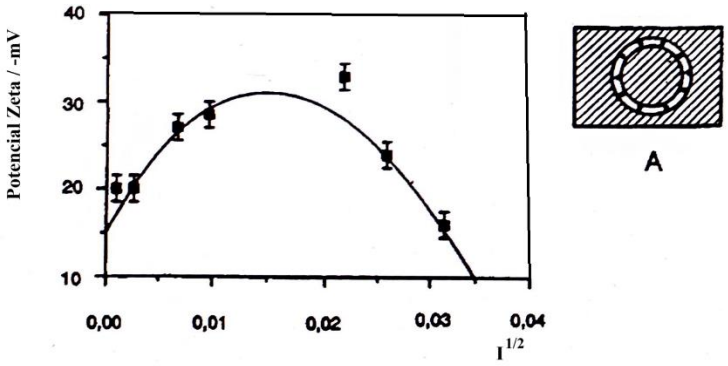


Figura 40: Potencial zeta de liposomas de DMPC en soluciones isoosmóticas de diferentes fuerzas iónicas de NaCl. (I : M) La curva corresponde a la ecuación $y = 15 + 2032x + 6{,}2x10^{4}x^{2}$. El máximo potencial ζ (-31,7 mV) corresponde a $I = 2{,}7x10^{-4}$ M. [**127**].

Alonso y col. [**127**] encontraron para las condiciones isoosmóticas (inserto A en la **Figura 40**) la dependencia fue parabólica. Cuando los liposomas fueron diluidos con una solución isotónica con el contenido el comportamiento fue cercano al predicho por la teoría DLVO. Esto es, a un mayor incremento del potencial ζ corresponde una mayor estabilidad contra la agregación y fusión de las vesículas. De la ecuación se obtuvo el máximo valor del potencial ζ y el correspondiente valor de I.
Cuando entra en juego el efecto osmótico (con el medio hipertónico, inserto B, o hipotónico, inserto C) (**Figura 41)** el comportamiento es bastante diferente. La causa puede ser la variación del tamaño del liposoma, que puede causar una pérdida del contenido del mismo. Además, cuando, la suspensión inicial es diluida con una solución hipertónica, se observa un importante decrecimiento del potencial ζ para una pequeña fuerza iónica. Como resultado, la tendencia hacia la coalescencia y agregación de las vesículas aumenta. En consecuencia, parece necesario fijar las características deseadas del medio antes de la formación de los liposomas. La reproducibilidad de los resultados bajo estas últimas condiciones es en general peor que en el caso del sistema isoosmótico, produciendo una alta dispersión de valores. Para el caso isoosmótico (inserto A) el error del 4 % es menor que el correspondiente a las condiciones hipoosmóticas (inserto C), con un error medio del 14 %, y en el caso hipértónico (inserto B) se obtuvo un error medio del 7 %.

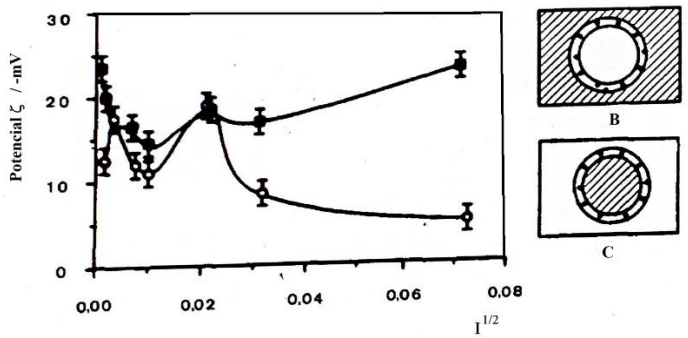


Figura 41: Potencial zeta de liposomas de DMPC en medio hipertónico (■) y mediciones en condición hipotónica (o), a diferentes fuerzas iónicas (en M) de NaCl como promedio de tres mediciones independientes cada una. [**127**].

***Emulsione*s**

La medición de potenciales zeta de emulsiones es un tema de actualidad, empleándose por ejemplo en el estudio de emulgentes para la fabricación de emulsiones intravenosas [**128**]
Desde los trabajos antiguos [**129,130**] se pudo determinar que las gotitas de hidrocarburos suspendidaas en agua llevaban carga positiva a pH bajo, y negativa en solución neutra o pH alcalino, como sucede en las burbujas de gas.
El estudio electroforético de gotitas de O/W con hidrocarburos alifáticos de 6 a 16 carbonos reveló interesantes efectos, siendo los de los más largos (9 a 16 C) completamente diferentes a los observados en hidrocarburos más cortos (6 a 8 C). El potencial ζ desarrollado en función del pH. Los más cortos desarrollaron un potencial zeta de aproximadamente la mitad que los más largos y eran menos dependientes del pH de la solución. El potencial ζ de las gotas de emulsión de los n-alcanos más largos (de 9 C en adelante) prácticamente no dependían de la longitud de la cadena, sino principalmente del pH de la solución. El origen

de este potencial zeta negativo es la adsorción de iones OH^-, causando al acumulación de carga en exceso en la interfase aceite-agua, encontrando además una correlación entre el tiempo de vida de las gotitas y su potencial ζ [**131**]. Este efecto se puede ver en la **Figura 42**.

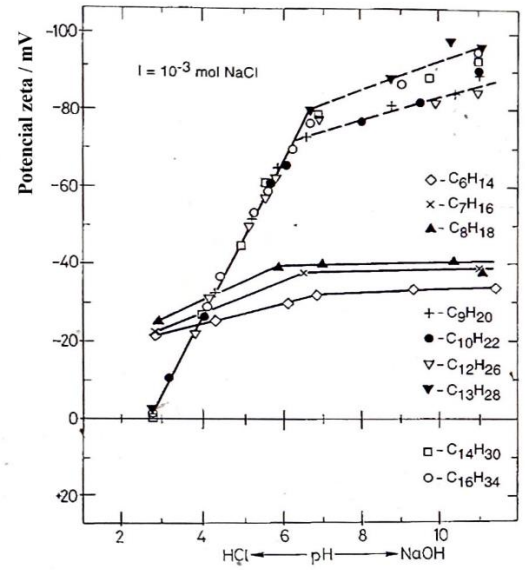


Figura 42.: Potencial ζ de gotículas de n-alcanos (C_6-C_{16}) en función del pH a fuerza iónica constante (I = 0,001 M de NaCl) en solución acuosa [**131**]

La medición del potencial ζ en gotitas de aceite siliconado emulsificadas en agua con dodecilsulfato de sodio indican una muy alta concentración superficial de surfactante, dando valores de ζ entre -70 y -254 mV a partir de movilidades entre -5,8 y -6,7 μm/Vs [**132**] Como puede verse en la **Figura 43**, la movilidad electroforética crece con el tamaño de las gotas y la concentración de surfactante.

Powell y Alexander [**133**] hicieron estudios sobre gottitas de nujol suspendidas en un medio con surfactantes aniónicos, notándose que la movilidad aumenta al aumentar la concentración de surfactante, y estimaron la proporción de contraiones adsorbidos en la doble capa, encontrando que era del orden de 0,9 del número de iones tensoactivos adsorbidos, decreciendo su valor a medida que aumenta la concentración de anfifilo. En soluciones tope, era más pequeña que en agua.

Von Stackelber y Hindze [**134**] realizaron estudios del efecto de electrólitos inertes sobre la movilidad electroforética encontrando un efecto de reducción del potencial zeta de acuerdo con la teoría de la doble capa. En el caso de contraiones de valencia mayor que la unidad puede haber cambios importantes. Caraso y col. [**128]** encontraron que los iones Ca^{+2} producían un punto isoeléctrico a 6-8 mM en emulsiones de Intralipid, una composición inyectable estabilizada con fosfolípidos, mientras que con Na^+ no hubo punto isoeléctrico.

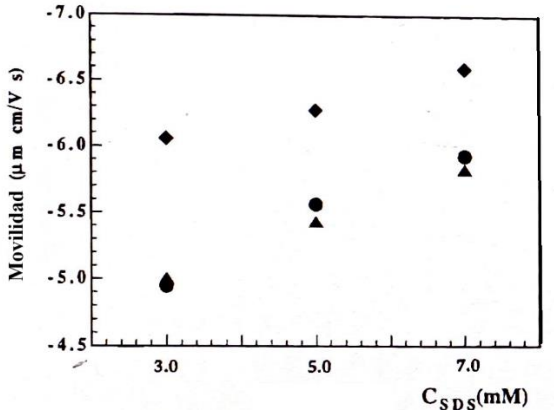


Figura 43: Movilidad electroforética de gotitas de aceite siliconado en solución agua/SDS 25 °C: ▲ radio de la gota, *a* = 276 nm, ●: *a* = 374 nm, ♦: *a* = 576 nm [**132**]

Soltys y col. [**135**] realizaron estudios electroforéticos del efecto del agregado de lisozima sobre la carga de emulsiones de n-tetradecano y n-propanol en agua, encontrando que en ausencia de lisozima las gotículas eran negativas, pero con la enzima, entre pH 4 y 6,6, las gotas eran positivas, discutiendo posibles mecanismos para este cambio de signo de la carga de las partículas.

La **Tabla IV** muestra valores de potencial zeta de emulsiones que contienen 0,4 % de aceite emulsionado en soluciones de Aerosol MA conteniendo diferentes cantidades de electrólito.

Tabla IV

Potencial ζ de gotras de aceite emulsionadas en solución acuosa de Aerosol MA [**136**]

Concentración de surfactante (M)	Concentración de electrolito Electrólito	(M)	ζ (mV)
0,00031	NaCl	0	103
		0,050	131
		0,100	124
		0,150	114
		0,200	117
0,00088		0	140
		0,100	126
		0,150	105
	$MgCl_2$	0,005	66
		0,010	58

Cante y col. [**137**] realizaron estudios de potencial zeta en emulsiones de varias sutancias con dodecanoatos de potasio, tris (tri(hidroximetil)amino metano) AMP (2-amino-2-metil 1-propanol) y AMPD (2-amino-2-metil-1,3 propanodiol). Junto con mediciones de pH en el seno de la emulsión, estimaron el pH superficial en las gotas. Para ello usaron la relación encontrada por Danielli [**138,139**] y Hartley y Roe [**140**] entre el pH en la masa de la solución (pH_o) y en la superficie de los agregados (pH_s) asumiendo una distribución de Boltzmann entre el seno de la solución y la superficie cargada:

$$pH_s = pH_o + \frac{nF\zeta}{2{,}303RT} \qquad (78)$$

Los potenciales zeta para gotitas de emulsión estabilizadas con jabones de ácido dodecanoico por debajo de la cmc son mayores en hidrocarburos saturados y menores para los clorados, con valores intermedios para los insaturados, pero que la naturaleza del contraión no es importante.

El pH superficial crece al agregar surfactante, notándose un efecto diferente en emulsiones de hidrocarburos saturados que en los insaturados o clorados, siendo más alcalinos en estos últimos. A diferencia del potencial zeta, el efecto del contraión es significativo en el pH superficial, decreciendo en el orden $Tris^+ > AMPD^+ > AMP^+ > K^+$. Este orden sigue el de creciente basicidad de las respectivas aminas y el hidróxido de potasio.

También se han realizado mediciones de potencial zeta en microemulsiones **O**/W [**141**].

Se ha investigado poco sobre electroforesis en medios no acuosos, aunque claramente es de importancia para el conocimiento de las emulsiones W/O. Hayek [**142**] ha descrito una técnica para tales medidas en el curso de los estudios sobre detergentes para aceites lubricantes.

Medidas del potencial zeta de emulsiones de agua en benceno estabilizadas por jabones de metales pesados han sido tratadas por Albers y Overbeek [**143**]. Aunque haya habido siempre razones para sospechar que las gotitas de agua suspendidas en un medio no conductor podían encontrarse cargadas, es sorprendente notar que estos investigadores encontraron potenciales ζ tan altos como 130 mV, este último valor en una emulsión estabilizada con dodecilsulfato sódico.

OTROS FENÓMENOS ELECTROCINÉTICOS QUE PERMITEN LA DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ZETA

Corriente de sedimentación

Se puede demostrar la relación

$$J_1 = v_o n = k_1 \frac{\varepsilon \varepsilon_o \zeta E}{\eta} \qquad (79)$$

para el flujo de partículas coloidales j_1 bajo la acción de un campo eléctrico con intensidad E, a la densidad de la corriente eléctrica i que se produce durante el movimiento de partículas cargadas bajo la acción de una fuerza externa. Si se considera como fuerza externa la fuerza de gravedad $F_1 = (4/3)\pi r^3(\rho - \rho_o)g$ (donde ρ y ρ_o son las densidades del material de la partícula y del medio de dispersión, respectivamente; r es el radio de las partículas, y g, la aceleración de la gravedad), se puede escribir:

$$i = k_1 \frac{\varepsilon \varepsilon_{oo} \zeta n}{\eta} (4/3)\pi r^3(\rho - \rho_o)g \qquad (80)$$

denominada corriente de sedimentación, que se mide entre dos electrodos situados en el flujo de partículas, con potencial aplicado nulo.

Potencial de sedimentación

La aparición de la corriente debida al movimiento de las partículas genera un campo eléctrico y, en correspondencia, una corriente eléctrica de dirección opuesta; la magnitud de esta corriente opuesta es determinada por la conductividad eléctrica κ_v y la intensidad del campo E. La intensidad del campo que se genera durante la sedimentación de las partículas (potencial de sedimentación por unidad de altura de la columna) es:

$$E_{sed} = k_1 \frac{\varepsilon \varepsilon_o \zeta n}{\eta \kappa_V} (4/3)\pi r^3(\rho - \rho_o)g \qquad (81)$$

y el potencial zeta se puede calcular con la ecuación clásica de von Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{\eta \kappa_V E_{sed}}{\varepsilon \varepsilon_o g \Phi (\rho - \rho_o) h} \qquad (82)$$

donde Φ es la fracción en volumen de las partículas que sedimentan y h la diferencia de altura entre electrodos. Las condiciones para el cumplimiento de esta ecuación son que las partículas sean esféricas, no conductoras y monodispersas, que haya flujo laminar alrededor de las partículas, que las interacciones interpartículas sean despreciables, que la conducción superficial sea despreciable y que $r\kappa >> 1$.

La condición de partículas monodispersas puede ser obviada si se tiene conocimiento del radio promedio en volumen, y si las partículas no son esféricas, pero se conoce su forma y dimensiones, pueden usarse los factores friccionales de Stokes apropiados [**144**]

Si el tamaño de las partículas es pequeño en comparación con $1/\kappa$ ($r\kappa << 1$), entonces el coeficiente k_1 es igual a 2/3, y la conductividad eléctrica específica es descrita por la relación:

$$\kappa_V = \kappa_o + 4\pi \frac{\varepsilon^2 \varepsilon_o^2 r^2 \kappa \zeta^2 n}{\eta} \qquad (83)$$

y para la intensidad del campo durante la sedimentación es válida la relación

$$E_{sed} = - \frac{2\varepsilon \varepsilon_o n m' g}{(3\kappa\eta + 8\pi\varepsilon^2 \varepsilon_o^2 r \zeta^2 n)} \qquad (84)$$

donde $m' = (4/3)\pi r^3(\rho - \rho_o)$ es la masa de las partículas teniendo en cuenta la corrección de Arquímedes. Este caso es especialmente característico para los sistemas de aerosoles. Este potencial es especialmente importante en la seguridad en el manejo de polvos potencialmente explosivos, como el de los cereales.

Cuando ocurren interacciones partícula-partícula, no es válida la ecuación de von Smoluchowski porque no tiene en cuenta las interacciones eléctricas e hidrodinámicas. Se han realizado varios tratamientos teóricos para este caso [**145-149].** La mejor teoría para tratar estos casos es la de Levine [**150**], basada en el modelo de celda de Kuwabara [**67**]. De acuerdo con esta teoría el potencial de sedimentación está dado por:

$$E_{sed} = \Delta\psi/h = \frac{9\varepsilon \varepsilon_o \nu' \Phi \gamma(\kappa r, \Phi)}{} \qquad (85)$$

$2\kappa r^2$

donde h es la distancia entre electrodos, *v'* es la velocidad de sedimentación real y $\gamma(\kappa r,\Phi)$ es una función complicada de κr y Φ, la fracción en volumen de las partículas, como se muestra en la **Figura 43** La velocidad de sedimentación real *v'* está relacionada con la velocidad de sedimentación para las mismas partículas en ausencia de carga, v_o, con:

$$v' = v_o[1 + (\varepsilon\varepsilon_o\zeta/r)^2(1/\kappa\eta)H(\kappa r,\Phi)]^{-1} \qquad (86)$$

donde $H(\kappa r,\Phi)$ es también una función complicada mostrada en la **Figura 44**.

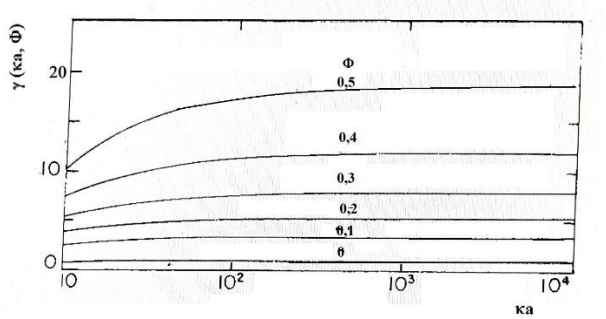


Figura 43: Gráfico de $\gamma(\kappa r,\Phi)$ vs. κr para varios valores de Φ [**150**].

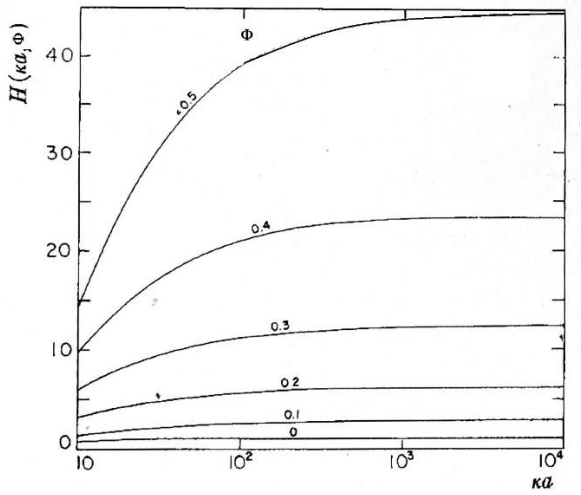


Figura 44: Gráfico de $H(\kappa r,\Phi)$ vs. κr para varios valores de Φ [**150**]

La velocidad de sedimentación de las partículas sin carga en una dispersión está relacionada con la velocidad de sedimentación en una partícula aislada, *v*, por [**150**] :

$$v_o = v/\Omega = 2r^2(\rho - \rho_o)g/9\eta\Omega \qquad (87)$$

donde Ω es el término de correccion hidrodinámica a la ley de Stokes, dada por:

$$\Omega = \frac{5}{(5 - 9\Phi^{1/3} + 5\Phi - \Phi^2)} \qquad (88)$$

La sustitución de las ecuaciones (**86)-(88)** en la **(85)** da**:**

$$E'_{sed} = E_{sed}\ \frac{1 - (9/5)\Phi^{1/3} + \Phi - (1/5)\Phi^2}{1 + (\varepsilon\varepsilon_o\zeta/r)^2(1/\kappa\eta)H(\kappa r,\Phi)}\ \gamma(\kappa r,\Phi) \qquad (89)$$

Si $\Phi \rightarrow 0$, $\kappa r, \rightarrow \infty$ y $H(\kappa r,\Phi) \rightarrow 1$, resulta:

$$E'_{sed} = \frac{E_{sed}}{1 + (\varepsilon\varepsilon_o\zeta/r)^2(1/\kappa\eta)} \qquad (90)$$

Para partículas grandes ($r > 50\ \mu m$) en solución acuosa de electrólitos ($\kappa > 10^{-4}\ S.cm^{-1}$), y $\zeta < 200$ mV, $(\varepsilon\varepsilon_o\zeta/r)^2(1/\kappa\eta) << 1$ dando $E'_{sed} = E_{sed}$. Entonces, para soluciones diluídas de partículas grandes en soluciones acuosas electrolíticas, la teoría de von Smoluchowski se puede usar para calcular potenciales zeta en forma inequívoca, pero, cuando aumenta la concentración de partículas debe aplicarse el factor de corrección:

$$\frac{\gamma(\kappa r,\Phi)}{\Omega}\,[1 + (\varepsilon\varepsilon_o\zeta/r)^2(1/\kappa\eta)H(\kappa r,\Phi)]^{-1} \qquad (91)$$

para calcular los potenciales zeta a partir de datos de potencial de sedimentación.

Un caso particular es cuando $\kappa r = 10^3$ y $\Phi < 1$, de modo que la corrección de interacción eléctrica puede ser representada por $\gamma(\kappa r,\Phi) \approx 20\Phi + 1$, con lo que la ecuación (**90)** se reduce a :

$$E'_{sed} = \frac{E_{sed}(20\Phi + 1)}{\Omega} \qquad (92)$$

Cuando $\Phi \rightarrow 0$ y $\kappa r >> 1$, se obtiene el resultado clásico de von Smoluchowski.

El potencial de sedimentación es el proceso electrocinético menos usado, puesto que requiere un flujo preciso y uniforme de partículas en la columna de sedimentación, una forma de medir la concentración de partículas entre los electrodos, electrodos estables, no polarizables y de potencial de baja asimetría, no interrupción del flujo de partículas o interacción con especies iónicas en el seno del medio, y una electrónica para medir cambios de potencial muy pequeños en medios altamente resistivos. Además, cualquier ruido o campo parásito puede alterar la reproducibilidad de las mediciones de potencial de sedimentación. Sin embargo, algunos autores [**144, 152,153**] han diseñado dispositivos como el de la **Figura 45**, con alta reproductibilidad y confiabilidad en las mediciones de potencial de sedimentación.

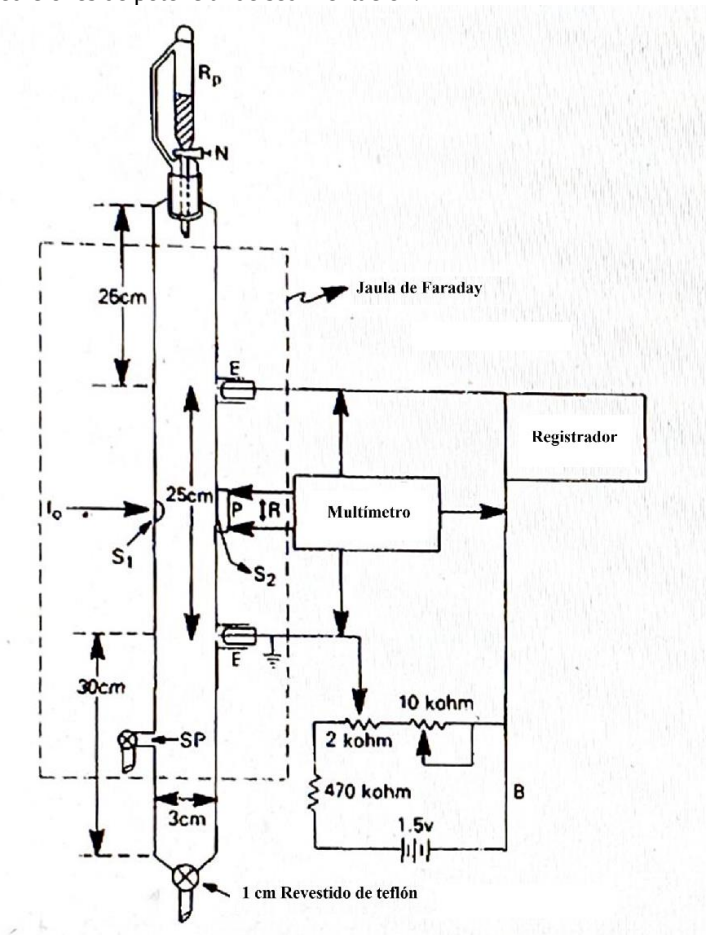


Figura 45: Aparato para medición del potencial de sedimentación: Rp: reservorio de partículas, N: robinete, E: eletrodos de Ag/AgCl, S_1 y S_2: ranuras de 6 mm^2, P: fotocelda, I_o: luz incidente, SP: puerta de muestreo, B: circuito.[**144**]

Particularidades de las propiedades eléctricas y de filtración de los sistemas dispersos ligados [diafragmas y membranas porosos]

En los sistemas dispersos ligados, en los cuales las partículas de la fase dispersa están unidas en una estructura espacial, la existencia de cargas en la superficie de las partículas y de las capas difusas de iones provoca una serie de particularidades en las propiedades eléctricas y de las características de filtración, es decir, de las leyes generales de los procesos de intercambio de masas relacionados con la difusión de los componentes a través de tales sistemas o con la infiltración de la fase líquida a través de éstos. Aquí el mayor interés lo representan la electroósmosis y la ósmosis inversa, las leyes generales de la ultrafiltración, la aparición de los potenciales y de las corrientes de flujo, así como algunas otras propiedades de las cuales se hablará más tarde.

Características de filtración de los sistemas dispersos ligados

Los fernómenos examinados aquí pueden referirse a los "directos", o sea, a aquellos en los cuales la naturaleza de las fuerzas motrices y de los flujos que éstas provocan es una misma. Por cuanto en la absoluta mayoría de los casos los sistemas dispersos ligados son, simultáneamente, concentrados, resulta que el factor geométrico de por sí -la sustitución de una parte considerable del medio de dispersión por la fase dispersa- produce un cambio sustancial de la permeabilidad del sistema; al mismo tiempo, en un amplio conjunto de condiciones, para estos sistemas se observa un carácter lineal de las dependencias entre los flujos j_i y las fuerzas actuantes F_i.

Así, por ejemplo, la velocidad de filtración de un líquido es proporcional a la diferencia de presión ΔP a ambos lados del filtro. Habitualmente, se analiza la filtración a través de un cubo con arista unidad a un lado del cual se aplica la presión en exceso ΔP (**Figura 46)**. La velocidad específica de filtración Q_f es el volumen de líquido que se infiltró a través de este cubo y sale por su lado opuesto en la unidad de tiempo. De acuerdo con la ecuación de Darcy:

$$Q_f = \alpha_f \Delta P \qquad (93)$$

donde la magnitud α_f se denomina *coeficiente de filtración y* habitualmente se mide en unidades Darcy, que es una unidad práctica de medición del coeficiente de permeabilidad; corresponde al caudal (en cm^3/s) de líquido con viscosidad de 1 centipoise y que se filtra a través de una sección transversal de área de 1 cm^2, siendo el gradiente de presión igual a 1 $(kgf/cm^2)/cm$. Por ejemplo, el coeficiente de permeabilidad (en unidades Darcy) es para la grava desde 500 hasta 5000; para las rocas débilmente fisuradas y sedimentarias, desde 0,1 hasta 1,0, y para las arcillas, menos de 0,01.

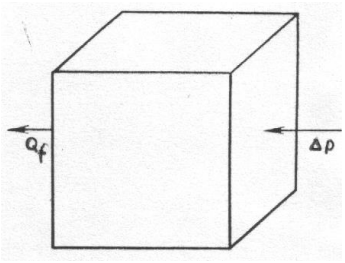


Figura 46.-Esquema para analizar la filtración.

La investigación de la filtración puede formar la base del análisis de dispersión, o sea, la determinación de las dimensiones de las partículas de la fase dispersa y de los canales entre éstas que llena el medio. Examinemos las vías posibles de este análisis. Supongamos que a una unidad de área del sistema disperso ligado corresponden n_s canales (poros) con un radio medio r, a través de los cuales, precisamente, se realiza la infiltración del líquido. El volumen total de estos canales V_p en una unidad de volumen del sistema (un cubo de arista unidad) es:

$$V_p = \pi r^2 n_s \beta \qquad (94)$$

donde β es un coeficiente que toma en consideración la sinuosidad de los canales y que para la mayoría de los sistemas reales no supera varias unidades. Se lo denomina ***"coeficiente de tortuosidad"***.

La magnitud V_p introducida de esta forma es la porosidad del sistema Π, es decir, la relación entre el volumen de los poros y el del sistema; dicha magnitud puede hallarse experimentalmente. La velocidad de filtración del líquido a través de este sistema es igual al producto del número de canales n_s por la permeabilidad de un canal (de acuerdo con Poiseuille), es decir:

$$Q_f = n_s \frac{\pi r^4}{8\eta\beta} \Delta P = \alpha_f \Delta P \qquad (95)$$

Al comparar las ecuaciones (**94) y (95)**, se obtiene la expresión para el radio de los canales r mediante las magnitudes V_p y Q_f (eliminando n_s entre ellas) que se hallan experimentalmente:

$$r = \sqrt{8\eta\beta^2 Q_f / \Delta P V_p} \qquad (96)$$

Al sustituir la expresión obtenida (96**)** en la (94**)**, se halla:

$$n_s^{-1/2} = \sqrt{8\eta\eta\beta^3 Q_f / \Delta P V_p^2} \qquad (97)$$

esta magnitud $n_s^{-1/2}$ es proporcional al tamaño de las partículas de la fase dispersa. B. V. Deriaguin, basándose en el análisis de la filtración de gases a través de un diafragma poroso (por ejemplo, una capa de polvo) y teniendo en cuenta el régimen del flujo, elaboró un método para determinar la superficie específica de los sólidos, un método que encontró amplia aplicación en la práctica.

Fenómenos electrocinéticos en diafragmas y membranas porosos

Si a dos lados de un diafragma poroso que separa dos volúmenes de líquido se aplica una diferencia de potencial, entonces, a la par del flujo de corriente eléctrica, aparece una transferencia electroosmótica del líquido a través del diafragma. Puesto que el material del diafragma no conduce electricidad, las líneas de fuerza del campo eléctrico exterior siguen exactamente el curso de los canales capilares del diafragma (véase la **Figura 47)**; ésta es la razón de que durante la electroósmosis, por regla general, debe observarse la condición del paralelismo del campo exterior a la superficie de la fase sólida. Dicha circunstancia permite utilizar para la descripción de la velocidad de electroósmosis la ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski en forma de:

$$v_o = - \varepsilon\varepsilon_o \zeta E / \eta \qquad (98)$$

En tubos capilares lo suficientemente anchos en comparación con el espesor de la atmósfera iónica, todo el líquido, prácticamente, a excepción de una pequeña parte de éste que está en contacto directo con la pared, se mueve a velocidad v_o definida por la ecuación de Helmholtz - von Smoluchowski (**Figuras 48 y 49)**.

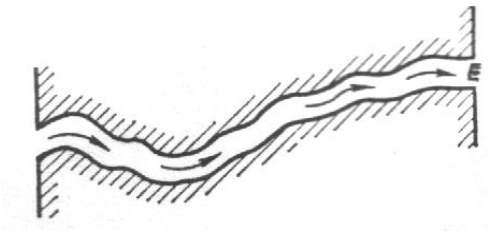


Figura 47: contorno del campo eléctrico en un canal.

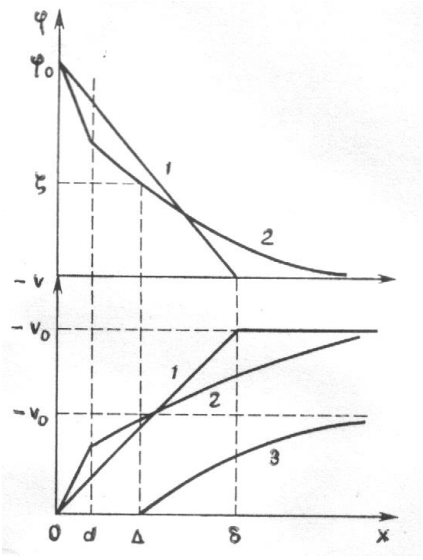


Figura 48.-Distribución del potencial φ y de la velocidad de desplazamiento v en el modelo elemental de Helmholtz (curvas 1 y 1') y en el modelo de la capa difusa (curvas 2 y 2'), y la influencia de la estructura del agua en la capa inmediata a la superficie sobre la velocidad de desplazamiento v_o (curva 3).

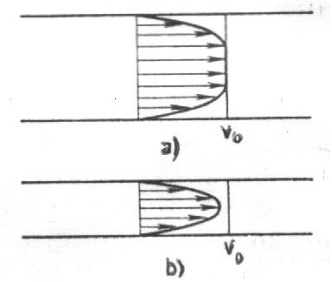


Figura 49.-Distribución de la velocidad de movimiento de las capas de líquido en tubos capilares gruesos (a) y finos (b).

El volumen total Q_E del líquido que se infiltra en un segundo a través de la unidad de área de diafragma poroso de espesor unitario se caracteriza, en este caso, por una expresión de la forma

$$Q_E = v_o A_1 = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o A_1 \zeta(\Psi_1 - \Psi_2)}{\eta\beta} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o A_1 \zeta(\Psi_2 - \Psi_1)}{\eta\beta} \qquad (99)$$

donde A_1 es la sección total de todos los canales capilares en una unidad de área de la sección del diafragma, y la intensidad del campo $E = -$ grad Ψ que entra en la expresión **(99)** es sustituida por la relación de la diferencia de potencial a ambos lados del diafragma $\Psi_1 - \Psi_2$ a la verdadera longitud de los canales capilares en el diafragma de espesor unitario β (el coeficiente β toma en consideración la sinuosidad de los canales capilares del diafragma). Para los canales capilares más finos, en los cuales ocurre un solapado parcial de las capas difusas de iones, la velocidad media del flujo de líquido debe ser, en general, inferior al valor vaticinado por la relación de Helmholtz - von Smoluchowski (véase la **Figura 48)** sin embargo, habitualmente, esta desviación es despreciable.

La relación (**81)** en la forma mostrada no puede utilizarse para la determinación del potencial electrocinético (potencial zeta) por la velocidad de la electroósmosis a través de un diafragma poroso real, por cuanto en la misma entran las magnitudes A_1 y β que no se determinan directamente. Por esta causa,

simultáneamente con la medición de la velocidad de transferencia electroosmótica del líquido se suele medir también la corriente eléctrica que pasa a través del diafragma bajo la acción de la diferencia de potencial aplicada. Si se admite que la conductividad eléctrica de la solución en los canales de la membrana coincide con la conductividad eléctrica en volumen del medio de dispersión κ_o, se puede escribir:

$$i_1 = \kappa_o A_1 \frac{(\Psi_1 - \Psi_2)}{\beta} \qquad (100)$$

donde i_1 es la corriente que corresponde a una unidad de área del diafragma. En este caso la expresión (**99)** toma la siguiente forma:

$$Q_E = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta i_1}{\eta\kappa_o} \qquad (101)$$

lo que permite, basándose en la velocidad de electroósmosis y en la corriente a través del diafragma, determinar la magnitud del potencial eleetrocinético (potencial zeta).

Sin embargo, la condición adoptada de igualdad entre la conductividad eléctrica del medio en los canales capilares y de la conductividad eléctrica en volumen es válida tan sólo para canales capilares cuyo radio supera considerablemente el radio de la atmósfera iónica; para canales capilares más finos es necesario tener en cuenta la conductancia superficial κ_s, introduciendo en la expresión (**99)** en lugar de la magnitud κ_o la κ_v definida por la relación

$$\kappa_{total} = (\kappa_o + \frac{a_1 \kappa_s}{V_1}) \qquad (102)$$

Por consiguiente

$$i_1 = (\kappa_o + \frac{a_1 \kappa_s}{V_1}) A_1 \frac{(\Psi_1 - \Psi_2)}{\beta} \qquad (103)$$

$$Q_E = - \frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta i_1}{\eta(\kappa_o + \frac{a_1 \kappa_s}{V_1})} \qquad (104)$$

Para determinar el potencial electrocinético por la velocidad de la electroósmosis en estos sistemas, se halla la magnitud A_1/β que entra en la expresión (**81)**; esta última magnitud se halla por la conductividad eléctrica de la membrana colocada en la solución concentrada de electrólito, cuando el radio de los canales capilares resulta mucho mayor que el espesor de la atmósfera iónica $1/\kappa$. Si se conoce el valor de A_1/β, es posible, de acuerdo con la expresión 99**)**, determinar el potencial ζ también en la solución diluida y, luego, valiéndose de las relaciones (**101)** y (**104)**, hallar los valores de Q_E, y de κ_s, respectivamente.

Conductividad superficial

La conductividad superficial es un problema que se hace importante a bajas concentraciones del electrólito. La situación es discutida con gran extensión por Dukhin y Derjaguin [**154**].

El primer intento para corregir este problema fue hecho por Briggs [**155**], quien definió la conductividad superficial κ_S como la diferencia entre la conductividad de un líquido cuando estaba en un capilar o poro, κ_P, y la que tenía en masa κ_o:

$$\kappa_S = \kappa_P - \kappa_o \qquad (105)$$

Para determinar κ_P debe establecerse la constante de celda del poro o capilar, lo que se hace midiendo la resistencia R° cuando se lo llena con una solución de alta concentración salina (> 0,1 M) con conductividad $\kappa°$, cuando la conductividad superficial se supone despreciable. El valor de κ_P en otras concentraciones es:

$$\kappa_P = \kappa° \, R°/R_{experimental} \qquad (106)$$

donde $R_{experimental}$ es la resistencia medida. Si se ignora la corrección por conductividad superficial, el valor de ζ aparente (calculado sin considerar la conductividad superficial) decrece al reducir el tamaño de los poros, [**155-**

157]. Con capilares de tamaño constante, una gráfica del valor absoluto de ζ aparente en función de la concentración salina del líquido permeante muestra un máximo a una concentración de aproximadamente 10^{-3} M, puesto que debajo de esta concentración el efecto de κ_S se hace importante. El modelo de Briggs funciona bien con grupos de capilares (preferentemente cilíndricos) paralelos e iguales [**158**] y para capilares únicos (preferentemente cilíndricos), pero en capilares de distinto tamaño conectados en serie/paralelo aparentemente dan resultados inferiores de los valores de ζ [**159,160**].

Un método más elaborado para la conducción superficial fue propuesto por Ghosh y col. [**161-163**], sugiriendo que el potencial ζ aparente está relacionado con el valor verdadero por la ecuación:

$$\zeta_{ap}/\zeta = 1 + 2\alpha\kappa_S/\kappa_o r \qquad (107)$$

lo que corresponde a escribir la conductividad superficial en la ecuación (**105)** en la forma:

$$\kappa_P - \kappa_o = 2\alpha\kappa_S/r \qquad (108)$$

en lugar de la expresión usual para un capilar cilíndrico que requiere $\alpha = 1$. Ghosh [**164**] interpretó la constante α como una corrección para la forma del poro o capilar. Puede ser pensado como la razón del área superficial de una partícula al área superficial del poro, por partícula, para tapones porosos formados aglomerando partículas. Una interpretación teórica alternativa para el parámetro α, cercanamente relacionada, es dada por Tikhomolova [**165]**

Puede obtenerse información adicional en [**166**].

Elerctroósmosis

La electroósmosis es el movimiento de un líquido con respecto a una pared sólida como consecuencia de la imposición de un campo eléctrico. Puede ser vista en un dispositivo como el mostrado esquemáticamente en la **Figura 50**. El tapón poroso puede ser reemplazado por un simple tubo capilar. Cuando se establece una diferencia de potencial entre los electrodos E_1 y E_2, el líquido es conducido a través del tapón. Este flujo de líquido se puede medir mediante el desplazamiento del menisco en el tubo capilar.

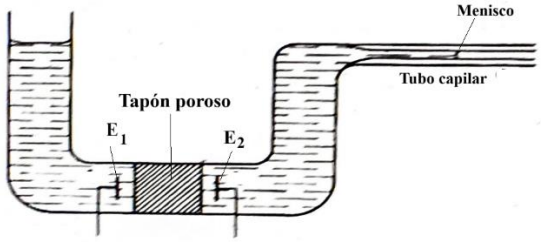


Figura 50: Aparato para estudiar la electroósmosis.

La dirección y velocidad del flujo de líquido depende de las propiedades del tapón y de la solución. Para evitar la formación de gas en los electrodos es conveniente usar electrodos reversibles tales como el de Ag/AgCl/Cl^-, o, para grandes corrientes, el de Zn con solución saturada de $ZnSO_4$. Lange y Crane [245] describieron un dispositivo capaz de determinar electroósmosis en soluciones no acuosas con electrodos del tipo $Zn/ZnSO_4$.
El uso de un único capilar en lugar de un tapón poroso tiene la ventaja de una limpieza del aparato mucho más fácil, una mejor reproducibilidad de los resultados y una más fácil interpretación. Por otro lado, la cantidad de líquido desplazado a través de un único capilar es mucho menor y en consecuencia más difícil de medir que el desplazamiento a través del tapón poroso, que actúa como un gran número de capilares. Además, sólo hay una limitada cantidad de materiales con los cuales se pueden hacer capilares (cuarzo, vidrio, algunos polímeros), mientras que siempre es posible construir un tapón poroso.
La elrctroósmosis fue descubierta por Reiss [246] en 1808 y fue investigada extensamente por Wiedemann [247, 248] y Quinke [249]. La interpretación teórica fue dada por Helmholtz [250], Lamb [251], Perrin [252] y principalmente von Smoluchowski [253].

Ascenso electroosmótico

Si la transferencia electroosmótica del líquido conduce a la aparición de una diferencia entre los niveles del líquido por ambos lados del diafragma, entonces, bajo la acción de la diferencia de presiones ΔP que se crea, se produce una contracorriente del líquido **(Figura 47)** hasta que se establezca el equilibrio dinámico y el correspondiente valor estacionario del ascenso electroosmótico.

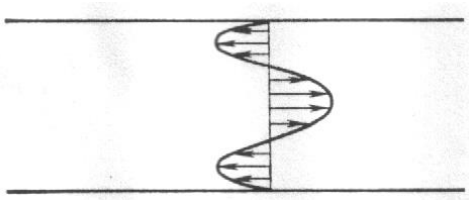


Figura 51.-Distribución de la velocidad de movimiento del líquido en un tubo capilar en un experimento de ascenso electroosmótico.

Con el fin de obtener la expresión para el ascenso electroosmótico H_E, haciendo uso de la condición del carácter estacionario Q = 0, se obtiene

$$\Delta P = \frac{8\varepsilon\varepsilon_0\zeta(\Psi_1 - \Psi_2)}{r^2} \qquad (109)$$

Por cuanto la diferencia de presión está relacionada con la diferencia de niveles del líquido H_E a ambos lados del diafragma por medio de la expresión $\Delta P = \rho g H_E$ se obtiene como resultado:

$$H_E = \frac{8\varepsilon\varepsilon_0\zeta(\Psi_1 - \Psi_2)}{\rho g r^2} \qquad (110)$$

Potencial y corriente de flujo

La aparición de potenciales y corrientes de flujo en sistemas porosos permite la determinación del potencial zeta de la superficie de los poros o canales, los cuales pueden ser modificados por adsorción de diversas sustancias.

La teoría del potencial y corriente de flujo se ha extendido para considerar la superposición de las dobles capas en capilares muy finos cilíndricos [**167**] y planos paralelos [**168**]. También se han hecho esfuerzos teóricos para entender la influencia de la región de entrada hidrodinámica en condiciones donde las dimensiones del capilar son relativamente grandes comparadas con el espesor de la doble capa [**169**], el efecto de turbulencia sobre el potencial de flujo [**170,171**] y el efecto de superficies cubiertas con capas cargadas (superficies estructuradas) [**172**].

Corriente de flujo

La corriente eléctrica i_p que se produce durante la infiltración del líquido bajo la acción de la diferencia de presión o ***corriente de flujo*** está dada por:

$$i_p = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 A_1 \zeta \Delta P}{\eta\beta} \qquad (111)$$

Las relaciones más completas para geometría cilíndrica de los capilares han sido obtenidas por Levine y col. [**173**] y Anderson y Koh [**174**]. Ambas teorías suponen que las soluciones contienen iones monovalentes con conductividades molares idénticas y no se tienen en cuenta conductividades anómalas, suponiendo además flujo laminar. Anderson y Koh [**174**] presuponen una densidad de carga superficial constante y diferentes formas de los capilares. La teoría de Levine [**174**], sin embargo, es más fácil de tratar, y parece la más precisa disponible en la actualidad.

El lado derecho de la ecuación (**111)** aparece multiplicada por un factor (1 - G), donde $G(\kappa r,\zeta)$ es:

$$G(\kappa r,\zeta) = \frac{2}{(\kappa r)^2\zeta}\int_0^{\kappa r} R\psi(R)dR \qquad (112)$$

y (1 - G) depende de κr y ψ como puede verse en la **Figura 55248**.

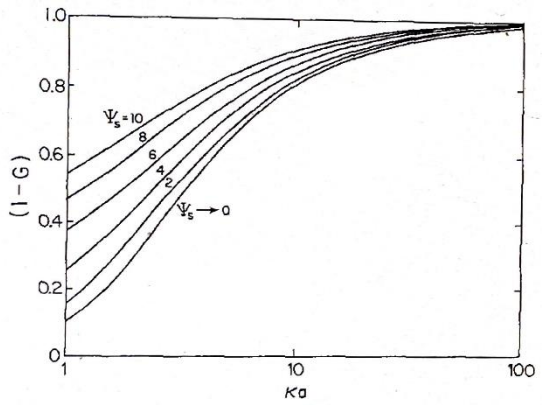


Figura 52: gráfica de (1-G) vs. κr para varios valores del parámetro ψ [**173**].

Comenzando de descripciones aproximadas diferentes de la distribución de potencial en el capilar, Oldham y col. [**167]** y Levine y col. [**173**] dedujeron fórmulas analíticas para G para valores arbitrarios del potencial ζ. Ambos tratamientos teóricos son matemáticamente muy dificultosos.

Cuando el potencial ζ adimensional vale 1 (ζ = 25 mV), es decir, para valores muy pequeños del potencial zeta, G puede ser calculado de [**175**]:

$$G = \frac{2}{\kappa r}\frac{I_1(\kappa r)}{I_o(\kappa r)} \qquad (113)$$

donde $I_o(\kappa r)$ es la función de Bessel de primera especie modificada de orden cero y $I_1(\kappa r)$ es la de primer orden, G es la razón del potencial electrostático medio a través del capilar al potencial zeta. Para un capilar ancho ($\kappa r >> 1$) G será despreciablemente pequeño, por lo que la ecuación (**111)** permanece inalterada.

Potencial de flujo

La expresión para el potencial de flujo es:

$$\Psi_1 - \Psi_2 = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\zeta}{\eta(\kappa_o + \frac{a_1}{V_1}\kappa_s)}\Delta P \qquad (114)$$

donde κ_s es la conductividad superficial y κ_o la de la masa de la solución. Los efectos de la conductividad superficial se hacen más importantes cuanto más diluida es la solución permeante [**155**] y parece ocurrir en una gran extensión dentro de la región difusa de la doble capa eléctrica, siendo importantes las características del contraión (carga, polarizabilidad, otras interacciones).

En esta ecuación se usan los valores de η y κ_o del líquido permeante en masa. Pero estos valores dentro de los poros pueden ser difrentes debido al fuerte campo elécrtrico dentro de la doble capa iónica, y pueden afectar la estimación del potencial zeta. Sin embargo, Lyklema y Overbeek [**176**] mostraron que no se requiere corrección significativa (< 5 %) para variaciones de η y κ_o dentro de la doble capa si el contenido salino en el líquido es bajo (< 0,01 M).

Cuando se trabaja con altos potenciales zeta y capilares extremadamente delgados, debe multiplicarse por una corrección F_c a la solución de von Smoluchowski (ecuación (**114**)) siendo F_c:

$$F_c = \frac{0{,}5(\kappa r)^2(1-G)}{\int_o^{\kappa r} R\cosh[\psi(R)]dR + \beta\int_o^{\kappa r} R[d\psi(R)/dR]^2dR} \qquad (115)$$

siendo el parámetro adimensional

$$\beta = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\kappa k_B T}{\eta\kappa e^2} \qquad (116)$$

Se ha obtenido una expresión analítica para $F_c(\kappa r, \psi, \beta)$ [**177**] usando una expresión analítica para el campo de potencial dentro de un capilar cilíndrico delgado de radio r con paredes cargadas:

$$F_r = \frac{1 - (1/\omega)(1 - e^{-\omega})}{1 + \frac{4\omega\zeta F}{N_A k_B T(\kappa r)^2} + \frac{4\varepsilon_r\varepsilon_o\zeta^2F^2}{\Lambda\eta N_A k_B T(\kappa r)^2}[1 - (1/2\omega)(1 - e^{-2\omega})]} \quad (117)$$

donde

$$\omega = \frac{\operatorname{senh}(\zeta/2)\zeta}{\zeta}^{[A/(0,1+\kappa r)^B]} (\kappa r)\tanh[c\zeta(\kappa r)^{1/2}/\operatorname{senh}(\zeta/2)] \quad (118)$$

y Λ la conductividad equivalente del electrólito en el líquido permeante. Las constantes tienen los valores A = 0,55, B = 0,65 y C = 0,3. En general, F_r o F_c pueden interpretarse como la razón entre el potencial zeta aparente ζ_a y el real ζ

$$F_c(\kappa r, \psi, \beta) = \zeta_a/\zeta \quad (119)$$

La resistencia eléctrica del medio de los poros está dada por:

$$R_p = CF_c/\kappa(1-G) \quad (120)$$

Olivares y col. [**178**] presentaron una solución aproximada de la ecuación de Poisson-Boltzmann en geometría cilíndrica, que se compara favorablemente con los resultados de Levine y col [**173]** hasta ζ adimensional = 6 (ζ = 150 mV), y retiene la simplicidad algebraica de la teoría de Rice y Whiteehead [**175**]. En el tratamiento de Olivares la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann es aproximada por una función de prueba de la forma simple:

$$\psi(R) = \zeta \frac{I_o(qR)}{I_o(q\kappa r)} \quad (121)$$

donde $I_o()$ es la función de Bessel de primera especie modificada de orden cero, y q representa un parámetro dado en buena aproximación por:

$$q = [\exp(0{,}0412\,\zeta^2) + 0{,}0698(\zeta/\kappa r)^2]^{1/2} \quad (122)$$

para $1 \le \kappa r \le 1000$ y ζ adimensional < 6. Consecuentemente, una expresión analítica para G se puede escribir mediante:

$$G = \frac{I_1(q\kappa r)}{q\kappa r I_o(q\kappa r)} \quad (123)$$

Este procedimiento es de uso simple en la interpretación de datos experimentales. De hecho, es una extensión del trabajo de Rice y Whitehead [**175**] a sistemas de mayor potencial. Los resultados para F_c están graficados en la **Figura 53**.

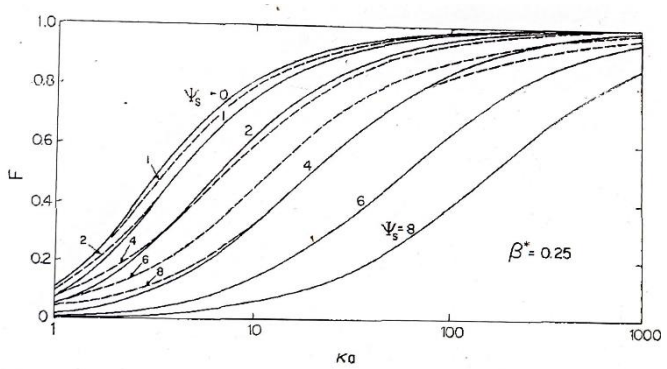


Figura 53: Gráfico de F_c en función de κr para β = 0,25 y varios valores de ψ. Las líneas llenas representan la teoría de Levine y col [**173**] y las de trazos la solución aproximada de Olivares y col. [**178**].

El aparato usado para medir electroósmosis se puede emplear también para observar potenciales de flujo. Cuando el líquido es forzado a través del tapón poroso mediante una presión externa, una diferencias de potencial (el potencial de flujo) se puede medir entre los electrodos (Ψ_1 y Ψ_2). En este caso, debe ser desplazada una cantidad mucho mayor de líquido y la diferencia de potencial es mucho menor que en el caso de electroósmosis. En consecuencia, es deseable modificar el aparato para cumplir los requerimientos especiales usando electrodos reversibles, por ejermplo, $Ag/AgCl/Cl^-$, y agregando grandes reservorios de fluido. El dispositivo de la **Figura 54** fue diseñado por Kruyt [254] y usado luego por muchos experimentadores con modificaciones menores. Una modificación con electrodos de $Zn/ZnSO_4$ fue presentada por Freundlich y Rona [255].

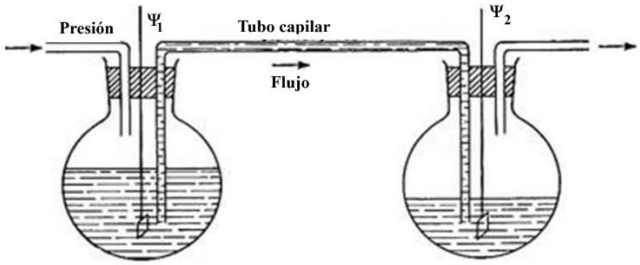


Figura 54: Aparato para observar el potencial de flujo.

El modelo de la celda sándwich

Las celdas sándwich se forman comprimiendo un espaciador entre dos placas planas (**Figura 55**).

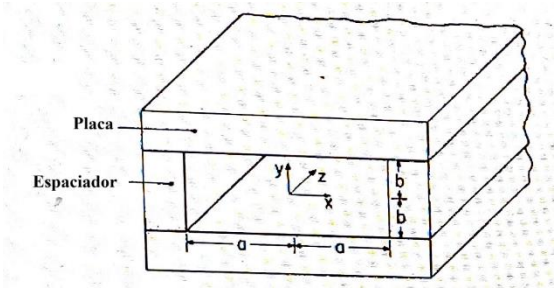


Figura 55: Representación esquemática de una celda sándwich y sus dimensiones [**180**].

Una celda sándwich es un canal de flujo de sección transversal rectangular cuyos dos pares de paredes opuestas son construidas con materiales disimilares o revestido. Estas celdas generalmente tienen una gran relación ancho/alto (a/b, v. **Figura 55**), con las superficies dominantes formadas por el material bajo investigación (por ejemplo, superficies cubiertas por películas de Langmuir-Blodgett).
Estas celdas han sido empleadas en numerosas investigaciones electrocinéticas. Por ejemplo, Depalma [256, 257] y van Wagenen *et al.* [258, 259] usaron mediciones de potencial de flujo para examinar las propiedades electrocinéticas de capas de proteínas o polímeros adsorbidas sobre las superficies mayores. Bowen [260] también usó una técnica de potencial de flujo para estudiar placas de vidrio cubiertas con diferentes polímeros. Marshall y Kitchener [261] y Clint *et al.* [262] combinaron electroósmosis y electroforesis en una celda sándwich para medir simultáneamente el potencial de partículas suspendidas y de cubreobjetos cubiertos de plástico.
La configuración sándwich ofrece dos importantes ventajas sobre sobre las celdas ordinarias rectangulares o cilíndricas. [**180**]. Primero, el uso de placas planas como sustratos para capas adsorbidas o adheridas simplifica considerablemente la preparación y construcción de la celda. En segundo lugar, debido a que las placas son desmontables, este arreglo permite desplegar otras técnicas de análisis superficial talas como microscopía de luz visible o electrónica, elipsometría y espectroscopía de rayos X o electrónica [257,263].
Una posible desventaja de la celda sándwich en mediciones electrocinéticas es la incerteza introducida por la presencia de la segunda superficie cargada (las del material del espaciador). Debido a que las razones a/b son generalmente grandes, se suele suponer que los efectos de la segunda superficie se pueden despreciar y los resultados de las mediciones pueden ser tratadas con las relaciones standard para un canal plano paralelo. Sin embargo, si el material del espaciador es mucho más altamente electrificado que la superficie primaria, la

presencia de este segundo material puede influenciar significativamente la respuesta medida aún para grandes razones a/b. Para tratar esta última situación, Bowen desarrolló una teoría mejorada para mediciones electrocinéticas en celdas sándwich [**180**].

Este tipo de celda ha sido usado por varios investigadores [**179**] para determinar el potencial ζ de materiales revestidos o adsorbidos. Para un estado estacionario, flujo laminar incompresible y un canal de sección rectangular constante, el potencial de flujo en una celda sándwich está dada por:

$$dE/dP = \frac{\varepsilon\zeta_b}{\eta\kappa}\left[1 - \frac{16b}{\pi^3 a}(1 - \zeta_c/\zeta_b)S_2(a/b)\right] = g_1(dE/dP)_\alpha \qquad (124)$$

con

$$S_2(a/b) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \tanh[(2n+1)\pi a/2b]\cos[(2n+1)\pi a/2b](-1)^n}{(2n+1)^3\cosh[(2n+1)\pi a/2b]} \qquad (125)$$

donde b y a son el alto y el ancho del espacio rectangular de la celda, $(dE/dP)_\alpha = \varepsilon\zeta_b/\eta\kappa$ es el potencial de flujo por unidad de caída de presión para el canal plano paralelo y g_1 el factor de corrección graficado en la **Figura 56**.

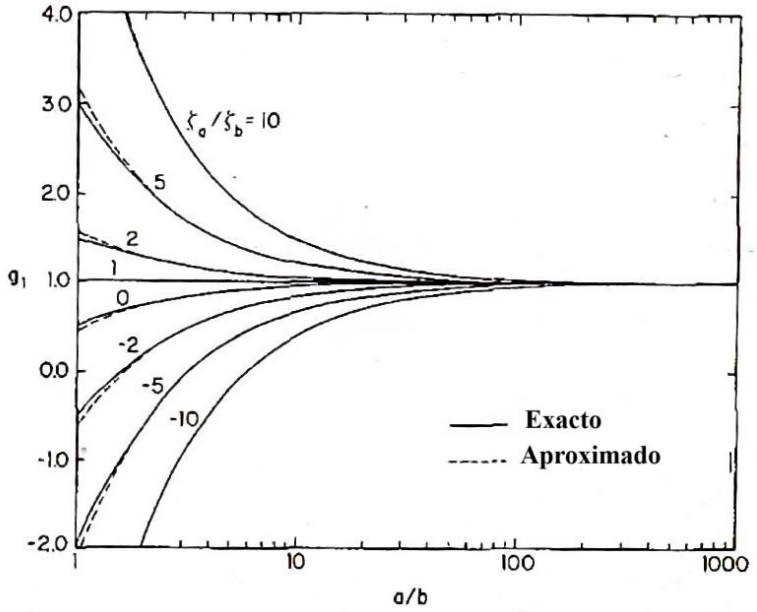


Figura 56: Factor de corrección para mediciones de electroósmosis o potencial de flujo vs. la razón alto/ancho para valores selectos de la razón de potenciales zeta del espaciador (ζ_c) y de la placa (ζ_b) [**180**].

Para razones $b/a \geq 5$ g_1 se puede estimar con un alto grado de exactitud con la fórmula:

$$g_1 = 1 - \frac{16\alpha_1}{\pi^3}(1 - -\zeta_c/\zeta_b)(a/b) \qquad (126)$$

donde $\alpha_1 = 1{,}051800$ es el valor de S_2 cuando $a/b \rightarrow \infty$.

La ecuación (**124)** muestra que el potencial de flujo macroscópico, E, es una función de dos potenciales superficiales locales, ζ_c y ζ_b , y la razón de las dimensiones de la celda.

Cuando a/b = 1, S_2 (a/b) = 0,968 [**181**]. En ese caso, la ecuación (**124)** se reduce a:

$$dE/dP = \frac{\varepsilon(0{,}5\zeta_c + 0{,}5\zeta_b)}{\eta\kappa} \qquad (127)$$

Para el tratamiento de otras técnicas asociadas, no usadas habitualmente en sistemas con surfactantes, se remite a la referencia [**182**], y para mayores detalles teóricos a la referencia [**6**].

APLICACIONES A SISTEMAS CON SURFACTANTES.

Burbujas

Los fenómenos electrocinéticos en la interfase líquido/gas han sido poco explorados en comparación con los de las interfases líquido/sólido y líquido/líquido. Esto es principalmente debido a las dificultades experimentales.

La investigación del potencial zeta tiene importancia en el proceso de enriquecimiento de minerales por flotación [**183**] Derjaguin y Shukakidse [**184**] hallaron que la flotación de la estibnita decrece bruscamente cuando el potencial ζ de las partículas crece por encima de un cierto valor crítico. Jaycock y Ottewill [**185**] demostraron que la velocidad de flotación de partículas de ioduro de plata en presencia de surfactante catiónico fue mayor cuando el potencial ζ de las partículas era cercano a cero.

Puesto que la interacción entre una partícula y una burbuja durante su unión depende de los potenciales zeta de ambos, es obvio que ambos son importantes en el proceso [**186**]

Dibbs y col. [**187**] intentaron medir el potencial zeta a partir del potencial de flujo de burbujas de gas en presencia de dodecilamina. Collins y col. [**188**] usaron una celda rectangular de cuarzo y midieron las movilidades electroforéticas de pequeñas burbujitas de gas generadas por electrólisis. En experimentos de flotación, comprobaron experimentalmente que la velocidad de flotación dependía fuertemente de las cargas de las partículas y las burbujas [**189**] Derjaguin y Dukhin [**190]** sugieren que cuando las burbujas y las partículas tienen carga opuesta, la flotación es casi instantánea.

McTaggart [**191-193**] midió la movilidad electroforética de burbujas de gas en soluciones acuosas de diferentes electrólitos usando una celda cilíndrica dentro de la cual introdujo una burbuja. La celda se hizo rotar a tal velocidad que la burbuja fue centrifugada hacia el eje y la movilidad se midió en un campo eléctrico continuo. Alty [**194,195**] realizó mediciones en un dispositivo idéntico. Otra forma de medir potenciales ζ de burbujas es medir el potencial de Dorn o de sedimentación, creado cuando partículas cargadas se mueven a través de un líquido. Deriaguin y Dukhin [**196, 197**] consideraron teóricamente los problemas asociados con las mediciones de potencial zeta en burbujas por este método. Usui y Sasaki [**198**] usaron el dispositivo de la **Figura 57** para realizar las mediciones correspondientes.

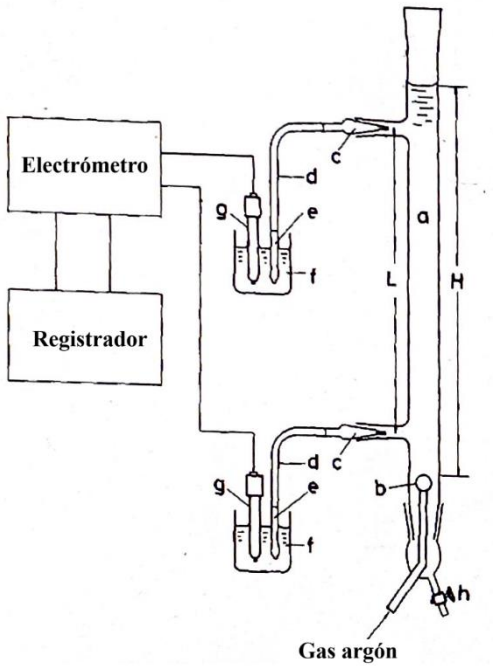


Figura 57: Esquema del aparato para medir el potencial de sedimentación de burbujas. (a) tubo de vidrio Pyrex (b), fuente de burbujas, (c) puente de agar-agar 0,1 M KCl, (d) tubo de vinilo lleno con solución 0,1 M KCl, (e) puente de agar-0,1 M KCl, (f) solución de KCl 0,1 M, (g) electrodo saturado de calomel, (H) tapón de teflón. El tubo tiene 80 cm de largo y 2,6 cm de diámetro interno. [**198**]

La relación entre el potencial zeta y el de sedimentación es:

$$\zeta = \frac{3\kappa\eta\Delta E}{n a^3 (d - d_m) g \varepsilon L} \qquad (128)$$

donde n es el número de partículas de radio *a* en la unidad de volumen, $(d - d_m)$ la diferencia de densidad entre el gas y el medio, g es la constante gravitatoria, ε es la constante dieléctrica del medio, cuya conductividad específica es κ, y su viscosidad η, ΔE es el potencial de sedimentación y L la distancia entre

electrodos entre los cuales se mide el potencial de sedimentación. La ecuación **128** es correcta si $\kappa a >> 1$. Aplicando a la ecuación (**128)** la relación:

$$\frac{4}{3}\pi a^3 n = \frac{\Delta V}{V + \Delta V} \qquad (129)$$

donde V es el volumen del medio y ΔV el volumen total de las partículas incluidas en el medio:

$$\zeta = \frac{4\pi(V + \Delta V)\kappa\eta\Delta E}{(d - d_m)g\varepsilon\Delta V L} \qquad (130)$$

que indica que el potencial zeta es una función del volumen de la fase dispersa, como fue confirmado por varios autores [**199, 200**]. Si el volumen total de las burbujas es despreciable frente a V:

$$\zeta = \frac{4\pi H\kappa\eta\Delta E}{(d - d_m)g\varepsilon\Delta H L} \qquad (121)$$

donde H = V/S, siendo S la sección transversal de la columna de líquido dentro de la cual se introducen las burbujas de gas y ΔH = ΔV/S es el incremento de la altura de la columna al introducir las burbujas de gas.
La **Figura 58** muestra un ejemplo de la medición del potencial de sedimentación con un registrador.

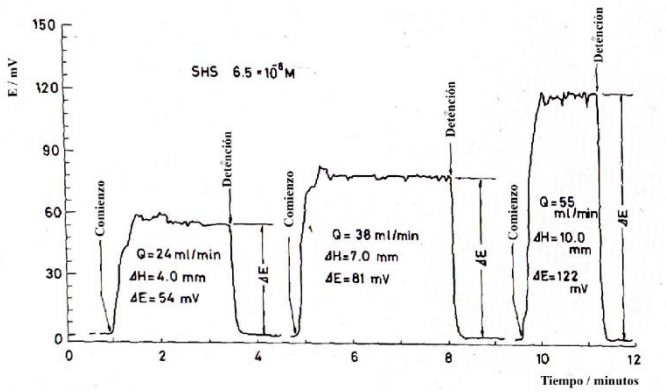


Figura 58: ejemplo de potenciales de sedimentación registrados en función del tiempo a varias velocidades de flujo (Q) para hexadecilsulfato de sodio (SHS) 6,5x10^{-6} M. [**198**]

El procedimiento es poner la solución a ensayar en el tubo de burbujeo, burbujear hasta que se obtiene una conductividad constante, y se lleva entonces el menisco de la solución de ensayo a una altura fija, unos 6 cm por encima del puente salino superior, descargando el exceso de solución por el robinete h.
El corrimiento del menisco al burbujear el gas (argón) es ΔH. La **Figura 59** muestra que ΔE depende linealmente de ΔH. Del valor de ΔE/ΔH (126 mV/cm) y κ (7,5x10^{-7} S/cm) se calculó el potencial ζ = -155 mV.

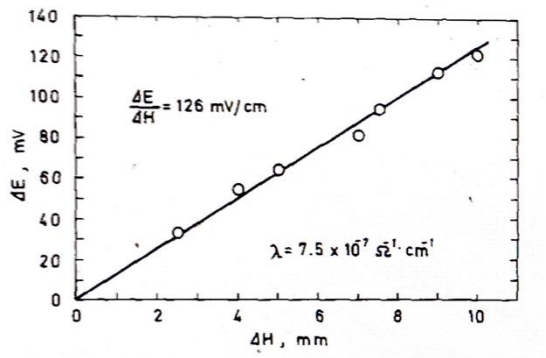


Figura 59: ΔE vs. ΔH con SHS 6,5x10^{-6} M a 23 °C en agua destilada. El potencial ζ = -155 mV. [**198**]

La **Figura 60** muestra ΔE vs. ΔH para hexadecilsulfato de sodio a varias concentraciones y para agua destilada. El intervalo de valores en los cuales ΔE es una función lineal de ΔH se ensancha a medida que aumenta la concentración de surfactante. A bajas concentraciones y en agua destilada se obtiene un máximo relacionado con la coalescencia de las burbujas.

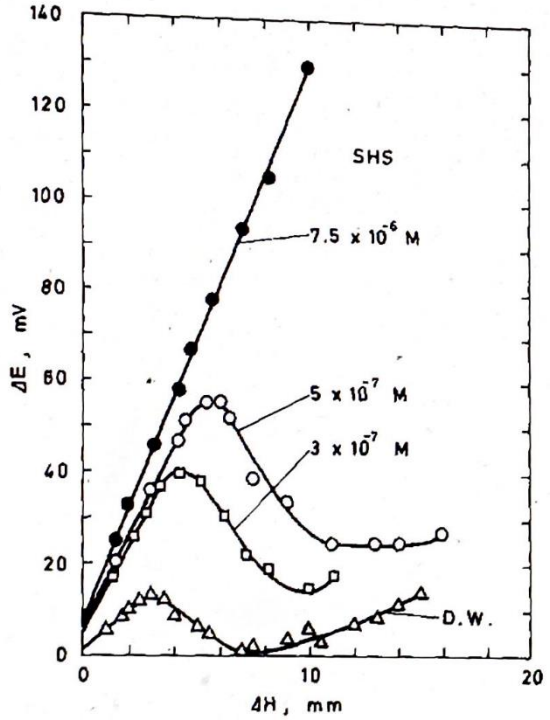


Figura 60: ΔE vs. ΔH para SHS en solución acuosa a varias concentraciones del surfactante y para agua destilada. [**198**]

El potencial zeta de las burbujas de argón en soluciones de surfactantes iónicos (SHS y bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTAB o HTAB) se muestran en la **Figura 61**.
Para SHS el potencial zeta varió de -50 mV a $3x10^{-7}$ M a -250 mV a $4x10^{-5}$ M. Puede verse que el signo de la carga de las burbujas es el de las cabezas de los surfactantes iónicos usados. En agua destilada, el potencial zeta fue de -15 mV. El signo puede deberse a la adsorción preferencial de iones OH^- y desorción de iones H^+ en la superficie de la burbuja, como fue propuesto por Davis y Rideal [**201**]. McTaggart [**191**] informó que la carga eléctrica de la interfase líquido/gas es independiente del gas. Halló en agua pura que ζ = - 55 mV. Con HTAB las burbujas tienen ζ positivo y su valor aumenta con la concentración del surfactante.
Para un surfactante no iónico (polioxietilén dodecil éter) el potencial zeta permaneció constante a unos -40 mV a diferentes concentraciones (**Figura 62**). También se incluyen en la figura datos con soluciones de butanol, con un valor medio de -20 mV.
El agregado de butanol aumenta el valor del potencial zeta de burbujas estabilizadas con surfactantes iónicos (**Figura 63**), pero no se observó el mismo efecto al agregar el surfactante no iónico a SHS.

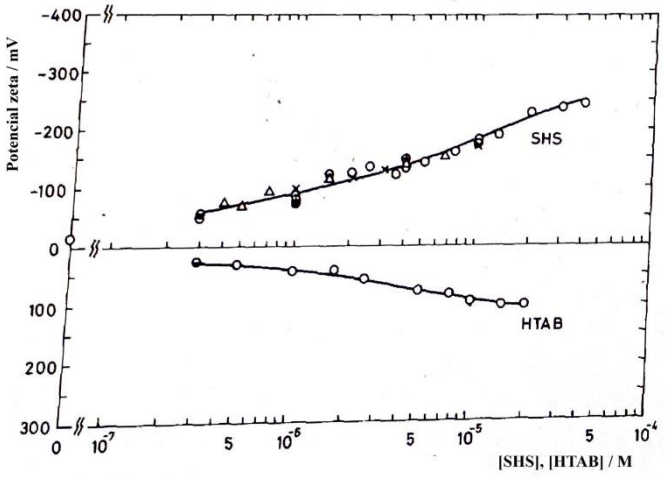


Figura 61: Potencial zeta de burbujas de argón en función de la concentración de SHS y HTAB, en diversas condiciones experimentales. [**198**]

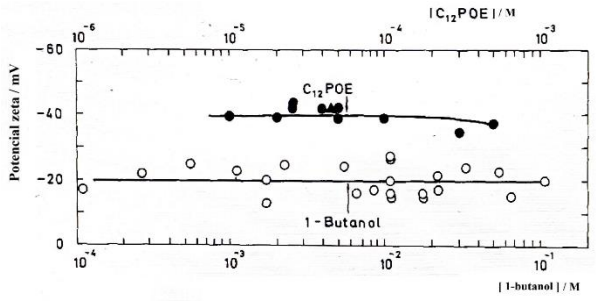


Figura 62: potencial zeta de burbujas en función de la concentración de polioxietilén dodecil éter o de 1-butanol. [**198**]

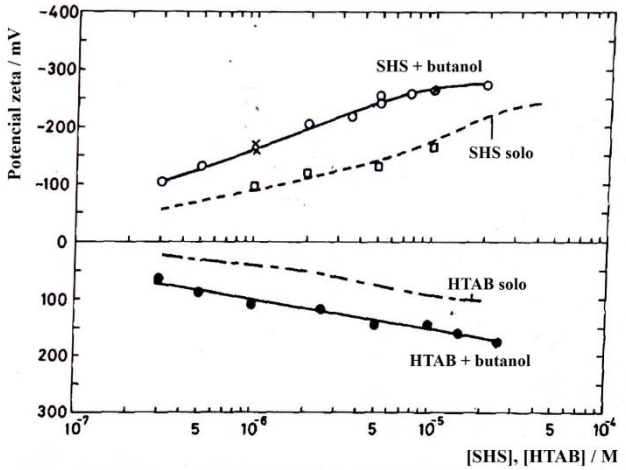


Figura 63: potencial zeta de burbujas en función de la concentración de SHS o HTAB en presencia de butanol o C_{12}POE. o: SHS en presencia de butanol (0,011 M) , •: HTAB en presencia de butanol (0,011 M); □: SHS en presencia de C_{12}POE ($5x10^{-5}$ M), - - - - : SHS solo, -- - -- : HTAB solo. [**198**]

La **Figura 64** muestra potenciales zeta de burbujas en soluciones en las cuales la concentración de surfactante se mantuvo constante y se varió la de butanol.

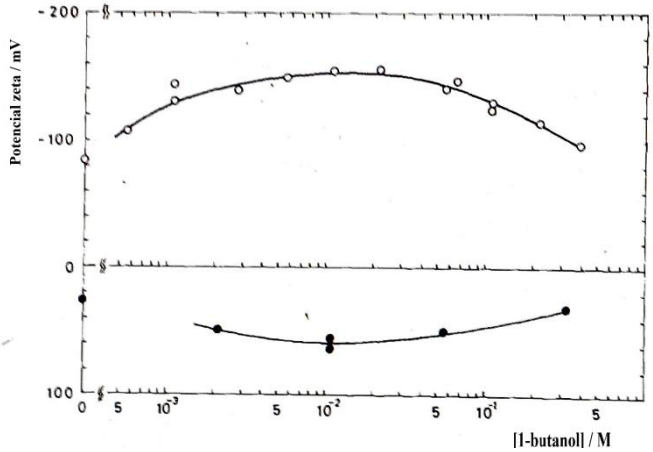


Figura 64: potencial zeta de burbujas en función de la concentración de butanol, O: en presencia de SHS $1x10^{-6}$ M, •: en presencia de $3x10^{-7}$ M HTAB (24-25 °C). [**198**]

La disminución de potencial zeta luego del máximo se puede interpretar como debido a la desorción del surfactante por competición con el butanol, mientras aue el aumento antes del máximo fue interpretado por Usui y Sasaki [**198**] como debido a coadsorción del butanol y el surfactante.

Se puede calcular la densidad de adsorción electrocinética de los surfactantes mediante la teoría de Gouy-Chapman:

$$N_A e\,\Gamma = -\sigma_d = (2\varepsilon k_B T n_o/\pi)^{1/2} \operatorname{senh}(ze\zeta/2k_B T) \qquad (132)$$

donde Γ es la densidad electrocinética de adsorción en moles.cm^{-2}, N_A es el número de Avogadro, e la carga elemental, σ_d es la densidad de carga de la doble capa difusa por área unitaria, ε es la constante dieléctrica del medio, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, n_o es la concentración en número de iones por unidad de volumen y z la valencia de los iones tensoactivos. Los resultados aparecen en la **Figura 65**. En condiciones dinámicas, Γ crece casi linealmente con la concentración de surfactante hasta que se alcanza el valor de equilibrio. En mezclas con butanol se alcanzan valores más altos de Γ, pero varían paralelamente a las del surfactante solo. Si se toma por ejemplo la concentración de SHS $2x10^{-5}$ M, en la cual en equilibrio se obtiene una monocapa casi completamente saturada, la densidad de adsorción dinámica corresponde a sólo el 10 % de la monocapa, discrepancia que tiende a aumentar al decrecer la concentración del surfactante.

En la medición del potencial de flujo [**198**] puede haber alguna controversia en cuanto a su interpretación. Dukhin [**203**] y Derjaguin y Dukhin [**204]** dicen que los procesos de difusión pueden ser importantes en los campos eléctricos de gotas y burbujas. En la ecuación que ellos dedujeron para el potencial de Dorn, el primer término corresponde a la contribución al potencial de las burbujas móviles que surge del potencial ζ, mientras que el otro surge de efectos difusionales y adsorción. Para partículas sólidas las ecuaciones deducidas se reducen a la ecuación de von Smoluchowski sólo cuando los coeficientes de difusión de los iones involucrados son idénticos. Para burbujas, deben cumplirse otras condiciones extra. Dukhin [**203**] establece que sólo a baja concentración de un reactivo de moderadamente baja actividad superficial las mediciones del efecto Dorn permiten la determinación del potencial zeta a partir de la forma simple de la ecuación de von Smoluchowski. Los grandes valores de potencial ζ de Usui y Sasaki [**198**] fueron atribuidos por Hunter [**6**] al uso del efecto Dorn con la ecuación de von Smoluchowski sin correcciones adicionales. Kubota y col. [**205**] trabajaron con los mismos surfactantes y obtuvieron potenciales ζ menores.

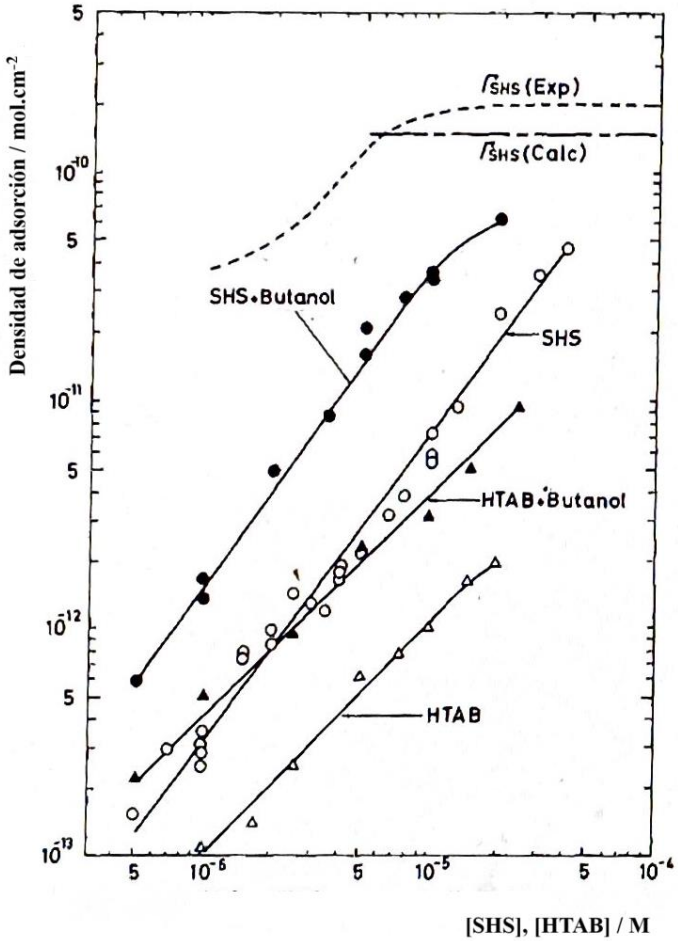


Figura 65: Densidades de adsorción para SHS y HTAB en la superficie de las burbujas móviles en función de la concentración del surfactante. o: SHS; •: SHS + 0,011 M de butanol; Δ: HTAB; □: HTAB + 0,011 M de butanol. - - - - - y --- - ---- - representan las isotermas de adsorción de SHS en la interfase solución-aire a 28 °C según Matuura [**202**], $\Gamma_{SHS(exp)}$: mediante radiotrazadores; $\Gamma_{SHS\ (calc)}$: calculado a partir de datos de tensión superficial. [**198**]

Se estudiaron también los potenciales ζ de burbujas en soluciones de sales inorgánicas simples. Alty [**194**] usó un dispositivo experimental similar al de McTaggart [**191-193**], descubriendo que lasburbujas tienen carga eléctrica aún en agua destilada, y que la carga no depende de la naturaleza del gas. La carga eléctrica negativa que tienen en agua destilada fue explicada por Currie y Alty [**206**] suponiendo que los dipolos del agua se orientan en tal forma en la interfase agua/aire que los iones negativos, como OH^-, son atraídos hacia la interfase del lado del agua. McShea y Callaghan [**207**] hallaron que las burbujas estaban cargadas negativamente en soluciones ligeramente ácidas y en soluciones de KCl.
La razón más probable para una carga negativa es que en general, los cationes tienen energías de hidratación significativamente mayores que los aniones [**208-210**] Horne y Young [**211**] sugieren que la exclusión de los cationes de la interfase es debida a diferencias estructurales entre agua vecinal y en masa.

El mecanismo de carga de burbujas y gotas de hidrocarburo en agua, que son negativas en soluciones neutras, lo cual significa que los iones OH^- están en exceso con respecto a los H^+ en la interfase, se puede explicar así [**212**]. La entalpía de hidratación de los iones OH^- y H^+ son -446,8 y -1104 kJ/mol [**208**]. Debido a esta gran diferencia, los iones H^+ permanecen en el seno del agua más probablemente que los OH^-, lo que se puede llamar una ***adsorción negativa*** o ***exclusión*** de los protones de las interfases hidrofóbicas. La densidad de carga variará con el pH. A bajos valores del pH, algunos iones H^+ se pueden mover hacia la interfase, y cuando el pH es alto, más iones OH^- se adsorberán en la misma. McShea y Callaghan [**207**] mostraron este efecto trabajando con el método del cilindro rotante sobre burbujas de aire que en agua pura a pH 7 tenían ζ = -74,2 ± 6,0 mV, a pH 6 ζ = - 22,5 ± 7,7 mV y a pH 4, ζ = - 0,6 ± 0,1 mV. En forma similar, Wen y Sun [**213**] informaron que el potencial zeta de emulsiones de hidrocarburo en agua son función del pH, hallando un punto isoeléctrico para octano de pH 2,5 y para dodecano de 2. Debido a la tendencia del oxígeno de los grupos oxietileno para formar enlaces de H, es posible que el aumento de n_{OE} en una serie homóloga de surfactantes no iónicos, al aumentar la relación OE/hidrocarburo, haga mas básica la interfase y corra al punto isoeléctrico hacia pH mayores, como se observa en la **Figura 66**.

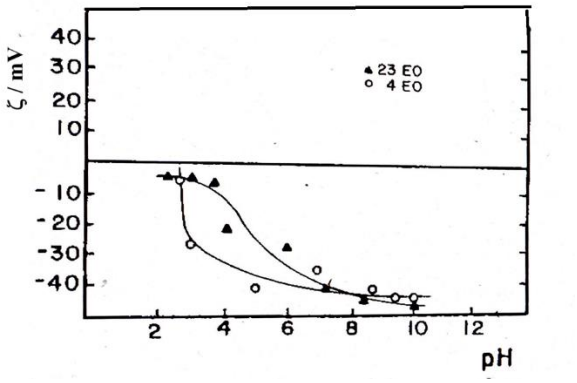


Figura 66: Efecto del pH sobre los potenciales ζ en microburbujas usando polioxietiléndodeciléter con n_{OE} variando entre 4 y 23. **[212]**

La carga de las burbujas con surfactantes del tipo de electrólitos débiles puede ser positiva, negativa o nula dependiendo del valor del pH, como puede verse de los experimentos de Laskowski y col. [**214**]. La **Figura 67** muestra que las burbujas generadas en soluciones de clorhidrato de dodecilamina pueden ser, dependiendo del pH, positivas o negativas.
El punto isoeléctrico de las burbujas se mueve hacia pH mayores al aumentar la concentración de la amina y está situado en algún lugar entre pH 9 y 10,5. La **Figura 68** muestra que las burbujas generadas en soluciones acuosas de ácido dodecanoico están cargadas negativamente en un amplio intervalo de pH, pero que el potencial ζ tiende a cero rápidamente a pH 2,5-3. Con oleato de sodio, el punto isoeléctrico está situado alrededor de pH 3,5 (**Figura 69**)

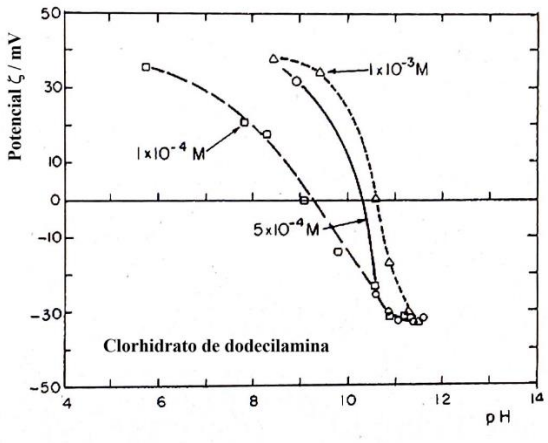


Figura 67: Efecto del pH sobre el potencial ζ de microburbujas generadas en soluciones acuosas de clorhidrato de dodecilamina.[**214**]

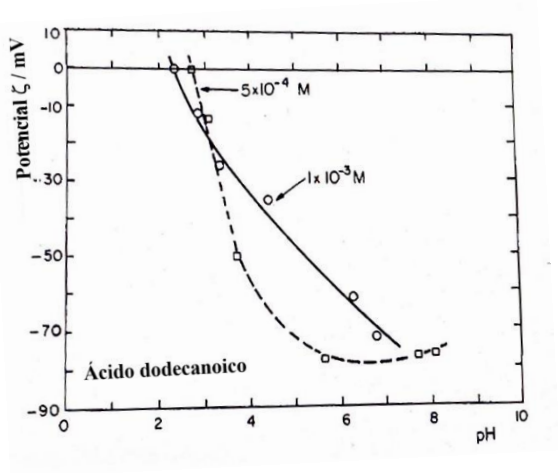


Figura 68: Efecto del pH sobre el potencial ζ de microburbujas generadas en soluciones acuosas de ácido dodecanoico. .[**214**]

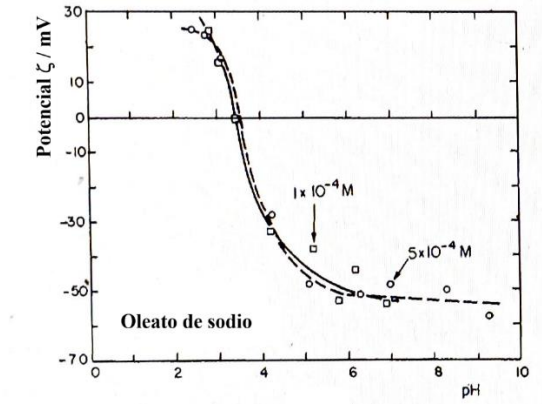


Figura 69: Efecto del pH sobre el potencial ζ de microburbujas generadas en soluciones acuosas de oleato de sodio. .[**214**]

Los experimentos llevados a cabo con soluciones acuosas de electrólitos fuertes, dodecanosulfonato de sodio y dodecilsulfato de sodio, confirmaron que las burbujas eran negativas en todo el intervalo de pH, [**198,212, 214, 215**]

Yoon y Yordan [**212**] usaron una celda como la de la **Figura70**, para medir la movilidad electroforética de microburbujas de 40-80 μm de diámetro. Esas burbujas fueron generadas usando un método similar al propuesto por Shebba [**216**]. Una celda vertical plana fue modificada como se ve en la **Figura 70**.

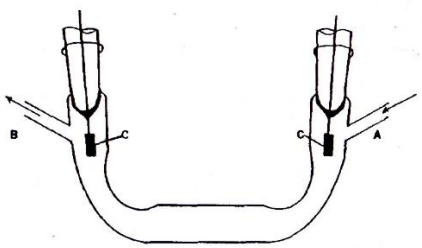


Figura 70: Celda plana modificada de Yoon y Yordan [**212**]. A: entrada, B: salida, C: electrodos.

Yoon y Yordan [**212**] estudiaron con esta celda la movilidad de microburbujas de 40-80 μm de diámetro estabilizadas con diversos surfactantes, generadas por un procedimiento similar al descripto por Sebba [264].

Se modificó una celda plana vertical en la forma de la Figura 70. Las dos piezas de tubo de vidrio (de diámetro interno 1,6 mm) unidos a la parte cilíndrica de la celdas permitían el pasaje continuo de la suspensión de microburbujas a través de la celda mientras se medía la profundidad de la celda y se enfocaba el microscopio a un nivel estacionario. Cuando el microscopio fue enfocado apropiadamente, el flujo de la suspensión de microburbujas se detuvo y las movilidades se midieron inmediatamente. Un campo de potencial se aplicó a la solución por medio de dos electrodos de platino platinizado.

Se hicieron 10 mediciones en cada uno de los niveles estacionarios y luego promediados. Entre un experimento y otro la celda fue limpiada con ácido crómico y enjuagada con agua bidestilada.

Las **Figuras 71-73** muestran los resultados de mediciones en sistemas conteniendo surfactantes iónicos (electrólitos fuertes y débiles), evidenciando que las burbujas tienen el signo de carga del surfactante y que la magnitud del potencial ζ crece al aumentar la concentración del surfactante debido a la adsorción aumentada del mismo en la superficie de la burbuja, pero tiende a estabilizarse cerca de la cmc. Para el caso de los surfactantes que son electrólitos débiles, la magnitud de la carga depende del pH y puede cambiar de signo, como fue encontrado por otros autores antes [**217].** La explicación es que los compuestos cargados por hidrólisis se transforman en neutros a ciertos pH.

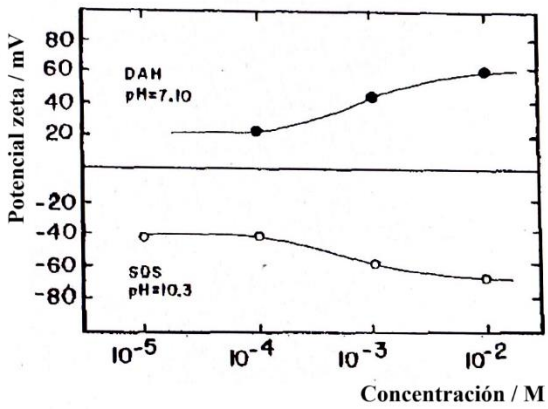


Figura 71: Efecto de la concentración del surfactante sobre el potencial ζ de microburbujas de dodecilsulfato de sodio (pH 10,3) y clorhidrato de dodecilamina (pH 7,1) .[**212**]

El efecto del agregado de electrólitos indiferentes sobre el potencial ζ se ve en la **Tabla V,** sobre soluciones de SDS $1x10^{-5}$ M a pH 10,6 a las que se agregó KCl. Se ve que los potenciales zeta decrecen al aumentar la concentración del electrólito indiferente, en forma similar a la hallada por Collins y col. [**188**] y Fukui y Yuu [**218**] con diferentes surfactantes.

Tabla V

Efecto del agregado de KCl sobre el potencial ζ de microburbujas generadas usando solución de dodecilsulfato de sodio1x10^{-5} M a pH 10.6.[**212**]

Conc. de KCl/M	Potencial ζ/mV
10^{-4}	-36,2
10^{-3}	-32,3
10^{-2}	-25,9

Muchos investigadores [**194,207, 217, 219**] han estudiado los efectos de electrólitos inorgánicos sobre la carga de las burbujas, y mostraron están cargadas negativamente independientemente del tipo de electrólito usado.

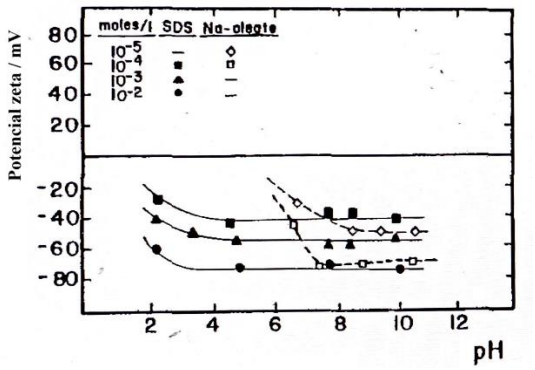


Figura 72: Efecto del pH sobre el potencial ζ de microburbujas generadas usando diferente concentración de SDS y oleato de sodio. .[**212**]

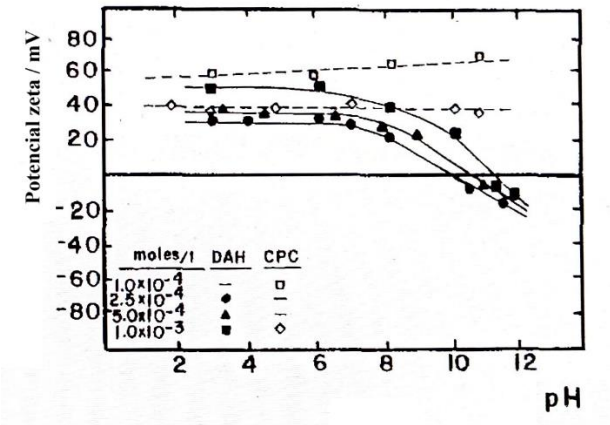


Figura 73: efecto del pH sobre el potencial ζ de microburbujas generadas usando diferentes concentraciones de clorhidrato de dodecilamina y cloruro de cetilpiridinio. .[**212**]

Las **Figuras 74 y 75** muestran los resultados de microburbujas estabilizadas con surfactantes no iónicos. A un dado pH, el potencial zeta permanece indiferente de la concentración del surfactante, pero éste cambia cuando se varía el pH, pasando de positivo a bajos pH a negativo a altos valores de este.

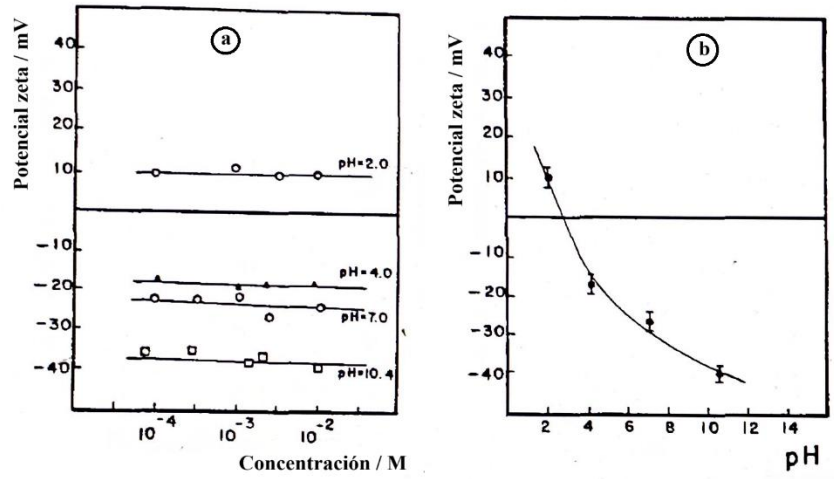


Figura 74: (a) efecto de la concentración del surfactante sobre los potenciales ζ de microburbujas generadas usando soluciones de polioxietilénglicol a diferentes pH. (b): efecto del pH sobre el potencial ζ con concentración contante de polipropilénglicol y variando el pH.[**212**]

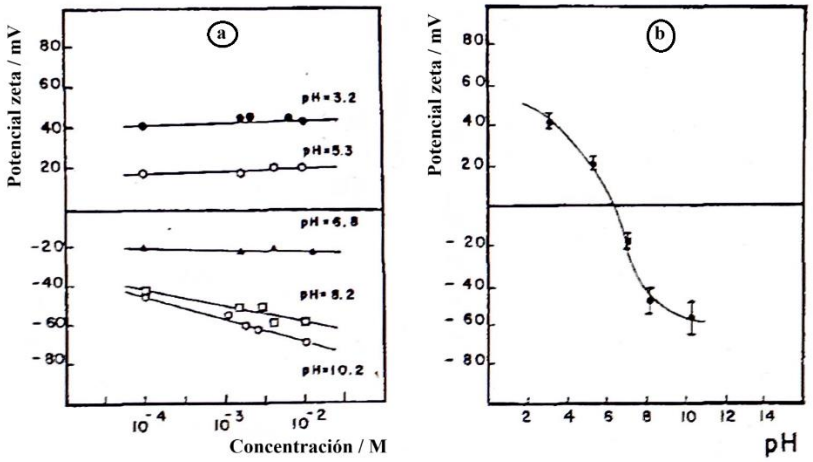


Figura 75 : (a) efecto de la concentración del surfactante sobre los potenciales ζ de microburbujas generadas usando soluciones de polioxietilénmetil éter a difertentes pH. (b): efecto del pH sobre el potencial ζ con concentración contante de surfactante y variando el pH.[**212**]

Potencial de flujo

El método del potencial de flujo ha sido usado para determinar el potencial ζ de mica muscovita en presencia de surfactantes catiónicos adsorbidos [**220**]. Se empleó un capilar de sección rectangular formado por dos capas de mica separadas por un espaciador de teflón (celda sándwich). Se registraron los potenciales de flujo haciendo fluír el líquido en dos direcciones opuestas y calculando los potenciales zeta con la relación de von Smoluchowski:

$$\zeta = (\eta\kappa/\varepsilon\varepsilon_o)(\Delta E/\Delta P) \qquad (133)$$

donde ΔE es el potencial de flujo medido cuando la diferencia de presión ΔP produce el flujo a través de la celda, corrigiendo por efectos de conducción de la superficie del capilar. El potencial ζ determinado es el de la superficie de mica con su capa de adsorción de surfactante, Las láminas de mica fueron cambiadas por otras nuevas recientemente producidas por clivaje en cada nueva medición. La **Figura 76** muestra el efecto del agregado de acetato de sodio y KBr sobre el potencial ζ de una bicapa de acetato de dihexadecildimetilamonio sobre la mica muscovita en solución acuosa. Se usó solución $5x10^{-4}$ M del surfactante.

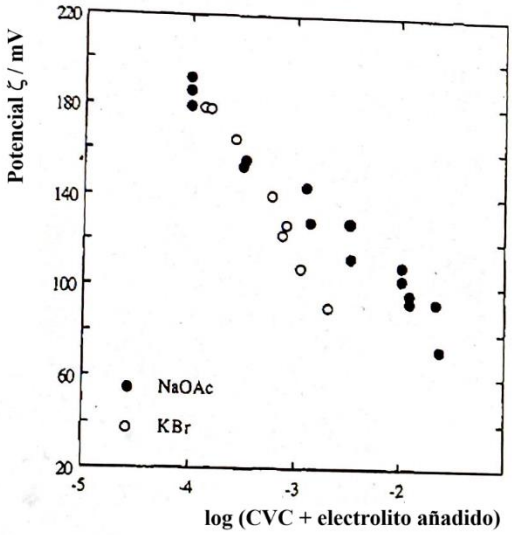


Figura 76: Potencial ζ de una bicapa de acetato de dihexadecildimetilamonio sobre mica muscovita en solución acuosa en función de la suma de la concentración crítica de formación de vesículas (CVC= $1x10^{-4}$ M) + la concentración de acetato de sodio o KBr agregados. [**220**]

BIBLIOGRAFIA

1.-Fridrijberg DA, *Kurs Kolloidni Khimii*, Mir, Moscú 1984
2.-Overbeek JThG, en *Colloid Science*, Kruyt HR, Ed., vol. 1, Elsevier, Amsterdam (1952), cap. V.
3.-Overbeek JThG, Wiersema PH, en *Electrophoresis*, Bier M, Ed., vol. II, cap. 1, Academic Press, New York and London (1967)
4.-Overbeek JThG, Bijsterbosch BH, en *Electrokinetic Separation Methods*, van Oss CJ, Vanderhoff JW, Eds., Elsevier/North -Holland Biomedical Press,Amsterdam 1979, pp. 1-32
5.-Dukhin SS, Derjaguin BV, en *Surface and Colloid Science*, Matijevic E, Ed, vol. 7, cap. 1
6.-Hunter RJ, Ottewill RH, Rowell RL, Eds. *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications* , Academic Press, London 1981
7.-Dukhin SS, Semenikhin NM, *Colloid J, USSR*, **32**, 298 (1970)
8.-O'Brien RW, White LR, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, **74**, 1607 (1978)
9.-van der Drift WPJT, de Kreizer A, Overbeek JThG, *J. Colloid Interface Sci*. **71**, 67 (1979)
10.-LevineS, Neale G, *J. Collolid Interface Sci*. **49,** 330 (1974)
11.-Semenikhin NM, Dukhin SS, *Colloid J, USSR*, **37**, 1013 (1975)
12.-Semenikhin NM, Dukhin SS, *Colloid J, USSR*, **37**, 1017 (1975)
13.-Reed LD, Morrison FA, *J. Colloid Interface Sci*, **54**, 117, (1976)
14.-Stolz S, *J. Colloid Interface Sci*. **68**, 451 (1979)
15.-Jones IS, *J. Colloid Interface Sci*. **68**, 451 (1979)
16.-Vincent PS, *J. Colloid Interface Sci.* **76**, 83 (1980)
17.-Vincent PS, *J. Colloid Interface Sci.* **76**, 95 (1980)
18.-Wunderlich RW, *J. Colloid Interface Sci*. **88**, 385 (1982)
19.-Donath E, Voigt A, *Biophys J*, **49,** 493 (1986)
20.-Ohshima H, Kondo T, *J.Colloid Interface Sci*. **116**, 305 (1987)
21.-Ohshima H, Kondo T, *J.Colloid Interface Sci*. **130**, 281 (1987)
22.-Ohshima H, Healy TW, White LR, *J. Chem. Soc. Fraday Trans II*, **79,** 1613 (1983)
23.-Kruyt HR, Colloid Science, Elsevier, Amsterdam, Vol. I , p. 212 (1952)
24.-Ohshima H, *J. Colloid Interface Sci* **168**, 269 (1994)
25.-Stigter D, Mysels KJ, *J. Phys. Chem*. **59**, 45 (1955)
26.-Ohshima H, *J. Colloid Interface Sci*. **180**, 299 (1996)
27.-Alexander AE, Johnson P, *Colloid Science*, University Press, Oxford (1950)
28.-Stigter D, *J. Colloid Interface Sci* **53**, 296 (1975)
29.-Keh HJ, Chen JB, *J. Colloid Interface Sci* **158,** 199 (1993)
30.-HunterBJ, *J. Phys. Chem*. **66**, 1367 (1962)
31.-Dunstan DE, White LR, *J. Colloid Interface Sci*. **134**, 147 (1990)
32.-Ohoshima H, *Colloid Polym. Sci.* **275**, 480 (1997)
33.-Ohoshima H, *Advan. Colloid Interface Sci*. **62**, 189 (1995)

34.-Solomentsev, YE, Pawar Y, Anderson JL, *J. Colloid Interface Sci.* **158**, 1 (1993)
35.-Keh HJ, Huang TY, *J. Colloid Interface Sci*.**160**, 354 (1993)
36.-Keh HJ, Huang TY, *Colloid Polym. Sci*. **272,** 855 (1994)
37.-Ohshima H, *J. Colloid Interface Sci*. **163**, 474 (1994)
38.-Ohshima H, *J. Colloid Interface Sci*. **179**, 431 (1996)
39.-O'Brien RW, Ward DN, *J. Colloid Interface Sci.* **121**, 402 (1988)
40.-Lyklema J, *Colloids Surf. A*, **92**, 41 (1994)
41.-Han SP, Yang SM, *J. Colloid Interface Sci*. **177,** 132 (1996)
42.-Ennis J, Anderson JL, *J. Colloid Interface Sci*., **185,** 497 (1997)
43.-Ennis J, White LR *J. Colloid Interface Sci*., **185,** 157 (1997)
44.-Ohoshima H, J. Colloid Interface Sci, 185, 131 (1997)
45.-Midmore BR, Pratt GV, Herrington TM, *J. Colloid Interface Sci* **184**, 170 (1996)
46.-Ohoshima H, *Colloids Surf. A*, **103** , 294 (1995)
47.-Henry DC, *Trans Faraday Soc*. **44,** 1021 (1948)
48.-Dukhin SS, Semenikhin NM, *Colloid J, USSR*, **32**, 298 (1970)
49.-Henry DC, *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, **133,** 106 (1931)
50.-Philip JR, Wooding RA, *J. Chem. Phys.* **52**, 593 (1970)
51.-de Keizer A, van der Drift WPJT, Overbeek JThG, *Biophys. Chem.* **3**, 107 (1975)
52.-Stigter D, *J. Phys. Chem***. 82**, 1417 (1978)
53.-von Smoluchovski M, *Z. Phys. Chem*. **92**, 129 (1918)
54.-Hückel E, Phys Z 25, 204 (1924)
55.-Henry, DC, *Proc. Roy Soc. London Ser. A*, **133,** 106 (1931)
56.-Overbeek J Th. G, *Kolloid-Beihefte* **54**, 287 (1943)
57.-Booth F, *Proc. Royal Soc. London Ser A*, **203**, 514 (1950)
58.-Wiersema PH, Loeb AL, Overbeek JThG, *J. Colloid Inteface Sci*, **22**, 78 (1966)
59.-Dukhin SS, Semenikhin NM, *Kolloid Zh.* **32**, 360 (1970)
60.-Derjaguin BV, Dukhin SS, en *"Surface and Colloid Science",* Matijevic, E, ed. , Vol. 7 cap. 3, Wiley , New York (1974)
61.-O'Brien RW, Hunter RJ, *Can J. Chem*. **59**, 1878 (1981)
62.-Ohshima H, Healy TW, White LR, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, **79**, 1613 (1983)
63.-Ohshima H, *Adv. Colloid Interface Sci*. **47**, 520 (1974)
64.-Kozak MW, Davis EJ, *J. Colloid Interface Sci*. **112**, 403 (1986)
65.-Kozak MW, Davis EJ, *J. Colloid Interface Sci***. 127**, 497 (1989)
66.-Kozak MW, Davis EJ, *J. Colloid Interface Sci*., **129**, 166 (1989)
67.-Kuwabara S, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 527 (1959)
68.-Levine S, Neale G, J. *Colloid Interface Sci.* **49**, 330 (1974)
69.-Moller WJHM, van Os GAJ, Overbeek JThG, *Trans Faraday Soc*. **57**, 325 (1961)
70.-Long RP, Ross S, *J. Colloid Interface Sci.* **26,** 434 (1968)
71.-Ohshima H, *J. Colloid Interface Sci.* **168,** 269 (1994)
72.-Ohshima H, *J. Colloid Interface Sci.* **180,** 299 (1996**)**
73.-Ohshima H., *J. Colloid Interface Sci*. **188**, 481 (1997)
74.-Ohshima H, Healy TW, White LR, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, **79**, 1613 (1983)
75.-Ohshima H, *Adv. Colloid Interface Sci*. **47**, 520 (1974)
76.-Stigter, D., en *Physical Chemistry: Enriching Topics from Colloid and Surface Science*, van Olphen H, Mysels KJ, Eds. -IUPAC- Thorex, La Jolla (1975), p293
77.-Minor M, van der Linde AJ, van Leewen HP, Lyklema J, *J. Colloid Interface Sci* **189,** 370 (1997)
78.-Mori S, Okamoto H, Hara T, Aso, K, en *Fine Particle Processing*,. Somasundaran P, Ed., American Institute Of Mining Petroleum Engineering, New York 1980 p. 632
79.-Mori S, Okamoto H, *Flotation* **27**, 117 (1980)
80.-Shirahama K, Kameyama K, Takagi T, *J. Phys. Chem*. **96**, 6817 (1992)
81.-Ware BR, *Adv. Colloid Interface Sci.* **4**, 1, (1974)
82.-Ware BR, Flygare WH, *Chem. Phys. Lett*. **12**, 81 (1971)
83.-Ware BR, Flygare WH, *J.Colloid Interface Sci* **39** 670 (1972)
84.-Uzigiris EE *Rev. Sci. Instrum*. **45,** 117 (1974)
85.-Uzigiris EE, *Opt. Commun*. **6**, 55, (1972)
86.- Uzigiris EE, *Rev. Sci. Instrum*. **45**, 74 (1974)
87.-Yoshimura T, Kikkawa A, Suzuki N, *Jpn. J. Appl. Phys*., **11**, 1979 (1972)
88.-Yoshimura T, Kikkawa A, Suzuki N, *Jpn. J. Appl. Phys*. **14**, 1853 (1975
89.-Yoshimura T, Kikkawa A, Suzuki N, *Opt. Commun*. **15**, 277 (1975)

90.-Ware BR, Haas, DD, en *Fast Methods in Physical Biochemistry and Cell Biology*, Shaafi RI, Fernandeg SM, Eds., Elsevier, New York 1983, cap. 8
91.-Dalgleish DG, *J. Dairy Res*. **51**, 425 (1984)
92.-Holt C, Dalgleish DG, *J. Colloid Interface Sci*. **114**, 513 (1986)
93.-Dalbiez JP, Tabti K, Darian PJ, Drifford M, *Rev. Phys. Appl.* **22**, 1013 (1987)
94.-Xu R, *Langmuir* **9**, 2955 (1993)
95.-Oka K, Otani W, Kameyama K, Kidai M, Takagai T, *J. Appl. Theor Electrophor.* **1,** 273 (1990)
96.-Hoyer HW, Mysels KJ, Stigter D, *J. Phys. Chem*. **58**, 385 (1954)
97.- Morini, M. A., Schulz, P.C., "Zeta Potential of Dodecyltrimethylammonium Hydroxide Micelles in Water", *Colloid Polym Sci.* 275, 802-805 (1997)98.-Stigter D, Mysels KJ, *J. Phys. Chem***. 59**, 45 (1955)
99.-Hoyer HW, Greenflield A, *J. Phys. Chem*. **61**, 735 (1957)
100.-Mysels KJ, *J. Colloid Interface Sci*. **23**, 174 (1967)
101.-Stigter D, *Rec. Trav. Chim*. **73**, 605 (1954)
102.-Stigter D, *J. Colloid Interface Sci*. **23**, 379 (1967)
103.-Stigter D., *J. Phys. Chem.* **68**, 3603 (1964)
104.-Hartley GS, Collie B, Samis CS, *Trans Faraday Soc*, 32, 795 (1936)
105.-Hartley GS., *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts*, A Study in Micelle Formation, Libraire Scientifique Hermann et Cie., Paris, 1936
106.-Mysels, KJ, *J. Colloid Interface Sci*., 10, 461 (1955)
107.-Hoyer HW, Marmo A, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1807 (1961)
108.-Czerniawski M, *Roczniki Chemii* **41**, 817 (1967)
109.-Zhang H, Dubin PL, *J. Colloid Interface Sci*. **186,** 264 (1997)
110.-Imae T, Hayashi N, *Langmuir* **9**, 3385 (1993)
111.-Ozeki S, Tanaka K, Seki H, *J. Phys. Chem*. **95**, 5689 (1991)
112.- Imae T, Otani W, Oka K, *J. Phys. Chem*. **94**, 853 (1990)
113.-Imae T, Kakitani M, Colloid Polym Sci., 274, 1170 (1996)
114.-Imae T, Kohsaka T, *J. Phys. Chem.* **96**, 10030 (1992)
115.-Sepúlveda L, Cortés J, Gamboa C, proc. *Simposio Proceso en Sistemas Organizados*, número especial, p. 85, Univ. de Santiago de Chile (1985)
116.-Mosquera V, Ruso JM, Prieto G, Sarmiento F, *J. Phys. Chem*. **100**, 16749 (1996)
117.-Despotovic R, Despotovic LA, Filipovic-Vincekovic N, Gravaric Z, Katanec J. Pecek N, Selir Z, *Croat. Chem. Acta* **48**, 683 (1976)
118.-Laskowski JS, *J. Colloid Interface Sci*. **159,** 349 (1993)
119.-Bangham AD, Standish MM, Weissman G, *J. Mol. Biol***. 13**, 238 (1965)
120.-Schliepper P, Medda PK, Kaufmann R, *Biochim Biophys, Acta* **644**, 273 (1981)
121.-Schliepper P, *Biochem. Pharmacol*. **34**, 707 (1985)
122.-Peters PAM, Classens CAM, Eiling WMC , Crommelin DJA, *Pharmacology* **11**, 2215 (1988)
123.-Matsumura H, Mori F, Kawahara K, Obata C, Furusawa K, *Colloids Surf. A*, **92**, 87 (1994)
124.-Matsumura H, Obata C, Kawahara K, Furusawa K, *J. Colloid Interface Sci*. **156**, 269 (1993)
125.-de Meulenaer B, van der Meeren P, de Cuyper M, Vanderdeelen J, Baert L, *J. Colloid Interface Sci.* **189**, 254 (1997)
126.-Banerje S, Caspers J, Bennouna M, Sautereau AM, Tocanne JF, Ruysschaert JM, *Langmuir* **11**, 1134 (1995)
127.-Alonso JM, Llácer C, Vila AO, Figueruelo JE, Molina FJ, *Colloids Surf. A*, **95**, 11 (1995)
128.-Carasso ML, Rowlands WN, Kennedy RA, *J. Colloid Interface Sci*. **174**, 405 (1995)
129.-Roberts AL, *Trans. Faraday Soc*. **32**, 1705 (1936) , **33**, 643 (1937)
130.-Dickinson W, *Trans. Faraday Soc.* , **37**, 140 (1941)
131.-Stachurski J, Michalek M, *J. Colloid Interface Sci*. **184**, 433 (1996)
132.-Barchini R, Saville DA, *Langmuir* **12,** 1442 (1996)
133.-Powell BD, Alexander AE, *Can J. Chem*. **30**, 1044 (1952)
134.-von Stackelberg M, Heindze H, *Forsch. Wirtschafts. u. Verkehrsministeriums Nordhein-Wesfalen* **166**, 1 (1955)
135.-Soltys A, Lazarz M, Chibowski E, *Colloids Surf. A*, **127**, 163 (1997)
136.-van den Tempel, M, *Rec. Trav. Chim*. **72,** 419 (1953)
137.-Cante CJ, McDermott JE, Saleeb FZ, Rosano HL, *J. Colloid Interface Sci.* **50**, 1 (1975)
138.-Danielli JF, *Proc. Roy Soc. London Ser. B* **122**, 155 (1937)
139.- Danielli JF, *Biochem. J,* **35**, 470 (1941)
140.-Hartley GS, Roe JW, *Trans Faraday Soc*. **36**, 101 (1940)
141.-Yoshihara K, Momozawa N, Watanabe T, Kamogawa K, Sakai H, Abe M., *Colloids Surf. A*, **109**, 235 (1996)

142.-Hayek M, *J. Phys. Colloid Chem.* **55**, 1527 (1959)
143.-Albers W, Overbeek JThG, *J. Colloid Sci*. **14,** 501 (1959)
144.-Marlow BJ, Rowell RL, *Langmuir* **1**,83 (1985)
145.-Booth F, *J. Chem. Phys*. **22**,1956 (1954)
146.-Dukhin SS, Derjaguin BV, en *Surface and Colloid Science*, Matijevic E, Ed., vol. 7 , cap. 1
147.-Saville DA, *Adv. Colloid Interface Sci***. 16,** 267 (1982)
148.-Stigter D, *J. Phys. Chem.* **84**, 2758 (1980)
149.-Wiersema PH, Loeb AL, Overbeek JThG, *J. Colloid Interface Sci.* **232,** 78 (1966)
150.-Levine S, Neale G, Epstein N, *J. Colloid Interface Sci.* **57**, 424 (1976)
152.-Usui S, Sasaki H, Matsukawa H, *J. Colloid Interface Sci*., **81**,80 (1981)
153.-Caballero F, Hidalgo Alvarez, R, Bruque JM, Pardo G, *An. Física* **75**, 130 (1979)
154.-Dukhin SS, Derjaguin BV, en *"Surface and Colloid Science",* E. Matijevic, Ed, vol. 7 (1974), p. 143 y sgtes.
155.-Briggs DK, *J. Phys.Chem***. 32**, 641(1928)
156.-Bull HB, Gortner K, *J. Phys.Chem*. **36**, 111 (1932)
157.-Samartsev HG, Ostroumov VV, *Kolloidnyi Zh.* **12,** 136 (1950)
158.-Overbeek JThG , van Est WT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **72**, 97 (1953)
159.-Overbeek JThG, Wijga PWO, *Rec. Trav. Chim*. **65**, 556 (1946)
160.- Rutgers AJ, Janssen R, *Trans Faraday Soc*. **51**, 830 (1955)
161.-Ghosh BN, *J. Indian Chem Soc.* **31**, 273 (1954)
162.-Ghosh BN, *J. Indian Chem Soc.* **31**, 393 (1954)
163.-Ghosh BN, Choudhury BK, De PK, *Trans Faraday Soc*. **50**, 955 (1954)
164.-Ghosh BN, *Natürwiss* **42**, 121 (1955)
165.-Tikhomolova KP, *Colloid J USSR***, 36,** 715 (1974)
166.-Rutgers AJ, de Smet M, Rigole W, en *Physical Chemistry: Enriching Topics form Colloid and Surface Science*, van Olphen H, Mysels KJ, Eds. IUPAC, , Theorex, La Jolla (1975), p. 309
167.-Oldham IB, Young FJ, Osterle JV, *J. Colloid Sci*. **18,** 328 (1963)
168.-Burgreen D, Nakache FR, *J. Phys. Chem*. **68**, 1084 (1964)
169.-Bowen BD, *J. Colloid Interface Sci*. **106,** 367 (1985)
170.-Boumans AA, *Physica* **23**, 1007 (1957)
171.-Boumans AA, *Physica* **23**, 1027 (1957)
172.-Donath E, Voigt A, J. *Colloid Interface Sci*., **109**, 122 (1986)
173.-Levine S, Mariltt JR, Neale G, Epstein N, *J.Colloid Interface Sci.* **52**, 136 (1975)
174.-Shilov VN, Zharkikh NI, Borkovskaya YuB, *Colloid J., USSR*, **43**, 434 (1981)
175.-Rice CL, Whitehead R, *J. Phys.Chem.* **69**, 4017 (1965)
176.-Lykelma J, Overbeek JThG, *J.Colloid Sci***. 16**, 501 (1961)
177.-Romm ES, *Colloid J, USSR*, **41,** 758 (1979)
178.-Olivares W, Croxton TL, McQuarrie DA, *J. Phys. Chem***. 84**, 867 (1980)
179.-van Wagenen RA, Andrade JD, Hibbs JB, *J. Electrrochem Soc*. **123**, 1438 (1976)
180.-Bowen BD, *J. Colloid Interface Sci*. **98**, 236 (1984)
181.-Kuo JF, Sharma MM, Yen TF, *J.Colloid Interface Sci*. **126**, 537 (1988)
182.-Hidalgo Alvarez R, *Advan Colloid Interface Sci***. 34,** 217 (1991)
183.-Derjaguin BV, Dukhin SS, *Trans.-Int. Min. Metall*. **70**, 221 (1960-61)
184.-Derjaguin BV, Shukakidse ND, *Trans.-Int. Min. Metall*. **70**, 569 (1960)
185.-Jaycopck MJ, Ottewill RH, *Trans.-Int. Min. Metall*. **72**, 497 (1973)
186.-Laskowski JS, Yordan JL, Yoon RH, *Langmuir* **5**, 373 (1989)
187.-Dibbs, HP, Sirois LL, Bredin R, *Can Met. Quart*. **13**, 395 (1974)
188.-Collins GL, Mortajemi M, Jameson GL, *J. Colloid Interface Sci.* **63**, 69 (1978)
189.-Collins GL, Jameson GL, *J. Chem Eng. Sci.* **32**, 239 (1977)
190.-Derjaguin BV, Dukhin SS, en *Proc. 13th Int. Mineral Processing Congress*, Varsovia, Polonia, J. Laskowski, Ed., p. 21, Elsevier, New York 1981
191.-McTaggart HA, *Phys. Mag* **27,** 297 (1914)
192.-McTaggart HA, *Phys. Mag* **28**, 367 (1914)
193.-McTaggart HA, *Phys. Mag* **44**, 386 (1922)
194.-Alty T, *Proc. Roy.Soc. Ser. A*, **196**, 315 (1924)
195.- Alty T, *Proc. Roy.Soc. Ser. A*, **112**, 235 (1926)
196.-Derjaguin BV, Dukhin SS, en *"Proc. 3th Int. Congr. on Surf. Activ. Cologne 1960,* vol. II, p. 324 Universitätsdruckerei Mainz G.m.b.H, 1960
197.-Dukhin SS en "*Research in Surface Forces*", Derjagin BV, Ed, vol. 2, p.54, Consultant Bureau, New York (1966)

198.-Usui S, Sasaki H, *J. Colloid Interface Sci* **65**, 36 (1978)
199.-Quist JD, Washburn ER, *J. Amer. Chem. Soc*. **62,** 3169 (1940)
200.-Elton GAH, Peace JB, *J. Chem.Soc*. **53**, 22 (1956)
201.-Davis JT, Rideal EK, *"Interfacial Phenomena*" Academic Press, New York 1961
202.-Matuura R, Kimizuka H, Miyamoto S, Shimozawa R, *Bull Chem. Soc. Japn*. **31**, 532 (1958)
203.-Dukhin SS, en *Research in Surface Forces*, Derjaguin BV, Ed. , traducido del Ruso por Consultants Bureau, New York, 1966, vol.2, p.54-74
204.-Derjaguin BV, -Dukhin SS, en *Research in Surface Forces*, Derjaguin BV, Ed. , traducido del Ruso por Consultants Bureau, New York, 1971, vol.3, p.506-317
205.-Kubota, K, Hayashi, S, Insoka M, *J. Colloid Interface Sci*., **95**, 362 (1983)
206.-Currie, BW, Alty, TV, Proc. R. Soc. London Ser. A, 120, 622 (1930)
207.-McSheaJA, Callaghan IC, *Colloid Polym Sci*. **261**, 757 (1983)
208.-Conway BE, *J. Solution Chem*. **7**, 721 (1978)
209.-Noyes RM, *J. Amer. Chem. Soc*. **84**, 513 (1962)
210.-Noyes RM, *J. Amer. Chem.Soc*. **86**, 971 (1964)
211.-Horne RA, Young RP, *Electrochim. Acta* **17**, 763 (1972)
212.-Yoon RH, Yordan GJ, *J. Colloid Interface Sci.* **113**, 430 (1986)
213.-Wen WW, Sun SC, *Sep. Sci. Technol*. **16**, 1491 (1981)
214.-Laskowski JS, Yordan JL, Yoon RH, *Langmuir* **5**, 373 (1989)
215.- Kubota, K, Hayashi, S, Insoka M, *J. Colloid Interface Sci*., **95**, 362 (1983)
216.-Shebba F, *J. Colloid Interface Sci*. **35**, 643 (1971)
217.-Dibbs, HP, Sirois LL, Bredin R, *Can. Metall. Quart*. **13,** 395 (1974)
218.-Fukui Y, Yuu S, *AICHE J*, **28**, 5 (1982)
219.-Gilman A, Bach N, *Acta Physicochim URSS*, **IX** (1) (1938)
220.-Scales PJ, Grieser F, Healy TW, Magid LJ, *Langmuir* **8**, 277 (1992)
221.-EF Burton, Phil. Mag. 11(6), 425 m(1906)
222.-HR Kruyt, SE Linder, J. Chem, Soc., 61 (1892) 22
223.-Brady, A. P. (1948). /. Amer. Chem. Soc. 70, 91
224.-H. Hoyer, H. W., Mysels, K. J., Stigter, D. (1954). J. Phys. Chem. 58, 385
225.-Stigter, D. (1964). J. Colloid Sci. 19, 252.
226.-Stigter, D. and Mysels, K. J. (1955). J. Phys. Chem. 59, 45.
227.-Mysels, K. J. and Hoyer, H. W. (1955). J. Phys. Chem. 59, 1119
228.-Ohshima H (1994) J Colloid Interface Sci, 168, 269
229.- Ohshima H (1996) J Colloid Interface Sci, 180, 299
230.-Stigter D, (1954) Rec Trav Chim, 73, 771
231.-Schulz PC, Morini MA, Minardi RM, Puig JE, (1995) Colloid Polym Sci,273, 959
232.-.-Lianos P, Zana R, (1983) J Phys Chem, 87, 1289
233.-M.A.Morini, R.M. Minardi, P.C. Schulz, J.E. Puig y J.L. Rodríguez, "Partial Molar Volumes of Dodecyltrimethylammonium Hydroxide in Aqueous Solution", *Colloid Polym. Sci.* 276, 738-742 (1998).
234.- P.C. Schulz, J.L. Rodríguez, M. A. Morini y J. E. Puig, "Hydration of Dodecyltrimethylammonium Hydroxide Micelles", *Colloid Polym Sci.* 275, 396-399 (1997).
235.-14.-Schulz PC (1992) J Colloid Interface Sci, 152, 333
236-Schulz PC (1991) Colloid Polym Sci, 269, 612
237.-Sepúlveda L, Cortés J, Gamboa C (1985). Contribuciones Científicas y Tecnológicas. Área Química. Universidad Santiago de Chile.- Número especial, p. 85.],
238.-Hoyer HW, Greenfield A (1957) J Phys Chem, 61,735
239.-(9) B. Enoksson, *Nature*, **161**, 934 (1948)
240.-M. von Smoluchowski, *Z. physik. Chem.*, **93**, 129 (1918)
241.-D. C.Henry, *Proc.Roy. Soc. (London)*, **133**, 106 (1931)
242.-J. Th. G. Overbeek, *Koll. Beih.*, **54**, 316 (1943); Tesis, Utrecht, 1941
243.-F. Booth, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **203**, 514 (1950)].
244.-Williams, E. J., Foster, J. F *J. Amer. Chem. Soc*. 82, 3741 (1960)
245.-Lange E, Crane PW, *Z. physic. Chem.* A 141, 225 (1929)
246.-Reiss FF, *Mémoires de la Socété Imperiale des Naturalistes de Moscou*, 1 (1809) 327
247.-Widemann G, *Pogg. Ann.* 87 (1852)321
248.-Widemann G, *Pogg. Ann.* 99 (1856) 177
249.-Quincke G, *Pogg. Ann.*, 113 (1861) 513
250.-Helmholtz H, *Wied. Ann.*, 7(1879) 337
251.-Lamb H, *Phil. Mag*., 25(5), 52 (1888)
252.-Perrin J., *J. chim. Phys.*, 2,601 (1904)

253.-von Smoluchowski M, en Graft, *Handbuch der Elektriozität und des Magnetismus II*, (Manual de la electricidad y el magnetismo), Leipzig 1914, p. 366.
254.-Kruyt HR, *Kolloid Z.* (1918) 22, 81
255.-Freundlic H, Rona P, *Sitz. ber. pruss. Akad. Wiss. Physik. math. Klasse*, (1920) 20, 397
256.-Depalma, V. A., *Ph.D. Thesis*, University of New York at Buffalo (1976).
257.-Depalma, V. A., *Rev. Sci. Instrum.* 51, 1390 (1980).
258.-Van Wagenen, R. A., Coleman, D. L., King, R. N., Triolo, P., Brostrom, L., Smith, L. M., Gregonis, D. E., Andrade, J. D., *J. Colloid Interface Sci*. 84, 155 (1981),
259.-Van Wagenen, R. A., Andrade, J. D., *J. Colloid Interface Sci*. 76, 305 (1980).
260.-. Bowen, B. D., *Ph.D. Thesis*, University of British Columbia (1978). 5
261.-Marshall, J. K., and Kitchener, J. A., *J. Colloid Interface Sci*. 22, 342 (1966)
262.-Clint, G. E., Clint, J. H., Corkhill, J. M., and Walker, T., *J. Colloid Interface Sci.* 44, 121 (1973)
263.-Van Wagenen, R. A., Coleman, D. L., King, R. N., Triolo, P., Brostrom, L., Smith, L. M., Gregonis, D. E., and Andrade, J. D., J. Colloid Interface Sci. 84, 155 (1981)
264.-Sebba, F., *J. Colloid Interface Sci.* 35, 643 (1971)

-15-
NÚMEROS DE TRANSPORTE

Si bien en la actualidad raramente se hacen mediciones del ***número de transporte*** (o ***número de transferencia***) de surfactantes, en su momento fue una técnica que arrojó mucha luz sobre la estructura micelar y los cambios que ocurren en las soluciones micelares al cambiar la concentración.

En la electrólisis de soluciones de anfifilos iónicos por debajo de la CMC la corriente es transportada por los iones individuales en proporción a sus respectivas movilidades iónicas, como en una solución de electrolitos comunes.

Por encima de la CMC, si las micelas de un surfactante iónico 1:1 estuvieran totalmente ionizadas (micelas "desnudas") tendrían una carga ne, donde n es el número de agregación y e la carga elemental, y por consiguiente la fuerza eléctrica actuante sobre ellas sería n veces mayor que la ejercida sobre un único ion tensoactivo, mientras que la resistencia viscosa sería sólo $n^{-1/3}$ de la que sufriría un ion monomérico, por lo que la proporción de corriente (y por consiguiente el número de transporte o transferencia (T o t) se vería incrementado, así como la conductividad equivalente. Esta situación existe en los alrededores de la CMC en muchos sistemas de anfifilos iónicos.

Al haber m contraiones unidos a la micela formando parte de la unidad cinética, la carga efectiva micelar es sólo (n – m)e, reduciéndose proporcionalmente la fuerza eléctrica. Además, la resistencia viscosa se incrementa debido al mayor volumen de la unidad cinética a causa de la incorporación de los contraiones hidratados. Consecuentemente, la carga efectiva y la velocidad de la partícula disminuirán. Sin embargo, a igualdad de otros factores, esta carga reducida incrementará su número de transporte puesto que aumenta la cantidad de equivalentes-gramo de iones surfactantes necesaria para transportar una dada cantidad de corriente. Al mismo tiempo el número de transporte del contraión disminuirá debido a que los incluidos en la capa de Stern micelar son transportados en la dirección opuesta a la que irían si estuvieran libres. Si a través de una superficie normal al flujo de iones pasaran más contraiones micelados que libres, el número de transporte de los contraiones sería negativo.

No hay muchos datos de números de transferencia en sistemas de surfactantes, aunque son necesarios porque sin ellos las movilidades aniónicas y catiónicas no pueden ser comparadas sin ambigüedad y sus coeficientes de temperatura y presión no pueden ser evaluados excepto a dilución infinita. Esta falta general de datos es debida a que el método del límite móvil, el más preciso para medir en soluciones diluidas, generalmente no es aplicable a soluciones de surfactantes debido a que los límites son frecuentemente invisibles a los detectores ópticos en uso general [1]. Hartley y col. [2, 3] evitaron ese problema usando un método indirecto [1] en el cual la concentración de la solución que avanza detrás del límite era determinada mediante mediciones de conductividad de corriente alterna entre dos electrodos de prueba pequeños. Determinaron números de transporte de varios surfactantes catiónicos generalmente por encima de la CMC. Debido a los problemas inherentes a la medición de conductividad entre electrodos extremadamente pequeños y a los efectos de las impurezas al trabajar con volúmenes muy pequeños, este método está restringido a soluciones bastante concentradas y a una precisión del 0,5 %.

El método de electroforesis de trazadores de Hoyer *et al.* [4] fue adaptado, por Mysels y Dulin [5] para determinar números de transferencia para los iones Na^+ y DS^- en soluciones de dodecilsulfato de sodio (SDS). En este método una cantidad de ^{22}NaDS (trazas) es ubicado en un tubo horizontal conteniendo una solución no radioactiva de SDS. El tubo es conectado por los extremos a compartimientos electródicos. Luego del pasaje de una cantidad medida de Coulombs se determina la radioactividad de los distintos compartimientos, y la pérdida neta en el tubo horizontal por Faraday de corriente pasada es una medida del número de transporte del ion Na^+. El método sufre del inconveniente de no tener una fuerza restauradora como en el caso del límite móvil, y consecuentemente es seriamente afectado por efectos de difusión, electroósmosis y temperatura. Su precisión es del 5 %.

Mukerjee informó números de transporte para SDS a tres concentraciones por debajo de la CMC usando el método indirecto de Muir y col. [6]. Este método involucra la remoción de una porción de la solución de SDS que sigue a una solución de NaCl en un experimento típico de límite móvil. La concentración de la solución es ajustada automáticamente a un valor único para que el ion "seguidor" se mueva a la misma velocidad que el ion "conductor". Este ajuste de concentración se determina por mediciones de conductividad en pequeños volúmenes de muestra. Con mucho cuidado, Mukerjee obtuvo un 0,1 % de precisión.

Kay y Lee [7] usaron un aparato de límite móvil "autogénico" consistente en un ánodo de Cd metálico sellado en un extremo de un tubo de 3 mm de diámetro interno conectado a un cátodo de Ag/AgCl en el otro extremo. Inicialmente la celda se llenó con solución de surfactante. Al pasar la corriente eléctrica se forma un límite entre soluciones de SDS y $Cd(Ds)_2$, que se mueve hacia arriba del tubo a velocidad constante. La posición del límite se determinó con un detector de radiofrecuencias.

El número de transferencia observado del contraión T^{+}_{obs}[dd] se calculó con:

$$T^{+}_{obs} = 10^{-3}cVF/it \qquad (1)$$

donde c es la concentración molar de la solución delantera, SDS o KDS en este caso, V el volumen cubierto por el avance del límite por el pasaje de la corriente i (A) durante el tiempo t (s) y F es la constante de Faraday. Este valor debe ser corregido por la conductividad del solvente κ_o y la del soluto κ_s:

$$T^{+} = T^{+}_{obs}[1 + (\kappa_o/\kappa_s)] - 10^{-3}c\Delta V \qquad (2)$$

Esta corrección limita la precisión de las observaciones a muy bajas concentraciones. El término en ΔV reduce la precisión a altas concentraciones. ΔV es el cambio de volumen entre el límite y el compartimiento anódico cerrado, resultante del pasaje de la corriente eléctrica, que se calcula con los volúmenes molares parciales:

$$\Delta V = 0{,}5V_{Cd(DS)_2} - 0{,}5V_{XDS} - T^{+}_{XDS}V_{XDS} \qquad (3)$$

siendo V_{Cd+2} =13,0 cm^3mol^{-1} [8], V_{NaDS} = 238 cm^3mol^{-1} a c < 0,008 M [9] y 255 cm^3mol^{-1} para soluciones más concentradas [10]. El volumen molar parcial del $Cd(DS)_2$ se puede estimar con:

$$V_{Cd(DS)_2} = 2V_{NaDS} + V_{Cd+2} - 2V_{Na+} \qquad (4)$$

Para dilución infinita el número de transferencia se puede calcular con:

$$T^{+}_{o\,(SDS)} = \lambda_{o,Na+}/\Lambda_{o\,SDS} \qquad (5)$$

Se han medido números de transporte de varios surfactantes iónicos y los resultados pueden verse en las **Figuras 1 a 4.**

Este tipo de comportamiento proveyó en su momento evidencia concluyente de que las micelas conductoras poseen por encima de la cmc iones de ambos signos. Así, para bromuro de cetilpiridinio **(Figura 1)** es transportado más bromuro hacia el cátodo unido a las micelas que el que se mueve libremente hacia el ánodo.

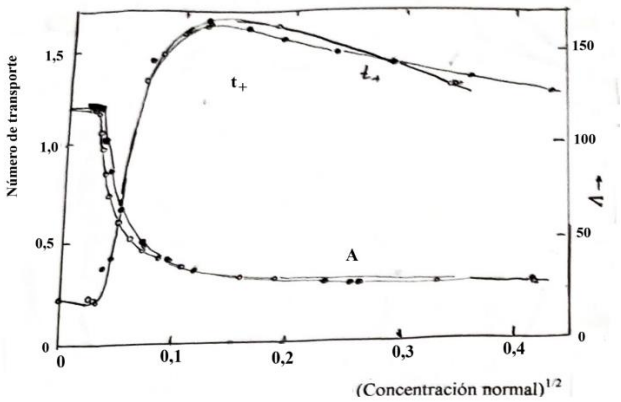


Figura 1: Conductividad equivalente Λ y número de transporte T del ion tensioactivo (o) y del ion bromuro (•) para bromuro de cetilpiridinio [11].

[dd] En algunos trabajos, el número de transferencia se indica con subíndices: T_+ o t_+.

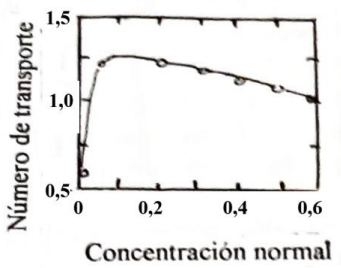


Figura 2: Número de transferencia de soluciones de oleato de sodio [12].

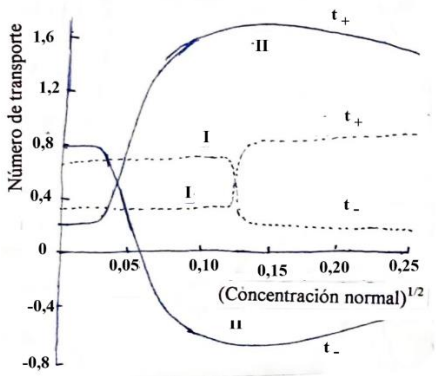


Figura 3: Números de transporte de los iones positivos y negativos de electrolitos coloidales. I: clorhidrato de dodecilamina a 60 °C [13], II: bromuro de hexadecilpiridinio a 35 °C [14].

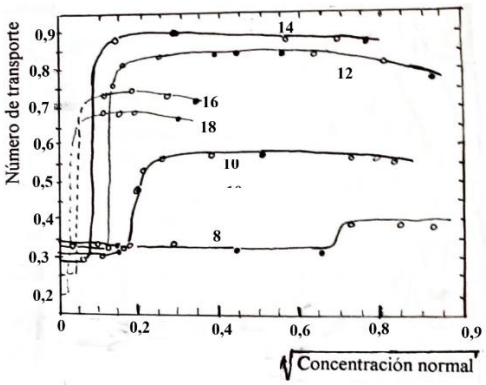


Figura 4: Número de transporte catiónico de clorhidrato de n-alquilaminas a 60 °C. Los números de las curvas indican el número de átomos de carbono en las cadenas parafínicas (o): datos obtenidos con dos celdas de transporte, (•): valores obtenidos con celda de Washburg [13].

El hecho de que el número de transporte material (o de Hittorf) de los iones anfifílicos sea mayor que la unidad luego de la CMC no significa que deba haber un incremento en la conductividad equivalente debido a la disminución de la resistencia viscosa de la solución con respecto a las micelas. En realidad, cada ion tensoactivo en una micela con un grado de ionización α tendrá sólo una carga αe para aportar a la conductividad, y consecuentemente ésta debe reducirse como se observa en las **Figuras 5 y 6**.

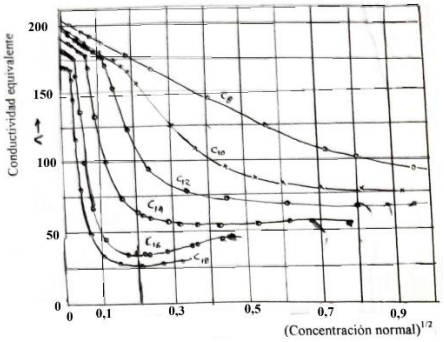


Figura 5: Conductividad equivalente de soluciones de clorhidratos de n-alquilaminas a 60 °C [17].

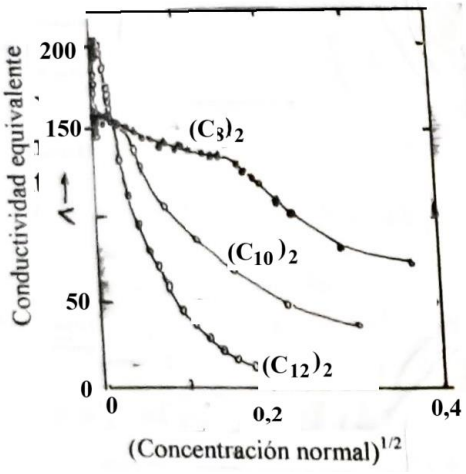


Figura 6: Conductividad equivalente de clorhidratos de n-dialquilamonio a 30 °C [15]. Observar, en el caso del $C_{12})_2$NH.HCl que en la CMC hay un máximo de Λ, consecuencia de que en la CMC se forman pequeños agregados "desnudos", *i.e.*, sin contraiones en su capa de Stern.

Un hecho importante de las **Figuras 1 a 4** es que el número de transporte material del ion tensoactivo luego de alcanzar un máximo decrece más bien rápidamente al aumentar la concentración. Esto puede deberse al aumento del tamaño micelar al aumentar la concentración del surfactante o al agregar electrolito soporte, aunque la proporción $\beta = 1 - \alpha = m/n$ permanezca constante (de hecho, aumenta, reduciendo α) cuando se aumenta la concentración. Al crecer, las micelas se hacen anisométricas aumentando su resistencia al avance, lo que acrecienta la velocidad de los iones libres comparados con las micelas.

Ya Hartley había desechado la suposición de que las micelas liberen contraiones aumentando su concentración libre [16].

Los valores medidos mediante experimentos de límite móvil por Kay y Lee [7] del número de transporte de los iones Na^+ y K^+ en soluciones de dodecilsulfato (DS^-) a 25 y 40 °C se dan a continuación.

El valor de la conductividad molar del SDS a dilución infinita es $\Lambda_o = 72{,}52$ Scm^2mol^{-1} y para KDS es $\Lambda_o = 126{,}62$ Scm^2mol^{-1}. Para SDS se tiene también $\Lambda_o = 72{,}93$ Scm^2mol^{-1} [18]. Los números de transferencia obtenidos están graficados en las **Figuras 7, 8 y 9**.

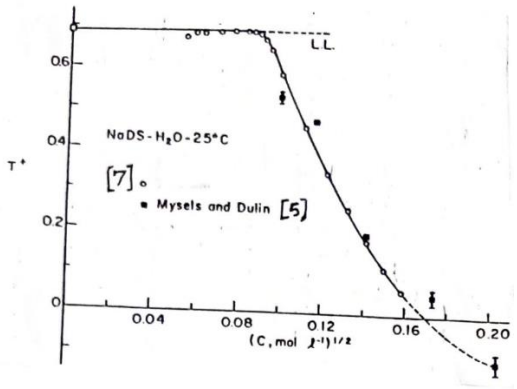


Figura 7: Número de transporte de ion sodio en soluciones de SDS a 25 °C [7].

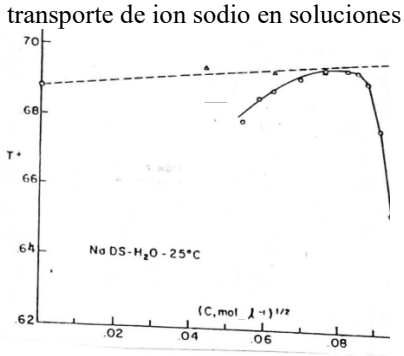


Figura 8: Número de transporte del ion sodio en SDS acuoso a 25 °C. La línea de trazos es la de la ley límite de Onsager [7]

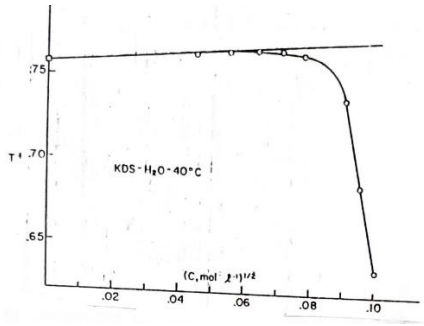


Figura 9: Número de transferencia para el ion potasio en solución acuosa de KDS a 40 °C [7].

Aparte de los métodos tradicionales, Kay y Lee [7] sugirieron que se puede determinar el número de transporte a dilución infinita de los componentes de una solución de surfactante iónico con:

$$T^+ = \lambda_o\,(\text{contraión})/\Lambda_o\,(\text{surfactante}) \qquad (6)$$

y encontraron con λ_o (Na^+) = 50,26 Scm^2mol^{-1} [19] y Λ_o (SDS) = 72,93 Scm^2mol^{-1} [18] que T^+ (SDS) = 0,6883 a dilución infinita. Con λ_o (DS^-) = 22,7 Scm^2mol^{-1} a 25 °C y 30,85 a 40 °C resulta T^- (SDS) = 0,3113. Con λ_o (K^+) = 95,82 Scm^2mol^{-1} a 40 °C [18], se obtiene T^+ (KDS) = 0,7568 a 40 °C. Suponiendo que se cumple la ecuación (6) a otras concentraciones, puede calcularse a partir de medidas de conductividad y de actividad de los iones individuales (determinadas con electrodos selectivos de iones), el número de transporte de todos los componentes de la solución. Es decir, calculando las conductividades específicas de los iones tensioactivos y contraiones a partir de las actividades y los valores de λ_o y suponiendo válida la ecuación de Onsager, pueden calcularse, por ejemplo, en soluciones de SDS a las concentraciones totales C:

$$T^+ = \lambda_o\,(Na^+)/\Lambda_o\,(\text{SDS}) \qquad (7)$$

$$T^- = \lambda_o\,(DS^-)/\Lambda_o\,(\text{SDS})$$

y el número de transporte de las micelas (sin su atmósfera iónica difusa o de Gouy-Chapman)

$$T^M = 1 - (T^+ + T^-) \qquad (8)$$

Spiro [20] propuso la ecuación:

$$T = \frac{(c\lambda)_{(Na+)} - mc_M(\lambda_M/Z_M)}{\sum_i c_i\lambda_i} \qquad (9)$$

Donde c es la concentración molar, λ la conductividad iónica, m el número de contraiones unidos a una micela en promedio, Z_M la carga micelar, c_M la concentración de micelas, igual a [M]/n, donde [M] es la concentración de surfactante micelizado (sobre una base monomérica) y n el número de agregación.

Dependencia del númerom de transporte con la concentración.

La dependencia del número de transporte con la concentración está dada por la ecuación [21]:

$$T^1 = \frac{\lambda_{o,1} - 0{,}5\,|Z_1|\,B_2\sqrt{I}/(1+\kappa a)}{\Lambda_o - 0{,}5(|Z_1| + |Z_2|)B_2\sqrt{I}/(1+\kappa a)} \qquad (10)$$

donde $\kappa = 50{,}29x10^8(\varepsilon T)^{-1/2}$ es las inversa de la distancia de Debye y $B_2 = (82{,}5/\eta)(\varepsilon T)^{-1/2}$, siendo η la viscosidad del solvente en poise. Para electrolitos 1:1 la ecuación anterior se reduce a:

$$T^1 = \frac{\lambda_{o,1} - 0{,}5B_2\sqrt{c}/(1+Ba\sqrt{c})}{\Lambda_o - B_2\sqrt{c}/(1+Ba\sqrt{c})} \qquad (11)$$

donde $B = 50{,}29x10^8(\varepsilon t)^{-1/2}$. Para diluciones extremas la ley límite para los números de transporte es:

$$T^1 = T_o^1 + \frac{B_2}{2\Lambda_o}(|Z_1| + |Z_2|)T_o^1 - |Z_1|\sqrt{I} \qquad (12)$$

Combinación de números de transferencia, conductividad y electrodos selectivos de iones para calcular parámetros micelares.

Usando mediciones de conductividad, número de transferencia y actividades de los iones tensioactivos y los contraiones con electrodos selectivos se pueden obtener datos de las micelas tales como su conductividad, carga y número de agregación {7]. La ecuación de Spiro [20] da la dependencia de la concentración del número de transferencia del contraión:

$$T = \frac{(c\lambda)_{X^+} - mc_M(\lambda_M/Z_M)}{\sum_i c_i\lambda_i} \qquad (13)$$

donde c y λ son las concentración y conductividad iónica, Z la magnitud absoluta de la carga, el suscripto M indica micelas y m es el número de contraiones unidos a una micela. Un balance de materia de concentración del contraión en términos de la concentración total de surfactante c_T, da:

$$c_T = c_{X^+} + mc_M \qquad (14)$$

$$c_M = (c_T/m)(1 - \varphi) \qquad (15)$$

donde $\varphi = c_{x+}/c_T$ es la fracción de contraiones libres. Tomando $\lambda'_M = \lambda_M/Z_M$, como conductividad equivalente micelar, y sustituyendo (15) en (13):

$$T^+\Lambda_{SDS} = \lambda_{X^+}\varphi - (1 - \varphi)\lambda'_M \qquad (16)$$

Un balance de material similar para los iones tensioactivos DS^- da:

$$T^{DS^-}\Lambda_{SDS} = \lambda_{DS^-}\phi - (1 - \phi)\lambda'_M \qquad (17)$$

donde ϕ es la fracción de iones DS^- libres (no micelizados). Tanto ϕ como φ se pueden obtener con datos de electrodos selectivos. Las ecuaciones (16) y (17) permiten entonces obtener valores de λ'_M independientes, conociendo los valores de conductividad equivalente iónica a dilución infinita y estimándolos a otras concentraciones con la ecuación de Debye- Hückel- Onsager. La **Tabla I** muestra valores de conductividad equivalente micelar encontrados por Kay y Lee para SDS.

Tabla I
Conductividad equivalente micelar para SDS en función de la concentración [7].

c_T /M	λ'_M de c_{Na^+}	λ'_M de c_{DS^-}
0,0125	34,5	38,0
0,0150	39,4	40,3
0,0175	41,4	41,0
0.0200	42,6	41,4
0,0225	43,8	41,2
0,0250	44,2	41,5

Suponiendo que la ley de Stokes es válida para micelas en las fuerzas iónicas involucradas, se puede estimar la carga de las micelas a partir de λ'_M y del coeficiente de difusión micelar D_M:

$$\lambda'_M = \frac{Z_M e F}{6\pi\eta r} \qquad D_M = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \qquad (18)$$

de donde

$$Z_M = 2{,}66\times10^{7}\lambda'_M/D_M \qquad (19)$$

Calculado Z_M con un número razonable de D_M, puede estimarse el número de agregación con $Z_M = n - m$ y el valor $\beta = m/n$ que puede obtenerse de los datos de electrodos selectivos de iones.

Algunos números de transporte de surfactantes.

Para perfluoroctanoato de sodio (CF_3-$(CF_2)_6$-COONa) T^{PFC8-} = 0,2878 (25 ºC) [Mukerjee P, Korematsu K, Okawauchi M, Sugihara G, J Phys Chem , 89, 5308 (1985)];
T^{PFC8-} = 0,2878 (25 ºC) [Mukerjee P, Korematsu K, Okawauchi M, Sugihara G, J Phys Chem , 89, 5308 (1985)]

Para dodecilsulfato de sodio (SDS): $T^{Na+}{}_0$ = 0,6883 [Kay , Lee J Phys Chem 90, 5266 (1986)]; $T^{DS-}{}_0$ = 0,3117 [Kay , Lee J Phys Chem 90, 5266 (1986)]

BIBLIOGRAFÍA

1.-Kay RL, en *Electrochemistry,* Yenger E, Salkind AJ, Eds., Wiley, New York (1973)
2.-Hartley GS, Collie B, Samis CS, *Trans Faraday Soc*. **32**, 795 (1936)
3.-Samis CS, Hartley GS, *Trans. Faraday Soc*., **34**, 1288 (1938)
4.-Hoyer HW, Mysels KJ, Stigter DJ, *J. Phys.Chem,* **58,** 385 (1954)
5.-Mysels KJ, Dulin CI, *J. Colloid Sci.,* **10**, m461 (1955)
6.-Muir, DR, Graham JR, Gordon AR, *J. Am, Chem, Soc*., **76,** 2157 (1954)
7.-Kay RL, Lee K-S*, J. Phys. Chem*, **90**,5266 (19896)
8.-MacInnes DA, Longsworth LG, *Chem. Rev.* **11**, 171 (1932)
9.-Franks F, Quickenden MJ, Ravenbill RJ, Smith HT*, J. Phys. Chem.,* **72**, 2668 (1968)
10.-Musbally GM, Perron G, Desnoyers JE, *J. Colloid Interface Sci.,* **48,** 494 (1974)
11.-Winsor PA, *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworths Sci. Pub. London, (1954)
12.-Laing ME, *J. Phys. Chem.* **28,** 673 (1924)
13.-Hoers CW, Ralston AW, J. Am. Chem. Soc., **65,** 976 (1943)
14.-Hartley GS, Collie B., Samis DS, *Trans. Faraday Soc*. **32,** 795 (1936)
15.-Ralston AW, Eggenberger DN, Du Brow PL, *J. Am. Chem. Soc*., **70,** 977 (1948)
16.-Hartley GS, *Kolloid Z*., **88**, 22 (1939)
17.-Harkins WD, *Physical Chemistry of Surface Films,* Reinhold Pub. Co., New York, (1952)
18.-Parfitt GD, Smith AL, *J Phys. Chem*., **66**, 942 (1962)
19.-Gunning HF, Gordon AR, *J. Chem. Phys.,* **10**, 126 (1942)
20.-Spiro M, en *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, Covington AK, Dickinson T, Eds., Plenum Press, London, cap. 5, p. 617 b(1973)
21.-Stokes RH, *J. Am,. Chem. Soc*. **76**, 1988 (1954)