



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



**“ ESTUDIO DE LA CINETICA DE LAS REACCIONES
DE COMPLEJACION EN MICROEMULSIONES ”**

PROYECTO DE INVESTIGACION

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
JUANA CABRERA HERNANDEZ**

ASESOR: M. en C. A. GUILLERMO RODRIGUEZ ROMERO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1975

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES U. N. A. M.

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el Proyecto de Investigación: Estudio de la cinética de las reacciones de complejación en microemulsiones.

que presenta la pasante: Juana Cabrera Hernández
con número de cuenta: 8510233-2 para obtener el TITULO de:
Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 15 de Junio de 1995

PRESIDENTE M. en C. Víctor González Robles

VOCAL M. en C. Guillermo Rodríguez

SECRETARIO M. en C. José Proal Nájera

1er. SUPLENTE Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez

2do. SUPLENTE Q. Marina Vargas Rodríguez

[Handwritten signatures and dates]
13/6/95
8/6/95
14-6-95

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS:

Doy gracias a Dios por darme el ánimo necesario para terminar esta carrera.

Durante mucho tiempo esperé este el momento y lo único que puedo expresar es mi gran amor hacia mi carrera y principalmente hacia todos aquellos que me apoyaron y me brindaron su confianza.

Doy gracias a mis padres, Bertha y Erasto, todo lo que soy y todo lo que he logrado es por y para ustedes, que estas simples líneas me sirvan para expresarles cuanto los amo.

Espero que el poco o mucho esfuerzo que haya realizado les sirva como ejemplo a mis hermanos Gerardo, Oscar, Blanca y Alejandro, para que se superen y luchen por lo que quieren.

Dedico parte de estas líneas a mi sobrino Manuel Alejandro y su mamá Maricarmen.

Gracias a mi tía Rosalba por la confianza depositada en mí .

A mi amiga inseparable Margarita, tú sabes cuanto nos costó llegar pero porfin, la primera meta la hemos cumplido y sé que caminaremos siempre hacia adelante apoyándonos, gracias.

Gracias a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán y principalmente a todos los profesores que daban todo de sí mismos para lograr que aprendieramos a razonar.

A la profesora Graciela Martínez le agradezco su amistad y apoyo en esos momentos difíciles.

A mi amigo Toño pues, sin Él no hubiera logrado realizar la parte final de mi trabajo.

A todos mis amigos y compañeros de generación les agradezco su ayuda y más que nada su amistad sincera e incondicional.

Gracias Chayo, César, Tere, Lore, Ale, Martín, Gustavo, Ara, por compartir conmigo los mejores momentos de su vida que también lo fueron para mí.

Un espacio pequeño para tí Raúl aunque en mi corazón es la parte más grande.

I- INDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.0	OBJETIVOS	3
2.0	ANTECEDENTES	4
2.1	MICROEMULSIONES	4
2.2	ANTECEDENTES HISTÓRICOS	5
2.3	PROPIEDADES	7
2.3.1	PROPIEDADES ÓPTICAS	7
2.3.2	ESTABILIDAD	7
2.4	TEORÍA DE LAS MICROEMULSIONES	10
2.4.1	LA EMULSIÓN TRANSPARENTE	11
2.4.2	MECANISMO DE CURVATURA	14
2.4.3	DESARROLLOS RECIENTES	14
2.4.4	APLICACIONES	18
2.5	COMPUESTOS DE COORDINACIÓN	20
2.5.1	DEFINICIÓN	20
2.5.2	TÉRMINOS IMPORTANTES	21
2.5.3	APLICACIONES PRÁCTICAS	22
2.6	CINÉTICA	23
2.6.1	DEFINICIÓN	24
2.6.2	CATEGORÍAS DE LAS REACCIONES	24
2.6.3	VELOCIDADES DE REACCIÓN.	24
2.6.4	CONSTANTE DE VELOCIDAD	25
2.6.5	LEY DE VELOCIDAD	26

2.6.6	ORDEN DE REACCIÓN	26
2.6.7	ORDEN DE REACCIÓN Y ESTEQUIOMETRÍA	27
2.6.8	ORDEN DE REACCIÓN Y MOLECULARIDAD	27
2.6.9	VIDA MEDIA	28
2.6.10	TIEMPO INFINITO	28
2.6.11	MECANISMO DE REACCIÓN	28
2.6.12	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	29
2.6.13	MÉTODOS PARA DETERMINAR LOS PARAMETROS CINETICOS	31
3.0	ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIONES	37
3.1	DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS FUNDAMENTALES	38
3.2	DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ESTRUCTURALES	43
3.2.1	UN METODO GRAVIMÉTRICO SIMPLE	43
3.2.2	CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS BÁSICOS	44
3.2.3	CÁLCULO DE LA FUERZA IÓNICA	47
4.0	CATÁLISIS MICELAR	48
4.1	SOLUBILIZACIÓN EN SOLUCIONES MICELARES ACUOSAS	48
4.1.1	SITOS DE SOLUBILIZACIÓN DISPONIBLES	49
4.1.2	MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN DE SITIOS DINÁMICOS DE SOLUBILIZACIÓN	50
5.0	CONCLUSIONES	62
6.0	BIBLIOGRAFÍA	63

I.- INTRODUCCIÓN

La cinética química se encarga de estudiar la variación de las propiedades de un sistema reaccionante con respecto al tiempo. El estudio de ésta proporciona información que no puede obtenerse del análisis termodinámico.

Con objeto de describir el comportamiento cinético en medios estructurados, se propone el uso de las microemulsiones como medio de reacción; así como la determinación de los diferentes parámetros cinéticos involucrados en dicho medio.

Las técnicas experimentales propuestas se desglozan de manera general haciendo énfasis en su simplicidad debido a la limitación de recursos en nuestros laboratorios.

En el capítulo 1 se exponen los objetivos generales y los particulares del presente estudio. En el Capítulo 2 se describe a grandes rasgos la definición y propiedades de las microemulsiones, así como la descripción de los diferentes parámetros cinéticos y una breve definición de los compuestos de coordinación, así como aplicaciones importantes de éstos.

En el Capítulo 3 se describe la metodología general para estudiar experimentalmente este tipo de reacciones en sistemas microemulsión.

Entre las propiedades a determinar se mencionan:

a) Los parámetros marcados como fundamentales entre los que se tienen EL ORDEN DE REACCIÓN GLOBAL, EL ORDEN DE REACCIÓN PARCIAL, EL FACTOR PRE-EXPONENCIAL DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS, ASÍ COMO LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN, los cuales se determinarán gráficamente. El seguimiento de la velocidad de la reacción involucrada (ion metálico + ligante, disueltos en microemulsión) se llevará a cabo espectrofotométricamente. También se

determinarán los parámetros característicos de las microemulsiones, así como su influencia sobre la velocidad de reacción. Entre éstos se tiene al tamaño de gota, que se obtendrá variando la cantidad de surfactante en el sistema; de aquí se deriva el efecto de la cantidad de surfactante, así como el tipo del mismo sobre la velocidad de reacción (aniónico, catiónico o neutro). También debe tomarse en cuenta la influencia de la fuerza iónica en caso de que las especies estén cargadas.

En el Capítulo 4 se proponen técnicas para determinar los sitios de solubilización del solubilizado así como algunas técnicas experimentales y tratamiento de datos referidos a la catálisis micelar, que es una área de investigación que día a día avanza más. Se desarrollan las características de la catálisis micelar y se hacen consideraciones sobre las micelas acuosas como modelo para interacciones enzimáticas.

Finalmente se exponen las conclusiones elaboradas alrededor del estudio efectuado así como la bibliografía utilizada.

1.0 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudio de la cinética de la reacción de complejación en microemulsiones.

1.1.1 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Elegir el sistema de microemulsión adecuado para la reacción involucrada.
- Medir la cinética de reacción en sistemas microemulsión.
- Determinar la expresión cinética de la reacción en cuestión.
- Observar como se afecta la reacción por la presencia de surfactante.
- Establecer el efecto del tipo de surfactante (aniónico, catiónico o neutro), sobre la velocidad de reacción.

2.0 ANTECEDENTES

2.1 MICROEMULSIONES

El agua y el aceite no se mezclan. Al tratar de mezclar agua y aceite mediante agitación vigorosa se observa un sistema opaco de apariencia lechosa llamado emulsión. Esta apariencia se debe a la dispersión de la luz por las gotas micro y macroscópicas de aceite (o agua) dispersas en el agua (o aceite). Al suspender la agitación el aceite y el agua se separan en cuestión de segundos. Esta separación puede retardarse agregando un agente tensoactivo que actúa como emulsificante. Sin embargo, esta apariencia lechosa permanece y finalmente al cabo de un tiempo la emulsión tiende a romperse y por lo tanto el agua y el aceite se separan.

Schulman observó que al agregar un alcohol de bajo peso molecular a una emulsión de agua, aceite y emulsificante, la apariencia lechosa desaparecía y el sistema se volvía transparente. Supuso que la transparencia de esa dispersión se debía a que las gotas de aceite dispersas en el agua tenderían a romperse en gotas mucho más pequeñas (microscópicas) al agregar el alcohol. De aquí el nombre de microemulsiones (10), (26), (32), (33).

Las microemulsiones son dispersiones transparentes o translúcidas termodinámicamente estables de agua, aceite, surfactante y muchas veces, cosurfactante(1). Ellas exhiben varias estructuras que dependen de la naturaleza y composición de los componentes ya mencionados: gotas de aceite dispersas en una fase continua rica en agua (O/W), gotas de agua dispersas en una fase continua rica en aceite (W/O) o estructuras bicontinuas (20). La variedad de estructuras, y la capacidad de las microemulsiones para solubilizar grandes cantidades de ambos componentes polares y no polares es la razón principal para el actual interés en estos sistemas (7). El radio de las microgotas que forman la microemulsión son del

orden de 50 a 500Å. Difieren de las emulsiones ordinarias(macroemulsiones), en dos principales aspectos: su estabilidad termodinámica y la falta de turbidez. Todavía no existe una definición generalmente aceptada del término microemulsión. La diferencia entre una emulsión y una microemulsión es: el hecho de que en una emulsión existe la necesidad de gastar una cierta cantidad de trabajo para aumentar el área entre las fases acuosa y oleica. Cuando este trabajo se suspende entonces el sistema es termodinámicamente inestable y tiende a separarse, espontáneamente, en dos fases bien definidas. En una microemulsión la dispersión se lleva a cabo espontáneamente, no necesita trabajo para llevar a cabo la dispersión, siendo esta microemulsión la "fase" termodinámicamente estable (31).

Schulman y Montagne postularon que el surfactante y cosurfactante pueden producir una mezcla de película adsorbida que puede resultar en una tensión interfacial transitoria negativa entre el aceite y el agua, conduciendo a disminuir la energía libre superficial la cual favorece la microemulsificación espontánea (7).

Puede considerarse que una microemulsión es un caso especial de un sistema solubilizado en el cual las micelas han asumido una forma esférica (16).

2.2 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El estudio de las microemulsiones se basa en la teoría desarrollada para macroemulsiones. Gran número de investigadores en química coloidal se involucraron con el fenómeno presentado por estos sistemas y trataron de desarrollar explicaciones acerca del comportamiento, basándose en el estudio de las emulsiones. Las contribuciones de estos hombres proporcionaron las bases sólidas sobre las cuales fue posible para Schulman imponer los conceptos de química superficial para microemulsiones,(18).

Se planteó que las fuerzas físicas ejercidas sobre una película monomolecular entre dos fases líquidas insolubles podían ser las responsables de la formación de la emulsión, El trabajo de Donnan (1899-1915) mostraba que el jabón era adsorbido por la interfase de acuerdo con la ley de Gibbs (promulgada en 1878) y que la disminución consecuente de la tensión interfacial entre los líquidos estaba asociada con el poder emulsificante del adsorbato. Bancroft (1913-1927) trata a la película monomolecular como una fase separada con un valor de tensión para cada uno de sus lados. Este concepto fue explicado como emulsiones del tipo aceite en agua y del tipo agua en aceite, que pueden formarse. Cuando las tensiones son diferentes, la película se hace curva, el lado con mayor tensión queda cóncavo. Este líquido cubre este lado siendo esta la fase interna. La teoría de orientación fue sugerida posteriormente por Harkins, Davies y Clark (1917), y Finkle, Draper y Hildebrand (1923) (18).

A pesar de la hipótesis falsa de que el tamaño de partícula y la forma de los jabones (monovalentes o polivalentes) era la responsable de la dirección de la curvatura de la película, sus conclusiones de que las moléculas ocupaban áreas acuífadas en la interfase, intuitivamente fueron correctas. Los estudios del balance de película, iniciados por Schulman (1935), demostraron que las fuerzas moleculares en ambos lados de la interfase contribuyen en la forma y tamaño moleculares. Es interesante observar las primeras experimentaciones de Schulman y Cockbain: usaron queroseno y decano en lugar de nujol, por lo que probablemente la primera microemulsión fue formada en 1840 (18).

2.3 PROPIEDADES

Las microemulsiones son fases fluidas microestructuradas de baja viscosidad, ópticamente transparentes o translúcidas en equilibrio termodinámico que contienen dos fluidos generalmente inmiscibles. El término "fase microestructurada" indica que una microemulsión posee estructura a nivel microscópico, lo cual permite diferenciarla de una solución molecular. La estabilidad termodinámica y la transparencia permiten diferenciarlas de las emulsiones. Su baja viscosidad permite diferenciarlas de los cristales líquidos liotrópicos, que son fases microestructuradas de alta viscosidad formadas por agua, aceite y agentes tensoactivos (32).

Se pueden reconocer por las propiedades físicas que exhiben sus pequeñas gotas. Las propiedades ópticas de estas microgotas y su comportamiento en un campo gravitacional las diferencian de las macrogotas. Los medios para medir estas propiedades son herramientas indispensables para identificar y trabajar con estos sistemas (19).

2.3.1 PROPIEDADES ÓPTICAS

Se consideran principalmente las condiciones de transparencia y la dispersión Tyndall, así como la estimación del tamaño de partícula midiendo a simple vista o en el microscopio de luz o por microscopía electrónica.

a) **TRANSPARENCIA** v.s. **TRANSLUCIDEZ**. El criterio de que las gotas de una microemulsión son de determinado tamaño es arbitrario. La transparencia depende de los índices de refracción relativos del aceite en agua. La translucidez proviene

del tamaño pequeño de la fase dispersa y es una propiedad de gran importancia en productos de consumo.

b) *EL EFECTO TYNDALL*. Este efecto lo presentan partículas que interactúan con los rayos de luz incidentes. En general las microemulsiones que no son transparentes, pero sí transilúcidas, presentan este efecto y es posible observarlo con el ojo humano.

c) *MÉTODOS DE MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE LAS GOTAS*. El ojo es un importante instrumento óptico pero muy imperfecto por lo que es necesario utilizar instrumentos de precisión tales como:

-Micrómetro, que mide el tamaño de partícula en un rango de 100 a 2000 Å.

-Microscopio de luz, que mide partículas más grandes que 0.2 micras en tamaño.

-Microscopía electrónica. Se usa en casos especiales de microgotas y mide directamente las microemulsiones. El rango de tamaño de partícula va desde 300 hasta 1200 Å.

2.3.2 ESTABILIDAD

En la práctica, un criterio básico para distinguir una microemulsión de otro sistema es su estabilidad termodinámica, es decir, que la tensión interfacial sea cero. En dichos sistemas, cualquier desplazamiento de su condición de equilibrio genera espontáneamente fuerzas superficiales que hacen retornar al sistema afectado nuevamente a la situación de equilibrio (20).

Actualmente no se ha relacionado todavía este comportamiento con el tamaño de gota que caracteriza a una microemulsión. Sin embargo, se puede

sugerir que las fuerzas que determinan las condiciones de equilibrio parecen ser las responsables del tamaño pequeño de las partículas y de que la transición de macroemulsión a microemulsión sea abrupta.

Las técnicas para determinar el comportamiento de las partículas pequeñas en un campo gravitacional, así como su velocidad de sedimentación, son simples y a menudo constituyen importantes criterios para evaluar la estabilidad de las microemulsiones. Las mediciones planteadas se relacionan con los fenómenos de distribución del tamaño de partícula, el movimiento Browniano y la coalescencia.

a) *Sedimentación*. Hay tres formas de medir la velocidad de sedimentación aplicables a estos sistemas:

- Fijar velocidades en un campo gravitacional.
- La centrifugación.
- La ultracentrifugación.

b) *Movimiento Browniano*. Las partículas se mueven regularmente en tres formas: movimiento de rotación, movimiento de vibración y movimiento de traslación. Sin embargo exhiben otros tipos de movimiento tales como el caótico y en zig-zag. A esta combinación de movimientos que presentan las partículas se les conoce como movimiento Browniano. Einstein y Smoluchowski propusieron una explicación cinético molecular a este fenómeno.

El movimiento Browniano mantiene a las gotas de microemulsión en constante movimiento, de tal manera que en caso de que dichas gotas llegaran a agregarse, la constante de agitación obliga a las nuevas gotas a dispersarse, manteniendo así la estabilidad de la microemulsión.

c) *Coalescencia*. Si dos gotas de una microemulsión se juntan y forman una gota simple de tamaño mayor (coalescen), la tensión interfacial de la nueva gota es

negativa, es decir, el sistema tiene una energía libre superficial negativa. La gota grande incrementa espontáneamente su curvatura partiéndose en dos gotas iniciales, para efecto de la tensión interfacial, ésta es nuevamente cero y las dos gotas iniciales están en equilibrio. Por lo tanto es un equilibrio dinámico el que mantiene la estabilidad de la microemulsión.

d) *Distribución del tamaño de partícula.* Experimentalmente se ha observado que el intervalo del tamaño de gota de las microemulsiones no es muy amplio. En general una distribución uniforme se obtiene en un rango de tamaño de 300 A.

En la formación de una microemulsión se ha observado que la cantidad de surfactante afecta el tamaño de gota; sin embargo dicho efecto se realiza de tal manera que haya ahorro de emulsificante, observándose así que el tamaño de gota adopta una distribución uniforme con grado de dispersión pequeño; es decir, el tamaño entre gotas no es muy diferente.

2.4 TEORÍA DE LAS MICROEMULSIONES

Tan pronto se estableció que las propiedades de las microemulsiones dependían de las propiedades de la película superficial, o interfase, se prestó más atención en determinar la naturaleza de las fuerzas que actúan a través de las especies moleculares de estas tres fases y entre esta fase y las fases líquidas adyacentes.

2.4.1 LA EMULSIÓN TRANSPARENTE

El concepto de que sistemas aceite y agua transparentes eran microemulsiones se desarrolló lentamente, de 1943 a 1960 Schulman y colaboradores mostraron que cuando un alcohol de la mezcla superficial era de bajo peso molecular, la fase continua era agua y cuando era de más de seis átomos de carbono, la fase continua era aceite. El tamaño de gota (obtenido por medición de rayos X, ultracentrifugación, microscopía electrónica o dispersión de luz), estaba entre 100 y 1000 Å. Se dedujo a partir de su carácter isotrópico, que estos sistemas eran emulsiones y no micelas hinchadas, lamelares o cilíndricas.

La película interfacial se estudió como si fuera una tercera fase. Bowcott y Schulman usaron los principios de la regla de las fases para estudiar la composición de la fase continua y la interfase de emulsiones W/O transparentes.

Propusieron que la tercera fase estuviera en equilibrio con las fases aceite-agua y que los emulsificantes se podían distribuir en las tres fases. En 1959 Schulman, Stoeckenius y Prince sugirieron la formación de estos microsistemas. Estos consisten en la penetración de gran cantidad de micelas que son capaces de producir el desorden suficiente provocando la licuefacción del jabón bimolecular que hace que la micela se hinche ilimitadamente. El grado de desorden era resultado de la penetración en una película superficial, formada de la mezcla de jabón y alcohol, por un hidrocarburo no polar de la fase oleica. Midiendo la distribución de alcohol entre la fase oleica y la interfase encontraron que el grado de partición del alcohol entre las dos fases es directamente proporcional al peso molecular del hidrocarburo oleico. En el hidrocarburo más largo permanece el alcohol de cadena hidrocarbonada menor. De aquí que la naturaleza química

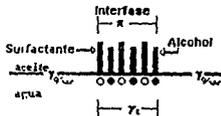
(potencial químico) de la fase oleica controla la cantidad de alcohol en la interfase así como la cantidad que permanece en la fase oleica.

Estas consideraciones se aplican directamente en el desarrollo de la tensión interfacial entre las dos fases del bulto. Para lo relacionado con estos tipos de sistemas en microemulsión, se consideraron películas de mezclas de jabón o detergente, un alcohol, ácido graso o amina. Cada interfase se considera líquida y su presión bi-dimensional π determinada para la tensión interfacial γ_i de acuerdo a la ecuación

$$\gamma_i = \gamma_{O/W} - \pi \dots\dots\dots(1)$$

en la cual $\gamma_{O/W}$ es la tensión inicial entre el aceite y agua antes de adicionar el agente emulsificante.

En 1960 Stoeckenius, Schulman y Prince propusieron que cuando $\pi > \gamma_{O/W}$, γ_i pudiera ser negativa, siendo el criterio para considerar la microemulsión. Prince sugirió que la tensión interfacial inicial negativa era resultado no sólo de la presión de película sino también de una alta depresión de la tensión $\gamma_{O/W}$ entre las fases acuosa y oleica debida a la partición del alcohol entre la película y la fase oleica. Este concepto condujo a un nuevo cálculo de las causas de microemulsificación. Cómo la partición del alcohol entre la fase oleica y la interfase produce tensiones negativas en estos sistemas se muestra en la figura siguiente.



El exceso de alcohol que reside en la fase oleica, distribuye alcohol a la interfase, así como para la interfase directa entre aceite y agua (antes de que desaparezca). Esta disminuye desde γ_{OW} hasta $(\gamma_{OW})_a$. Al mismo tiempo la fracción de alcohol en la interfase interactúa con el detergente para formar un complejo molecular que desarrolla la presión π_G antes de curvarse, el subíndice denota que la presión de los dos lados de la interfase pueden ser diferentes. La expresión para la tensión interfacial transitoria en la película plana se escribe como:

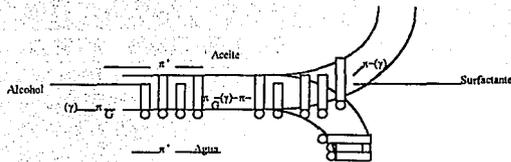
$$\gamma\phi = (\gamma_{OW})_a - \pi_G \dots\dots\dots(2)$$

Esta ecuación muestra cantidades para tensiones negativas en los rangos de 25 hasta 35 dinas/cm. Se pueden medir valores de $(\gamma_{OW})_a$, para cada alcohol adsorbido entre las fases oleica y acuosa.

Valores de π_G se estiman de acuerdo a la presión máxima desarrollada. Aparecen tres estados de presión: en el primero con cero o solamente una baja concentración de alcohol, la presión es baja. La segunda etapa se identifica con la relación 1:1 de alcohol y surfactante. Se considera que un complejo, o asociación molecular es el responsable de que se desarrollen presiones altas (de casi 50 dinas/cm). En la tercera etapa, al incrementar la relación entre el alcohol y el surfactante, las presiones disminuyen y parecen disminuir más abruptamente en emulsiones aceite-agua que en sistemas agua en aceite.

2.4.2 MECANISMO DE CURVATURA

Las consideraciones anteriores conducen al modelo mecánico representado en la siguiente figura.



Este esquema ilustra como los residentes de la interfase pueden interactuar físicamente para efecto de la microemulsificación. El esfuerzo provee por diferencia de presiones que los lados acuoso y oleico de la interfase provoquen que estos residentes adsorbidos ocupen diferentes áreas a cada enlace. la diferencia entre estas áreas está determinada por la magnitud de γ_b . Sin embargo puede ocurrir que no se curve la superficie y de aquí que no se forme la emulsión. Solamente la interfase plana tiene diferentes presiones en cada lado. La curvatura hace la presión final igual en ambos lados. La dirección de curvatura depende del valor relativo de la presión original, sin embargo en un sistema macro o micro está determinada por la magnitud del gradiente de presión π_G relativo a $(\gamma_{OW})_a$. De acuerdo a la figura si $\pi_G > (\gamma_{OW})_a$, se forma espontáneamente una microemulsión; pero si $(\gamma_{OW})_a > \pi_G$ se tiene que efectuar trabajo sobre el sistema para realizar la microemulsificación. De acuerdo a la ecuación (2) la presión π_G de la película es del orden de 10 a 20 dinas /cm. A presión baja las moléculas de la fase oleica fácilmente penetran una película no restringida por barreras (como en un hueco de Langmuir).

El alcohol y probablemente la molécula hidrocarbonada penetran el surfactante en la interfase plana derivada de la fase oleica. Esto incrementa la presión en la interfase, y por lo tanto la película plana tiende a expandirse. Actuando por otra ruta pero en la misma dirección el exceso de alcohol en la fase oleica se puede adsorber en la interfase original aceite-agua, reduciendo su tensión

y por tanto su tendencia a contraerse. El efecto neto es para la interfase, resultando una curvatura mayor de la película.

2.4.3 DESARROLLOS RECIENTES

Adamson puntualizó que la microemulsión agua en aceite puede existir en equilibrio con una segunda fase acuosa no coloidal y que esta circunstancia provee un modelo para hacer medidas termodinámicas reales en estos sistemas. Por ejemplo, medidas de la distribución de agua y electrolito se pueden realizar, y como la fase acuosa no es coloidal se pueden determinar las actividades de varias especies. En un sistema que contiene un surfactante ionizable, la tensión interfacial de la microemulsión agua en aceite es positiva y no muy baja.

Al equilibrio Adamson balanceó la presión de Laplace (26) que atraviesa la interfase con la diferencia de presión osmótica entre las fases acuosa y oleica. Con base en esto, su modelo explica las propiedades de microemulsiones agua en aceite.

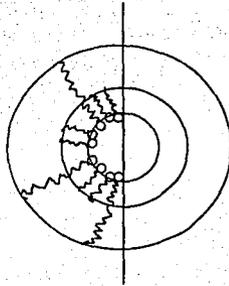
Usando el modelo de Adamson, Toch Jones realizó mediciones al equilibrio, de distribuciones hasta un amplio rango de composiciones de las fases. Sistemas de agua, fracciones de gasolina, hidrocarburos sulfonados y alcohol isopropílico pueden estar en equilibrio con una fase acuosa externa (salina).

En otros trabajos, el electrolito en la fase acuosa sirve para bombear agua dentro de la fase oleica en forma de microgotas. De hecho estos autores observaron que a menos que el electrolito estuviera presente en la fase externa, la microemulsión agua en aceite puede pasar a través de un gel viscoelástico y

entonces se invierte hasta una macroemulsión aceite en agua. Este conocimiento tiene aplicaciones en la refinería de petróleo.

Posteriormente diversos autores estudiaron la inversión de los sistemas en microemulsión por medio de medidas de conductividad eléctrica, resonancia magnético nuclear(RMN) y concluyeron que la microemulsión agua-aceite se formaba por gotas esféricas, y que también así se conformaba la microemulsión aceite-agua. Los datos de RMN sugirieron que el agua existe en dos medios ambientes moleculares distintos en esta región (durante la inversión), primero en forma de cilindros acuosos y, mientras más agua se agregaba, quedaba en forma lamelar. También otros estudios usando RMN permitieron dilucidar la estructura de la interfase más detalladamente. Las cadenas hidrocarbonadas del oleato de potasio en las microemulsiones agua en aceite estaban libres (no restringidas) esto para la interfase en estado líquido.

Otros autores estudiaron el espectro de RMN y el equilibrio de fase de diferentes composiciones de agua-surfactante-alcohol en la presencia de una fase hidrocarbonada; consideraron que cuando la cadena hidrocarbonada se disuelve en la fase homogénea de alcohol, forma una "solución micelar", el sistema es una microemulsión agua en aceite. Los datos de RMN se interpretaron para indicar que: (1) la solubilización de agua en las micelas se incrementa por la presencia de una cadena hidrocarbonada intercalada entre las colas de alcohol y especies surfactantes y (2) la distribución del alcohol entre la solución intermicelar (fase aceite) y micelas (interfase) determina el poder solubilizante de agua de los sistemas. La evidencia experimental permite afirmar lo anterior respecto a la distribución del alcohol entre la fase oleica y la interfase en ambos tipos de microemulsiones: aceite en agua o agua en aceite, así como el desarrollo de las



Representación esquemática de una microemulsión

O/W

tensiones interfaciales negativas (12).

2.4.4 APLICACIONES

Actualmente las microemulsiones se están utilizando en múltiples aplicaciones debido a sus microestructuras únicas que generan una enorme área interfacial y un contacto íntimo entre los dominios acuosos y oleicos, a su estabilidad termodinámica que garantiza su reproducibilidad y su almacenaje por varios períodos, a su transparencia que permite estudiar e inducir procesos mediante espectrofotometría, a su baja viscosidad que facilita su transporte y mezclado, y a

sus interfases molecularmente ordenadas que facilitan el control de la difusión y transporte molecular de especies disueltas entre dominios acuosos y oleicos.

Entre las principales aplicaciones de las microemulsiones se pueden citar: (I) síntesis de polímeros, (II) medio para reacciones fotoquímicas y enzimáticas, (III) recuperación mejorada del petróleo, (IV) fluidos lubricantes para cortar metales, (V) detergencia, (VI) mejoradores de la eficiencia de combustión de combustibles, (VII) novedosos fluidos de transferencia de calor, y (VIII) inhibidores de corrosión. Algunas aplicaciones biomédicas potenciales son: (I) aerosoles agrícolas (pesticidas), (II) fluidos de detección de radiación, (III) productos de belleza y cosméticos, (IV) microsistemas para suministrar fármacos localmente, y (V) substitutos de sangre y fluidos preservadores de órganos,(8), (11), (19).

También pueden utilizarse como medio de reacción debido a su gran área interfacial entre el aceite y agua, su estabilidad, y su transparencia, lo cual permite monitorear espectroscópicamente las reacciones. Estas propiedades son utilizadas en casos donde los reactivos tienen una pronunciada diferencia en solubilidad en agua y aceite respectivamente, o cuando el producto de los dos reactivos solubles en agua es soluble en aceite o viceversa.

Algunas reacciones que se han estudiado en medio microemulsión involucran reacción de coordinación entre iones metálicos y grandes iones orgánicos (5). Se han usado ambas microemulsiones O/W y W/O.

Las microemulsiones O/W solamente son estabilizadas por surfactantes aniónicos y es necesaria la presencia de una base de Lewis(como cofactor). Se presume que este forma un complejo con el ión metálico el cual lo mantiene siempre dentro de la interfase. Las microemulsiones pueden ser un buen camino para estudiar complejos metálicos de interés biológico. Se ha demostrado que

existe buena correlación de las propiedades físicas entre algunas proteínas y el modelo de microemulsiones. Se han presentado pocos trabajos con respecto a la utilización de las microemulsiones como medio de reacción (28), (29).

La diferente solubilidad entre los reactivos y productos de una reacción química en aceite y agua se pueden utilizar para separación de componentes orgánicos en el estado líquido.

Las microemulsiones pueden también utilizarse en la extracción de iones inorgánicos. La microemulsión puede formarse por la complejación del compuesto usado para extraer los iones desde una solución de agua dentro del aceite o usando una microemulsión W/O en lugar de aceite puro.

La producción de micropartículas es otra de las aplicaciones de las microemulsiones como medio de reacción.

El uso de las microemulsiones en la industria alimenticia está limitado debido a la utilización de los surfactantes.

Una limitación para el uso práctico y económico de las microemulsiones es la formulación de grandes concentraciones de surfactantes y cosurfactantes.

2.5 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

A mediados del siglo dieciocho, se preparó por primera vez un pigmento de artista conocido como azul de Prusia cuando se calentaron juntos en un crisol de hierro, carbonato de sodio y excremento animal. Esto causó admiración. Actualmente se sabe que el azul de Prusia es un compuesto de coordinación que se forma de la reacción del ión hierro (III) con $K_4Fe(CN)_6$ para dar una sustancia de fórmula empírica $Fe_7C_{18}N_{18} \cdot 10H_2O$. Los primeros investigadores la denominaron como "compuesto complejo". En solución acuosa todos los iones metálicos

adquieren agua de hidratación y se transforman en iones complejos. En los seres vivos dos importantes compuestos de coordinación son, la clorofila de las plantas verdes y la hemoglobina de la sangre de los animales vertebrados y de los seres humanos (9).

2.5.1 DEFINICIÓN

Los compuestos llamados compuestos de coordinación, complejos metálicos o simplemente complejos contienen un átomo o ión central que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de iones o moléculas. El complejo tiende a mantener su identidad aun en solución, pero en este caso puede haber disociación parcial. La carga eléctrica del complejo depende de las cargas del átomo central y de los iones y moléculas que lo rodean y puede resultar un catión, un anión o no iónico.

Según la teoría de Lewis una base es aquella sustancia que cede un par de electrones, mientras que un ácido es la que lo acepta, y forman un enlace covalente coordinado (9).

La mayoría de los metales de transición tienen orbitales d vacíos, en donde pueden acomodar pares electrónicos; por ello, dichos compuestos tienden a comportarse como ácidos de Lewis al formar enlaces covalentes coordinados en los compuestos de coordinación.

Alfred Werner contribuyó al estudio del enlace de los compuestos de coordinación de los metales de transición. También explicó las propiedades de estos compuestos en función de sus estructuras en 1893.

2.5.2 TÉRMINOS IMPORTANTES EN LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Werner propuso que un ión complejo contiene un átomo metálico central al cual se vinculan algunas moléculas neutras y/o algunos iones negativos. En la terminología moderna los grupos unidos se llaman LIGANDOS. El conjunto de átomo metálico central o ión y los ligandos se llama esfera de coordinación. El número de átomos donantes enlazados al átomo central en la esfera de coordinación se denomina número de coordinación del metal. Los números de coordinación más comunes son el 2, 4 y 6. Un sólo metal puede presentar más de un número de coordinación (24).

Cuando la molécula ligante o el ión contiene dos átomos donantes, es posible que un sólo ligando ocupe dos posiciones en la esfera de coordinación. Los extremos de cada molécula se unen al ión central formando de este modo anillos de varios miembros manteniendo el número de coordinación. El proceso de formación del anillo se llama quelación.

Los átomos que se unen al metal mediante un sólo átomo dador se llaman MONODENTADOS. Los que se unen por más de un átomo a la vez reciben el nombre de POLIDENTADOS. Cuando se unen mediante dos, tres, cuatro, cinco o seis átomos, reciben el nombre de BI, TRI, TETRA, PENTA O HEXADENTADOS respectivamente. Los complejos formados por un ión o átomo metálico y ligandos polidentados reciben el nombre de QUELATOS (36).

Su enlace ha sido estudiado a partir de las teorías del estado valencia y de la del campo cristalino. Esta última explica el color, propiedades magnéticas y estructuras de la mayor parte de los complejos al tener en cuenta el efecto de los ligandos sobre los electrones no enlazantes de los orbitales d de los metales. La teoría del campo cristalino considera a los ligandos como cargas puntuales y

supone que los enlaces coordinados son totalmente iónicos. La teoría del campo de los ligandos, toma en cuenta ambos caracteres (36).

2.5.3 APLICACIONES PRÁCTICAS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Sus aplicaciones van desde los procesos metalúrgicos hasta las diversas aplicaciones biológicas. Ejemplos: La deposición electrolítica de muchos metales que se realiza a partir de una solución que tiene una concentración muy específica del ión metálico, por lo que se puede formular la complejación con el ligando adecuado. Muchos materiales biológicos importantes son compuestos de coordinación; entre los más importantes se encuentran la hemoglobina, la clorofila, las enzimas, que son compuestos de coordinación de aminoácidos y de iones metálicos. Se aplican también en química analítica, en el análisis cualitativo de la separación de mezclas de precipitados en donde, agregando un compuesto complejante, se solubiliza uno de los iones metálicos y el otro se separa por filtración. También sirven para eliminar la existencia de ciertos iones específicos.

Los compuestos de coordinación son muy importantes en áreas como el tratamiento de aguas, suelos y plantas, la protección de superficies metálicas, el análisis de trazas de metales, la electrodeposición y el teñido de tejidos (36).

Los complejos de coordinación son ampliamente utilizados como catalizadores en la industria. La gama de procesos que son efectuados con este tipo de catalizadores van desde una simple hidrogenación hasta reacciones de gran complejidad.

2.6 CINÉTICA

Cuando se mezclan dos sustancias químicas diferentes pueden reaccionar o no. Al efectuarse una reacción, es importante saber cuales son los productos, cual es el grado de conversión y con qué rapidez se transforman. La dirección y grado de conversión de la reacción dependen de la estabilidad del sistema a estudiar. Un aspecto importante a medir es la velocidad a la cual los reactivos se transforman en productos, es decir, la velocidad a la que se efectúa la reacción, para esto se determina el cambio de la concentración de un reactivo o un producto por unidad de tiempo. Una vez conocida esta velocidad de reacción se obtienen indicios de la forma en que se desarrolla la reacción (17).

Las velocidades de muchas reacciones químicas se pueden alterar en forma notable cambiando las condiciones experimentales. La concentración de los reactivos, así como la influencia de la temperatura son aspectos importantes de estudio ya que alteran la velocidad de reacción.

En general el tema de cinética de reacciones se refiere al estudio detallado de la velocidad de las reacciones químicas (17).

2.6.1 DEFINICIÓN

La palabra cinética se utilizó originalmente para significar "relativo al movimiento". La cinética química es el área de la química que trata de las velocidades de las reacciones químicas y los factores que las afectan. Abarca la determinación experimental de las velocidades de reacción en diversas condiciones y también el desarrollo de teorías para explicar y correlacionar las observaciones experimentales. Una vez enunciadas las teorías se utilizan para predecir resultados experimentales futuros. Su principal finalidad es, por tanto, determinar en forma detallada como se efectúa una reacción. Una vez comprendido ésto, el curso de la

reacción se puede controlar mediante la selección adecuada de las condiciones óptimas para que una reacción específica se lleve a cabo.

2.6.2 CATEGORÍAS DE LAS REACCIONES.

Las reacciones químicas, en una de sus clasificaciones, pueden dividirse en dos amplias categorías: homogéneas y heterogéneas. En la primera el sistema está formado por una sola fase y en consecuencia la composición es uniforme. En las reacciones heterogéneas, la mezcla no es uniforme y la reacción se puede efectuar tanto en cada una de las fases como en la interfase (22).

2.6.3 VELOCIDADES DE REACCIÓN

La velocidad de reacción es definida como la disminución o aumento de concentración de alguno o algunos de los reactivos en la unidad de tiempo. Las concentraciones suelen expresarse en moles por litro (mol/l); el tiempo se expresa en segundos (s).

Empleando la notación del cálculo diferencial, si [A] representa la concentración del reactivo A medida en el tiempo t, la velocidad estaría definida por:

$$\text{velocidad} = - d[A]/ dt \quad (1)$$

El signo negativo se debe a que la concentración de la especie designada como reactivo disminuye al aumentar el tiempo.

2.6.4. CONSTANTE DE VELOCIDAD

La constante se puede definir como la rapidez de cambio de la concentración de reactivo o producto con el tiempo para una reacción en la cual todos los reactivos se hallan a una concentración unitaria. Esta definición es útil en cuanto proporcione un significado físico de la constante de velocidad.

Esta definición no es utilizable siempre en forma cuantitativa debido a que:

a) De manera general, las reacciones químicas no se efectúan con todos los reactivos a concentración unitaria; de hecho muchos reactivos no alcanzan semejante solubilidad.

b) Aunque el sistema estuviera inicialmente a concentración de un mol/l, al ocurrir la reacción cambiaría y por tanto la velocidad de reacción se modificaría.

c) La presión, la fuerza iónica, etc, que se suponen constantes afectan ligeramente a las constantes de velocidad.

En lenguaje formal:

Velocidad de reacción = una constante multiplicada por una función de las concentraciones de reactivos.

$$dx/dt = k F(A, B, C, \dots) \quad (2)$$

k = constante de velocidad

A, B, C, \dots son las concentraciones de los reactivos al tiempo t .

Para cualquier reacción en particular el valor de k es constante a una temperatura y presión dadas y resulta una medida cuantitativa conveniente de reactividad química (22).

2.6.5 LEY DE VELOCIDAD

La ecuación (2) se denomina ley de velocidad o ecuación de velocidad, ya que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos.

La ecuación de la ley de velocidad general se expresa como:

$$v = K [A]^a[B]^b[C]^c \dots [Z]^z \quad (3)$$

2.6.6 ORDEN DE REACCIÓN

El orden total de reacción se define como la suma de los exponentes de los términos de concentración que aparecen en la forma diferencial de la ley de velocidad.

El orden de reacción es una cantidad experimental que puede medirse sin necesidad de conocer el mecanismo de reacción. El orden de reacción es independiente de la estequiometría de la reacción. Esto se deduce debido a que el orden de reacción se determina mediante la búsqueda de la ley de velocidad que mejor se ajusta a los datos experimentales.

2.6.7 ORDEN DE REACCIÓN Y ESTEQUIOMETRÍA

Generalmente no es posible determinar el orden de reacción parcial de cada especie, ni el orden de reacción global, a partir de la estequiometría del sistema, porque la naturaleza de la información es, distinta.

Hay reacciones en las que orden de reacción parcial y coeficiente estequiométrico coinciden; pero es un caso específico de las reacciones sencillas.

2.6.8 ORDEN DE REACCIÓN Y MOLECULARIDAD

Una reacción química se efectúa en una serie de etapas la velocidad de reacción está limitada por la etapa más lenta.

La molecularidad de una reacción es el número de moléculas o iones que participan en cada etapa del mecanismo de reacción, en la etapa elemental o en el estado de transición. Es una cantidad teórica, que para determinar su valor debe conocerse o suponerse un mecanismo de reacción. Es un número entero y pequeño; no puede ser nulo o fraccionario. Por ejemplo: cuando es una sola molécula la que se transforma en la etapa elemental, entonces se habla de una etapa elemental MONOMOLECULAR. Si las que participan son dos; por consiguiente la etapa fundamental es BIMOLECULAR y así sucesivamente.

En algunos casos, el orden y la molecularidad coinciden, pero no existe relación inmediata entre el concepto ORDEN DE REACCIÓN y MOLECULARIDAD, porque la naturaleza de ambos es distinta; mientras que el primero es una relación empírica, el segundo es un concepto teórico (22).

2.6.9 VIDA MEDIA

En algunos casos resulta conveniente definir la velocidad de una reacción química estableciendo el tiempo consumido para que se efectúe la reacción en un 50%. Este tiempo recibe el nombre de vida media ($t_{1/2}$). Para otros ordenes de reacción, la vida media depende de la concentración inicial, así como de la constante de velocidad.

2.6.10 TIEMPO INFINITO

Las reacciones químicas se aproximan gradualmente a su estado final de manera que no existe un estado preciso en el que pueda afirmarse que la reacción ha finalizado.

Tiempo infinito es el tiempo necesario para que la reacción se complete para todo propósito práctico.

El término infinito se emplea en sentido relativo pues puede variar entre una fracción de segundo hasta varios años.

2.6.11 MECANISMO DE REACCIÓN

Los mecanismos de reacción son modelos propuestos cuyo objetivo final, es explicar la conducta experimental observada. Su diseño implica gran cantidad de información experimental; así como del comportamiento químico de las especies involucradas en la reacción (22).

Los mecanismos son susceptibles a modificarse parcial o totalmente. Se componen de etapas elementales cada una con molecularidad mínima.

Existen especies que participan en la reacción pero no se mencionan explícitamente en la expresión de velocidad empírica y en la estequiometría de la reacción, tales especies se conocen como: Intermediarios de la reacción.

El tratamiento matemático de un mecanismo de reacción se realiza de forma que en los intermediarios de la reacción no aparezcan en la expresión final de velocidad. Existen por tanto dos métodos para obtener la expresión de velocidad:

1) MÉTODO DE LA ETAPA LIMITANTE. La etapa limitante impone su velocidad sobre la velocidad de las demás etapas elementales que constituyen el mecanismo.

2) MÉTODO DE ESTADO ESTACIONARIO. Supone la existencia de un período de tiempo donde la concentración del intermediario es constante por lo que su velocidad de desaparición es nula.

2.6.12 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Las reacciones químicas se producen a una velocidad finita, y aún cuando una molécula puede reaccionar de inmediato, otra del mismo tipo quizá, deberá esperar varias horas antes de reaccionar.

Si se acepta que todas las moléculas de la misma sustancia son equivalentes, podría esperarse que no se produjera reacción alguna o que toda colisión entre moléculas de reactivos habría de conducir a una reacción.

Arrhenius resolvió este problema de manera semiempírica en 1897, al postular que las moléculas químicas no participan en las reacciones químicas; sólo aquellas que han adquirido un valor de energía superior a la energía de activación son capaces de reaccionar.

Utilizando la idea de activación, Arrhenius dedujo una ecuación para describir la variación de la constante de velocidad con la temperatura. Las reacciones en solución obedecen a la relación de Arrhenius en un intervalo de temperatura aceptable; en consecuencia, se hace referencia al significado de los parámetros que caracterizan tal ecuación.

Los resultados de estudios experimentales relacionados con la variación de la velocidad de reacción con respecto a la temperatura, se pueden expresar en la siguiente ecuación:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (4a)$$

o bien $\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4b)$

dónde k es el coeficiente de velocidad a la temperatura T

A es el factor preexponencial

E_a es la energía de activación

Desde el punto de vista de la teoría del complejo activado, es posible mostrar que el factor preexponencial adopta la siguiente expresión:

$$A = (k_B e T/h) (RT/p^0) \exp(\Delta S_m/R) \quad (4c)$$

dónde k_B = constante de Boltzman

h = constante de Planck

$e = 2.71828$

T = Temperatura

R = constante de los gases

p^0 = presión de referencia (1 atm)

ΔS_m = entropía molar de activación

La ecuación (10) describe las siguientes propiedades:

a) A es una función de la temperatura.

b) A es una función de la entropía de activación.

La simetría de la estructura molecular es un factor importante en el proceso de activación.

De este modo puede advertirse que la ecuación de Arrhenius puede explicar el gran efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Esto se cumple en el caso de las reacciones simples de una etapa (22).

2.6.13 MÉTODOS PARA DETERMINAR LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

i) **GRÁFICO.** Consiste en representar los datos experimentales suponiendo un orden de reacción determinado. Si la gráfica obtenida está de acuerdo con el orden de reacción supuesto se dice que los datos experimentales se ajustan a ese orden de reacción. En caso de que no suceda lo anterior se hace otra gráfica, hasta obtener la representación adecuada. Este método es muy tardado e inexacto pero para cuestiones prácticas es aceptable.

ii) **ANALÍTICO.** Se utilizan las ecuaciones de velocidad integradas. Con diferentes métodos numéricos se investiga la ecuación de velocidad que mejor se ajusta a los datos experimentales. Muchas veces es necesario usar técnicas estadísticas de ajuste de datos que prevean el grado de correlación más alto. Sin embargo al igual que el método anterior es inexacto.

iii) **MÉTODO DIFERENCIAL.** Suponiendo que la expresión de velocidad se puede simplificar hasta la ecuación (2), donde n puede ser el orden global o específico, se tiene que:

$$\ln v = \ln k + n \ln C \dots\dots\dots(5)$$

la cual puede aplicarse en cualquier punto del espacio (C,v). Como k y n son los mismos, dada una cierta reacción, para dos puntos diferentes; entonces es cierto que:

$$n = (\ln v' - \ln v) / (\ln C' - \ln C) \dots\dots\dots(6)$$

Se llama método diferencial porque se utiliza la condición de que a $t=t_0=0$, $v=v_0$. De manera experimental se obtiene como información el conjunto de datos(C,t); luego si se establece que a $t=t_0$ existe una concentración C_0 y por tanto una velocidad v_0 . Puede concluirse entonces que la información expresada en el espacio (C,t) es equivalente a la información expresada como (C,v) y que para el tiempo $t'= t'_0$ existe una velocidad v'_0 , y así sucesivamente. De lo anterior es posible encontrar el orden de reacción, como se muestra en las siguientes gráficas:

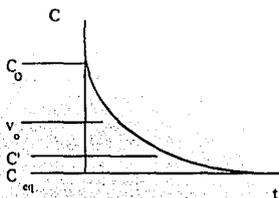


Figura (1)

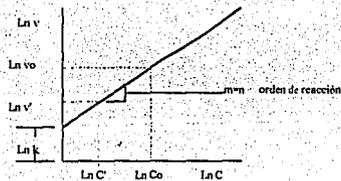


Figura (2)

Para obtener un conjunto de datos (C_o, v_o) no es necesario realizar una gran cantidad de sesiones experimentales variando la concentración inicial, para deducir la velocidad de reacción inicial a cierta concentración inicial; basta coleccionar un buen conjunto de datos (C, t) manipulándolos adecuadamente para extraer aquellos. La principal desventaja de este método es la obtención de las tangentes, debido a errores inherentes en los datos experimentales, causando incertidumbre en la magnitud de las velocidades deducidas. Aunque es un método sencillo y rápido.

iv) **TIEMPO DE VIDA FRACCIONARIO.** Es posible calcular el tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo hasta una cierta fracción de la concentración original.

Para $n=1$ de la ecuación:

$$\ln [A]_o - \ln [A] = kt \dots\dots\dots(7)$$

donde $[A]_o$ es la concentración de la especie A al inicio de la reacción, $t=0$; y $[A]$ es la concentración de la especie A a cualquier tiempo, $t=t$.

Se tiene que cuando $t = \tau_a$, entonces $[A] = (1 - \alpha)[A]_o$, por consiguiente:

$$\ln (1/1 - \alpha) = kt_{\alpha} \dots\dots(8)$$

En consecuencia una reacción de orden 1 no depende de la concentración inicial del reactivo. Cuando $\alpha = 1/2$, entonces:

$$\tau_{1/2} = \ln 2/k$$

Para $n \neq 1$ se tiene que:

$$(1/n-1)(1/[A]^{n-1} - 1/[A]_0^{n-1}) = kt \dots\dots(9)$$

y aplicando la condición establecida para $n = 1$, se tiene que:

$$\tau_{\alpha} = Z (1/[A]_0)^{n-1} \dots\dots(10)$$

donde

$$Z = 1 - (1-\alpha)^{n-1}/k(n-1)(1-\alpha)^{n-1} \dots\dots(11)$$

Aplicando logaritmos a ambos miembros de (10):

$$\ln \tau_{\alpha} = \ln Z - (n-1) \ln [A]_0 \dots\dots(12)$$

cuya gráfica es la siguiente:

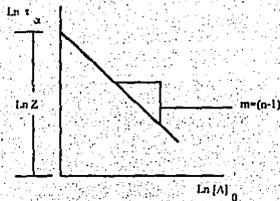


Figura (3)

En el caso en que $\alpha = 1/2$; $Z = 2^{n-1} / k(n-1)$.

La manipulación sobre los datos implica el uso de gráficas (C,t) . El primer par de datos $(C,\tau\alpha)$, se tiene tomando como referencia la concentración inicial C_0 , enseguida se localiza el punto formado por el tiempo $\tau\alpha$ y la concentración $(1-\alpha)C_0$. Estos constituyen el primer par de datos del espacio $(C, \tau\alpha)$. El segundo par de datos $(C',\tau'\alpha)$, se obtienen tomando como referencia la concentración $C'=(1-\alpha)C_0$, enseguida se localiza el punto formado por el tiempo $\tau'\alpha$ y la concentración $(1-\alpha)^2C_0$. Sin embargo debe quedar claro que el valor de $\tau'\alpha$ se empieza a contar desde $\tau\alpha$. El resto de los datos son obtenidos en forma similar como se ilustra en las siguientes figuras:

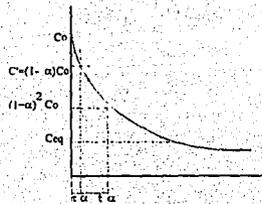


Figura (4)

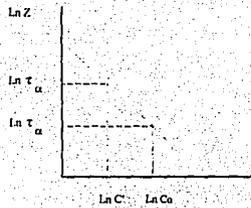


Figura (5)

Es conveniente escoger fracciones pequeñas, porque así se aprovecha la región dónde la concentración varía rápidamente con el tiempo, esto es, la región de mayor sensibilidad (23).

3.0 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIONES DE COMPLEJACIÓN EN MICROEMULSIONES

El término microemulsión designa aparentemente mezclas homogéneas de agua y aceite con grandes cantidades de surfactante. Las microemulsiones se forman espontáneamente (6),(27),(28).

Sus aplicaciones se han incrementado debido tal vez a alguno de los aspectos siguientes:

Las gotas de microemulsión se pueden considerar como microrreactores en los cuales ciertas reacciones químicas se pueden realizar en una región muy pequeña con los siguientes resultados:

a) Estas reacciones pueden proceder a velocidades que difieran en muchos factores, de las velocidades observadas en un medio convencional.

b) La regulación del tamaño de gota puede permitir controlar el crecimiento de partículas o polímeros formados en cada reacción (27).

Las microemulsiones pueden ser más apropiadas que los medios convencionales para el estudio de reacciones de interés biológico porque ellas aproximan más la unión de condiciones hidrofílicas/lipofílicas presentes en células. En particular, muchas enzimas pueden solubilizarse como monómeros más que como grupos de enzimas en el núcleo polar de microemulsiones agua en aceite (W/O) (28).

Las microemulsiones son también interesantes en la ciencia de los alimentos y nutrición.

Se han usado como métodos para conseguir separaciones y purificaciones de sustancias químicas.

En la página 1 se han hecho explícitos los objetivos del presente trabajo, en esta sección se indicarán las actividades a realizar para satisfacer los objetivos anteriormente enunciados.

Para desarrollar el estudio de la cinética de reacciones de complejación en un sistema en microemulsión se plantea la metodología siguiente:

A) Primero: la determinación de los parámetros fundamentales:

I.- ORDEN DE REACCIÓN GLOBAL.

II.- ORDEN DE REACCIÓN PARCIAL.

III.- LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN:

a) el factor preexponencial A de la ecuación de Arrhenius.

b) Energía de activación, E_a .

3.2 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS FUNDAMENTALES

I.- EL ORDEN DE REACCIÓN GLOBAL.

A).- Se determina experimentalmente la velocidad de reacción de la manera convencional.

Las sustancias involucradas son:

A = Ión metálico disuelto en la microemulsión*.

B = Ligante disuelto en la microemulsión*.

*Para la elección del sistema de microemulsión se debe tener en cuenta lo siguiente:

- La solubilidad de las especies, ión metálico y ligante.
- La estabilidad mecánica y térmica de las mismas.

Habiendo realizado las pruebas necesarias y establecido el tipo de microemulsión a utilizar se propone la metodología siguiente para determinar el orden de reacción global.

a) Para calcularlo se propone manejar las concentraciones de las especies involucradas como constantes y diferentes a la unidad.

$$[A]=[B]=C$$

Trabajando a temperatura constante y usando la siguiente relación:

$$v = k C^{(a+b)} \quad (1)$$

dónde el orden de reacción global " n " corresponde a:

$$n = a + b$$

de aquí que la ecuación (1) pueda escribirse como:

$$v = kC^n \quad (2)$$

El orden de reacción obtenido de esta forma ser muy importante al hacer el análisis de los datos cinéticos. Aunque la ley de velocidad expresada en (2) es solamente una propuesta, ya que el comportamiento de una reacción en sistemas estructurados (microemulsión) puede ser diferente al de una solución acuosa u oleica por separado.

II.- ORDEN DE REACCIÓN PARCIAL.

De la ecuación (1) se tiene que "a y b" son los órdenes de reacción parciales cuyos valores permitirán establecer la influencia de la concentración de cada uno de los reactivos en la velocidad de reacción.

Para determinarlo se realizará el procedimiento siguiente:

a) Para observar la variación de la velocidad de reacción con respecto a la concentración de la solución [A], se mantendrá [B] constante y en mayor proporción que [A].

$$[B] = C$$

$$\text{y si } C \gg [A]$$

entonces la expresión de velocidad se reduce a :

$$v = k C^b [A]^a \quad (3)$$

pero como C es constante la ecuación (3) se reduce a:

$$v = k' [A]^a \quad (4)$$

$$\text{donde } k' = k C^b$$

b) Se determina el orden de reacción parcial para cada una de las otras especies para observar la variación de la velocidad de reacción con respecto a éstas. Se utiliza la metodología planteada en el inciso a).

La determinación de los parámetros fundamentales se realiza mediante alguno de los métodos descritos en la sección 2.6.13.

Una vez determinados estos parámetros lo siguiente consiste en determinar la variación de la velocidad de reacción con respecto a la temperatura.

III.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

La secuencia a seguir es la siguiente:

- a) Determinación del factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius.
- b) Determinación de la energía de activación, E_a .

La ecuación (9) de la sección 2.6.12 nos permite tener una relación de la forma

$$y = mx + b$$

dónde $y = \ln k$

$$m = -E_a/R$$

$$b = \ln A$$

De esta forma se obtienen los valores de la E_a y la constante "A".

Hasta aquí solamente se habrán calculado los parámetros cinéticos fundamentales de la reacción. Por otra parte, ya que el sistema está en microemulsión se hace necesario observar la influencia de los parámetros propios de las microemulsiones sobre la velocidad de reacción.

Entre los parámetros propios de una microemulsión se encuentran:

I.- TAMAÑO DE LA GOTA.

II.- EFECTO DE LA CANTIDAD DE SURFACTANTE.

III.- EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA.

La determinación del tamaño de gota se realiza según la metodología expuesta en la referencias (6) y (27).

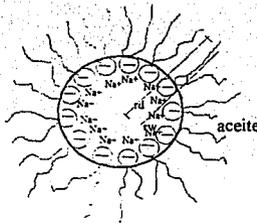
Lo primero será preparar microemulsiones de varias composiciones haciendo la siguiente consideración:

$$w = n_{\text{agua}} / n_{\text{surfactante}}$$

donde n_x es el número de moles de x. El surfactante se solubiliza en las cantidades adecuadas en el aceite que se decida utilizar.

Se caracteriza a las microemulsiones preparadas de acuerdo a la concentración molar del surfactante en la solución inicial surfactante-aceite y por el valor de w.

En el caso de que se utilicen concentraciones mayores a la concentración micelar crítica del surfactante se podrá suponer que todo el surfactante está localizado en la interfase agua-aceite. Un modelo estructural apropiado y simple que puede presentarse es que de una población monodispersa de gotas de agua esféricas separada de la fase orgánica por la monocapa de surfactante, el radio r_d de la gota es la suma del radio del núcleo acuoso (r_w) y la longitud de las cadenas de surfactante (1).



Representación esquemática del modelo estructural propuesto

3.2 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE LA MICROEMULSIÓN

3.2.1 UN MÉTODO GRAVIMÉTRICO SIMPLE.

a) Se determina la masa M de un volumen conocido V_T (20-40 cm^3) de cada una de las microemulsiones preparadas anteriormente. Para cada microemulsión esta determinación se realizará 5 veces para que el coeficiente de variación de las cinco mediciones no exceda del 0.1%. La temperatura debe permanecer constante.

Si inicialmente se considera que la penetración de la fase orgánica es despreciable en la interfase, definiendo un parámetro θ , como la fracción de volumen ocupada por el soluto (agua + surfactante) en la fase orgánica del bulto, por

$$\theta = V_T - V_D / V_T \dots\dots(1)$$

donde V_D es el volumen del aceite en el volumen total conocido V_T . V_D está dado como una función de M por

$$V_D = M W_D (1 / \delta_D) \dots\dots(2)$$

donde W_D es la concentración de aceite en la microemulsión sobre un peso base; y δ_D es la densidad conocida del aceite.

Entonces, la medición de la masa M del volumen conocido de microemulsión V_T permitir que θ pueda calcularse. El valor de θ permitir calcular los parámetros básicos del modelo estructural simple descrito anteriormente: el radio del núcleo r_W y el número de agregación n (el número de moléculas de surfactante por gota de agua) (6).

3.2.2 CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS BÁSICOS.

Primero se hace necesario definir $N_{\text{surfactante}}$ y N_d como el número total de moléculas de surfactante y gotas de agua en el volumen de microemulsión V_T . Entonces el número de agregación estará dado por:

$$n = N_{\text{surfactante}}/N_d = n_{\text{surfactante}} N_A / \theta(V_T/V_d) \dots (3)$$

donde N_A es el número de Avogadro, y V_d es el volumen total de las gotas (incluyendo las colas de surfactante de longitud l), dado por:

$$V_d = 4\pi/3 (r_W + l) \dots (4)$$

En el modelo de gota esférica propuesto, r_W es relacionado con el V_W , el volumen del núcleo de la gota, por:

$$r_W = ((3/4\pi)V_W)^{1/3} \dots (5)$$

Porque el número de moléculas por gota es nw , la ecuación (5) se reescribe en términos de S_W , el volumen de una molécula de agua en la gota.

$$r_W = ((3/4\pi)S_Wnw)^{1/3} \dots\dots\dots(6)$$

De aquí, a partir de las ecuaciones 3-6. queda:

$$n = (n_{\text{surfactante}} N_A / \theta V_T) ((3/4\pi)(S_Wnw)^{1/3} + 1)^3 \dots\dots\dots(7)$$

El valor de r_W y n se pueden calcular por otros métodos: por dispersión de neutrones a ángulos pequeños (SANS), medidas de viscosidad y sedimentación-ultracentrifugación (15).

Prímero si se considera que el número de agregación y r_W dependen de w ; la dependencia lineal de r_W sobre " w " estar expresada por:

w = moléculas de agua por gota/ moléculas de surfactante por gota
la cual queda:

$$w = 4\pi/3r_W^3(1/S_Wn) \dots\dots\dots(8)$$

El número de densidad superficial de moléculas de surfactante a la interfase (α_s) está definido por:

$$\alpha_s = n / \text{área superficial del núcleo} = n/4\pi r_W^2 \dots\dots\dots(9)$$

La ecuación (9) queda:

$$w = r_W / 3S_W\alpha_s \dots \dots \dots (10)$$

lo cual es:

$$r_W = 3S_W\alpha_s w \dots \dots \dots (11)$$

De lo anterior se observa la variación de S_W , así como del número de densidad, y si esta es despreciable se asegura que r_W dependerá linealmente de w .

El siguiente paso es observar la cinética de reacción en microemulsión considerando su variación con respecto al tamaño de la gota.

Para demostrar como el tamaño de las gotas de agua afectan la velocidad de reacción, los experimentos se realizan considerando diferentes valores de "w" a la misma concentración molar de surfactante disuelto en el solvente orgánico. Con base en lo anterior se pueden tener los resultados siguientes:

- Para una concentración de surfactante dada, la velocidad reacción se incrementará a medida que "w" decrezca, ésto es, a medida que el tamaño de las gotas de agua decrezcan.
- Para un valor dado de "w" la velocidad de reacción puede ser independiente de la concentración de surfactante.

En caso de que el surfactante (3) influya en la velocidad de reacción el paso siguiente será observar el efecto de éste cuando presente carga eléctrica (14). Para ver su influencia se calculará la contribución de los iones "fijos" del surfactante (se supondrá que se encuentran en el núcleo acuoso), la medida de esta contribución será la "fuerza iónica" (6).

3.2.3 CÁLCULO DE LA FUERZA IÓNICA

Considerando que el surfactante se ioniza totalmente la contribución estará dada por:

$$\mu^*_{\text{surfactante}} = n_{\text{surfactante}} / (n_{\text{agua}})(18 \cdot 10^{-3}) = 55.55 / w \dots\dots\dots(12)$$

El log k depende linealmente del valor de $\mu^*_{\text{surfactante}}$ calculado como en la ec. (12). Puede predecirse el valor sustituyendo el valor de la fuerza iónica del surfactante por μ^* en la ecuación de Guggenheim-Güntleberg:

$$\log k = (\log k_0) + (a / \mu^*_{\text{surfactante}} / (1 + / \mu^*_{\text{surfactante}})) + (b \mu^*_{\text{surfactante}}) \dots\dots(13)$$

De esta ecuación se observa que el segundo término del lado derecho es despreciable en comparación con el tercero a alto valor de fuerza iónica.

De aquí que μ^* sea la "fuerza iónica válida" para el núcleo acuoso. Es probable la predicción del comportamiento cinético via las mismas ecuaciones como la fuerza iónica estandar para el medio acuoso, μ , debido a que la interfase es una estructura altamente dinámica (2).

Hasta este capítulo se ha descrito la metodología para estudiar la cinética de reacción en microemulsiones. Sin embargo, el ambiente de las microemulsiones, como sistemas de reacción, es más rico que el ambiente normal de las soluciones. En la siguiente sección del trabajo se discutirán las condiciones inherentes a la solubilización en microemulsiones, sus implicaciones y las técnicas para determinar el sitio de solubilización. A continuación se exponen algunos casos del tratamiento de datos en sistemas estructurados y se finaliza el capítulo con algunas consideraciones acerca de la catálisis micelar.

4.0 CATÁLISIS MICELAR

4.1 SOLUBILIZACIÓN EN SOLUCIONES MICELARES ACUOSAS.

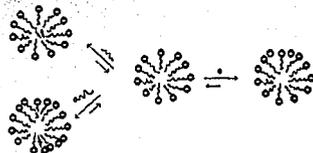
El término solubilización implica la formación de una solución isotrópica termodinámicamente estable de un sustrato (el solubilizado), normalmente insoluble o poco soluble en un solvente determinado, por la adición de un surfactante (el solubilizante). La solubilización ocurre cuando la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante ha sido alcanzada, pero una vez que las micelas se han formado completamente su incremento es directamente proporcional a la concentración del surfactante por un gran intervalo. La concentración de saturación del solubilizado el cual mantiene una solución isotrópica simple es llamada la concentración aditiva máxima (maximum additive concentration, MAC). La determinación de la MAC se realiza por las mismas mediciones físicas y químicas usadas para la determinación de solubilidad de manera general. Los datos obtenidos para la solubilidad se expresan como curvas de solubilidad o como diagramas de fase. Uno de los más convenientes es el diagrama de fases de tres componentes (16), que describe completamente el sistema el cual involucra el solubilizado, el solubilizante y el solvente a temperatura y presión determinadas.

La naturaleza del solubilizado, así como la del solubilizador y la del solvente, la presencia de sustratos adicionales, polares o no polares, y la temperatura son parámetros complejos que influyen en la solubilización. Se ha predicho que un incremento en la naturaleza hidrofóbica del surfactante o que una disminución en la polaridad del solubilizado puede provocar una mejor solubilización. El agregar electrolitos o no electrolitos también influye en la solubilización. Se presenta una complicación cuando alguno de estos factores, el cual afecta la solubilidad del

solubilizado, cambia las propiedades de la micela. La variación de la temperatura y la adición de electrolitos alteran la CMC, el peso micelar, y el número de agregación del surfactante así como las propiedades de solubilidad del solubilizado. Aunque no han sido encontradas correlaciones sencillas entre las propiedades del solubilizado y su concentración aditiva máxima, para un determinado anfifilo, se encontraron variaciones en la solubilidad para solubilizados que tienen diferentes pesos moleculares, configuraciones, polaridad, y polarizabilidad. Debido a los numerosos parámetros involucrados es difícil predecir la solubilidad de manera cuantitativa, por lo que se hace necesario realizar una descripción no cuantitativa del mecanismo de solubilización, lo cual hace indispensable conocer el o los sitios del solubilizado en la micela para desarrollar la catálisis micelar. A continuación se plantean, de manera general, algunas técnicas experimentales para la determinación de la localización del solubilizado.

4.1.1 SITIOS DE SOLUBILIZACIÓN DISPONIBLES

El sitio de incorporación de moléculas solubilizadas depende de su relativa tendencia hidrofóbica o hidrofílica. El solubilizado puede ser atrapado en el núcleo de la parte hidrofoba de la micela, ser orientado radialmente en la micela con su grupo polar (penetración profunda) o cerca de la superficie (baja penetración), o ser adsorbido sobre la superficie de la micela. Para surfactantes no iónicos, la incorporación del solubilizado puede ocurrir en el polioxietileno cubierto de surfactante, como se muestra en la siguiente figura.



Estudios recientes indican que en muchos de los casos, el solubilizado se distribuye uniformemente en el interior de la micela.

4.1.2 MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN DE SITIOS DINÁMICOS DE SOLUBILIZACIÓN

A. ESTUDIOS DE SOLUBILIDAD Y DISTRIBUCIÓN

Se puede emplear la distribución de solubilizados entre fases micelares y no micelares de manera efectiva para mediciones cuantitativas del límite de solubilización micelar. Por ejemplo la determinación del coeficiente de distribución del bromuro de metilo entre una fase gaseosa y agua pura y, entre la fase gas y solución micelar de varios surfactantes, lleva a la conclusión que una fracción sustancial del bromuro de metilo en solución se solubiliza en la fase micelar. El coeficiente de distribución, h , se calcula a partir de la presión extrapolada a tiempo de mezclado de cero y presión al equilibrio y está dado por:

$$h = c/p$$

dada en moles por litros atmósferas donde " c " es la concentración del bromuro de metilo en la fase líquida y " p " es su presión parcial en la fase gas. A partir de los valores del coeficiente de distribución en agua pura, h_0 , y el de la solución de

surfactante, h , se calculó el coeficiente de actividad relativo, α , de bromuro de metilo en el surfactante ($\alpha = h_0/h$). Se usaron dos surfactantes catiónicos los cuales disminuyeron el coeficiente de actividad lo cual es la manifestación de la solubilización micelar. De aquí que la constante de asociación micela-bromuro de metilo (K), puede obtenerse a partir de la ecuación:

$$h/h_0 = 1 + K(CD - CMC)$$

donde h y h_0 son los coeficientes de distribución en la solución de surfactante y en agua, respectivamente.

De estos estudios se puede inducir el o los sitios en donde el solubilizado se deposita. Sin embargo, no siempre se puede eliminar la ambigüedad.

La cromatografía de adsorción y técnicas de filtración en gel se han utilizado para mediciones cuantitativas de la partición de solubilizados entre la fase micelar y el solvente del bulto. Estos métodos son inefectivos para elucidar la localización del solubilizado en la fase micelar.

B. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Estas técnicas de difracción de rayos-X se emplean para distinguir entre los diferentes sitios que las moléculas solubilizadas pueden ocupar en sistemas micelares.

Generalmente los modelos de difracción de rayos-X se obtienen para concentraciones moderadas (10-30% en peso) de la solución acuosa de surfactante en relación a la cantidad de agua agregada (W).

En general los resultados de estudios de rayos-X son consistentes con el principio general de que moléculas orgánicas no polares son solubilizadas en el

núcleo hidrocarbonado mientras las polares y algunas iónicas son incorporadas en la capa Stern.

El patrón de difracción de Rayos X se compone de varias bandas correspondientes a las zonas en donde el solubilizado se podría alojar. En particular se sabe que la parte externa de la estructura micelar corresponde a la banda S' de aproximadamente 5A . Esta banda S' es completamente independiente de los parámetros que afectan la estructura y formación de la micela.

El segundo patrón, llamado banda M, es casi igual al doble de la longitud de la molécula de surfactante, es independiente de la concentración del surfactante pero varía con la longitud de la cadena. Finalmente la banda I, varía como una función de la concentración de surfactante y solubilizado añadido. La solubilización se manifiesta por un incremento en la intensidad de los patrones; así como en la longitud de espaciamento para ambas bandas M e I, las cuales son usualmente lineales. En la literatura se encuentran interpretaciones tentativas del espaciamiento (23).

C. ESPECTROSCOPIA DE ADSORCIÓN

Se han tomado las ventajas de los cambios en la máxima adsorción en ultravioleta (25), y la estructura fina vibracional de varios solubilizados aromáticos como una función de la polaridad del solvente para determinar la forma de solubilización y la posición del solubilizado en la micela. La semejanza del espectro de adsorción del solubilizado en la fase micelar en comparación con el obtenido en solventes polares, es generalmente interpretado como la implicación de un ambiente polar del sustrato en la micela. Inversamente, la similitud entre el espectro de adsorción en la solución micelar y aquel en solventes no polares indica que el

sustrato es solubilizado en el ambiente hidrocarbonado. La simplicidad de la espectrofotometría de adsorción hace que sea una técnica popular.

Se ha usado espectroscopia diferencial para establecer el sitio de solubilización del benceno en dodecilsulfato de sodio y en bromuro de hexadeciltrimetilamonio. Se emplearon soluciones saturadas de benceno en agua (celda de referencia) y en soluciones micelares (celda problema).

En soluciones micelares cercanas a la CMC, la ley de Beer-Lambert se cumple hasta que el sistema se hace no homogéneo.

Debe tenerse precaución en el significado atribuido a los datos espectrales, especialmente para sistemas para los cuales los espectros de adsorción finitos cambian y los efectos del solvente allí dentro no se comprenden completamente.

D. ESPECTROSCOPIA POR RESONANCIA MAGNÉTICO NUCLEAR

Se ha investigado por espectroscopia de RMN de protón y flúor el sitio de incorporación de solubilizados en sistemas micelares.

Ya que las frecuencias de RMN (desplazamiento químico) y el ancho de las líneas son dependientes del ambiente molecular del núcleo, cambios en estas propiedades para solubilizados y surfactantes como una función de la concentración pueden proveer información precisa sobre la localización de un solubilizado con respecto al núcleo micelar así como sobre la forma de micelización. Comparando los desplazamientos químicos de un solubilizado en un sistema micelar con esos solventes polares o no polares se usa para proporcionar información sobre la naturaleza del medio ambiente del solubilizado.

El uso de RMN para determinar sitios de solubilización fue probada por Eriksson en una investigación de la solubilización de benceno y bromobenceno por soluciones micelares de cloruro de hexadecilpiridinio. Este tipo de investigaciones

se han extendido para la solubilización de compuestos tales como el nitrobenzono, N,N-dimetilanilina, isopropilbenzono, y ciclohexano en soluciones de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) 0.1729M. Comparando con los desplazamientos químicos en agua y benzono se encontró que a baja concentración de estos solubilizados son adsorbidos en la interfase micela-agua.

Los desplazamientos químicos observados de sustratos pueden expresarse por:

$$v = v_0 + a(X)$$

donde v y v_0 son los observados limitando desplazamientos químicos (extrapolando a cero la concentración de X) y X es el solubilizado o sustrato.

La gran sensibilidad de la resonancia magnético nuclear de flúor, comparada con la protónica, para cambios en el medio ambiente molecular, permite adelantar las investigaciones de la estructura y propiedades de surfactantes carboxilados fluorinados.

Las técnicas de RMN y espín electrónico usadas para la determinación de la localización y medio ambiente de solubilizados en sistemas micelares han permitido avanzar en investigaciones de solubilización por micelas lipídicas y de interacciones sustrato-proteína.

Hasta aquí se ha puesto énfasis en la determinación de sitios de solubilización de sustrato. Los efectos de la velocidad micelar y el tratamiento de datos experimentales se plantean de manera general a continuación, así como la validez de usar sistemas micelares acuosos como modelos para interacciones enzimáticas.

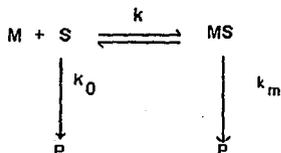
I. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y TRATAMIENTO DE DATOS

La catálisis micelar es actualmente una área de investigación que crece día a día. Es importante una recopilación sistemática y cuidadosa de datos para observar y posiblemente predecir, la tendencia fundamental en los efectos involucrados sobre las micelas en reacciones orgánicas. Estudiando la velocidad de aceleración o inhibición para micelas en rangos razonables de concentraciones, ya sea cercanas o alejadas a la CMC se pueden incluir entre estos. Los efectos micelares por pequeños que sean son importantes por lo que se tomará en cuenta la influencia de los buffers y otros electrolitos sobre la catálisis, ya que muchas veces se observa que esta influencia es grande en la velocidad de inhibición, de aquí que electrolitos hidrofóbicos se usen para mejorar la catálisis. Como consecuencia es necesario evitar al máximo el uso de buffers y electrolitos o cuando sean muy indispensables mantener sus concentración lo más baja posible. El significado de pH en soluciones micelares amortiguadas, así como en sistemas sin buffer, se debe tomar en cuenta.

Para reacciones de segundo orden, es difícil establecer la concentración de reactivo efectiva. Podría atribuirse el origen de la catálisis a factores debidos a la concentración de reactivos por micelas o por velocidades de reacción diferenciales entre el bulto y la pseudofase micelar. La reactividad del sustrato con el surfactante pudiera no considerarse pero una mala interpretación de los datos puede ocurrir. Por tanto uno de los aspectos importantes es la purificación de los surfactantes usados en la investigación cuantitativa de catálisis micelar. Se desea que estos surfactantes no contengan materiales que pudieran inhibir o catalizar la reacción micelar, ya que algunos forman mezclas de micelas de concentración no definida.

En la catálisis micelar se desea determinar la constante de enlace o asociación micela-sustrato, para posteriormente elucidar la naturaleza del medio ambiente del sustrato en el agregado molecular.

A partir de los valores de la CMC y el número de agregación, se puede calcular la constante de enlace, K , para la interacción micela-sustrato, a partir de datos cinéticos. Las reacciones micelares pueden ser tratadas de manera análoga a las usadas para catálisis enzimáticas:



donde M es la micela, S es el sustrato, MS es el complejo micela sustrato, y k_0 y k_m son las constantes de velocidad como producto de formación en el solvente del bulto y en la fase micelar, respectivamente. La ecuación de velocidad para la ecuación 4.1 está dada por:

$$-d([S] + [MS]) / dt = -d[S]_t / dt = d[P] / dt \quad (2)$$

y

$$d[P] / dt = k_0[S] + k_m [MS] \quad (3)$$

donde $[S]_t$ es la concentración estequiométrica del sustrato al tiempo t . La constante de velocidad observada para la formación del producto, k_j está dado por:

$$k_j = (-d[S]_t/dt)/[S]_t = k_0F_0 + k_mF_m \quad (4)$$

donde F_0 y F_m son las fracciones del sustrato complejoado y no complejoado respectivamente.

Para procesos de pseudo primer orden $[M] \gg [MS]$ y F_m es constante. La constante de equilibrio K se expresa en términos de concentraciones y de las fracciones de sustrato complejoado y no complejoado:

$$K = [MS]/([S]_t - [MS])[M] = F_m/([M](1 - F_m)) \quad (5)$$

Si la concentración de los monómeros permanece constante cerca a la CMC, la concentración de la micela, $[M]$, estaría dada por:

$$[M] = C_D - CMC / n \quad (6)$$

donde C_D es la concentración total del detergente, CMC la concentración micelar crítica, y n el número de agregación.

Los valores de CMC y de n para los surfactantes más comunes se encuentran reportados en la literatura (20). Al combinar la ecuación (4) con la (5) y reorganizando se tiene la expresión:

$$k_j = k_0 + k_m K [M] / (1 + K [M]) \quad (7)$$

Combinando las ecuaciones (6) y (7) de forma que quede una expresión del tipo "y=mx + b" se obtiene:

$$1/(k_0-k_j) = (1/(k_0-k_m)) + (1/k_0-k_m)(n/(K(C_D-CMC))) \quad (8)$$

o

$$k_j - k_0 / (k_m - k_j) = K(C_D - CMC) / n \quad (9)$$

Al graficar el lado izquierdo de la ec. (8) contra $1/(C_D - CMC)$ se puede clacular k_m y K .

A concentraciones cercanas a la CMC se usa la ecuación (9) pues el valor de $1/(C_D - CMC)$ se hace muy sensible al valor usado para la CMC. Las desventajas de la ec. (9) se presentan cuando $k_j = k_0$ o cuando $k_j = k_m$. La ecuación (9) permite tener una mejor aproximación de la constante de enlace K . En la ecuación (8) se considera que el sustrato no forma complejo con el surfactante monomérico y que la asociación es en relación estequiométrica (1:1) y además, el sustrato no altera la micelización ni la CMC.

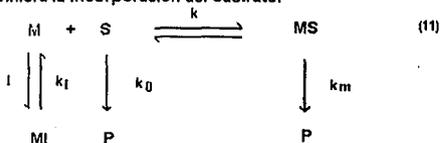
La constante de enlace para la asociación micela-sustrato puede obtenerse también a partir de medidas de la solubilidad del sustrato como función de la concentración de detergente. Asumiendo que el incremento en solubilidad por presencia de detergente es causado por la complejación sustrato-micela en proporción 1:1 y a partir de las solubilidades relativas en la presencia o ausencia de detergente, la cantidad de sustrato presente en el surfactante (Ω) puede calcularse permitiendo así el cálculo de K a partir de la pendiente del gráfico de $\Omega/(1-\Omega)$ contra $C_D - CMC$:

$$K/n = (\Omega/((1-\Omega)(C_D - CMC))) \quad (10)$$

Sin embargo, en el caso de surfactantes iónicos las diferencias entre las interacciones del contraión con la micela y el complejo micela-sustrato y el efecto del coeficiente de actividad pueden afectar y complicar los resultados. Para tal

efecto es necesario estudiar la distribución variando las concentraciones de surfactante y sustrato. Las constantes de asociación pueden obtenerse por espectroscopía RMN.

A continuación se analizará la inhibición de la catálisis micelar causada por electrolitos, asumiendo que la interacción del sustrato, S, con la micela no afecta su formación o su interacción con el inhibidor, I, y que la inhibición es competitiva; por ejemplo, que la incorporación de la molécula de inhibidor dentro de una micela previniera la incorporación del sustrato:



entonces :

$$k_j = k_0 + k_0 K_I [I] + k_m K [M] / (1 + K [M] + K_I [I]) \quad (12)$$

Al combinar las ec. (6) y la (12) y reorganizando se obtiene:

$$k_m - k_0 / (k_j - k_0) = 1 + (n / (K (C_D - CMC))) + (K_I [I] n / (K (C_D - CMC))) \quad (16)$$

esta ecuación permite calcular los valores de K. Describe la cinética de inhibición de la catálisis micelar.

La determinación de las constantes K y K_I para reacciones micelares permite la interpretación cualitativa del efecto de la estructura del sustrato sobre la extensión y naturaleza de la complejación micelar permitiendo así, comparar la

magnitud de la constante de enlace para sustratos en sistemas micelares con los sistemas enzimáticos.

II. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA CATÁLISIS MICELAR

La velocidad de aceleración o inhibición de reacciones orgánicas en soluciones micelares surge de la diferencia entre las velocidades de reacción del sustrato en la fase micelar y en la solución del bulto así como la distribución del sustrato entre las dos fases. Los efectos de la velocidad pueden ser atribuidos a interacciones electrostáticas e hidrofóbicas entre el sustrato y el surfactante y en algunos casos a alteraciones en la estructura del agua circundante.

Considerando que ocurren solamente las interacciones electrostáticas se puede predecir que las micelas catiónicas mejoran la velocidad de reacciones aniónicas nucleofílicas con sustratos no cargados, mientras que las micelas aniónicas la retardan.

La catálisis micelar tiende a ser más pronunciada para surfactantes que poseen largas cadenas alquílicas, por ejemplo estos son más hidrofóbicos. Los grupos cabeza en los surfactantes influyen el poder catalítico de las micelas. Las variaciones en la estructura del sustrato influyen mucho sobre la magnitud de la catálisis micelar.

La regla general es que, mientras más hidrofóbico sea el sustrato más pronunciada es la catálisis micelar.

La influencia de los electrolitos no es fácil de predecir. Las reacciones catalíticas micelares son inhibidas por contraiones y mientras más grande sea el ión, mayor es el efecto que presentan, esto debido a la competición entre el reactivo y el electrolito por un "sitio de enlace" sobre o dentro de la micela.

III. MICELAS ACUOSAS COMO MODELO PARA INTERACCIONES ENZIMÁTICAS

Esta aproximación de sistemas modelo permite usar perspectivas en Interacciones específicas. Investigaciones en sistemas micelares acuosos y de la cinética de reacciones orgánicas han permitido simular este microambiente.

Para justificar lo anterior se considera:

- 1.- Estudios cristalográficos por Rayos-X .- Indican similitud entre las estructuras de micelas y proteínas globulares.**
- 2.- Agentes proteínicos desnaturizantes también rompen la micela.**
- 3.- Las constantes de enlace para sustratos micelares y enzimas son de la misma magnitud.**
- 4.- La cinética de catalizadores micelares se parece a la de los catalizadores enzimáticos. Los efectos de los inhibidores sobre la reacción catalítica micelar son también similares a la inhibición observada en catálisis enzimática.**

5.0 CONCLUSIONES

1.- Las microemulsiones ofrecen un medio adecuado para llevar a cabo un estudio cinético en medio homogéneo, que de otra manera sería heterogéneo en sistemas no estructurados.

2.- Las microemulsiones ofrecen un medio de reacción con mayor número de posibilidades de estudio que los medios convencionales.

3.- El estudio de las interacciones que se llevan a cabo, en medios estructurados, entre los componentes de la microgota y algunos de los componentes del sistema de reacción puede utilizarse en el análisis de los mecanismos de reacción del sistema en investigación.

4.- El tipo de sistemas de reacción que pueden estudiarse en microemulsiones no se limita únicamente a reacciones de complejación; sino que puede extenderse a otros tipos de reacciones de interés, dentro de los cuales los procesos enzimáticos son actualmente estudiados con esta metodología.

5.- La presencia de surfactante influye en la reacción, ya que éste puede aumentar o disminuir el tamaño de las gotas de agua que afectan la velocidad de reacción. De aquí se tienen dos posibilidades: que para una concentración de surfactante dada, la velocidad de reacción se incremente a medida que w decrezca, esto es, a medida que las gotas de agua decrezcan, o que para un valor dado de w la velocidad de reacción sea independiente de la concentración de surfactante.

6.- Es probable predecir el comportamiento cinético vía las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la fuerza iónica estandar para un medio acuoso, esto debido a que la interfase es una estructura altamente dinámica.

6.0 BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- ALBONICA, P. I. Blute, E. Burgarello and W.O: parker Jr. "Acidic microemulsions of dodecane/ p-dodecylbenzenesulfonic acid/water/mineral acid. Part I. HLB acidity and phase behavior". Colloids and Surfaces. 48; 1990. p. 13-20
- 2.- A simple method for determining the anionic surfactant content in microemulsion phases. Journal of Colloid and Interface Science. 95(2),1983. p. 589-591.
- 3.- AVEYARD, R., B.P. Binks, et al. "Surface chemistry and microemulsion formation in oil-water systems containing sodium tri-n- alkylsulphotricarballylates". Colloids and Surfaces. 59; 1991. p. 97-111
- 4.- BECHER, Paul. Emulsions: "Theory and Practice". 2nd. ed. Florida, Malabar. 440p.
- 5.- BOUMEZIOUD, M., H:S: Kim y C. Tondré. "Lipophilic Extractant/ Ni^{2+} Complexation Kinetics in Model Microemulsion Systems". Colloids and Surfaces. 1;1989. p. 255-265
- 6.- CASADO, Julio, et al. "Microemulsions as a New Working Medium in Physical Chemistry". Journal of Chemical Education. 71(5); 1994. p. 446-450
- 7.- CHANG, David, John Cavallo y Henri L. Rosano. Microemulsions: The Duplex Film Approach to their Formation". Colloids and Surfaces. 46; 1990. p. 193-201
- 8.- DEROUICHE, A. and C. Tondré. "Metal Ion transport through microemulsion liquid membranes". Colloids and Surfaces. 18; 1990. . 243-258p
- 9.- DILLARD, Clydy R. Química: "Reacciones, estructuras, propiedades". México, Fondo Educativo Interamericano, 1977. 660p.
- 10.- Effect of alcohol cosurfactant length on microemulsion structure. Journal of Colloid and Interface Science. 95(2),1983. p. 583-585.
- 11.- EVANS, D.F., D.J. Mitchel y B.W. Ninham. Oil, Water and Surfactant ... Journal of Physical Chemistry. 90(13),1986
- 12.- FRIBERG, Stig E. y Pierre Bothorel. Microemulsions: "Structure and Dynamics". Florida, Boca Raton: CRC. 219p.

- 13.- FROST, A.A. y R. G. Pearson. Kinetics and Mechanism. New York, John Wiley and Sons Inc., 1961.
- 14.- GRACIAA, A., et al. The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentration. Journal of Colloid and Interface Science. 93(2), 1983. p. 474-486.
- 15.- HWAN, Rei-nan, Clarence A. M and Tomlinson Fort, Jr. Determination of microemulsion phase continuity and drop size by ultracentrifugation. Journal of Colloid and Interface Science. 68(2), 1979.
- 16.- JYPPENG, Leng and Clarence A. Miller. "Theory of microemulsion with spherical drops". Colloids and Surfaces. 28;1987. p. 271-288
- 17.- LAIDLER, K. J. Cinética de reacciones. 2a. ed. Madrid, Alhambra, 1971.
- 18.- LISSANT, Kenneth J. Emulsions and Emulsion Technology. Parte I. New York, M. Dekker, 1987. 440p.
- 19.- LISSANT, Kenneth J. Emulsions and Emulsion Technology. Parte III. New York, M. Dekker, 1987. 440p.
- 20.- Macro and microemulsions: "Theory and applications". Washington, American Chem. Soc. 502p.
- 21.- MACKAY, R.A. "Electrochemistry of solutes in microemulsions: electrostatically bound aqueous ions, surfactant-like ions and oil soluble molecules". Colloids and Surfaces. 56;1991. p. 1-12
- 22.- MARTINEZ, Cruz Graciela. Cinética de varias reacciones en fase líquida. Tesis. UNAM(FES-Cuautitlán). 1989.
- 23.- MATTON, et. al. Journal of Chemical Physics. 16,644(1948)
- 24.- MESAGUER, Jos, F. Sistemas Químicos. Parte II. México, Reverté, 1966. 856p.
- 25.- MINERO, C., E. Pramauro y E. Pelizzetti. "Reaction Kinetics as a Probe for the Structuring of Microemulsions". Colloids and Surfaces. 35;1989. p. 237-249
- 26.- MOTOMURA, Kinsi and Jean Francois B. Thermodynamic consideration of microemulsions. Journal of Colloid and Interface Science. 91(2),1983. p. 391-399.

- 27.- MUKHER JEE, S., Clarence A. Miller and Tomlinson Fort, Jr. Theory of drop size and phase continuity in microemulsions. Journal of Colloid and Interface Science. 91(1), 1983. p. 474-486.
- 28.- MUÑOZ, Ernestina, Carlos Gómez, et al. "Kinetics of the oxidation of Iodide by Persulfate in AOT-Oil-Water Microemulsions". J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87(1); 1991. p. 129-132
- 29.- NAKAMAE, Masato, et al. "The effects of alkyl chain lengths of sodium..." Journal of Colloid and Interface Science. 135(2), 1990. p. 449-454
- 30.- PARKER, W.O., P. Albonico, E. Borgarello y Blute. "Acidic microemulsions dodecane/p-dodecylbenzene of sulfonic acid/water/HCl. Part II. Structure by proton NMR self-diffusion and relaxation studies". Colloids and Surfaces. 48; 1990. p. 21-28
- 31.- POUCHELON, A., et al. Origin of low interfacial tensions in systems involving microemulsion phases. Journal of Colloid and Interfaces Science. 82(2), 1981. p. 418-422.
- 32.- PUIG, Jorge E. et al. "Polimerización en microemulsión". Tiempos de ciencia. 19(abril-Junio); 1991. p.14-20
- 33.- "Reactions In Microemulsion formed by Sodium Dodecyl Sulfate, Water and Hexanol". Journal of Colloid and Interface Science. 161; 1993. p. 268-269.
- 34.- SCHECHTER, Robert S. Microemulsions and related systems: "Formulation, solvency and physical properties". New York, M. Dekker. 483p.
- 35.- TONDRE, C. and M. Boumezioud. "Microemulsions as Model Systems To EStudy the Kinetics and..." Journal Phys. Chem. 93(2); 1989. p.846-854.
- 36.- WHITTEN, Kenneth W. y Kenneth D. Gailey. Química General. México, Interamericana, 1985. 893p.