



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

TERMODINÁMICA DE LAS MICELAS MIXTAS FORMADAS
POR OCTIL- β -D- GLUCOPIRANÓSIDO (*OGP*)-ALCOHOLES
POLIETOXILADOS (*C_iE_j*) EN SOLUCIÓN ACUOSA

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. A. XELHUA ELIHUT MARCOS BENÍTEZ



TUTOR: Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas AÑO: 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Agradecimientos

A la doctora Silvia del Socorro Pérez Casas por todo su apoyo.

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante el periodo de septiembre de 2006 a agosto 2008.

El Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (CONACYT) de México (Proyecto número J49811-Q).

La Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (proyecto número IN105107).

A la Facultad de Química.

Al doctor Jesús Gracia Fadrique por permitirme trabajar en su laboratorio y asesorarme en el análisis e interpretación de los resultados.

A mis compañeros de laboratorio con los que tuve una estancia placentera, en especial a Jorge Hernández P. por su ayuda con latex.

Al Posgrado en Ciencias Químicas

Jurado asignado:

Presidente DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA

Vocal DR. JUAN MANUEL ACEVES HERNÁNDEZ

Secretario DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE

1er. Suplente DR. AARÓN ROJAS AGUILAR

2do. Suplente DR. JORGE PEÓN PERALTA

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 102 de Termofísica, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de
Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F.

Este trabajo se presentó en:

17th International Symposium on Surfactants in Solution
Berlín, Alemania
17-22 de agosto del 2008

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Introducción | 1 |
| 1 Generalidades | 3 |
| 1.1 Tensoactivos | 3 |
| 1.1.1 Clasificación de los tensoactivos | 4 |
| 1.2 Glucopiranosidos | 6 |
| 1.2.1 Octilglucopiranosido | 9 |
| 1.3 Tensoactivos polietoxilados | 10 |
| 1.3.1 Estructura de los tensoactivos polietoxilados | 11 |
| 1.3.2 Síntesis de los alcoholes lineales etoxilados | 12 |
| 1.3.3 Influencia de la temperatura en la CMC | 13 |
| 1.4 La estructura y forma de las micelas | 15 |
| 1.5 Micelas Mixtas | 17 |
| 2 Concentración Micelar Crítica | 19 |
| 2.1 Factores que afectan la CMC en medio acuoso | 20 |
| 2.1.1 La estructura del tensoactivo | 21 |
| 2.1.2 La presencia de electrolitos en la solución | 22 |
| 2.1.3 La presencia de compuestos orgánicos en la solución | 22 |
| 2.1.4 La presencia de una segunda fase líquida | 23 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.2 | La temperatura de la solución | 23 |
| 2.3 | Número de agregación | 24 |
| 3 | Calorimetría | 25 |
| 3.1 | Microcalorimetría de Titulación Isotérmica (ITC) | 28 |
| 4 | Modelos de sistemas micelares mixtos | 30 |
| 4.1 | Modelos básicos | 33 |
| 4.1.1 | CMC en micelas mixtas | 35 |
| 4.1.2 | Fracciones molares micelares y concentraciones de monómeros | 35 |
| 4.1.3 | Mezclas no ideales | 36 |
| 4.1.4 | Coefficientes de actividad | 36 |
| 4.1.5 | Aproximación de la solución regular | 37 |
| 4.2 | Mezcla donde uno de los componentes no forma micelas | 39 |
| 4.3 | El sinergismo en mezclas de tensoactivos | 41 |
| 4.4 | El antagonismo en mezclas de tensoactivos | 43 |
| 4.5 | Modelo de Maeda | 44 |
| 5 | Desarrollo Experimental | 46 |
| 5.1 | Objetivos | 46 |
| 5.1.1 | Objetivos Particulares | 46 |
| 5.2 | Hipótesis | 47 |
| 5.3 | Reactivos | 47 |
| 5.4 | Equipo y Descripción | 48 |
| 5.5 | Metodología | 51 |
| 5.6 | Determinación de la CMC_{mez} y $\Delta H_{desmice}$ | 52 |
| 6 | Resultados y Discusión | 55 |
| 6.1 | Sistema $OGP - C_8E_5$ | 57 |

| | |
|--|-----------|
| 6.2 Sistema $OGP - C_8E_4$ | 63 |
| 6.3 Sistema $OGP - C_8E_3$ | 69 |
| 6.4 Comparación entre los sistemas | 78 |
| 7 Conclusiones y trabajo a futuro | 82 |
| 7.1 Conclusiones | 82 |
| 7.2 Trabajo a futuro | 83 |
| Bibliografía | 83 |
| Lista de Símbolos | 90 |

Introducción

Las mezclas de tensoactivos son muy utilizadas tanto en formulaciones comerciales de los productos para el cuidado personal, su uso es motivado por las ventajas que presentan sobre un tensoactivo puro; normalmente muestran interacciones sinérgicas (la mezcla de dos o más tensoactivos favorece alguna de sus propiedades) en solución las cuales resultan en el mejoramiento de algunas propiedades tales como el esparcido, el espumado y la detergencia. Un ejemplo de esto se presenta en las formulaciones de detergentes y productos de limpieza donde se utiliza una mezcla de tensoactivos aniónicos/no iónicos donde el tensoactivo aniónico aumenta la solubilidad y el no iónico aumenta la tolerancia al agua dura; otro ejemplo de esto se presenta en los productos para el cuidado de la piel, donde el sinergismo de la mezcla puede minimizar la concentración de monómero en la superficie lo cual reduce la irritación. El comportamiento sinérgico puede ser utilizado para reducir la cantidad total de tensoactivo que se necesita para una aplicación particular, y por tanto reducir el costo y el impacto al ambiente. El entender las interacciones que intervienen en las mezclas de tensoactivos en solución es importante para el desarrollo de nuevas aplicaciones.

A pesar de su amplio uso, las propiedades de las mezclas de tensoactivos no se conocen todavía a nivel molecular y muchas veces son elegidas en base a la experiencia, la evidencia empírica o por prueba y error. Los estudios termodinámicos de la formación de micelas mixtas son de interés general para comprender su proceso de auto agregación y para desarrollar nuevos sistemas de liberación de fármacos.

Para modelar el comportamiento de estos sistemas se ha utilizado el modelo de separación

de pseudo fases, en el cual las micelas son tratadas como una fase separada e infinita en equilibrio con la fase de monómero. Este modelo no provee información sobre el tamaño y forma de las micelas, para comprender el modelo es necesario definir la concentración micelar crítica (CMC) como el intervalo de concentración en el cual los tensoactivos en un disolvente dado presentan un cambio brusco (cambio de pendiente) en sus propiedades fisicoquímicas como tensión superficial, presión osmótica, conductividad, entre otras. Si la formación de micelas es ideal, la concentración micelar crítica de la mezcla puede ser determinada de los valores de concentración micelar crítica de los tensoactivos puros. En el caso de que el comportamiento no sea ideal se puede modelar haciendo uso de la teoría de soluciones regulares, para lo cual es necesario medir experimentalmente la concentración micelar crítica de los componentes puros con los cuales se puede calcular los valores de concentración micelar crítica para otras composiciones de la mezcla, así como el parámetro de interacción que es una medida cuantitativa de la interacción de los dos tensoactivos presentes en la micela mixta y posteriormente los coeficientes de actividad y la energía libre de exceso. Un valor de β negativa indica sinergismo en la formación de micelas mixtas y un valor de β positiva indica antagonismo en la formación de micelas mixtas.

En este trabajo se estudian las mezclas entre octil- β -D-glucopiranosido y alcoholes polietoxilados (C_8E_j) con $j=5, 4, 3$ en agua a 298.15 K utilizando la técnica de microcalorimetría de titulación isotérmica. De los datos experimentales se obtienen la concentración micelar crítica y la entalpía de desmicelización, al aplicar los modelos se obtienen los coeficientes de actividad, el parámetro de interacción, la fracción mol del tensoactivo en la micela, la fracción mol del tensoactivo en solución y la energía de Gibbs de exceso.

Capítulo 1

Generalidades

1.1 Tensoactivos

Los tensoactivos son moléculas anfifílicas que contienen en su estructura una parte polar o hidrofílica (soluble en agua) y una parte no polar o hidrofóbica (liposoluble, soluble en aceite). Se denomina también agentes con actividad superficial (derivado de la palabra inglesa *surfactants*, surface active agents) debido a que tienen la tendencia de colocarse en las interfases líquido-líquido o líquido-vapor, formando una capa monomolecular. En solución acuosa una vez saturada la superficie con monómeros tienden a organizarse en agregados, disminuyendo la energía interfacial [1], [2]. Los grupos hidrofílicos pueden estar cargados eléctricamente por la presencia de un dipolo, o cargas residuales positivas o negativas. Algunos ejemplos se muestran en la tabla 1.1. La porción hidrofóbica está formada generalmente por cadenas largas de residuos de hidrocarburos, que pueden contener diferentes estructuras, tales como:

- cadenas largas lineales alquílicas (C8-C20)
- cadenas largas ramificadas alquílicas (C8-C20)
- cadenas largas de alquilbencenos (C8-C15)

- residuos de alquilnaftalenos (C3 y mayores)
- polímeros de óxido de propileno de alta masa molar (derivados de polioxipropilén glicol)

| Grupos ácidos | Grupos básicos | Grupos no iónicos |
|---------------------------------|------------------|-------------------|
| -COOH | -NH ₂ | -COO- |
| -OSO ₂ OH | >NH | -CONH- |
| -SO ₃ H | >N- | -NH |
| -PO ₃ H ₂ | Piridinio | -O- |
| | | -CH(OH)- |

Tabla 1.1: Clasificación de los grupos hidrofílicos de tensoactivos.

Cuanto mayor sea el grupo hidrófobo, menor será la solubilidad en agua, y mayor en solventes orgánicos. El crecimiento de este grupo causa empaquetamiento de moléculas de tensoactivo en la interfase e incrementa la tendencia del tensoactivo a adsorberse o a formar agregados llamados micelas. Con el número de carbonos también aumenta el punto de fusión de los tensoactivos, la adsorción en películas y la tendencia a formar fases de cristal líquido en solución [2].

1.1.1 Clasificación de los tensoactivos

De acuerdo a las características de la cabeza polar los tensoactivos se clasifican en tres tipos.

Iónicos

Los iónicos son aquellos que en solución se ionizan y a su vez se clasifican en **aniónicos** y **catiónicos** [3], [2].

Los tensoactivos **aniónicos** tienen la carga eléctrica negativa en la parte polar. Contienen generalmente uno de los cuatro grupos polares solubles (carboxilato, sulfonato, sulfato o

fosfato) combinado con un catión que puede ser orgánico (cadena hidrocarbonada hidrófoba) o inorgánico (Na^+ , K^+ , Ca^+ , Ba^+ , Mg^+ , NH_4^+ , etc.). Estos tensoactivos se emplean en la producción de barras de jabón, donde se requiere soluciones alcalinas, en productos para el cuidado del cabello y piel, como agentes emulsificantes, jabones que limpian en seco, jabones líquidos, etc.

Los tensoactivos **catiónicos** tienen la carga de la porción polar positiva. Suelen ser derivados de ácidos grasos o de petroquímicos conteniendo un nitrógeno cargado positivamente. El anión es generalmente un ión Cl^- , Br^- , OH^- o SH_4 . Son comúnmente utilizados en detergentes, agentes limpiadores, lavaplatos líquidos, cosméticos, en pigmentos y agentes dispersantes [3]. Dentro de los usos que se les da está el de agentes emulsificantes a pH menores de 7, inhibidores de corrosión para superficies metálicas (protegiéndola del agua, sales y ácidos), promotores adhesivos contra la humedad en pinturas, contenedor de pigmentos, etc.

Anfóteros

Los tensoactivos anfóteros son tensoactivos que tienen ambos grupos catiónico (positivo) y aniónico (negativo). Al alterar el pH de una solución acuosa el carácter aniónico o catiónico del anfótero puede cambiar. En algunos pH intermedios (no necesariamente 7), ambos grupos muestran igual ionización, a este pH se le llama punto isoeléctrico. El grupo carboxilato es el más común para la parte aniónica, y el grupo amino es el más común para la parte catiónica. En el punto isoeléctrico los tensoactivos presentan un mínimo en sus propiedades de espumación y detergencia. Muestran excelente compatibilidad con otros tensoactivos, frecuentemente forman micelas mixtas y las mezclas muchas veces tienen propiedades funcionales que no se encuentran en ninguno de los componentes puros, por ejemplo la irritación de la piel puede reducirse por debajo del nivel de aquella generada por cada uno de los componentes puros. El efecto de mezclar un anfótero con un aniónico es que reduce la irritación de la piel y ojos, aumenta la viscosidad en presencia de un electrólito, mejora la estabilidad de las espumas y mejora la detergencia. Muchos anfóteros actúan como

hidrótopos solubilizando tensoactivos no iónicos en electrólitos a altas temperaturas. Se usan mezclas anfótero/aniónico en shampoos, espumas de baño, geles para bañarse, jabones líquidos, limpiadores de mano, jabón de lavandería y trastes.

No iónicos

En los tensoactivos no iónicos la carga neta es cero. Se disuelven pero no se disocian en agua, mediante el efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes, tales como enlaces de tipo éter o grupos hidroxilos en sus moléculas. Las propiedades hidrofílicas son provistas por hidratación de grupos amido, amino, éter o hidroxilo.

Los tensoactivos no iónicos tienen la característica de ser estables en presencia de la mayoría de los productos químicos. Al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos. Esto los hace ideales se utilizados tanto en aguas blandas y duras. Su naturaleza química los hace compatibles con otros tensoactivos catiónicos, aniónicos y coloides cargados positivamente y negativamente.

En estos tensoactivos el grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que contiene una serie de grupos solubilizantes (hidrofílicos), tales como enlaces tipo éter o grupos hidróxilo en sus moléculas. La repetición de estas unidades tienen el mismo efecto que un hidrófilo fuerte, salvo que no hay ninguna ionización. Un caso similar es el de los azúcares que a pesar de su estructura hidrocarbonada, contienen un alto número de hidroxilos, haciendo soluble a la molécula en agua [4].

1.2 Glucopiranósidos

Los tensoactivos a base de azúcares provienen de fuentes renovables y presentan excelentes propiedades ecológicas [5]. Existen diferentes posibilidades de unión entre los grupos de la cabeza del azúcar hidrofílica y la cadena alquílica hidrofóbica, de las cuales los más frecuentes se muestran en la figura (1.1). Además de que la cabeza hidrofílica puede consistir de una o

varias unidades de azúcar [6]. En el caso de que la parte hidrofóbica tenga dos o más cadenas alquílicas se llaman glucolípidos, figura (1.2).

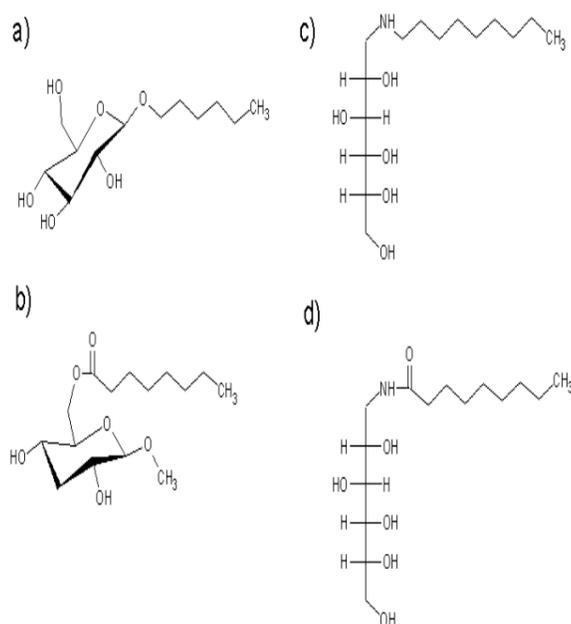


Figura 1.1: Ejemplos del tipo de unión entre la especie hidrofóbica e hidrofílica: (a) enlace éter, (b) enlace éster, (c) enlace amino, (d) enlace amido [6].

En el caso de la figura (1.1 (a)) donde sólo se tiene una unidad de glucosa en la parte hidrofílica (derivado de la D-glucosa que forma un anillo piranósido) el cual está unido a una sola cadena hidrocarbonada que forma la cola [7] por un enlace éter, se llaman tensoactivos glucopiranósidos. La cadena de estos tensoactivos puede ser de 1 a 18 átomos de carbon. La figura (1.3) muestra la estructura general de la familia de los glucopiranósidos donde n puede adquirir diferentes valores desde cero hasta 15.

Una importante característica de sus propiedades fisicoquímicas es su insensibilidad a la temperatura, esta insensibilidad es causada por la fuerza de los puentes de hidrógeno entre los

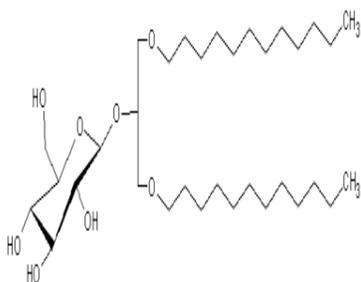


Figura 1.2: Ejemplo de glucolípido: 1, 3-di-O-dodecyl-2-O- β -D-glucosil-glycerol [6].

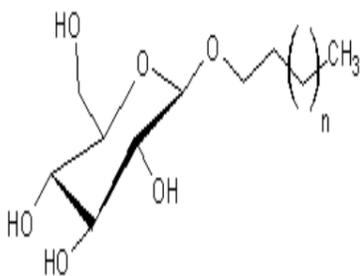


Figura 1.3: Estructura de los glucopiranosidos, donde se muestra la cabeza polar formada por el anillo glucopiranosido y la cadena hidrofóbica que pueden tener diferentes longitudes [8].

grupos $-OH$ del azúcar y el agua, los cuales previenen cualquier deshidratación importante de las cabezas; a diferencia de otros tensoactivos no-iónicos como los alcoholes polietoxilados los cuales son muy sensibles a la temperatura. A pesar de que la sensibilidad a la temperatura podría ser una desventaja en ciertos campos de aplicación, este es un parámetro importante que puede ser modificable [6].

En el caso de la formación de micelas de este tipo de tensoactivos, Fukuda et al. [9] han demostrado que pequeños cambios en las cabezas de los tensoactivos (anómeros α y β) pueden tener un gran efecto en la forma y tamaño de las micelas, lo cual no es evidente a

partir del comportamiento termodinámico.

Los glucopiranosidos son solubles en agua, agua dura y tolerantes a altas concentraciones de electrolito, tienen gran actividad superficial, propiedades emulsificantes, y el valor de balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de bajo a intermedio. Son poco tóxicos, biodegradables, biocompatibles e inocuos para la piel. Se pueden obtener directamente de fuentes naturales como el ácido palmítico, el almidón y el aceite de coco. Son fácilmente sintetizables a partir de fuentes como los alcoholes grasos y oligosacáridos [7].

Los glucopiranosidos se emplean como detergentes para algodón, en el proceso de cristalización de proteínas de membrana (solubilizándolas haciendo que pierdan su función, para poder ser caracterizadas físicamente y determinar la estructura espacial) también se utilizan en la liberación de fármacos y se han utilizado en diversos procesos biológicos [10], [11].

Las propiedades de las mezclas de tensoactivos que contienen glucopiranosidos son interesantes desde el punto de vista técnico, en las formulaciones, ya que muchas veces los tensoactivos no-iónicos son mezclados con aniónicos mostrando efectos sinérgicos.

1.2.1 Octilglucopiranosido

El octilglucopiranosido (al cual nos referiremos como OGP) está formado por una cadena alquílica con ocho átomos de carbono unido a una molécula de glucosa, tiene dos anómeros (α y β), figura (1.4). De los tensoactivos glucopiranosidos es el más estudiado tiene una CMC reportada de 18-25 mM con un número de agregación de 27-65 moléculas por micela cerca de la CMC. Comercialmente se ha encontrado que este tensoactivo tiene muchas impurezas que cambian sus propiedades fisicoquímicas como la solubilidad, la CMC, etc. Se ha utilizado para solubilizar, reconstituir, purificar y cristalizar proteínas de membrana y proteínas asociadas con complejos de membrana sin ser desnaturalizadas, además de ser utilizado como emulsificante, como agente limpiador y acarreador de fármacos debido a que es no tóxico y biodegradable [12].

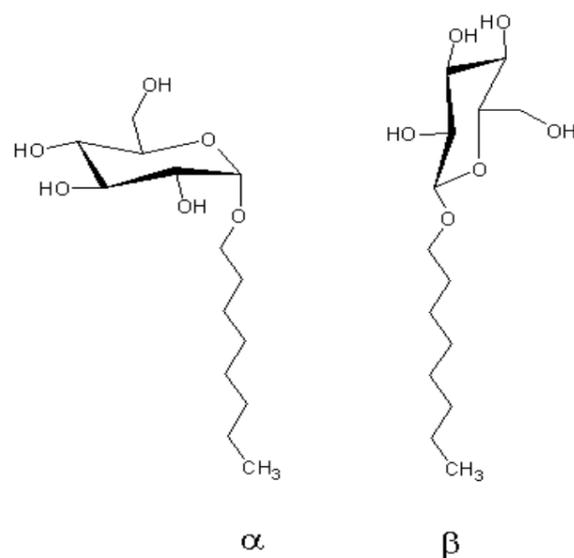


Figura 1.4: Molécula de octilglucopiranosido, con sus anómeros α y β [12].

1.3 Tensoactivos polietoxilados

Los tensoactivos polietoxilados son tensoactivos no iónicos, que se obtienen de la reacción de alcoholes grasos o alquilfenoles sustituidos con óxido de etileno en presencia de catalizadores básicos. En los tensoactivos polietoxilados, el grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que contiene una serie de grupos débilmente solubilizantes (hidrofílicos) tales como enlaces etéreos o grupos hidroxilo en sus moléculas. La repetición de estas unidades débiles tiene el mismo efecto que un hidrófilo fuerte, pero no hay ninguna ionización. Estos tensoactivos se denotan con el término E_m refiriéndose al grupo oxietileno y con C_n a la cadena alquílica, de tal manera que la abreviatura final es C_nE_m donde n es el número de carbonos que pertenecen a la cadena hidrocarbonada, hidrofóbica y m el número de oxietilenos que conforman la cabeza hidrofílica [4], como se muestra en la figura (1.5). Existen diferentes tipos de tensoactivos polietoxilados: alcoholes lineales, alquil fenoles y tioles etoxilados. Los

cuales se diferencian en la parte hidrofóbica por la estructura de la cola.

Estos tensoactivos disminuyen tanto la tensión superficial como la interfacial que algunos de ellos forman espumas, mientras que otros tienden a gelificar en presencia de agua. Podemos encontrar compuestos líquidos, sólidos duros y blandos. Se utilizan ampliamente, debido a su total compatibilidad con todo tipo de tensoactivos. Son adecuados en productos para la piel, son poderosos humectantes y dispersantes. También se usan como emulsificantes y solubilizantes.

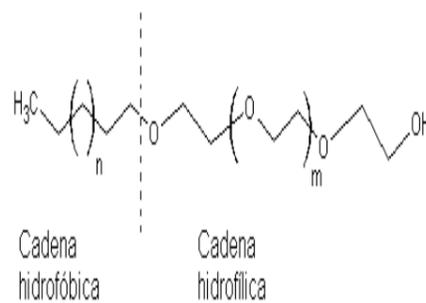


Figura 1.5: Estructura general de los tensoactivos polietoxilados.

1.3.1 Estructura de los tensoactivos polietoxilados

Para compuestos con $n > 4$ la conformación es básicamente helicoidal como se observa en la figura (1.6 (a) y (b)), para $n < 5$ la conformación molecular depende del largo de la cadena de oxietileno conforme m incrementa, los cambios de la conformación son altamente extendidos como se puede ver en la figura (1.6 (c) y (d)), esto ocurre en la transición de $m=3$ a $m=4$.

Este tipo de comportamiento puede ser explicado por el efecto dieléctrico en el medio; la conformación *trans* es la forma más estable en el medio acuoso, que tiene una constante dieléctrica mayor que la cadena de polioxietileno.

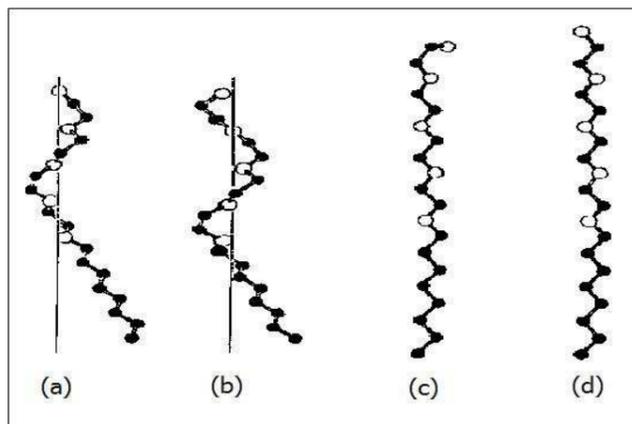
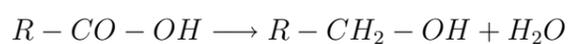


Figura 1.6: Estructura de los tensoactivos polietoxilados a) y b) forma helical, c) y d) forma extendida [13].

El efecto del enlace hidrógeno entre los oxígenos etéreos es importante para la conformación de la cadena de polietilenglicol, porque esta distancia entre átomos de oxígeno con las moléculas de agua (2.85 Å) es cercana a la de los oxígenos de éter adyacentes del segmento de gauche $OCH_2 - CH_2O$.

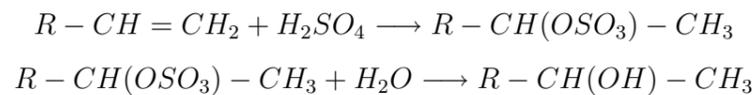
1.3.2 Síntesis de los alcoholes lineales etoxilados

Los alcoholes primarios se obtienen por la hidrogenación moderada de los ácidos grasos, reacción de hidrogenólisis catalítica (150 °C, 50 atm H_2 , cromito de cobre)



se pueden preparar también por vía sintética por el proceso Ziegler, la hidroformilación de olefinas (OXO) o la oxidación controlada de parafinas.

Los alcoholes secundarios, que poseen el grupo hidroxilo en el segundo carbono de la cadena, se obtienen por hidratación de olefinas (hidrocarburos con dobles enlaces carbono-carbono) en medio sulfúrico.



La reacción de policondensación de óxido de etileno sobre un alcohol anhidro se realiza en presencia de un catalizador alcalino (NaOH, KOH, sodio metálico), en ausencia de aire. La probabilidad de condensación es la misma sobre las moléculas de alcohol que sobre aquellas que están etoxiladas sea cual sea el grado de etoxilación. Se obtienen así una amplia distribución de pesos moleculares.

Se utilizan alcoholes en C12-C16 con un promedio de 6-10 grupos de etileno para los detergentes y más de 10 para los dispersantes de jabones de calcio, los humectantes y emulsificantes.

1.3.3 Influencia de la temperatura en la CMC

Para el caso de tensoactivos polietoxilados con la misma cadena alquílica hidrofóbica, sus valores de CMC responden de diferente manera con la temperatura, esto indica los diferentes tipos de interacción de las cabezas polares con el agua. Hay dos efectos controlados que se oponen térmicamente y que se deben considerar al estudiar la dependencia de la CMC con la temperatura: a) el aumento en la deshidratación de la cabeza que da lugar a un aumento en el carácter hidrofóbico de las moléculas; y b) el incremento de la solubilidad de las moléculas que tienden a romper las micelas. Estos dos factores se oponen y su magnitud relativa determina si la CMC aumenta o disminuye en el curso del cambio de temperatura.

Un ejemplo del cambio de la CMC con la temperatura se muestra en la figura (1.7) donde se muestran los valores para diferentes tensoactivos. En el caso del $C_{14}E_1$, se ve un aumento hasta un máximo en 37 °C. Dado que el $C_{14}E_1$ contiene solamente una unidad de etoxilo, el efecto de la deshidratación no puede ser tan pronunciado a temperaturas más bajas.

Se ha reportado que el aumento en la CMC de tensoactivos no iónicos etoxilados que tienen cadenas cortas (E_m) es el resultado del predominio de la solubilidad térmica sobre el

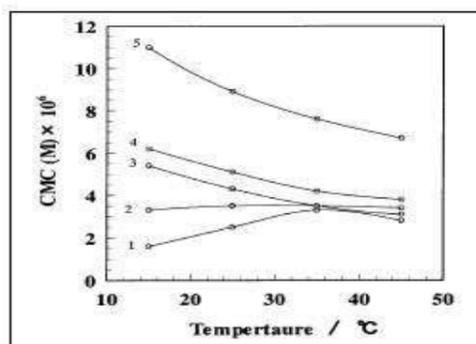


Figura 1.7: Influencia de la temperatura en la CMC (1) $C_{14}E_1$, (2) $C_{14}E_2$, (3) $C_{14}E_3$, (4) $C_{14}E_4$, (5) $C_{14}E_8$ [13].

efecto de la deshidratación de la cabeza polar con el aumento de temperatura.

Con aumentos posteriores en la temperatura, los valores de la CMC comienzan a disminuir. A temperaturas más altas, el efecto de la deshidratación domina sobre el efecto de la solubilidad y facilita convenientemente la formación de micelas en el bulto.

Por otra parte, los valores de CMC de $C_{14}E_3$, $C_{14}E_4$ y $C_{14}E_8$ disminuyen gradualmente con el aumento de la temperatura, mostrando el comportamiento general de los tensoactivos no iónicos, figura (1.7). Debido a que las cabezas polares de estos tensoactivos son mucho más grandes que el de $C_{14}E_1$ y sostienen una gran cantidad de moléculas de agua, el efecto de la deshidratación debe ser un factor importante que gobierna la dependencia de la CMC con la temperatura. Mientras que la temperatura aumenta, la deshidratación alrededor de la cabeza polar conduce a un aumento en el carácter hidrofóbico de las moléculas. Consecuentemente, las interacciones repulsivas entre las cabezas polares disminuye y la micelización llega a ser favorable con el aumento de temperatura [14].

1.4 La estructura y forma de las micelas

Una de las propiedades de las moléculas anfífilas es su capacidad de formar agregados en solución. El proceso de agregación depende de las especies anfífilas, del disolvente y de las condiciones del sistema.

Desde que McBain propuso la presencia de agregados moleculares en solución basados en los cambios inusuales de la conductividad eléctrica observados al cambiar la concentración de jabón [15], la estructura de los agregados ha sido discutida. También se ha propuesto que pueden coexistir diversas estructuras en solución. Harley propone que las micelas son esféricas con los grupos cargados situados en la superficie micelar [16], y este modelo se confirmó después con la técnica de RMN [17].

La forma de las micelas producidas en medio acuoso está relacionada a varias propiedades de la solución del tensoactivo, tales como su viscosidad y su capacidad para disolver materiales insolubles en agua.

En la actualidad, los diferentes tipos de micelas más conocidas son los siguientes:

- Esféricas (números de agregación menores de 100)
- Cilindro elongado (micelas en forma de vara con los extremos semiesféricos)
- Lámina (en dos o más capas)
- Micela cilíndrica inversa
- Vesículas (son estructuras esféricas que consisten en micelas laminares colocadas en una o más esferas concéntricas)

En medio acuoso, las moléculas de tensoactivo son orientadas, en todas estas estructuras, con la cabeza polar hacia la fase acuosa, y los grupos hidrofóbicos fuera de ésta [2], como se muestra en la figura (1.8).

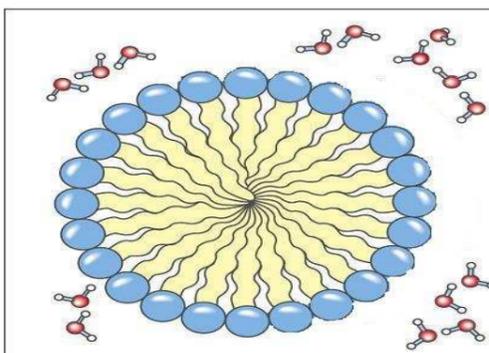


Figura 1.8: *Formación de la micela [8].*

En medios no polares la estructura de la micela es similar pero en forma inversa, es decir, con las cabezas hidrofílicas comprimidas en la parte interna, rodeadas por una región que contiene los grupos hidrofóbicos y el solvente no polar. La estructura de la micela quedará determinada por el equilibrio entre las fuerzas repulsivas de los grupos hidrofílicos.

En el caso de los tensoactivos iónicos, la formación de micelas está regida por el balance entre las atracciones de cadenas hidrocarbonadas y las repulsiones iónicas. Para los tensoactivos no iónicos sin embargo, la atracción de la cadena del hidrocarburo es opuesta a los requerimientos de los grupos hidrofílicos para la hidratación y el espacio, por lo tanto la estructura micelar está determinada por un equilibrio entre las fuerzas repulsivas entre los grupos hidrofílicos, y las fuerzas de atracción entre los grupos hidrofóbicos. La estructura química de los tensoactivos determina el tamaño y la forma de la micela [17].

Para los tensoactivos iónicos la secuencia en los cambios de la forma de la micela es esfera- cilindro- hexagonal - lámina como se observa en la figura (1.9) [17]. Para las micelas de los tensoactivos no iónicos la forma parece cambiar de la esfera directamente a hexagonal y después a laminar conforme aumenta la concentración.

La teoría de la estructura micelar relaciona la geometría de varias formas de micelas con el espacio ocupado por los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos de las moléculas de tensoactivo

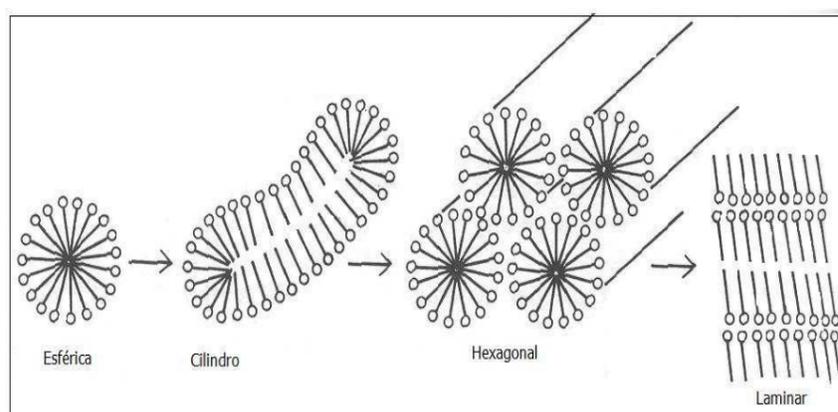


Figura 1.9: Cambios de la micelas al aumentar la concentración de tensoactivo no iónico [17].

[18], [19]. El volumen ocupado por los grupos hidrofóbicos en el centro de la micela, V_h , la longitud del grupo hidrofóbico en el centro, l_c , y la sección del área ocupada por el grupo hidrofílico en la interface micela-solución, a_0 , se usan para calcular el parámetro, $V_h/(l_c a_0)$. Según esta teoría, este parámetro determina la forma de la micela. En la figura (1.10) se muestran los significados físicos de los parámetros.

1.5 Micelas Mixtas

Los tensoactivos comerciales son mezclas por muchas razones: a) porque se hacen a partir lotes que tiene mezcla de diferentes longitudes de cadena, b) dependiendo del método de síntesis son casi siempre mezclas de isómeros, c) cuando se hace un sulfato a partir de un alcohol graso, la reacción incompleta lleva a un producto con no más del 80 % de conversión a sulfato. Muchas de las veces no es factible purificar mucho al tensoactivo porque el costo es muy elevado.

Se ha encontrado que en muchas aplicaciones prácticas las mezclas de tensoactivos bien

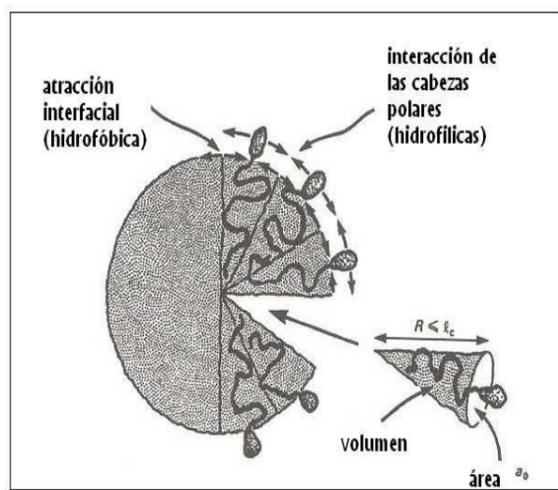


Figura 1.10: Interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas en la micela, el volumen, el área y la longitud de cada monómero [8].

elegidas pueden funcionar mejor que el tensoactivo puro, el desarrollo de estas formulaciones ha sido llevado a cabo por prueba y error. Un ejemplo sería la formación de una emulsión, donde una mezcla de dos diferentes emulsificantes da una emulsión más estable que la que daría un tensoactivo con propiedades intermedias a los dos de la mezcla. Otro ejemplo son los detergentes para uso doméstico donde la mezcla de surfactantes iónicos y no iónicos se usan para formular un producto con propiedades superiores a las de un producto que contenga únicamente iónicos o no iónicos. Otro ejemplo son los tensoactivos para obtener aceite donde se requiere de una baja tensión interfacial y baja adsorción con el recipiente, el correcto comportamiento de fase puede obtenerse únicamente usando una mezcla muy bien optimizada de tensoactivos.

En cada uno de estos ejemplos, las razones para elegir una mezcla a un tensoactivo puro son diferentes. Sería una ventaja entender la manera en la cual interactúan los tensoactivos en las mezclas y cómo esto controla el desempeño del sistema [20].

Capítulo 2

Concentración Micelar Crítica

En cierto intervalo de concentración de los tensoactivos en un disolvente dado se ve un cambio en las propiedades fisicoquímicas como se observa en la figura (2.1). La concentración a la que esto sucede se llama concentración micelar crítica (CMC) y los agregados moleculares que se forman se conoce como micelas [17]. Existen diferentes definiciones para la CMC, algunas son las siguientes: a) La CMC es la concentración total de tensoactivo a la cual, un número pequeño y constante de moléculas está en forma de agregados [21]; b) la CMC es la concentración que corresponde al cambio máximo en la pendiente de la propiedad de la solución en función de la concentración [22].

También definimos micelización como el proceso que tiene lugar después de la adsorción y mediante el cual se quita a los grupos hidrófobos del contacto con el agua, reduciendo así la energía libre del sistema [2]. Las micelas presentan un equilibrio de asociación-disociación. El estudio de la formación de micelas puede verse de dos maneras: mediante el modelo de acción de masas y el de separación de fases. Para aplicar el modelo de acción de masas se debe conocer la constante de asociación para cada uno de los pasos del proceso. El modelo de separación de fases se basa en la suposición de que la actividad del tensoactivo permanece constante después de la CMC. Esto en realidad no se cumple [17].

Se han utilizado diversas propiedades para determinar la CMC de una sustancia, algunas

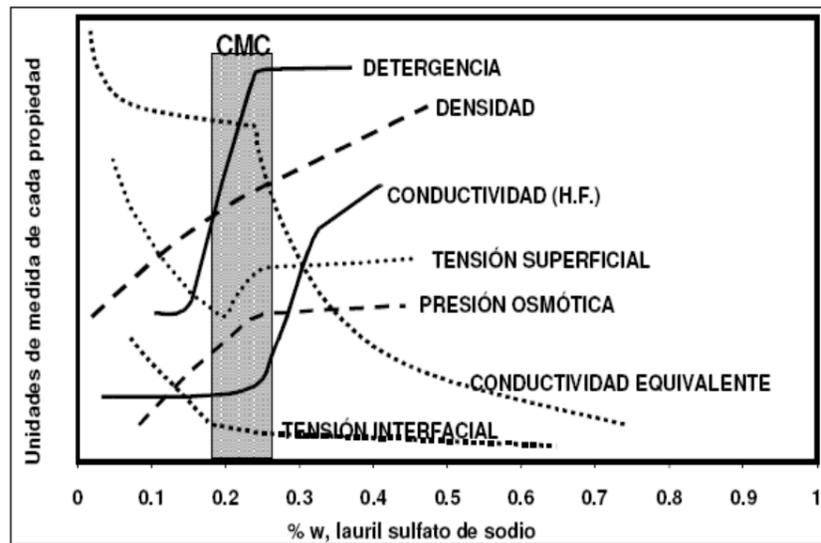


Figura 2.1: *Determinación de la concentración micelar crítica para el lauril sulfato de sodio en medio acuoso a partir de diferentes propiedades fisicoquímicas [13].*

son la detergencia, la viscosidad, la densidad, la conductividad, humectación, tensión superficial, presión osmótica, turbidez, etc. También se han utilizado diferentes técnicas en las que se encuentran la difracción de rayos X, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, calorimetría, cromatografía, potencionetría, entre otras [23].

2.1 Factores que afectan la CMC en medio acuoso

Muchos son los factores que pueden afectar el valor de la CMC en solución acuosa, algunos de ellos se describen a continuación [2]:

2.1.1 La estructura del tensoactivo

La CMC en medio acuoso decrece a medida que se incrementa el carácter hidrofóbico del tensoactivo. Una regla general para tensoactivos iónicos es que la CMC disminuye a la mitad por la adición de cada grupo metileno a la cadena lineal hidrocarbonada. Para tensoactivos no iónicos o zwitteriónicos la CMC decrece con el incremento de la longitud de la cadena hidrofóbica, alrededor de una décima parte por cada par de metilenos. El grupo fenilo, como parte hidrofóbica, es equivalente a tres y medio grupos de metileno. Cuando el número de carbonos de la cadena hidrofóbica llega a 16 el decremento de la CMC es muchos menos notorio y al llegar a 18 permanece básicamente constante.

Cuando el grupo hidrofóbico es ramificado, los átomos de carbono de las ramificaciones tiene la mitad del efecto que tendría un átomo de carbono en la cadena lineal. Cuando hay dobles enlaces carbono-carbono ($C=C$) presentes en la cadena hidrocarbonada la CMC es generalmente mayor para isómeros *trans*, posteriormente los isómeros *cis* y finalmente menor que aquélla correspondiente a la del compuesto saturado. Esto se puede deber al factor estérico en la formación de las micelas. La introducción de un grupo polar como éter o alcohol ($-O-$ u $-OH$) en la cadena hidrofóbica causa generalmente un aumento en la CMC en medios acuosos a temperatura ambiente.

Se han desarrollado ecuaciones empíricas para relacionar la CMC con las variables estructurales de las micelas de los tensoactivos. Para series homólogas de tensoactivos iónicos en medios acuosos la relación entre la CMC y el número de átomos de carbono (n) en la cadena hidrofóbica, con la ecuación 2.1.

$$\log CMC = A - Bn \quad (2.1)$$

donde A es una constante para una grupo polar en particular a una temperatura dada y B es una constante igual a 0.3 ($1/4 \log 2$). Para tensoactivos no iónicos y zwitteriónicos también muestran esta relación, pero con $B=0.5$ [2].

Existe otra ecuación que relaciona la contribución de los grupos hidrofóbicos, hidrofílicos a la fracción de la CMC; estas contribuciones se manatienen como propiedades aditivas como se muestra en la ecuación 2.2.

$$\ln X_{CMC} = mX_{HFIL} + nX_{HFOB} \quad (2.2)$$

donde X_{HFIL} y X_{HFOB} son las contribuciones hidrofílicas e hidrofóbicas respectivamente, n es el número de grupos hidrofílicos y m es el número de grupos metilo en la cadena hidrocarbonada [24].

Los tensoactivos iónicos tienen una CMC mayor que los no iónicos con grupos hidrofóbicos equivalentes. Los tensoactivos zwitteriónicos tienen una CMC mucho menor que los iónicos con el mismo número carbonos en la cadena hidrofóbica [2].

2.1.2 La presencia de electrolitos en la solución

El efecto del electrolito es más pronunciado para tensoactivos iónicos, posteriormente para anfólitos y por último para no iónicos. El decremento de la CMC en tensoactivos iónicos, es debido principalmente a la disminución de la densidad de la atmósfera iónica que rodea las cabezas de los grupos en presencia de la adición del electrolito, y como consecuencia decrece la repulsión eléctrica entre el electrolito y la micela. Para el caso de los tensoactivos no iónicos, Shinoda propone que cuando el electrolito está disociado entre los grupos hidrofóbicos, entonces la CMC incrementa; y cuando el electrolito está disociado afuera de los grupos hidrofóbicos la micelización es favorecida y la CMC disminuye ([25]).

2.1.3 La presencia de compuestos orgánicos en la solución

Algunos de estos materiales pueden estar presentes como impurezas o como productos de la manufactura de los tensoactivos.

Existen dos clases de materiales orgánicos: a) aquellos que se incorporan dentro de la micela y b) aquellos que cambian la CMC modificando las interacciones micela solvente o solvente tensoactivo. Los materiales de la primera clase son generalmente compuestos orgánicos polares tales como alcoholes y amidas, que afectan la CMC a concentraciones bajas, en la fase líquida. Estas impurezas, tienen la cualidad de disminuir el valor de la CMC, ya que al absorberse entre las moléculas de tensoactivo disminuyen la energía para la micelización.

Los materiales de la segunda clase, modifican la estructura del agua, su constante dieléctrica o su parámetro de solubilidad; dentro de esta clase se incluye la urea, formamida, N-metilacetamida, sales de guanidinio, alcoholes de cadena corta, éteres solubles en agua, dioxano, etilenglicol y otros alcoholes polihídricos como fructosa y xilosa. Estos compuestos pueden aumentar el grado de hidratación del grupo hidrofílico y esto ocasiona que se formen micelas incrementándose así la CMC [2].

2.1.4 La presencia de una segunda fase líquida

La CMC cambia muy poco por la presencia de una segunda fase, en donde pueden ocurrir dos fenómenos, que el tensoactivo se disuelva poco, o no se disuelva nada. Generalmente las disoluciones son turbias cuando hay dos fases.

2.2 La temperatura de la solución

La relación con la temperatura no es monótona puesto que cuando la temperatura aumenta decrece la hidratación del grupo hidrofílico, esto favorece la micelización. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta también se ocasiona la modificación de la estructura del agua que rodea al grupo hidrofílico, y esto desfavorece la micelización. La complejidad de estos dos efectos opuestos, ha ocasionado que la CMC se determine en un intervalo particular de temperatura.

2.3 Número de agregación

El número de agregación, N , es el número de moléculas de tensoactivo presentes en una micela, es decir, el número de moléculas que conforman la estructura micelar. Este número ha sido determinado en varios tipos de tensoactivos, los métodos clásicos son dispersión de luz, coeficientes de difusión, RMN (Resonancia Magnética Nuclear), SANS (Small Angle Neutron Scattering), punto de congelación y presión de vapor [4].

El número de agregación de las micelas en medio acuoso crece rápidamente con el incremento de la longitud del grupo hidrofóbico (l_c) de la molécula de tensoactivo y decrece cuando el área de la sección transversal (a_o) de los grupos hidrofílicos incrementa. También decrece cuando incrementa el volumen del grupo hidrofóbico. La solubilidad generalmente causa un incremento en el número de agregación de las micelas.

Capítulo 3

Calorimetría

El término calorimetría se refiere a la medición del calor. La energía de un sistema puede ser cambiada por medio de trabajo o calor. Cuando la energía de un sistema cambia como resultado de la diferencia de temperaturas entre él y sus alrededores, se dice que la energía se ha transferido como calor [26]. El calor sólo aparece en la frontera durante un cambio de estado y se manifiesta por un efecto en el entorno. El juicio acerca de si se produce o no flujo de calor está basado en el efecto producido en el entorno [27]. El análisis de la energía involucrada en los procesos puede arrojar información acerca del sistema y sus modificaciones, tales como reacciones químicas y procesos de interacciones moleculares [28], [29]. La calorimetría es una técnica que permite estudiar una diversidad de sistemas y para ello se han desarrollado calorímetros con diferentes propósitos.

Con el desarrollo de componentes electrónicos se han creado instrumentos sumamente sensibles que han permitido la aplicación de técnicas que miden cambios de energía muy pequeños, del orden de nanoWatts, en función del tiempo. Éste es el caso de la microcalorimetría.

Existen dos grupos principales de instrumentos para el estudio calorimétrico de soluciones: los calorímetros adiabáticos y los de conducción de calor. En la mayoría de los casos, los microcalorímetros son instrumentos diferenciales con celdas gemelas; en una de ellas se tiene el sistema a medir y en la otra, el material de referencia. Cuando la señal diferencial

es registrada, los efectos de las perturbaciones térmicas en los alrededores son cancelados [28]. En un calorímetro adiabático ideal no hay intercambio de calor entre las celdas del calorímetro y los alrededores. El calor asociado al proceso que se realiza dentro de la celda es directamente proporcional a la diferencia de temperatura observada entre los estados inicial y final, ΔT , como se muestra en la ecuación 3.1.

$$q = \epsilon_a \Delta T \quad (3.1)$$

en donde q es el calor asociado al proceso, ΔT es la diferencia de temperaturas entre el estado inicial y el final, ϵ_a es la constante de calibración, que en el caso ideal es igual a la capacidad térmica del equipo. La potencia térmica (P), es proporcional al valor del incremento de temperatura de acuerdo a la ecuación 3.1

$$P = \epsilon_a \Delta T / dt \quad (3.2)$$

En estos calorímetros la celda de reacción está separada de los alrededores por medio del baño termostatzado. Si la temperatura de la celda calorimétrica y los alrededores se mantienen idénticas durante el experimento, no habrá intercambio de energía. En un proceso endotérmico, para mantener la temperatura constante, se libera energía eléctrica en la celda de reacción. En los procesos exotérmicos se puede instalar una barrera adiabática entre la celda y el baño termostato. La diferencia de temperatura entre la barrera y la celda del calorímetro se mantiene en cero durante la medición usando calentamiento eléctrico, la figura (3.1) muestra el diseño del calorímetro con barrera adiabática [28].

En el caso de los calorímetros de conducción térmica, el calor liberado es transferido de la celda de reacción a los alrededores, y éste es el calor medido. Normalmente el flujo de calor se registra por la pared de la termopila que está entre las celdas del calorímetro y la fuente de calor. La diferencia de temperaturas sobre la termopila provoca un aumento en la señal de la potencia, que es proporcional al flujo de calor. La figura (3.2) muestra el diseño

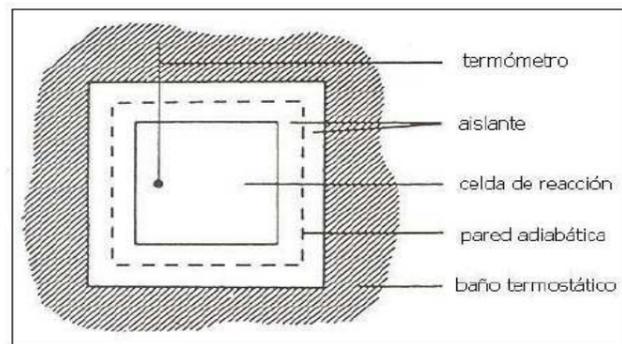


Figura 3.1: Esquema de los principales componentes de un calorímetro con barrera adiabática [28].

del calorímetro de conducción térmica.

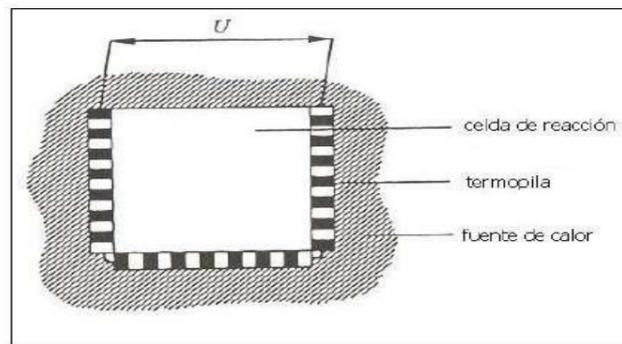


Figura 3.2: Esquema de los principales componentes de un calorímetro con barrera adiabática [28].

El flujo de calor (dq/dt), es proporcional a la diferencia de temperatura del termopar, de acuerdo a la siguiente ecuación 3.3,

$$\frac{q_i}{dt} = g_i \Delta T \quad (3.3)$$

donde g_i es el coeficiente de conductividad térmica efectiva del termopar. Dado que la termopila está compuesta por n termopares, se puede expresar el flujo de calor total como se expresa en la ecuación 3.4

$$\frac{q_i}{dt} = g_i n \Delta T \quad (3.4)$$

De esta forma es posible obtener la energía relacionada con el proceso.

3.1 Microcalorimetría de Titulación Isotérmica (ITC)

La calorimetría isotérmica es una técnica analítica ampliamente utilizada en diversas áreas de investigación: química, bioquímica, física, biofísica, biotecnología, biomedicina, farmacología; así como en las industrias de cosméticos, alimentos y procesos de control [30], para los cuales las muestras no requieren de tratamientos previos y se pueden manejar en cualquier estado de agregación. La microcalorimetría isotérmica se realiza, como su nombre lo indica, en sistemas a temperatura controlada constante. Ha sido una herramienta útil para el análisis de lípidos, proteínas, ácidos nucleicos, e incluso para el desarrollo de fármacos [31].

Con esta técnica la medición del calor generado, por ejemplo por el rompimiento de una micela, permite la exacta determinación de la CMC y la entalpía ($\Delta H_{desmicela}$), además de permitir el cálculo de otras propiedades termodinámicas del sistema que se esté estudiando. De este modo se tiene un perfil termodinámico completo de las interacciones intermoleculares en un solo experimento.

Se han desarrollado y comercializado diferentes tipos de instrumentos de diferentes industrias o centros de investigación tales como: Thermometric, Earlier, LKB Produkter, Bromma, Microcal, etc. En este trabajo se utilizó un Registrador de Actividad Térmica, cuya descripción completa se hace en el apartado 5.4.

El sistema del TAM (Thermal Activity Monitor, Thermometric, Suecia) está diseñado para detectar procesos térmicos que involucran potencias de órdenes de magnitud de

microwatts, tanto exotérmicos como endotérmicos. El funcionamiento del calorímetro está basado en el principio del flujo de calor. Este calor se mide directamente a presión constante.

Este calorímetro utiliza la configuración diferencial, en la cual una de las celdas actúa como celda de reacción y la otra como referencia. Los efectos térmicos que se producen en cada una de las celdas se detectan por las termopilas, ambos sensores se conectan en oposición, así los efectos comunes se cancelan. La variación de la temperatura del baño, una vez estabilizada, es de 1×10^{-4} K en periodos largos, siempre y cuando la temperatura del cuarto no varíe en \pm un K.

Capítulo 4

Modelos de sistemas micelares mixtos

Los modelos típicos para el tratamiento de la micelización mixta están basados en un enfoque de la termodinámica en el equilibrio. Ellos difieren en cómo un agregado micelar es modelado, si los contraiones se toman en cuenta, y de qué manera el comportamiento no ideal es tratado. Generalmente el enfoque seleccionado depende de la complejidad del sistema modelado, las propiedades que se desea describir y el nivel del detalle [32].

Modelo de separación de pseudo fases

El modelo de separación de pseudo fases que es ampliamente usado asume que la micela mixta y otros agregados de tensoactivo pueden ser tratados como una pseudo fase [33]. Aunque es claro que las micelas no constituyen una fase termodinámica, su comportamiento es parecido al de una fase en el sentido en que ellas pueden actuar como fuente o como sumidero (de materia). Este enfoque representa el caso límite donde el número de agregación de la micela se aproxima a infinito. Los modelos de acción de masas en los que explícitamente se toma el número de moléculas muestran que una buena aproximación es alrededor de 50 monómeros o más [34], [35]. Usando el modelo de separación de pseudo fases se simplifica enormemente el estudio de sistemas complejos mixtos de tensoactivos.

Modelo ideal

El modelo más antiguo para describir la micelización mixta fue desarrollado por Lange [36] y Shinoda [37]. Este fue basado en un enfoque de separación de pseudo fases considerando que las micelas se mezclan idealmente. Generalmente los modelos ideales de mezclado describen con éxito el comportamiento de la CMC de mezclas binarias iónicas [38], [39], [36] y [37] y de mezclas binarias no iónicas [40],[41] y [42] especialmente para el caso de los tensoactivos con el mismo grupo hidrofílico. Clint extendió el modelo de mezclado ideal explícitamente al tratamiento de monómeros de tensoactivos y micelas [41].

Moroi [17], [43] desarrolló un modelo para el tratamiento de sistemas ideales binarios obteniendo buenos resultados que concuerdan con el experimento.

La expresión para la CMC_{mez} para una mezcla de tensoactivos que se comporta idealmente puede ser escrita por la ecuación 4.1

$$\frac{1}{CMC_{mez}} = \frac{\alpha_1}{CMC_1} + \frac{\alpha_2}{CMC_2} + \frac{\alpha_3}{CMC_3} + \dots \quad (4.1)$$

donde $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ representan la fracción mol del tensoactivo respectivo en la solución.

Modelo de mezclas no ideales

La aproximación de soluciones regulares para el tratamiento de mezclas no ideales ha sido ampliamente usada para modelar sistemas mixtos de tensoactivos. Este enfoque fue aplicado primeramente por Rubingh [44]. Aunque este modelo fue diseñado para tratar tensoactivos no iónicos se encontró que describe con éxito el comportamiento de algunos tensoactivos iónicos y ha sido usado por muchos años para estudiar una amplia variedad de soluciones micelares.

El enfoque de la teoría de soluciones regulares para las micelas mixtas no ideales ha

sido extendida a mezclas multicomponentes mediante el desarrollo de expresiones para el coeficiente de actividad y parámetros de interacción.

La teoría de las soluciones regulares asume que la entropía de exceso es cero y por lo tanto el calor de exceso es el que domina el proceso de mezclado. Mediciones calorimétricas de mezclas micelares han demostrado que esta consideración no se cumple en muchos sistemas [32], [45] y [46] por lo cual el enfoque de esta teoría ha sido criticado en sus fundamentos. No obstante la teoría de las soluciones regulares ha demostrado ser una base fuerte en la descripción del comportamiento de sistemas micelares mixtos.

Se han desarrollado otros modelos para estudiar el comportamiento no ideal de las micelas mixtas. Estas incluyen modelos de separación de pseudo fases basadas en la ecuación de Gibbs-Duhem [47] y [48], este enfoque tiene la ventaja de que no asume una forma particular para la energía libre de mezclado, no predice la CMC, pues usa CMC experimentales para calcular otras propiedades del sistema.

Otros enfoques que usan múltiples parámetros han sido desarrollados. Estos enfoques incluyen modelos que toman en cuenta explícitamente la entropía de exceso, el contraíón y la contribución de grupos.

Modelo de acción de masas

En los modelos de acción de masas el potencial químico depende del número de agregación de la micela y la micelización es descrita como un proceso de equilibrio donde micelas de diferentes tamaños están presentes [?] y [49]. Debido a que el enfoque de acción de masas considera que un número finito de micelas está presente formalmente en todas las concentraciones, es necesario definir a la CMC_{mez} como la concentración de tensoactivo en la cual sólo una fracción pequeña de las moléculas de tensoactivo existen como micelas en el sistema. Los modelos pueden ser simplificados asumiendo que las micelas son monodispersas [?]. Kamrath y Franses han desarrollado modelos de acción de masa para mezclas ideales binarias

de tensoactivos no iónicos y también de tensoactivos iónicos con el mismo grupo polar, así como mezclas iónico-no iónico. Debido al gran número de parámetros que se requiere y la complejidad de los modelos de acción de masas comparados con los modelos de separación de pseudo fases, se han aplicado a un reducido número de sistemas.

Modelos moleculares

Las teorías moleculares para la predicción a priori de la micelización mixta han sido desarrolladas usando expresiones termodinámicas moleculares para la energía libre de la formación de micelas basadas en contribuciones a la energía libre de una gran variedad de diferentes interacciones moleculares y propiedades. Estas pueden ofrecer una relación entre la geometría molecular, tamaño y naturaleza química de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos con las propiedades macroscópicas de los sistemas mixtos [50]. La termodinámica estadística para estudiar las mezclas ideales de agregados de tensoactivos también ha sido explorada [51].

Nagarajan [52] propuso por primera vez un enfoque molecular tanto para el comportamiento ideal como no ideal de sistemas binarios. Otros importantes desarrollos en el modelado molecular han sido presentados por Puvvada y Blankschtein [53].

4.1 Modelos básicos

Los modelos más ampliamente aplicados en el tratamiento de sistemas mixtos de tensoactivos utilizan un enfoque termodinámico de equilibrio simplificado que asume que la micela mixta puede ser tratada como una fase separada [32], [54], [55] y [56]. Este enfoque de separación de pseudo fases representa un caso límite donde el número de moléculas en el agregado se hace un número muy grande, normalmente se aproxima al infinito. El uso de este enfoque simplifica grandemente el modelado de las propiedades de sistemas de mezclas complejas.

El punto de partida para desarrollar este modelo es considerar los potenciales químicos de varios tensoactivos en solución. En el equilibrio el potencial químico de un tensoactivo tiene el mismo valor en cualquier parte del sistema. Esto provee de una unión útil entre los monómeros de tensoactivo en la solución y aquéllos que se encuentran formando las micelas.

En un sistema de tensoactivos no iónicos el potencial químico del componente i en solución puede ser expresado por ecuación 4.2

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i^m \quad (4.2)$$

en términos del potencial químico estándar μ_i° y la concentración del monómero C_i^m . En la CMC o por arriba de ella, en un sistema de una sola especie, la expresión sería 4.3.

$$\mu_i^{Mo} = \mu_i^\circ + RT \ln CMC_i \quad (4.3)$$

donde μ_i^{Mo} es el potencial químico para un sistema con un solo componente, μ_i° es el potencial químico estándar, CMC_i es la CMC del componente puro. El potencial químico en el sistema micelar mixto puede ser expresado como

$$\mu_i^M = \mu_i^{Mo} + RT \ln f_i X_i \quad (4.4)$$

donde f_i y X_i son el coeficiente de actividad y la fracción mol del componente i . Puesto que el potencial químico de las especies monoméricas debe ser igual al de la especie en las micelas en el equilibrio, combinando las ecuaciones 4.2 a 4.4 se obtiene 4.5.

$$C_i^m = f_i X_i CMC_i \quad (4.5)$$

que da la concentración del monómero en términos de la composición micelar de la mezcla, un coeficiente de actividad y la CMC del componente puro. Hay que notar que mientras este enfoque no incluye explícitamente el efecto de los contraiones puede ser aplicado con éxito a sistemas que contienen tensoactivos iónicos.

4.1.1 CMC en micelas mixtas

En la CMC mixta (CMC_{mez}) la concentración del monómero del componente tensoactivo es igual a la fracción molar del tensoactivo en el sistema (α_i) veces la CMC. Esto puede ser combinado con la restricción de que la suma de las fracciones molares en la micela debe ser igual a la unidad, lo cual conduce a la ecuación 4.6.

$$\frac{1}{CMC_{mez}} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{f_i CMC_i} \quad (4.6)$$

Esta ecuación proporciona las CMC_{mez} en términos de las fracciones molares de cada uno de los componentes, las CMCs de los componentes puros y los coeficientes de actividad en la micela mixta. Esta expresión ha sido probada en la descripción de una amplia variedad de sistemas mixtos incluyendo tensoactivos iónicos aunque no toma en cuenta explícitamente a los contraiones.

En los sistemas ideales donde los coeficientes de actividad f_i son iguales a la unidad el cálculo de la CMC_{mez} en sistemas micelares involucra simplemente a la suma de los términos. Para sistemas no ideales primero se debe determinar los coeficientes de actividad.

4.1.2 Fracciones molares micelares y concentraciones de monómeros

Las expresiones generalizadas para concentraciones de monómeros y fracciones molares de tensoactivos en sistemas micelares mixtos no ideales se pueden desarrollar fácilmente. Un balance de masa combinado con la ecuación 4.5 conlleva a la ecuación 4.8.

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i C}{C + f_i CMC_i - M} = 1 \quad (4.7)$$

donde M es la suma de las concentraciones de los monómeros.

$$M = \sum_{i=1}^n C_i^m \quad (4.8)$$

Una vez calculados los coeficientes de actividad de la solución se puede calcular la concentración total de los monómeros y las fracciones molares en la micela con las ecuaciones 4.9 y 4.10.

$$C_i^m = \frac{\alpha_i f_i C M C_i}{C + f_i C_i^* - M} \quad (4.9)$$

$$x_i = \frac{\alpha_i C}{C + f_i C M C_i - M} \quad (4.10)$$

4.1.3 Mezclas no ideales

Las interacciones entre moléculas de tensoactivos en las micelas provienen de dos fuentes. La primera de estas está basada en la tendencia de la auto asociación espontánea o efecto hidrofóbico [57] que favorece la formación de agregados de tensoactivo relativamente grandes con las cadenas hidrofóbicas en el interior del agregado y las cabezas hidrofílicas en la superficie que entra en contacto con el agua. Puesto que esto no depende específicamente del grupo que forma la cabeza del tensoactivo, este proceso tiende a favorecer la formación de agregados mixtos y representa la base del mezclado ideal en las micelas. La segunda fuente involucra las interacciones entre diferentes cabezas hidrofílicas; aquí las interacciones electrostáticas y de otros tipos pueden conducir a un comportamiento no ideal que consiste en abatir substancialmente la CMC y las tensiones interfaciales si se comparan con las soluciones de tensoactivos puros.

4.1.4 Coeficientes de actividad

Desde el punto de visto de la termodinámica, la no idealidad en mezclas es adecuadamente descrita por los coeficientes de actividad que representan la fracción mol efectiva de un componente dado. Por definición los coeficientes de actividad son iguales a la unidad para mezclas ideales o para componentes puros, y en el presente caso son definidos con referencia

a una pseudo fase de tensoactivo, es decir una micela mixta. En mezclas no ideales los coeficientes de actividad son usualmente menores que la unidad.

Una forma generalizada de los coeficientes de actividad en una pseudo fase micelar para sistemas binarios puede ser desarrollada considerando la termodinámica de mezclado. La energía libre de exceso de mezclado para dos líquidos, G^E , puede ser expresada como la ecuación 4.11.

$$G^E = RT(X_1 \ln f_1 + (1 - X_1) \ln f_2) \quad (4.11)$$

Si se toman las derivadas parciales con respecto a X_i se obtiene la ecuación 4.12

$$\left[\frac{\partial G^E}{\partial X_1} \right]_{T,P} = RT(\ln f_1 - \ln f_2) \quad (4.12)$$

y a partir de esta se obtiene los coeficientes de actividad.

$$\ln f_1 = \frac{1}{RT} \left[G^E + (1 - X_1) \frac{\partial G^E}{\partial X_1} \right] \quad (4.13)$$

$$\ln f_2 = \frac{1}{RT} \left[G^E + X_1 \frac{\partial G^E}{\partial X_1} \right] \quad (4.14)$$

La energía libre de exceso de una mezcla se puede definir como en la ecuación 4.15.

$$G^E = H^E - TS^E \quad (4.15)$$

4.1.5 Aproximación de la solución regular

La aproximación de la solución regular es introducida asumiendo que la entropía de exceso es cero. Esto lleva a sustituir la entalpía de exceso por la energía libre de exceso. Para una mezcla binaria, ecuación 4.16

$$H^E = \beta X_1(1 - X_1)RT \quad (4.16)$$

donde β es un parámetro adimensional que multiplicado por RT representa la diferencia neta entre la energía de interacción de sistemas mezclados y no mezclados. La forma de esta expresión corresponde al término principal en la descripción de un modelo de malla de una mezcla de líquidos. β es un parámetro que depende de la temperatura. La sustitución de la ecuación 4.16 en la expresión general para los coeficientes de actividad lleva a las siguientes expresiones 4.17 y 4.18.

$$f_1 = \exp\beta(1 - X_1)^2 \quad (4.17)$$

$$f_2 = \exp\beta X_1^2 \quad (4.18)$$

Se observa que estas expresiones son simétricas con respecto a la composición del tensoactivo. Una forma alternativa para el parámetro de interacción, W , con dimensiones de energía ha sido utilizado en otros trabajos [35], [58]. Este parámetro está relacionado con β con la ecuación 4.19.

$$\beta = \frac{W}{RT} \quad (4.19)$$

En la aproximación de solución regular donde la entropía de exceso de mezclado es cero, el parámetro β puede ser interpretado formalmente como un parámetro que representa el calor de exceso de la mezcla. Sin embargo mediciones calorimétricas muestran una pobre correlación con β determinados independientemente a partir de medidas de CMC indicando que las consideraciones de la aproximación de solución regular no son válidas en muchas mezclas binarias de tensoactivos. Es interesante notar que observaciones similares son hechas en mezclas no ideales de líquidos donde la aproximación de solución regular provee de una buena descripción de energías libres de exceso de mezclado pero los calores de mezclado frecuentemente son pequeños. Esta situación se puede considerar como una cancelación de errores donde el error en el calor de mezclado es cancelado por la consideración de que la

entropía de exceso es cero.

En el caso de los sistemas de tensoactivos mixtos esta situación ha llevado a sugerir que el parámetro β puede ser interpretado más generalmente como una energía libre de exceso de mezclado y que coincide con el criterio de la solución regular solamente cuando la entropía de mezclado es cero. Aquí se asume que la forma funcional de la ecuación 4.16 provee una descripción de la energía libre de exceso de mezclado produciendo los mismos coeficientes de actividad. Para encontrar los coeficientes de actividad usando la aproximación de solución regular deben obtenerse primero las fracciones molares micelares. Para un valor dado de β éstos son obtenidos iterativamente resolviendo la expresión 4.20.

$$\frac{\alpha_1 CMC_2 f_2 (1 - X_1)}{\alpha_2 CMC_2 f_1 X_1} = 1 \quad (4.20)$$

Y posteriormente sustituirlas en las ecuaciones 4.17 y 4.18.

El parámetro de interacción β en una mezcla binaria puede determinarse de la CMC de la mezcla y la CMCs de los tensoactivos puros mediante la solución iterativa para X_i en la ecuación 4.21.

$$\beta = \frac{\ln \left[\frac{\alpha_1 CMC_{mez}}{X_1 CMC_1} \right]}{(1 - X_1)^2} = \frac{\ln \left[\frac{\alpha_2 CMC_{mez}}{(1 - X_1) CMC_2} \right]}{X_1^2} \quad (4.21)$$

4.2 Mezcla donde uno de los componentes no forma micelas

Existen casos en los cuales uno de los componentes no forma micelas, como es el caso del alcohol lineal, estos materiales son ingredientes comunes en la formulación de tensoactivos y sería muy útil aplicar una teoría de micelas mixtas, de la misma manera que en una mezcla de dos ingredientes que forman micelas. Para un componente como el n -alcohol disuelto en agua el punto correspondiente a la separación de fase sería simplemente el límite de solubilidad.

El uso de la solubilidad en vez de la CMC permitiría la aplicación del modelo. De hecho, esta aproximación trabaja bien como se puede ver en la figura (4.1) [59].

Para los datos de CMC de mezclas de DSS (doudecil sulfato de sodio) y *n*-hexanol, los valores de CMC son las concentraciones totales de la mezcla y no solo las del DSS. La solubilidad del *n*-hexanol en agua a 273.15 K es de $0.59 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Usando esto en lugar de la CMC y tomando la CMC de la mezcla con una fracción mol del *n*-hexanol igual a 0.476 manteniendolo como punto fijo, se puede obtener la línea que se muestra en la figura (4.1) de la teoría de Holland y Rubingh para micelas mixtas no ideal. La congruencia con otros puntos es muy buena y apoya las consideraciones hechas en esta aproximación. El valor de $\beta = -1.94$, implica una moderada atracción debido tal vez a las interacciones ión dipolo.

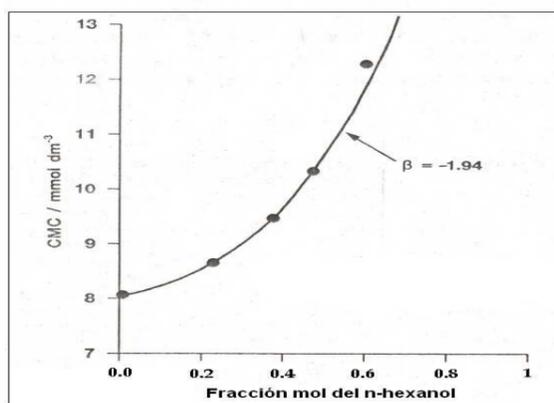


Figura 4.1: Datos de CMC de la mezcla SDS/*n*-hexanol. Límite de solubilidad puede ser usado para utilizar la teoría de micelas mixtas (Holland y Rubingh) [20].

Muchos componentes que no forman micelas con tensoactivos normales es posible que formen micelas y aún microemulsiones a bajas concentraciones, esto tomaría un límite de la fracción mol del componente que no forma micelas, que pueden tratarse de esta manera. Para el caso de mezclas de tensoactivos que no forman micelas la teoría de solución regular

se puede utilizar para explicar la variación de la tensión superficial con la fracción mol de las mezclas [60].

4.3 El sinergismo en mezclas de tensoactivos

El sinergismo se presenta en muchos casos al mezclar dos o más tensoactivos, este tipo de sistemas tienen características en común como las que se presentan a continuación:

- Cuando las desviaciones de la idealidad tienden a ser negativas, indica que hay interacciones atractivas entre los componentes.
- Cuando los grupos de las cabezas de tensoactivos de los dos componentes son muy similares, la no idealidad es muy pequeña. Un ejemplo de este comportamiento es la mezcla del metil sulfóxido y un óxido de fosfina.
- Las mezclas aniónicas-no iónicas muestran comportamiento no ideal por dos razones: a) el componente no iónico actúa parcialmente como un escudo entre las cabezas de los grupos aniónicos, b) hay atracción entre los componentes debido a las interacciones ión-dipolo.
- Las mezclas que muestran la mayor desviación de la idealidad son las mezclas aniónicas-catiónicas donde las atracciones fuertes de las fuerzas coulómbicas dominan la interacción.

Una de las definiciones de sinergismo es que éste ocurre si el límite de la tensión de una mezcla está por debajo de la predicha por la teoría ideal.

Un ejemplo práctico de las mezclas de tensoactivos se muestran en la figura (4.2), donde una mezcla de alquilbencen sulfuro (*LAS*) y duodecil sulfato de sodio dietoxilado (*AE₂S*) muestra la remoción de mugre contra fracción mol del *AE₂S*. Se muestra una mejor remoción de mugre en $\alpha=0.2$ donde se tiene un máximo [61].

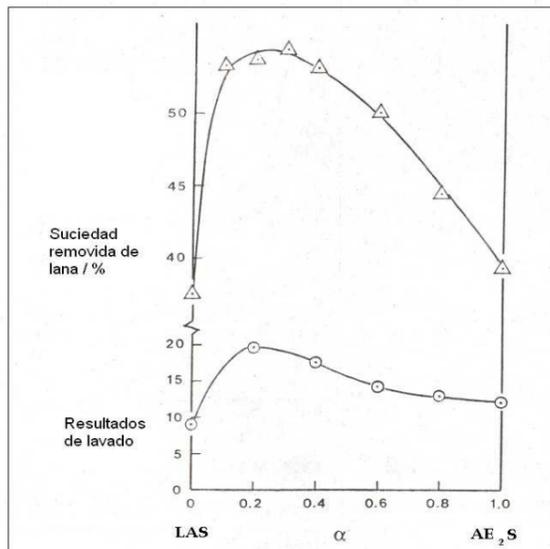


Figura 4.2: Desarrollo de la limpieza de una mezcla de alkilbencen sulfuro (LAS) y duodecil sulfato de sodio dietoxilado (AE₂S) contra la fracción mol de AE₂S [61].

El uso de la teoría de micelas mixtas no ideal ayuda a cuantificar considerablemente el grado de interacción responsable del sinergismo, pero en algunos casos especiales, el usar una mezcla de tensoactivos no es por el beneficio del sinergismo, sino que se debe a la drástica reducción de la concentración de monómero de uno de los dos componentes, un ejemplo son los shampoos que no irritan los ojos como los de bebé, los cuales contienen mezclas de tensoactivos aniónicos y zwitteriónicos, que producen menos irritación en piel y ojos que los que contienen sólo aniónicos, ya que el tensoactivo zwitteriónico reduce la concentración de monómero del tensoactivo aniónico que es el que gobierna la absorción y penetración en la piel [20].

4.4 El antagonismo en mezclas de tensoactivos

En situaciones donde β es positiva, hay antagonismo entre los componentes y el ejemplo más común es la mezcla de tensoactivos hidrocarbonados y fluorocarbonados. Shinoda y Nomura estudiaron una mezcla de tensoactivos $C_7F_{15}COONa$ y $C_{10}H_{21}SO_4Na$. Aplicando la teoría para mezclas no ideales con $\beta=1.07$ encuentran un máximo como se muestra en la figura (4.3) [62].

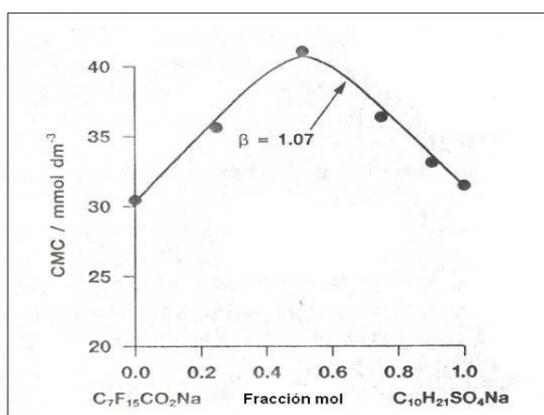


Figura 4.3: Comportamiento del G^E al aumentar la fracción molar de la micela $X_{C_8E_5}$ [62].

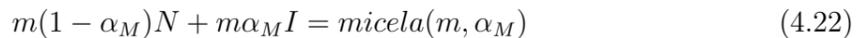
Un caso interesante es cuando la desviación positiva es grande. En la teoría de soluciones regulares, el límite para $\beta=+2$, más allá de este valor el sistema se vuelve inmisible. Shinoda y Nomura mostraron un ejemplo de $C_8F_{17}COONH_4$ y $C_{12}H_{25}CO_4NH_4$ [62]. Ellos calcularon $\beta=2.2$, interpretan que existen dos tipos diferentes de micelas de diferente composición, una rica en el tensoactivo fluorocarbonado y otra rica en el tensoactivo hidrocarbonado.

4.5 Modelo de Maeda

En 1995 Maeda [63] propone el modelo para analizar la estabilidad de micelas mixtas formadas por tensoactivos iónicos y no iónicos que a continuación se describe.

Para micelas mixtas formadas por surfactantes iónicos y no iónicos la interacción eléctrica es uno de los factores importantes que afectan la estabilidad. La estabilidad de las micelas mixtas ha sido analizada frecuentemente tomando como base la teoría de soluciones regulares y discutida en términos del parámetro de interacción β . Es pertinente introducir una medida más general de la estabilidad, la energía de micelización, G_{mic} .

Para el modelo se considera una reacción donde una micela mixta (de composición α_M) es formada a partir de $n(= m\alpha_M)$ especies iónicas denotadas por (I) y $(m - n)$ especies no iónicas (denotadas por N) en la solución, donde la composición es α_1 .



Se define el estado estándar como el estado puro hipotético (fracción mol igual a la unidad) a dilución infinita para tres especies: micelas, monómeros iónicos y monómeros no iónicos.

En este modelo la CMC_{mez} se puede calcular con la ecuación 4.23

$$\frac{CMC_{mez}}{CMC_{(I)}} = \frac{X_{(I)}}{\alpha_{(I)}} \exp(-B(1 - X_{(N)})^2) \quad (4.23)$$

donde N significa no iónico e I significa iónico y $B = -\beta$.

La estabilidad termodinámica de la micela es descrita por G_{mic} [64] que está dada en función de la fracción mol del componente iónico en una micela mixta, ecuación 4.24.

$$\frac{G_{mic}}{RT} = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_1^2 \quad (4.24)$$

Donde B_0 es un término independiente relacionado con la CMC del componente no iónico

$$B_0 = \ln C_1 \quad (4.25)$$

El segundo parámetro B_1 está relacionado con el cambio de energía libre estándar debida al reemplazo de un monómero no iónico por un monómero iónico, y el último coeficiente B_2 es equivalente a β en la teoría de soluciones regulares, ecuación 4.26

$$B_2 = -\beta \quad (4.26)$$

Finalmente los parámetros B_1 y B_2 están relacionados con los valores de CMC de los sistemas puros mediante la ecuación 4.27

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = B_1 + B_2 \quad (4.27)$$

De esta manera, una vez evaluado B_2 se puede obtener B_1 de la ecuación 4.27.

El tratamiento de Maeda revela que el proceso de transferencia de un monómero iónico a la micela no iónica tiene dos contribuciones: la interacción entre los grupos de las cabezas y la interacción entre cadenas hidrocarbonadas. Cuando las cadenas hidrocarbonadas son del mismo tamaño la contribución del grupo de la cabeza es más importante, mientras que cuando la cadena hidrocarbonada de la especie iónica es más larga que la de la especie no iónica, la interacción entre estas dos cadenas produce un valor de B_1 más negativo.

Capítulo 5

Desarrollo Experimental

5.1 Objetivos

Realizar, mediante la técnica de titulación isotérmica, un estudio termodinámico sistemático del comportamiento y formación de las micelas mixtas formadas por n-Octil- β -D-glucopiranosido (OGP) y alcoholes polietoxilados (C_iE_j).

5.1.1 Objetivos Particulares

1. Determinar experimentalmente los parámetros termodinámicos de la formación de micelas mixtas de tensoactivos no iónicos OGP y (C_8E_j).
2. Analizar la variación en los parámetros termodinámicos en función de la composición de la micela mixta.
3. Analizar la variación de la CMC en función de la composición y el tamaño del grupo etoxilado en los tensoactivos C_8E_j .
4. Determinar el valor del parámetro de interacción (β) para cada sistema (OGP- C_8E_j).

5.2 Hipótesis

1. Debido al número de grupos hidroxilo en las cabezas polares de los tensoactivos *OGP* y *C₈E_j* se tendrá un momento dipolar que permitirá al tensoactivo *C₈E_j* comportarse como un tensoactivo pseudo-iónico.
2. Mediante la técnica de calorimetría de titulación isotérmica y el uso de modelos es posible determinar los coeficientes de actividad de los tensoactivos participantes en la formación de micelas mixtas, y a partir de ellos hacer la caracterización termodinámica completa de estos sistemas.

5.3 Reactivos

AGUA (H₂O). Propiedades [65]: Masa molar (MM) 18.0152 g·mol⁻¹, punto de ebullición normal 373.15 K, punto de fusión normal 273.15 K y densidad 0.997047 g·cm⁻³, destilada, desionizada y desgasificada.

n – Octil – β – D – Glucopiransido (C₁₄H₂₈O₆) Polvo blanco cristalino. MM (292.369 ± 0.003) g·mol⁻¹, P.f. 340-341 K. Marca Anatrace con una pureza del 99 %, soluble en agua.

n – Octilpentaoxietileno (C₁₈H₃₈O₆) Líquido transparente, MM (350.490 ± 0.003) g·mol⁻¹. Marca Bachem con una pureza mayor de 97 %, soluble en agua.

n – Octiltetraoxietileno (C₁₆H₃₄O₅) Líquido transparente, MM (306.438 ± 0.003) g·mol⁻¹. Marca Bachem con una pureza mayor de 97 %, soluble en agua.

n – Octiltrioxietileno (C₁₄H₃₀O₄) Líquido transparente, MM (262.386 ± 0.003) g·mol⁻¹. Marca Bachem con una pureza mayor de 97 %, poco soluble en agua.

5.4 Equipo y Descripción

El equipo utilizado para las determinaciones calorimétricas es el Termal Activity Monitor (TAM) de Thermometric, Suecia (figura (5.1)) equipado con una unidad calorimétrica 2201, de alta sensibilidad. Este es un calorímetro de titulación a presión constante, en el que se puede variar la temperatura de la reacción que está ocurriendo en su interior. En este calorímetro se pueden monitorear una gran variedad de reacciones químicas y biológicas, tanto exotérmicas como endotérmicas. A manera de ejemplo, se puede obtener información de la estequiometría y extensión de una reacción química, cambios de fase, de estructura o de sistemas vivos.

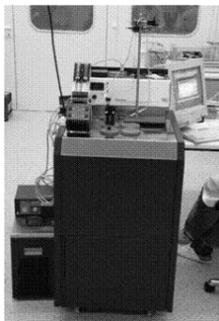


Figura 5.1: *Termal Activity Monitor (TAM) de thermometric, Suecia.*

Las reacciones pueden ser estudiadas variando la temperatura del aparato de 278-353 K.

El TAM cuenta con cuatro unidades individuales de medición los cuales son colocados en un baño de agua que mantiene constante la temperatura del sistema. Es posible medir, monitorear y caracterizar simultáneamente el calor desprendido o absorbido de hasta cuatro reacciones químicas diferentes a la misma temperatura.

El calor desprendido o absorbido por una muestra activa en la unidad de medición es detectado por medio de termopilas extremadamente sensibles conocidas como elementos Peltier, que actúan como generadores termoelectrónicos. Estos elementos son construidos de

materiales semiconductores capaces de responder a gradientes de temperatura de menos de una millonésima de grado Celsius.

La función de estos elementos es convertir la energía calorífica en una señal de voltaje proporcional al calor que fluye y los resultados son presentados como una medida de energía térmica producida por la muestra por unidad de tiempo.

El TAM tiene un panel de visualización en el frente y un intercambiador multiposición, los cuales al utilizarse juntos permiten el acceso a toda la información que se quiera conocer del experimento sin interrumpir las mediciones. Las dos principales funciones de este sistema son: a) El control preciso de las condiciones isotérmicas en el baño de agua. b) La detección de los eventos térmicos por el sistema.

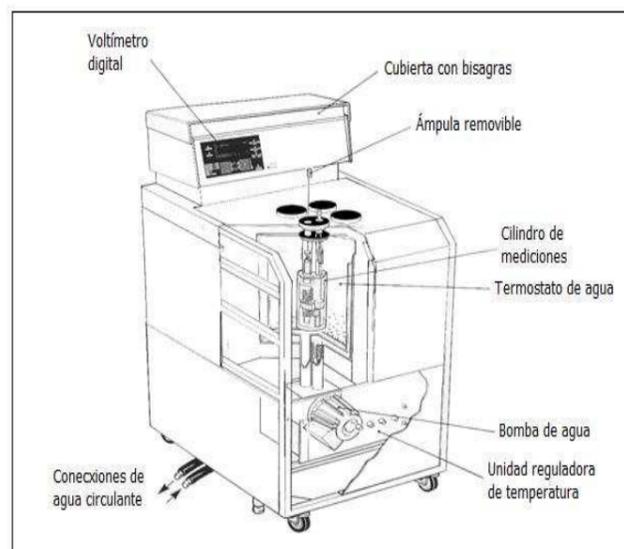


Figura 5.2: Principales partes de calorímetro TAM [13].

Las funciones de los principales componentes del TAM se muestran en la figura (5.2) y son los siguientes:

Voltímetro digital: Constituye parte de una pantalla visualizadora, en la que se observa

el avance del experimento seleccionando el canal donde se ha insertado la muestra; la temperatura del sistema y los indicadores de la eficiencia con la cual está trabajando el baño térmico.

Cubierta con bisagras: Protegen el panel de control, en el cual se encuentra un intercambiador con 7 posiciones para cada canal que permite seleccionar en un intervalo de 3 a 3000 μW para establecer la sensibilidad a la cual se trabaja, un potenciómetro para realizar un ajuste fino y una unidad de calibración con la cual es posible conectar el TAM a una computadora.

Ámpulas de reacción: Son instrumentos que contienen en su parte inferior a la celda de reacción, y en su parte superior un motor que impulsa a un agitador que se encuentra dentro de la celda de reacción. El TAM cuenta con dos ámpulas de reacción a montar, una que contiene una celda donde se coloca la muestra y otra que contiene una referencia, y cada una de ellas tiene un estrecho canal por el cual pasa una cánula exterior que va a dar al interior de la celda, con el fin de que pueda ser inyectado el reactivo desde el exterior y comience la medición del calor de reacción.

Ámpulas removibles: Tienen la función de proteger del exterior a los canales del TAM en ausencia de ámpulas de reacción.

Cilindro de mediciones: En el interior de los mismos se encuentran los elementos Peltier y es también el lugar donde quedan insertadas las celdas de muestra y referencia, listas para que sea inyectado el reactivo desde el exterior y comience la medición del calor de reacción.

Termostato de agua: Está constituido por un baño de agua de $25 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. El agua circula continuamente por una bomba en un tanque de acero inoxidable, en el que está contenido el cilindro de mediciones (unidad calorimétrica).

Bomba de agua: Permite que el agua circundante al cilindro de mediciones en el tanque de acero inoxidable recircule hacia fuera y hacia dentro para mantener la temperatura de trabajo constante.

Unidad reguladora de temperatura: En ésta se puede seleccionar la temperatura a la cual

se desea trabajar en el TAM por medio de una combinación de perillas.

Conexiones de agua que recircula del exterior: Están unidas a dos bombas de agua externas las cuales ayudan a mantener la temperatura constante al interior del TAM.

5.5 Metodología

Toda el agua utilizada en la preparación de las soluciones y en la preparación del experimento fue previamente destilada (Barnstead, Mega-Pure system, $4.16 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), desionizada (Barnstead, Nanopure con resistividad de $18 \text{ M}\Omega$) y sonicada por $1.2 \times 10^2 \text{ s}$ (sonicador, Cole-Palmer 8892).

Primero se realizó una valoración del método para ver si eran reproducibles los datos con otros reportados en la literatura para tensoactivos puros. Después se prepararon soluciones acuosas de las siguientes mezclas de tensoactivo: $OGP - C_8E_5$, $OGP - C_8E_4$ y $OGP - C_8E_3$ cambiando la fracción molar del tensoactivo C_iE_j desde 0 hasta 1 en la mezcla binaria. Las soluciones fueron preparadas por pesada (Ohaus Analytical plus) a una concentración aproximada 225 mM y después fueron sonicadas por 3600 s. El agua destilada, desionizada y sonicada se utilizó como disolvente para todas las soluciones preparadas.

Todas las mediciones calorimétricas fueron hechas a 298.15 K. Se realizaron entre 40 y 50 titulaciones con diferentes volúmenes de titulación de acuerdo al tipo de mezcla y sistema con que se trabajó.

Las celdas (muestra y referencia) contenían de 2.5×10^{-6} a $3 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ de agua destilada, desionizada y sonicada dependiendo del volumen de inyección con el que se trabajó.

Las jeringas (muestra y referencia) de $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ marca Hamilton, antes de ser utilizadas fueron lavadas cinco veces con agua desionizada y después lavadas nuevamente 2 veces con la solución a utilizar. Las celdas fueron lavadas con agua desionizada y acetona; después fueron secadas con nitrógeno y siempre se usaron guantes para su manejo.

Una vez que la solución fue sonicada, se llenó la jeringa muestra y se colocó en el equipo,

mientras que la jeringa de referencia fue llenada únicamente con agua destilada, desionizada y sonicada.

Todos los experimentos se llevaron a cabo con agitación constante, los agitadores utilizados fueron de oro (14k). Todas las variables experimentales dependientes del instrumento, así como el número de inyecciones, volumen por inyección, tiempo de titulación, tiempo de línea base, tiempo de calibración, etc., se programaron desde el soporte del software que incluye el TAM (Digitam 5). Una vez fijados todos estos parámetros experimentales para la realización de un experimento, éste se realizó de forma automática por el equipo.

5.6 Determinación de la CMC_{mez} y ΔH_{desmic} .

Los resultados calorimétricos obtenidos del equipo se presentan en potenciogramas, en los cuales se representa potencia (μW) vs tiempo (figura (5.3)). La primera y la última señales corresponden a las calibraciones que realiza el equipo automáticamente, y corresponden a procesos exotérmicos; las demás señales corresponden a las titulaciones. El área de cada señal es equivalente al calor liberado (áreas positivas) o absorbido (áreas negativas) del proceso que se esté llevando a cabo.

Para obtener la concentración de tensoactivo después de cada inyección se elaboró una hoja de cálculo, que proporciona los datos de concentración en la celda de reacción (molaridad, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) por cada inyección a la celda de muestra. Las áreas de cada señal se determinan con el mismo programa Digitam, una vez que el experimento ha terminado. A partir de los datos de concentración y los datos de las áreas se determina la CMC_{mez} y el ΔH_{desmic} .

La gráfica de calor (Q_i) contra concentración en la celda se muestra en la figura (5.4). El proceso de micelización de muchos compuestos tiene una forma sigmoideal a la cual se ajusta perfectamente la ecuación de Boltzmann (5.1), donde Q_{max} y Q_{min} son los valores que se registran antes y después del punto de inflexión interpretado como (CMC_{mez}) y el parámetro d está relacionado con la pendiente de la curva alrededor del punto de inflexión.

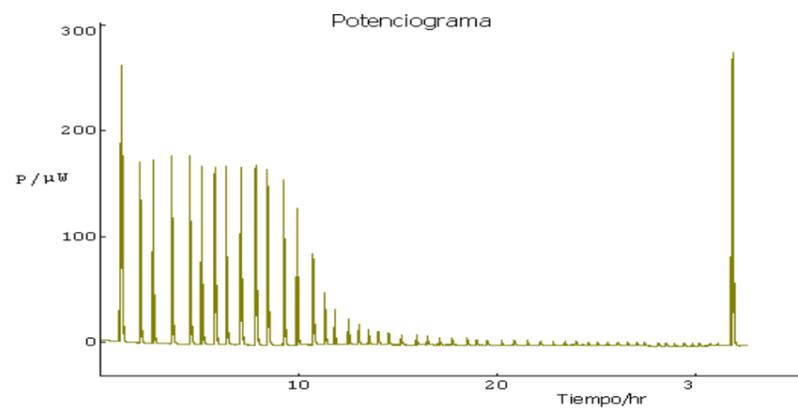


Figura 5.3: Potenciograma del sistema mixto (OGP-C8E5)-agua.

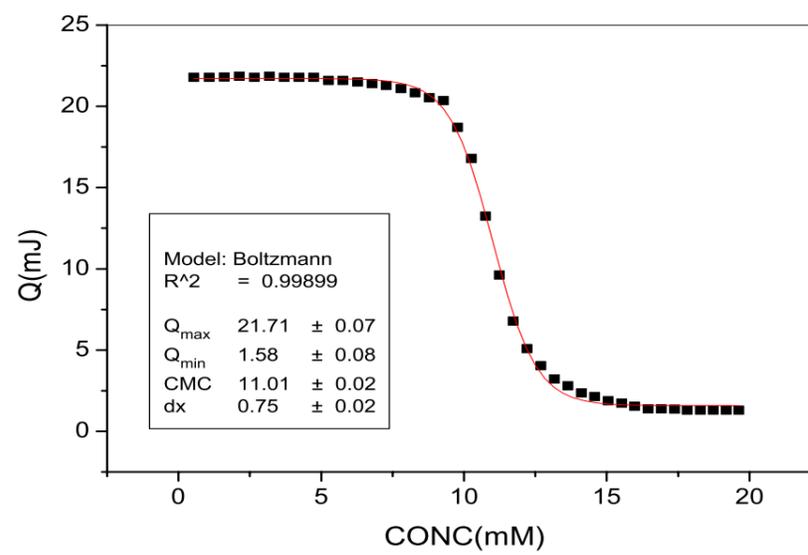


Figura 5.4: La gráfica de calor (Q_i) contra concentración muestra una forma sigmoideal.

La diferencia entre el $Q_{max}-Q_{min}$ es el cambio de entalpía del proceso de desmicelización ($\Delta H_{desmicce}$) a presión constante.

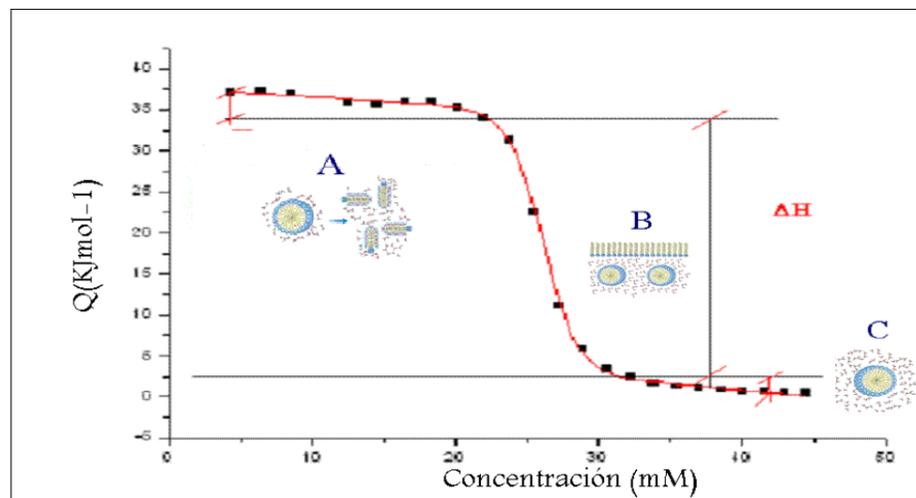


Figura 5.5: Gráfica de calor (Q_i) contra concentración ($CONC(\text{mM})$), muestra que la parte final e inicial de la gráfica tienen una pendiente diferente de cero.

En el caso de los tensoactivos estudiados en este trabajo la ecuación de Boltzmann fue modificada para tomar en cuenta que la parte inicial y final de la gráfica se comportan como una línea recta con pendiente diferente de cero, por lo cual Q_{max} y Q_{min} quedan expresadas por las ecuaciones 5.2 y 5.3. Figura (5.5).

$$Q_i = \frac{Q_{max} - Q_{min}}{1 + \exp\left(\frac{[C] - CMC_{mez}}{d}\right)} + Q_{min} \quad (5.1)$$

$$Q_{max} = \left(\frac{A1 - A10}{CMC - d}\right) * [C] + A10 \quad (5.2)$$

$$Q_{min} = \left(\frac{A20 - A2}{CMC - d}\right) * [C] + A2 \quad (5.3)$$

Capítulo 6

Resultados y Discusión

La CMC de las mezclas estudiadas considerando comportamiento ideal fueron obtenidas utilizando la ecuación 4.1 revisada en el capítulo 4, y adaptada para una mezcla de dos componentes.

$$\frac{1}{CMC_{mez}} = \frac{\alpha_1}{CMC_1} + \frac{\alpha_2}{CMC_2} \quad (6.1)$$

donde α_1 y α_2 son las fracciones molares en la solución de los tensoactivos *OGP* y C_8E_j cuyas CMCs son CMC_1 y CMC_2 respectivamente.

De acuerdo a la teoría de soluciones regulares aplicada para micelas mixtas por Rubingh y Holland [32], la CMC de las mezclas estudiadas fueron obtenidas mediante la ecuación 6.2,

$$\frac{1}{CMC_{mez}} = \frac{\alpha_1}{f_1 CMC_1} + \frac{\alpha_2}{f_2 CMC_2} \quad (6.2)$$

donde α_1 es la fracción molar de C_iE_j en la mezcla binaria de tensoactivos (*OGP* – C_iE_j); f_1 y f_2 son los coeficientes de actividad de los tensoactivos C_iE_j y *OGP* respectivamente, y CMC_1 y CMC_2 son las CMCs de los sistemas simples C_iE_j en agua y *OGP* en agua respectivamente. Para el caso ideal $f_1 = f_2 = 1$

La naturaleza y fuerza de las interacciones entre los dos tensoactivos en un sistema mixto

son determinadas calculando los valores del parámetro β (una medida de estas interacciones), usando la CMC_{mez} obtenida mediante calorimetría en este estudio.

Considerando el modelo de separación de pseudo fases para la micelización, Rubingh derivó la siguiente ecuación 6.3, analizada en el capítulo 4.

$$1 = \frac{(X_1)^2 \ln \left[\frac{\alpha_1 CMC_{mez}}{X_1 CMC_1} \right]}{(1 - X_1)^2 \ln \left[\frac{\alpha_2 CMC_{mez}}{(1 - X_1) CMC_2} \right]} \quad (6.3)$$

Donde X_1 es la fracción molar del tensoactivo 1 en la micela. La ecuación anterior fue resuelta iterativamente para obtener el valor de X_1 , y posteriormente evaluar el parámetro de interacción β mediante la ecuación 6.4.

$$\beta = \frac{\ln \left[\frac{\alpha_1 CMC_{mez}}{X_1 CMC_1} \right]}{(1 - X_1)^2} \quad (6.4)$$

Los valores negativos de β indican sinergismo y los valores positivos antagonismo ([64]).

Los coeficientes de actividad ([66]) de los tensoactivos en la mezcla están relacionados con la concentración del tensoactivo en la micela mixta por las ecuaciones 6.5 y 6.6, que a su vez se relacionan con la G^E por la ecuación 6.7 revisadas en el capítulo 4.

$$f_1 = \exp\beta(1 - X_1)^2 \quad (6.5)$$

$$f_2 = \exp\beta(X_1)^2 \quad (6.6)$$

$$G^E = RT(X_1 \ln f_1 + (1 - X_1) \ln f_2) \quad (6.7)$$

La CMC_{mez} del modelo de Maeda se ajustó a los datos de CMC_{mez} experimentales con la siguiente ecuación 6.8

$$\frac{CMC_{mez}}{CMC_{(I)}} = \frac{X_{(I)}}{\alpha_{(I)}} \exp(-B(1 - X_{(N)})^2) \quad (6.8)$$

donde N significa no iónico, I significa iónico y $B = -\beta$.

6.1 Sistema $OGP - C_8E_5$

La tabla 6.1 presenta los valores de CMC_{mez} y $\Delta H_{desmicc}$ obtenidos como se describe en el capítulo 5, a partir de los datos de calorimetría de titulación isotérmica para el sistema mixto ($OGP - C_8E_5$) en agua, variando la proporción OGP/C_8E_5 a 298.15 K.

La figura (6.1) representa gráficamente el comportamiento de la CMC_{mez} del sistema mixto ($OGP - C_8E_5$) en agua a 298.15 K, en función de $\alpha_{C_8E_5}$. Los rombos corresponden a los datos experimentales, la línea punteada roja representa el comportamiento ideal calculado mediante la ecuación 6.1 y la línea sólida azul corresponde a la predicción del modelo no ideal de Holland y Rubingh con $\beta = -1.2 = \text{constante}$.

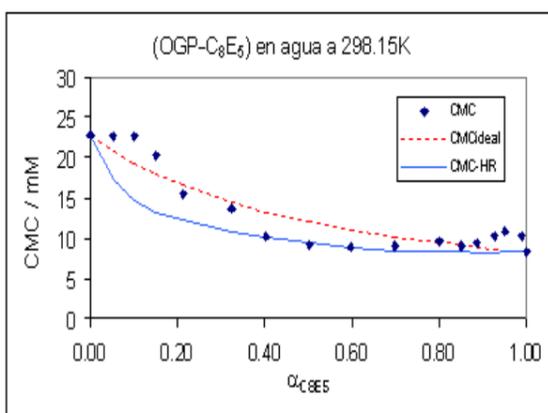


Figura 6.1: Comportamiento del sistema mixto ($OGP - C_8E_5$) en agua a 298 K.

La tabla 6.2 presenta el parámetro de interacción (β); los coeficientes de actividad para

| $\alpha_{C_8E_5}$ | α_{OGP} | CMC_{mez} / mM | $\Delta H_{desmicice} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|-------------------|----------------|-------------------------|--|
| 0.00 | 1.00 | 22.78 ± 0.05 | -7.004 ± 0.418 |
| 0.05 | 0.95 | 22.70 ± 0.04 | -6.873 ± 0.175 |
| 0.10 | 0.90 | 22.50 ± 0.06 | -7.176 ± 0.308 |
| 0.15 | 0.85 | 20.30 ± 0.05 | -7.726 ± 0.328 |
| 0.21 | 0.79 | 15.52 ± 0.05 | -8.803 ± 0.319 |
| 0.32 | 0.68 | 13.69 ± 0.04 | -9.282 ± 0.188 |
| 0.40 | 0.60 | 10.05 ± 0.03 | -9.993 ± 0.166 |
| 0.50 | 0.50 | 9.23 ± 0.06 | -11.514 ± 0.757 |
| 0.60 | 0.40 | 8.86 ± 0.03 | -11.685 ± 0.187 |
| 0.70 | 0.30 | 9.01 ± 0.03 | -12.229 ± 0.240 |
| 0.80 | 0.20 | 9.57 ± 0.02 | -12.655 ± 0.119 |
| 0.85 | 0.15 | 8.93 ± 0.07 | -12.939 ± 0.187 |
| 0.89 | 0.11 | 9.39 ± 0.03 | -13.228 ± 0.198 |
| 0.93 | 0.07 | 10.26 ± 0.03 | - |
| 0.95 | 0.05 | 10.93 ± 0.03 | -13.598 ± 0.224 |
| 0.99 | 0.01 | 10.38 ± 0.03 | -14.49 ± 0.686 |
| 1.00 | 0.00 | 8.25 ± 0.02 | -14.463 ± 0.183 |

Tabla 6.1: Valores de CMC_{mez} y $\Delta H_{desmicice}$ del sistema mixto ($OGP - C_8E_5$) en agua a 298.15 K.

el C_8E_5 (f_1) y el OGP (f_2), la CMC_{mez} que predice el modelo de Holland y Rubingh y la CMC_{mez} ideal para el sistema mixto ($OGP - C_8E_5$) en agua a 298.15 K en función de la fracción molar del C_8E_5 en la solución ($\alpha_{C_8E_5}$) y la fracción molar del C_8E_5 en la micela ($X_{C_8E_5}$). No fue posible obtener los valores de β para $\alpha_{C_8E_5} > 0.85$ (y por tanto tampoco los de f_1 y f_2) debido a que en el proceso iterativo no se presenta convergencia.

| $\alpha_{C_8E_5}$ | $X_{C_8E_5}$ | β | f_1 | f_2 | CMC_{mez-HR} | CMC_{mez} ideal |
|-------------------|--------------|---------|-------|-------|----------------|-------------------|
| 0.00 | - | - | - | 1.000 | 22.67 | 22.67 |
| 0.05 | 0.05 | 1.09 | 0.340 | 0.997 | 17.25 | 20.78 |
| 0.10 | 0.07 | 1.67 | 0.352 | 0.995 | 14.75 | 19.30 |
| 0.15 | 0.27 | 0.60 | 0.526 | 0.917 | 13.25 | 17.96 |
| 0.21 | 0.43 | -0.28 | 0.679 | 0.799 | 12.25 | 16.49 |
| 0.32 | 0.56 | -0.24 | 0.790 | 0.689 | 10.76 | 14.49 |
| 0.40 | 0.59 | -1.20 | 0.821 | 0.655 | 10.03 | 13.32 |
| 0.50 | 0.65 | -1.27 | 0.865 | 0.600 | 9.35 | 12.08 |
| 0.60 | 0.71 | -1.20 | 0.905 | 0.544 | 8.88 | 11.09 |
| 0.70 | 0.80 | -0.88 | 0.952 | 0.467 | 8.51 | 10.20 |
| 0.80 | 0.93 | 0.20 | 0.994 | 0.357 | 8.29 | 9.45 |
| 0.85 | 0.99 | 1.49 | 1.000 | 0.312 | 8.23 | 9.12 |
| 0.89 | - | - | - | - | 8.19 | 8.88 |
| 0.93 | - | - | - | - | 8.19 | 8.63 |
| 0.95 | - | - | - | - | 8.19 | 8.52 |
| 0.99 | - | - | - | - | 8.23 | 8.30 |
| 1.00 | - | 1 | 1.000 | - | 8.25 | 8.25 |

Tabla 6.2: Valores de la fracción mol en la micela ($X_{C_8E_5}$), el parámetro de interacción (β), los coeficientes de actividad (f_1 y f_2), CMC_{mez} ideal y CMC_{mez} de acuerdo al modelo de Holland y Rubingh (CMC_{mez-HR}). Para el sistema mixto (OGP – C_8E_5) en agua a 298.15 K

Se observa que los valores de β dependen de la composición del sistema mixto. Para valores de $0 < \alpha_{C_8E_5} < 0.21$ y $0.85 < \alpha_{C_8E_5} < 1$, el comportamiento es antagónico, es decir, la CMC_{mez} real resulta ser mayor que la ideal debido a que no se favorece la formación de

las micelas. Para valores de $0.21 < \alpha_{C_8E_5} < 0.85$, el comportamiento es sinérgico lo cual indica que se favorece la formación de las micelas y esto se traduce en una disminución de la CMC_{mez} . La figura (6.2) presenta el cambio de entalpía de desmicelización ($\Delta H_{desmice}$) de este sistema como función de $\alpha_{C_8E_5}$. Se observa que el comportamiento es prácticamente lineal, es decir, muy cercano al ideal por lo cual los valores de β obtenidos son pequeños. Este hallazgo corrobora los resultados obtenidos por Holland en el sentido de que para mezclas de tensoactivos no-iónico/no-iónico el parámetro β es ligeramente negativo ($-1 < \beta < 0$) indicando interacciones débiles, y más negativo ($-5 < \beta < -1$) para mezclas de tensoactivos catiónico/no-iónico y aniónico/no-iónico debido a efectos electrostáticos y de solvatación.

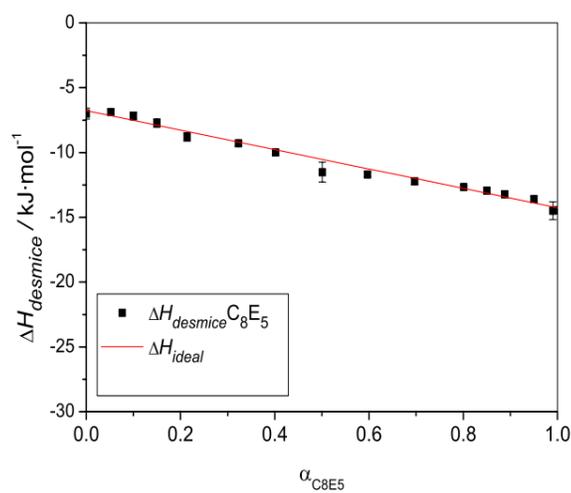


Figura 6.2: Comportamiento del $\Delta H_{desmice}$ en función de $\alpha_{C_8E_5}$.

La figura (6.3) representa a la fracción mol del C_8E_5 en la micela mixta ($X_{C_8E_5}$) contra la fracción molar del mismo componente en el sistema binario ($OGP - C_8E_5$) ($\alpha_{C_8E_5}$). En el intervalo de $0 < \alpha_{C_8E_5} < 0.3$ se observa un rápido incremento de la concentración de C_8E_5 en la micela. Después de este valor el incremento no es tan drástico y cuando se llega a un

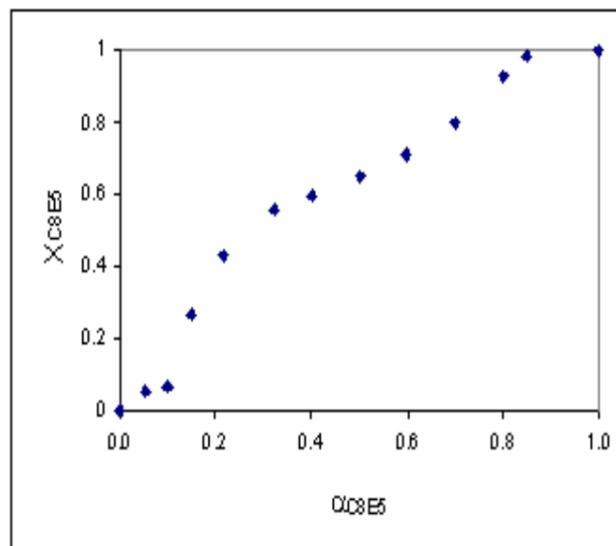


Figura 6.3: Fracción mol de la micela X_{C8E5} como función de la fracción mol del sistema binario ($OGP - C_8E_5$).

valor de $\alpha_{C8E5}=0.85$, $X_{C8E5}=1$, lo cual indica que no se forman micelas mixtas. También se observa que el comportamiento no es ideal, X_{C8E5} es diferente a α_{C8E5} .

Basándose en el modelo de Holland y Rubingh podemos decir que el C_8E_5 , que tiene una cabeza larga comparado con los demás tensoactivos estudiados, prefiere formar las micelas mixtas cuando α_{C8E5} es menor de 0.5, lo cual implica que en la superficie habrá una baja concentración del mismo. Esto puede deberse a que las interacciones entre cabezas polares juegan un papel determinante en la formación de las mismas, tal como sucede entre los tensoactivos iónicos, es decir el C_8E_5 actúa parcialmente como un escudo entre las cabezas de OGP (capítulo 4). En efecto, las cabezas de los tensoactivos estudiados contienen varios grupos polares haciendo que se comporten como tensoactivos pseudo iónicos, debido a esto se decidió aplicar un modelo desarrollado para la formación de micelas mixtas entre un tensoactivo iónico y otro no iónico, el modelo de Maeda [63].

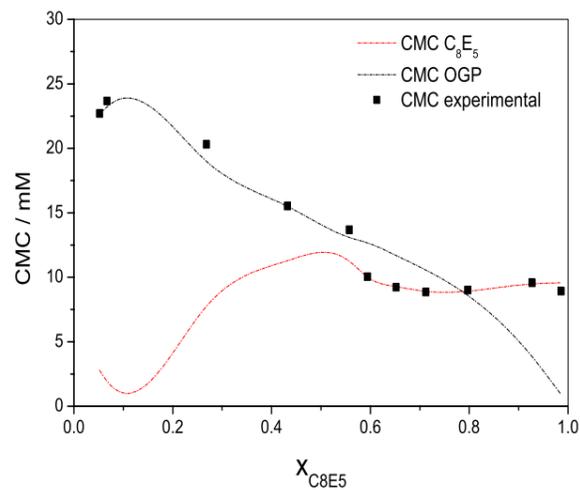


Figura 6.4: Ajuste del modelo de Maeda a la CMC, considerando fases pseudo iónicas

La figura (6.4) muestra la CMC_{mez} calculada para el sistema ($OGP - C_8E_5$) en agua a 298.15K, los puntos representan los datos experimentales; la línea roja representa la predicción del modelo de Maeda considerando al C_8E_5 como el tensoactivo pseudo iónico; la línea azul representa la predicción del modelo de Maeda considerando al OGP como el tensoactivo pseudo iónico. Como se observa en la gráfica la línea azul se ajusta en los primeros puntos, donde hay una mayor cantidad de OGP en la solución y existe un exceso el C_8E_5 en la micela mixta, $0 < X_{C_8E_5} < 0.5$, comportándose el OGP como un tensoactivo pseudo iónico. Después de esto se observa que la línea roja se ajusta en el intervalo de $0.5 < X_{C_8E_5} < 1$, que es la región donde se encuentra el C_8E_5 en exceso en la solución y en la micela mixta, comportándose como un tensoactivo pseudo iónico.

De acuerdo a la teoría de soluciones regulares que se menciona en el capítulo 4, teniendo los valores de β y los coeficientes de actividad se calculan las energías libres de exceso. Un

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $X_{C_8E_5}$ | 0.05 | 0.07 | 0.27 | 0.43 | 0.56 | 0.59 | 0.65 | 0.80 | 0.93 | 0.99 |
| $G^E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | -0.147 | -0.186 | -0.584 | -0.730 | -0.734 | -0.717 | -0.610 | -0.481 | -0.201 | -0.042 |

Tabla 6.3: Valores de la fracción mol en la micela ($X_{C_8E_5}$), y la energía libre de exceso (G^E)

postulado de la teoría menciona que la entropía de exceso, S^E , es cero por lo tanto la energía libre de Gibbs de exceso, G^E , y la entalpía de exceso, H^E , son iguales. Los valores de G^E contra $X_{C_8E_5}$ se presentan en la tabla 6.3 donde se ve que al aumentar la fracción $X_{C_8E_5}$ disminuye G^E hasta un mínimo alrededor de $X_{C_8E_5} = 0.55$ y después sube el valor hasta cero donde $X_{C_8E_5}=1$. En la figura (6.5) se observa el comportamiento descrito anteriormente. La posición del mínimo $X_{C_8E_5}>0.5$ se puede explicar debido a que la cabeza polar de C_8E_5 interactúa fuertemente con la cabeza del *OGP* por lo cual el modelo de Maeda se ajusta adecuadamente al considerar al C_8E_5 como un tenosactivo pseudo iónico.

6.2 Sistema *OGP* – C_8E_4

La tabla 6.4 presenta los valores de CMC_{mez} y $\Delta H_{desmice}$ obtenidos como se describe en el capítulo 5, a partir de los datos de calorimetría de titulación isotérmica para el sistema mixto (*OGP* – C_8E_4) en agua, variando la proporción *OGP*/ C_8E_4 a 298.15 K.

En la figura (6.6) se muestran los valores para el $\Delta H_{desmice}$ en función de la concentración de la mezcla binaria *OGP* – C_8E_3 . Se observa que el comportamiento no es ideal en $0.2 < \alpha_{C_8E_4} < 0.3$ y $0.7 < \alpha_{C_8E_4} < 0.8$ que corresponden a las zonas donde los valores de CMC también presentan máximos, es decir donde hay interacciones antagónicas.

La figura(6.7) representa gráficamente el comportamiento de la CMC_{mez} del sistema mixto (*OGP* – C_8E_4) en agua a 298.15 K, en función de $\alpha_{C_8E_4}$. Los triángulos corresponden a los datos experimentales, la línea punteada roja representa el comportamiento ideal calculado

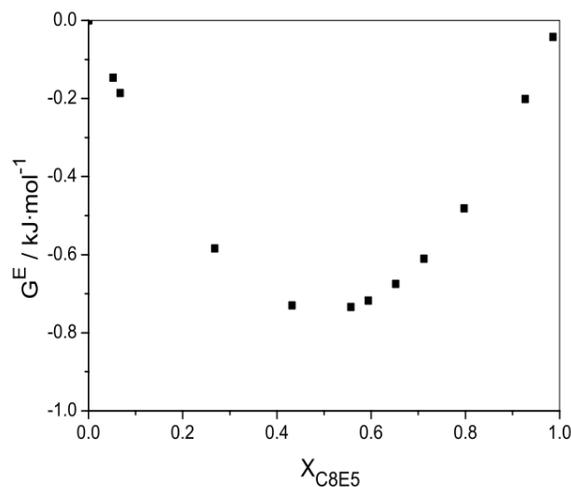


Figura 6.5: Comportamiento del G^E al aumentar la fracción molar de la micela X_{C8E5} .

mediante la ecuación 6.1 y la línea sólida azul corresponde a la predicción del modelo no ideal de Holland y Rubingh con $\beta = -1.12$.

La tabla 6.5 presenta el parámetro de interacción (β); los coeficientes de actividad para el C_8E_4 (f_1) y el OGP (f_2), la CMC_{mez} que predice el modelo de Holland y Rubingh y la CMC_{mez} ideal para el sistema mixto ($OGP - C_8E_4$) en agua a 298.15 K en función de la fracción molar del C_8E_4 en la solución (α_{C8E4}) y la fracción molar del C_8E_4 en la micela (X_{C8E4}). No fue posible obtener los valores de β , y por tanto de f_1 y f_2 , para $\alpha_{C8E5} > 0.70$ debido a que en el proceso iterativo no se presenta convergencia.

Al igual que en el sistema anterior, se observa que los valores de β dependen de la composición del sistema mixto. En este caso para valores de $0.70 < \alpha_{C8E4} < 1$, el comportamiento es antagónico, es decir, la CMC_{mez} real resulta ser mayor que la ideal debido a que no se favorece la formación de las micelas. Para valores de $0.00 < \alpha_{C8E4} < 0.70$, el comportamiento

| $\alpha_{C_8E_4}$ | α_{OGP} | CMC_{mez} / mM | $\Delta H_{desmicce} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|-------------------|----------------|-------------------------|---|
| 0.00 | 1.00 | 22.78 ± 0.05 | -7.004 ± 0.418 |
| 0.05 | 0.95 | 18.21 ± 0.04 | -6.985 ± 0.223 |
| 0.10 | 0.90 | 16.32 ± 0.06 | -7.51 ± 0.406 |
| 0.20 | 0.80 | 14.28 ± 0.05 | -8.084 ± 0.263 |
| 0.25 | 0.75 | 14.29 ± 0.05 | -6.847 ± 0.231 |
| 0.30 | 0.70 | 12.47 ± 0.05 | -7.072 ± 0.320 |
| 0.35 | 0.65 | 12.68 ± 0.05 | -7.768 ± 0.301 |
| 0.40 | 0.60 | 11.03 ± 0.07 | -8.255 ± 0.432 |
| 0.50 | 0.50 | 8.47 ± 0.05 | -9.507 ± 0.290 |
| 0.60 | 0.40 | 8.1 ± 0.05 | -10.262 ± 0.316 |
| 0.70 | 0.30 | 7 ± 0.05 | -9.794 ± 0.366 |
| 0.75 | 0.25 | 9.4 ± 0.07 | -9.025 ± 0.404 |
| 0.80 | 0.20 | 10.13 ± 0.05 | -10.627 ± 0.329 |
| 0.85 | 0.15 | 9.67 ± 0.06 | -11.731 ± 0.519 |
| 0.90 | 0.10 | 9.42 ± 0.06 | -11.489 ± 0.359 |
| 1.00 | 0.00 | 7.1 ± 0.05 | -10.08 ± 0.366 |

Tabla 6.4: Valores de CMC_{mez} y $\Delta H_{desmicce}$ del sistema mixto ($OGP - C_8E_4$) en agua a 298.15 K

es sinérgico lo cual indica que se favorece la formación de las micelas y esto se traduce en una disminución de la CMC_{mez} .

Comparando este sistema con el anterior se observa que al disminuir el tamaño de la cabeza polar (C_8E_5 a C_8E_4) el comportamiento sinérgico aparece no solamente cuando los tensoactivos se encuentran en proporción molar similar (α alrededor de 0.5) sino que también en toda la región de $0.00 < \alpha_{C_8E_4} < 0.70$, indicando que la adición de una pequeña cantidad

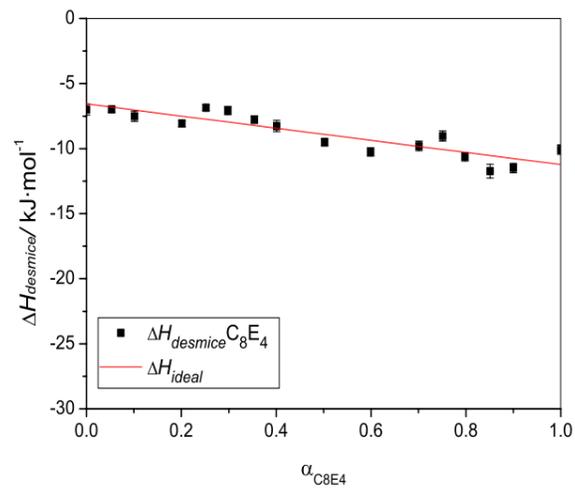


Figura 6.6: Comportamiento del $\Delta H_{desmice}$ en función de α_{C8E4} .

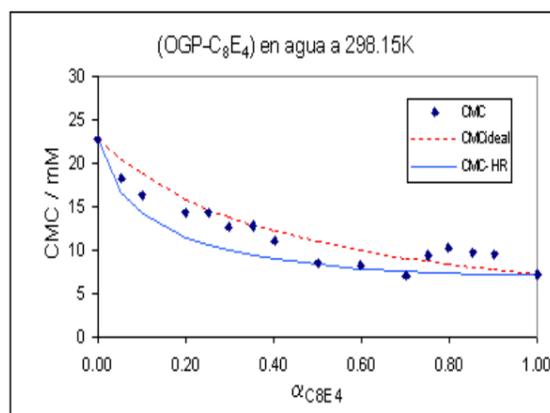


Figura 6.7: Comportamiento del sistema mixto (OGP - C_8E_4) en agua a 298 K.

de C_8E_4 favorece la formación de micelas. En la región de $0.7 < \alpha_{C8E4} < 1$ en sistema continua siendo antagónico.

| $\alpha_{C_8E_4}$ | $X_{C_8E_4}$ | β | f_1 | f_2 | CMC_{mez-HR} | $CMC_{mez\ ideal}$ |
|-------------------|--------------|---------|-------|-------|----------------|--------------------|
| 0.00 | - | - | - | 1.000 | 22.78 | 22.78 |
| 0.05 | 0.22 | -0.75 | 0.502 | 0.949 | 17.02 | 20.38 |
| 0.10 | 0.31 | -0.64 | 0.590 | 0.895 | 14.67 | 18.62 |
| 0.20 | 0.46 | -0.41 | 0.718 | 0.792 | 11.94 | 15.77 |
| 0.25 | 0.52 | -0.10 | 0.772 | 0.740 | 11.06 | 14.63 |
| 0.30 | 0.55 | -1.21 | 0.795 | 0.714 | 10.43 | 13.74 |
| 0.35 | 0.64 | -0.03 | 0.861 | 0.637 | 9.76 | 12.78 |
| 0.40 | 0.66 | -0.42 | 0.875 | 0.618 | 9.34 | 12.08 |
| 0.50 | 0.68 | -1.21 | 0.891 | 0.597 | 8.62 | 10.81 |
| 0.60 | 0.73 | -1.12 | 0.926 | 0.543 | 8.10 | 9.81 |
| 0.70 | 0.76 | -1.68 | 0.938 | 0.523 | 7.67 | 8.94 |
| 0.75 | - | - | - | - | 7.52 | 8.57 |
| 0.80 | - | - | - | - | 7.40 | 8.25 |
| 0.85 | - | - | - | - | 7.28 | 7.91 |
| 0.90 | - | - | - | - | 7.19 | 7.62 |
| 1.00 | 1 | - | 1.000 | - | 7.10 | 7.10 |

Tabla 6.5: Valores de la fracción mol en la micela ($X_{C_8E_4}$), el parámetro de interacción (β), los coeficientes de actividad (f_1 y f_2), $CMC_{mez\ ideal}$ y CMC_{mez} de acuerdo al modelo de Holland y Rubingh (CMC_{mez-HR}). Para el sistema mixto ($OGP - C_8E_4$) en agua a 298.15 K

La figura (6.8) representa la fracción mol del C_8E_4 en la micela mixta ($X_{C_8E_4}$) contra la fracción molar del mismo componente en el sistema binario ($OGP - C_8E_4$) ($\alpha_{C_8E_4}$). En el intervalo de $0 < \alpha_{C_8E_4} < 0.4$ se observa un rápido incremento de la concentración de C_8E_4 en la micela mixta. Después de este valor el incremento no es tan drástico y cuando se llega a

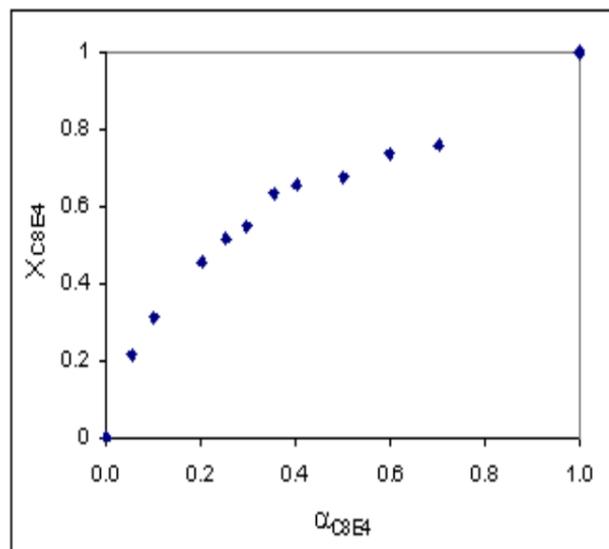


Figura 6.8: Fracción mol de la micela X_{C8E4} como función de la fracción mol del sistema binario ($OGP - C_8E_4$).

un valor de $\alpha_{C8E5}=0.70$ ya no es posible calcular la X_{C8E4} debido a que no hay convergencia al realizar los cálculos con la ecuaciones 6.3; también se observa que el C_8E_4 prefiere formar la micela mixta, es decir X_{C8E4} es mayor a α_{C8E4} .

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| X_{C8E4} | 0.22 | 0.31 | 0.46 | 0.52 | 0.55 | 0.64 | 0.66 | 0.68 | 0.73 | 0.76 |
| $G^E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | -0.470 | -0.598 | -0.689 | -0.693 | -0.688 | -0.643 | -0.627 | -0.605 | -0.537 | -0.505 |

Tabla 6.6: Valores de la fracción mol en la micela (X_{C8E4}), y la energía libre de exceso (G^E)

En la tabla 6.6 se muestran los valores de G^E para el sistema mixto $OGP - C_8E_4$ en agua, estos valores son menos negativos comparados con el sistema anterior, indicando que (comparado con el sistema $OGP - C_8E_5$) en el sistema $OGP - C_8E_4$ la formación de micelas mixtas es menos favorecida. Teniendo un valor de G^E mínimo de alrededor de $X_{C8E4} = 0.55$

al igual que en el caso anterior. En la figura (6.9) se presenta G^E para el sistema $OGP - C_8E_4$ en función de $X_{C_8E_4}$, calculado de acuerdo al modelo de Holland y Rubingh (ecuación 6.2) utilizando una β constante e igual a -1.12 a lo largo de todo el intervalo de concentraciones.

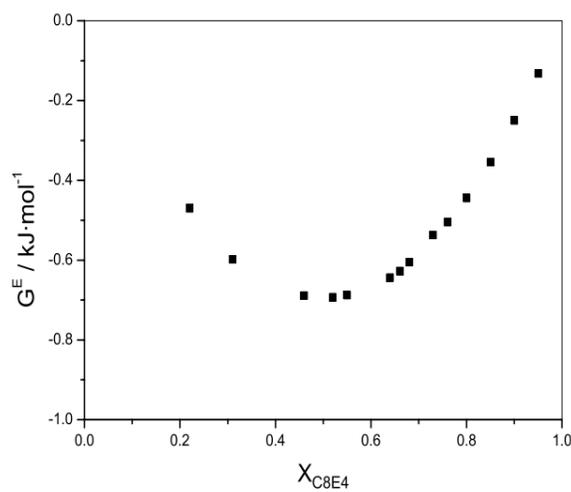


Figura 6.9: Comportamiento del G^E al aumentar la fracción molar de la micela $X_{C_8E_4}$.

6.3 Sistema $OGP - C_8E_3$

La tabla 6.7 presenta los valores de CMC_{mez} y $\Delta H_{desmicce}$ obtenidos como se describe en el capítulo 5 a partir de los datos de calorimetría de titulación isotérmica para el sistema mixto ($OGP - C_8E_3$) en agua, variando la proporción OGP/C_8E_3 a 298.15 K. En este sistema sólo se trabajó con fracciones molares de C_8E_3 de 0 hasta 0.5 de la mezcla binaria, después de esta proporción la solución ya no es soluble separándose en dos fases.

En la figura (6.10) se muestran los valores para el $\Delta H_{desmicce}$ en función de la concentración de la mezcla binaria $OGP - C_8E_3$ mostrando un comportamiento ideal, y menos negativo

| $\alpha_{C_8E_3}$ | α_{OGP} | CMC_{mez} / mM | $\Delta H_{desmice} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|-------------------|----------------|-------------------------|--|
| 0.00 | 1.00 | 22.78 ± 0.05 | -7.004 ± 0.418 |
| 0.05 | 0.95 | 19.70 ± 0.04 | -6.691 ± 0.250 |
| 0.10 | 0.90 | 16.98 ± 0.05 | -6.948 ± 0.281 |
| 0.20 | 0.80 | 17.82 ± 0.06 | -5.547 ± 0.310 |
| 0.30 | 0.70 | 16.38 ± 0.02 | -7.451 ± 0.122 |
| 0.40 | 0.60 | 13.05 ± 0.03 | -8.383 ± 0.205 |
| 0.50 | 0.50 | 12.02 ± 0.13 | -8.849 ± 0.162 |

Tabla 6.7: Valores de CMC_{mez} y $\Delta H_{desmice}$ del sistema mixto ($OGP - C_8E_3$) en agua a 298.15 K.

que los sistemas analizados anteriormente. Confirmándose que en este sistema la formación de micelas mixtas no se ve favorecida, debido a la disminución del tamaño de la cabeza polar de C_iE_j .

Se hicieron varios intentos para determinar la CMC del C_8E_3 a 298.15 K mediante calorimetría variando las condiciones experimentales (sensibilidad del equipo, variación de las concentraciones, diferente volumen de la celda y distintos volúmenes de titulación). Los resultados no mostraron la curva típica de la formación de micelas (figura (5.3)). Corkill reportó en 1964 un valor de 7.5 mM a 298.15 K. Aratono reporta los valores de CMCs del C_8E_5 y C_8E_4 entre 283.15 K a 313.15 K [67]; en el caso del C_8E_3 solamente reporta los datos a temperaturas menores a 288.15 K. En este trabajo se intentó determinarla también midiendo la tensión superficial con la técnica del anillo de Dunoy barriendo el intervalo de concentraciones de 0.016 mM a 7 mM. A concentraciones mayores el sistema se separa en dos fases. Las determinaciones experimentales así como el tratamiento de datos se hicieron en el laboratorio del Dr. Jesús Gracia Fadrique bajo su supervisión.

Los datos obtenidos de tensión superficial así como los parámetros que se calcularon con

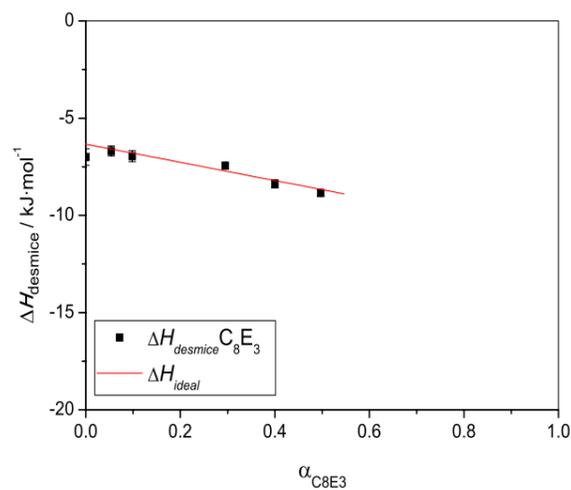


Figura 6.10: Comportamiento del $\Delta H_{desmigración}$ en función de α_{C8E3} , medidas de la parte soluble de la solución.

los datos se muestran en la tabla 6.8. Los datos se trataron con la ecuación que proponen Viades y Gracia [24] la cual surge del potencial químico de la ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 6.9) y la ecuación de Volmer. El potencial químico se expresa en la ecuación 6.10

$$d\pi = \Gamma d\mu^S \quad (6.9)$$

$$\pi(A - A_m) = RT \quad (6.10)$$

$$\mu^S = \mu^{0S} + RT \ln(\pi/\pi_m) + \frac{\pi - \pi_m}{\Gamma_m} \quad (6.11)$$

donde μ^S es el potencial químico de superficie, $\pi = (\sigma_0 - \sigma)$ es la presión de superficie, $\pi_m = \pi_{CMC}$ es la presión de superficie máxima, Γ_m la máxima concentración de superficie en condiciones de saturación, μ^{0S} es el potencial de referencia correspondiente, R es la constante

| x_{C8E3} | $\ln x_{C8E3}$ | σ / mN·m | π^* / mN·m | $\ln(\pi^*/x_{C8E3})$ / mN·m |
|-----------------------|----------------|------------------|----------------|------------------------------|
| 0 | — | 71.32 ± 0.19 | 0 | — |
| 2.88×10^{-7} | -15.06 | 67.10 ± 0.12 | 0.098 | 12.73 |
| 1.46×10^{-6} | -13.43 | 61.60 ± 0.12 | 0.224 | 11.94 |
| 2.92×10^{-6} | -12.74 | 55.79 ± 0.15 | 0.358 | 11.72 |
| 5.67×10^{-6} | -12.08 | 51.88 ± 0.13 | 0.448 | 11.28 |
| 1.13×10^{-5} | -11.39 | 47.15 ± 0.51 | 0.557 | 10.80 |
| 2.27×10^{-5} | -10.69 | 39.68 ± 0.4 | 0.729 | 10.38 |
| 2.30×10^{-5} | -10.68 | 42.87 ± 0.5 | 0.655 | 10.26 |
| 2.75×10^{-5} | -10.50 | 39.63 ± 0.48 | 0.730 | 10.19 |
| 3.22×10^{-5} | -10.34 | 38.32 ± 0.46 | 0.760 | 10.07 |
| 3.63×10^{-5} | -10.22 | 37.25 ± 0.5 | 0.785 | 9.98 |
| 4.16×10^{-5} | -10.09 | 35.87 ± 0.39 | 0.816 | 9.88 |
| 4.54×10^{-5} | -10.00 | 35.13 ± 0.17 | 0.833 | 9.82 |
| 5.15×10^{-5} | -9.87 | 35.22 ± 0.22 | 0.831 | 9.69 |
| 5.89×10^{-5} | -9.74 | 33.64 ± 0.32 | 0.868 | 9.60 |
| 6.44×10^{-5} | -9.65 | 32.26 ± 0.16 | 0.900 | 9.54 |
| 7.72×10^{-5} | -9.47 | 30.47 ± 0 | 0.941 | 9.41 |
| 8.82×10^{-5} | -9.34 | 29.57 ± 0.12 | 0.962 | 9.30 |
| 1.03×10^{-4} | -9.18 | 28.73 ± 0.19 | 0.981 | 9.16 |
| 1.42×10^{-4} | -8.86 | 27.9 ± 0.13 | 1.000 | 8.86 |

Tabla 6.8: Valores de la fracción mol del tensoactivo en la solución (x_{C8E3}), tensión superficial (σ), presión reducida (π^*) y $\ln(\pi^*/x_{C8E3})$.

de los gases y T es la temperatura absoluta. El potencial químico del bulto está dado por la ecuación 6.12

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln \gamma^\infty x \quad (6.12)$$

donde μ^b es el potencial químico de bulto, γ^∞ es el coeficiente de actividad a dilución infinita, x es la fracción mol del soluto, x_{CMC} es la fracción mol y μ^{0b} es el potencial químico de referencia del bulto.

Combinando las ecuaciones 6.11 y 6.12 tomando el mismo estado de referencia para ambas fases e introduciendo la presión de superficie reducida ($\pi^* = \pi/\pi_m$) se llega a la siguiente ecuación

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{\pi_m - \pi}{\Gamma_m RT} + \ln \gamma^\infty \quad (6.13)$$

reordenando términos y tomando en cuenta que $\ln \gamma^\infty = -\ln x_{CMC}$ cambiamos los coeficientes de actividad por la CMC, en la siguiente ecuación

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \frac{\pi_m}{\Gamma_m RT} (1 - \pi^*) - \ln x_{CMC} \quad x \leq x_{CMC} \quad (6.14)$$

En la figura (6.11) muestra el comportamiento típico de un tensoactivo en solución, al alcanzar la CMC se presenta un cambio brusco en la pendiente. La figura (6.12) presenta los resultados obtenidos para el C_8E_3 en agua a 298.15 K. No se observa ningún cambio de pendiente, lo cual indica la ausencia de formación de micelas, este resultado confirma los obtenidos mediante la técnica calorimétrica.

Para aplicar el modelo ideal y el modelo de Holland y Rubingh a los datos obtenidos por para el sistema mixto ($OGP-C_8E_3$) la CMC del C_8E_3 se estimó por medio de la contribución de grupos (hidrofóbicos e hidrofílicos) a partir de los datos calorimétricos obtenidos para el C_8E_5 y C_8E_4 puros en este trabajo. Obteniendo un valor de 5.95 mM para la CMC del C_8E_3 puro .

La figura (6.13) representa gráficamente el comportamiento de la CMC_{mez} del sistema mixto ($OGP-C_8E_3$) en agua a 298.15 K, en función de $\alpha_{C_8E_3}$. Los triángulos corresponden a

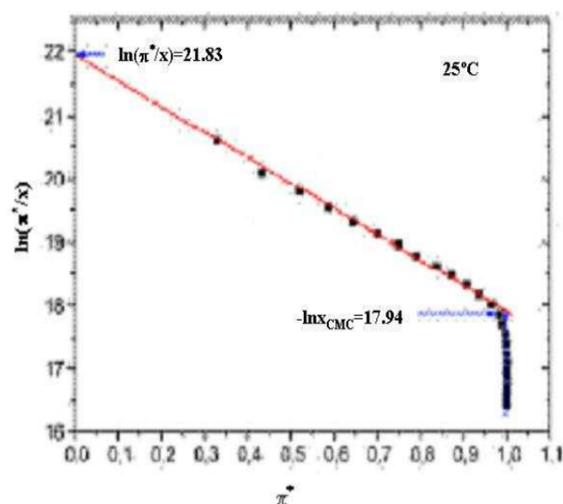


Figura 6.11: Ajuste de los datos de tensión superficial con la ecuación propuesta por Viades y Gracia a un compuesto que forma micelas ([24]).

los datos experimentales, la línea punteada roja representa el comportamiento ideal calculado mediante la ecuación y la línea sólida azul corresponde a la predicción del modelo no ideal de Holland y Rubingh con $\beta = 1.09$.

La tabla 6.9 presenta el parámetro de interacción (β); los coeficientes de actividad para el C_8E_3 (f_1) y el OGP (f_2), la CMC_{mez} que predice el modelo de Holland y Rubingh y la CMC_{mez} ideal para el sistema mixto ($OGP - C_8E_3$) en agua a 298.15 K en función de la fracción molar del C_8E_3 en la solución ($\alpha_{C_8E_3}$) y la fracción molar del C_8E_3 en la micela ($x_{C_8E_3}$).

Comparando este sistema con los anteriores se observa que al disminuir el tamaño de la cabeza polar (C_8E_5 a C_8E_3) el comportamiento antagónico es más fuerte teniendo ahora un valor para β positivo de 1.09, a pesar de esto, vemos que la adición de un segundo tensoactivo (OGP) ayuda a la solubilizar el tensoactivo C_8E_3 y a formar micelas. También se aprecia

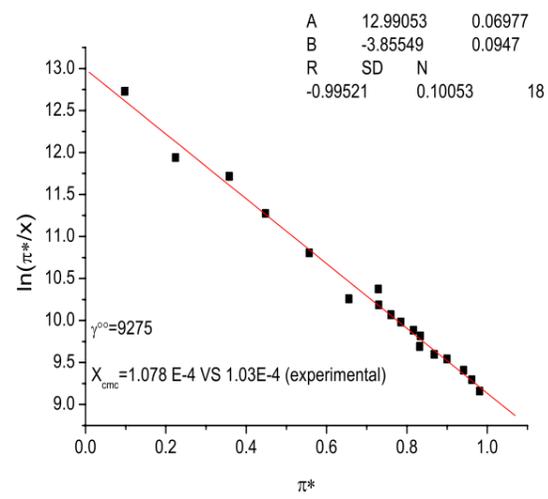


Figura 6.12: Ajuste de los datos de tensión superficial con la ecuación propuesta por Viades y Gracia para los datos del C_8E_3 [24].

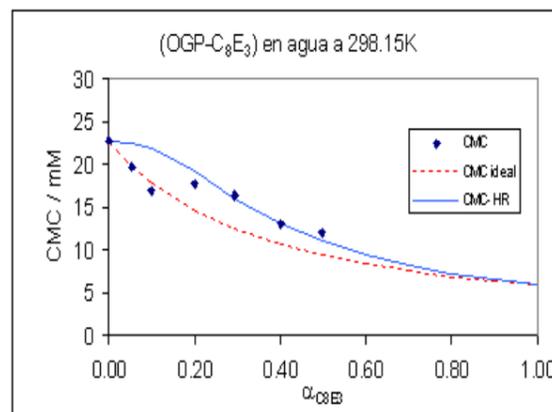


Figura 6.13: Comportamiento del sistema mixto (OGP- C_8E_3) en agua a 298.15 K.

| $\alpha_{C_8E_3}$ | $X_{C_8E_3}$ | β | f_1 | f_2 | CMC_{mez-HR} | CMC_{mez} ideal |
|-------------------|--------------|---------|-------|-------|----------------|-------------------|
| 0.00 | - | - | - | 1.000 | 22.78 | 22.78 |
| 0.05 | 0.19 | -0.20 | 2.016 | 1.032 | 22.46 | 19.76 |
| 0.10 | 0.31 | -0.23 | 1.672 | 1.100 | 21.92 | 17.82 |
| 0.20 | 0.48 | 0.82 | 1.336 | 1.210 | 19.10 | 14.52 |
| 0.29 | 0.75 | 1.26 | 1.069 | 1.450 | 16.03 | 12.42 |
| 0.40 | 0.86 | 1.19 | 1.022 | 1.668 | 13.13 | 10.68 |
| 0.50 | - | - | - | - | 11.02 | 9.46 |
| - | - | - | - | - | 9.50 | 8.45 |
| - | - | - | - | - | 8.28 | 7.64 |
| - | - | - | - | - | 7.32 | 6.98 |
| - | - | - | - | - | 6.56 | 6.42 |
| - | - | - | - | - | 5.95 | 5.95 |

Tabla 6.9: Valores de la fracción mol en la micela ($X_{C_8E_3}$), el parámetro de interacción (β), los coeficientes de actividad (f_1 y f_2), CMC_{mez} ideal y CMC_{mez} de acuerdo al modelo de Holland y Rubingh (CMC_{mez-HR}). Para el sistema mixto ($OGP - C_8E_3$) en agua a 298.15 K.

una pequeña región de $0 < \alpha_{C_8E_3} < 0.10$ donde el comportamiento es ideal, pero es insuficiente para que el valor de β sea negativo.

La figura (6.14) representa a la fracción mol del C_8E_3 en la micela mixta ($X_{C_8E_3}$) contra la fracción molar del mismo componente en el sistema binario ($OGP - C_8E_3$) ($\alpha_{C_8E_3}$). En el intervalo de $0 < \alpha_{C_8E_3} < 0.5$ se observa un rápido incremento de la concentración de C_8E_3 en la micela. Después de este se presentan dos fases, probablemente cada una conteniendo micelas simples de cada uno de los componentes de acuerdo con los valores obtenidos para $X_{C_8E_3}$. Es posible que el valor máximo de tensoactivo C_8E_3 que acepta la micela mixta es

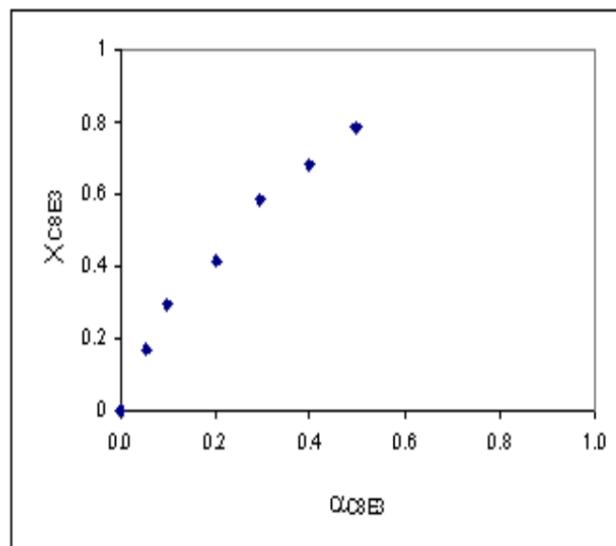


Figura 6.14: Fracción mol de la micela $X_{C_8E_3}$ como función de la fracción mol del sistema binario ($OGP - C_8E_3$).

alrededor $X_{C_8E_3}=0.9$.

| | | | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $X_{C_8E_3}$ | 0.19 | 0.31 | 0.48 | 0.75 | 0.86 |
| $G^E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 0.429 | 0.581 | 0.675 | 0.505 | 0.303 |

Tabla 6.10: Valores de la fracción mol en la micela ($X_{C_8E_3}$), y la energía libre de exceso (G^E)

En la tabla 6.10 se muestran los valores calculados de G^E para el sistema mixto $OGP - C_8E_3$ en agua utilizando una β constante e igual a 1.09 a lo largo de todo el intervalo de concentraciones. Estos valores son positivos, indicando que la formación de micelas mixtas no es favorecida en el sistema $OGP - C_8E_3$. En la figura (6.15) se presenta G^E para el sistema $OGP - C_8E_3$ en función de $X_{C_8E_3}$, calculado a partir de la ecuación 6.2, G^E un máximo alrededor de $X_{C_8E_3}= 0.5$.

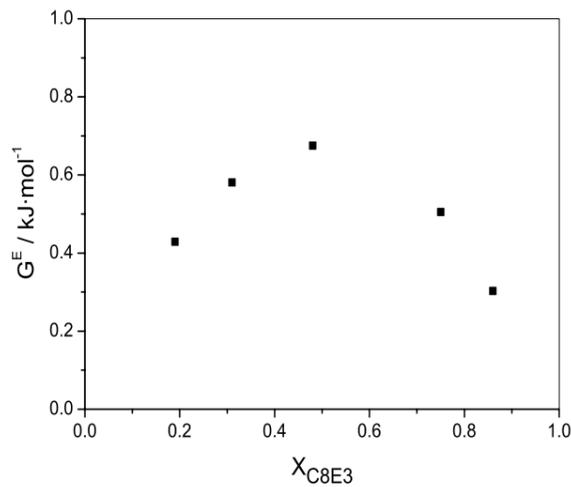


Figura 6.15: Comportamiento del G^E al aumentar la fracción molar de la micela X_{C8E3} .

6.4 Comparación entre los sistemas

Las figuras (6.16), (6.17) y (6.18) resumen los resultados obtenidos en este trabajo. Primero, en la figura (6.16), se presenta la CMC en función de la composición de la mezcla binaria $OGP - C_8E_j$. Las diferencias más notables se presentan a en los extremos. A bajas concentraciones de C_8E_j , el sistema $OGP - C_8E_5$ es claramente antagónico, el $OGP - C_8E_4$ es sinérgico y el $OGP - C_8E_3$ es prácticamente ideal. A altas concentraciones de C_8E_j , el carácter antagónico de los sistemas aumenta al disminuir el tamaño de la cabeza polar E_j .

La figura (6.17) muestra que $\Delta H_{desmicce}$ en función de la composición del sistema mixto $OGP - C_8E_j$. A bajas concentraciones de C_8E_j los tres sistemas se comportan idealmente. El sistema que se acerca más al comportamiento ideal en todo el intervalo de concentraciones, es el $OGP - C_8E_5$, mientras que el $OGP - C_8E_3$ es el que más se aleja presentando finalmente separación de fases.

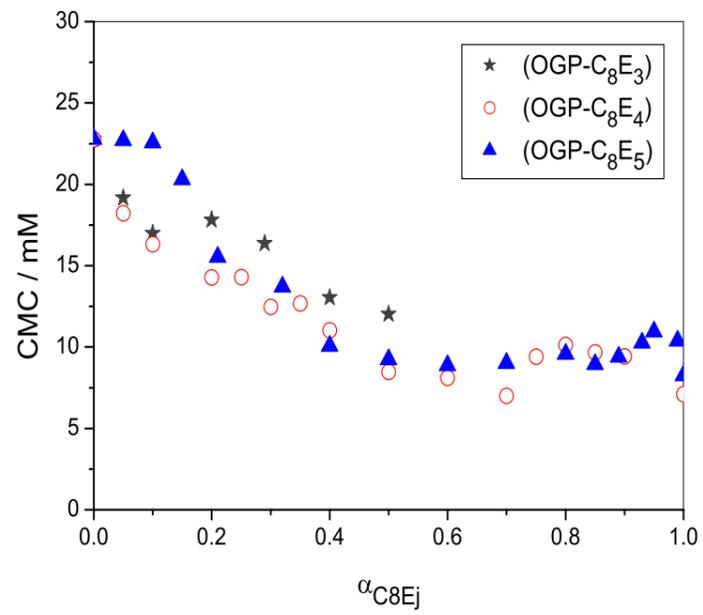


Figura 6.16: Comportamiento del CMC_{mez} al aumentar la fracción molar de los tensoactivos en la solución α_{C8E5} , α_{C8E4} y α_{C8E3} .

La figura (6.18) muestra la energía de Gibbs de exceso para los tres sistemas estudiados. Se observa que al disminuir el tamaño de la cabeza polar, GE se hace menos negativos e inclusive se torna positivo en el sistema $OGP - C_8E_3$.

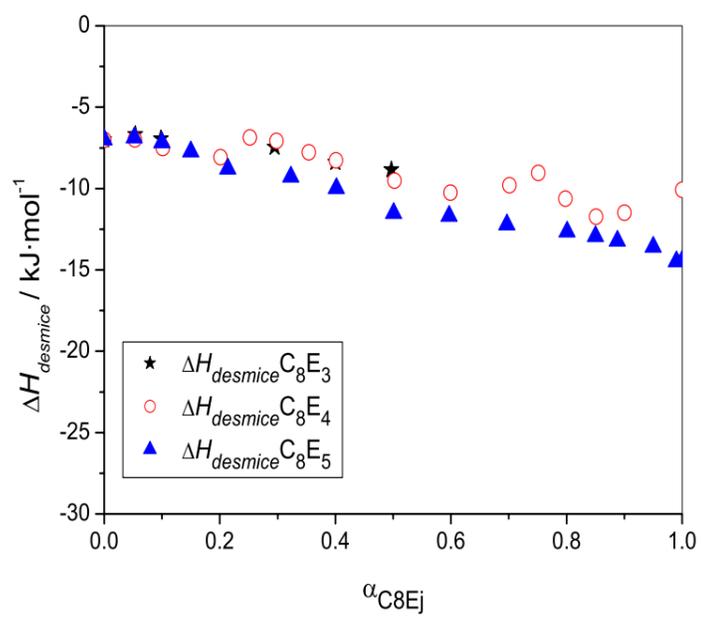


Figura 6.17: Comportamiento del $\Delta H_{desmice}$ al aumentar la fracción molar de los tensoactivos en la solución α_{C8E5} , α_{C8E4} y α_{C8E3} .

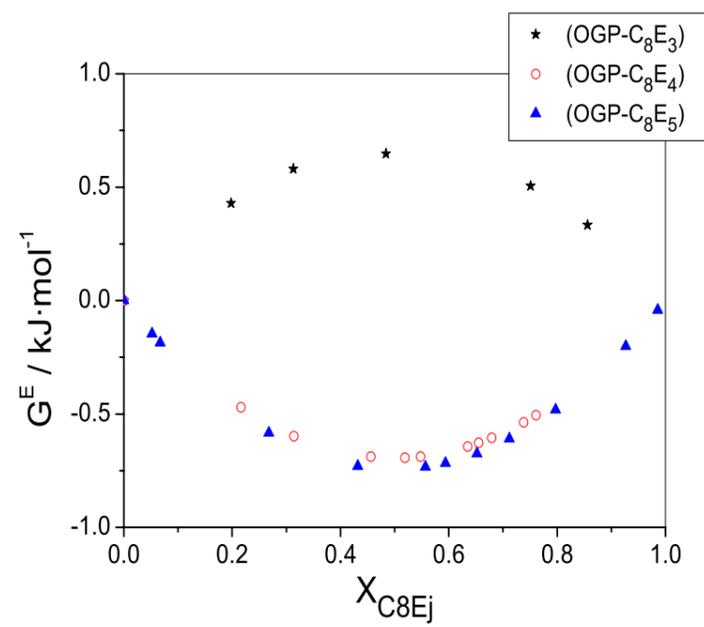


Figura 6.18: Comportamiento del G^E al aumentar la fracción molar de los tensoactivos en la micela X_{C8E5} , X_{C8E4} y X_{C8E3} .

Capítulo 7

Conclusiones y trabajo a futuro

7.1 Conclusiones

- La técnica de calorimetría de titulación isotérmica constituye una herramienta novedosa para estudiar la formación de micelas mixtas $OGP - C_8E_j$.
- Al disminuir el tamaño del grupo etoxilado en el sistema mixto $OGP - C_8E_j$, aumentan las interacciones antagónicas.
- En los sistemas mixtos $OGP - C_8E_j$ la micela está formada en mayor cantidad por el tensoactivo C_8E_j .
- La entalpía de desmicelización en la formación de micelas mixtas se hace menos negativa al disminuir el tamaño de la cabeza polar (C_8E_j).
- El valor del parámetro de interacción β es menos negativo al disminuir el tamaño de la cabeza polar (C_8E_j).
- En el caso del sistema mixto $OGP - C_8E_5$, es posible aplicar el modelo de Maeda considerando al tensoactivo en exceso como pseudo iónico a concentraciones altas,

debido a que su cabeza contiene un gran número de grupos polares favoreciendo un proceso sinérgico.

- El C_8E_3 no presentó formación de micelas. La adición de un segundo tensoactivo (OGP), permite la formación de micelas mixtas y aumenta la solubilidad del tensoactivo C_8E_3 .

7.2 Trabajo a futuro

El sistema $OGP - C_8E_j$ es un sistema poco estudiado y ya utilizado en la extracción de proteínas. Es un sistema muy interesante porque, como ya se mencionó, tiene regiones con interacciones antagónicas y regiones con interacciones sinérgicas, que no se ven en otros sistemas que son totalmente antagónicos o totalmente sinérgicos (como mezclas de tensoactivos aniónicos- no iónicos). Sería interesante desarrollar un nuevo modelo que permitiera comprender este comportamiento, es decir qué papel juegan los diferentes grupos funcionales y cómo afecta la temperatura ya que los glucopiranosidos son insensibles a la temperatura, mientras que los polietoxilados son altamente sensibles, así se podrían lograr mezclas resistentes a cambios en la temperatura que permitirían ampliar su uso técnico.

El objetivo final sería tener el diagrama de fases de este tipo de sistemas caracterizado termodinámicamente.

Bibliografía

- [1] Mayers, D. *Surfaces, Interfaces and colloids*. Wiley-VCH, **1999**.
- [2] Milton J. Rosen. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. John Wiley and Sons, New Jersey, **1989**.
- [3] García Lorenzo Abel. *Microcalorimetría de interacción entre ciclodextrinas nativas y octil-beta-D-glucopiranosido en solución acuosa*. TESIS Fac. Química UNAM, **2004**.
- [4] Jonsson, Lindam Holmberg, and Kronberg. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. Wiley, **1998**.
- [5] Hoffmann B. and Platz G. *Phase and aggregation behaviour of alkylglycosides*. *Curr. Opin. Colloid Interfaced Sci.*, 6:171–177, **2001**.
- [6] Cosima Stubenrauch. *Sugar surfactans aggregation, interfacial and adsorption phenomena*. *Curr. Opin. Colloid Interfaced Sci.*, 6(2):160–170, **2001**.
- [7] M. Hato, H. Minamikawa, K. Tamda, and T. Baba y Y. Tanabe. *Self-assembly of synthetic glycolipid water system*. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 80(3):233–270, **1999**.
- [8] Vega Rodríguez Aidee. *Desarrollo de un nuevo método para la determinación del número de agregación de micelas a partir de calorimetría de titulación isotérmica*. TESIS Fac. Química UNAM, **2007**.

-
- [9] Fukuda K., Kawasaki M., Seimiya T., and Fujiwara M. Stereochemical aspects of micellar properties of esterified glucoside surfactants in water: apparent molar volumen, adiabatic compressibility, and aggregation number. *Colloid Polym. Sci.*, 278(6):576–580, **2000**.
- [10] Teoh T. Chong, Rauzah Hashim, and Richard A. Bryce. Molecular dynamics simulation of monoalkyl glycoside micelles in aqueous solution: influence of carbohydrate headgroup stereochemistry. *J. Phys. Chem. B*, 110(10):4978–4984, **2006**.
- [11] Conlan S. and Bayley H. Folding of a monomeric porin, OmpG, in detergent solution. *Biochemistry*, 42(31):9453–9465, **2003**.
- [12] Bogusz S., Venable R., and Pastor R. Molecular Dynamic Simulations of octyl glucoside micelles: Structural Properties. *J. Phys. Chem. B*, 104(23):5462–5470, **2000**.
- [13] Estrada Villegas Mayeli. Determinación del número de agregación de tensoactivos poe-oxilados por medio de Microcalorimetría de Titulación Isotérmica. TESIS Fac. Química UNAM, **2007**.
- [14] Nazrul Islam and Teiji Kato. Thermodynamics study on surface adsorption and micelle formation of polyethylene glycol mono-*n*-tetradecyl ethers. *Langmuir*, 19(18):7201, **2003**.
- [15] McBain J. W. Discussion. *Trans. Faraday Soc.*, 9:99–101, **1913**.
- [16] Hartle G. S. *Aqueous Solution of Paraffin-Chain Salts*. Hermann, Paris, **1936**.
- [17] Moroi M. L. *Micelles Theoretical and Applied Aspects*. Plenum press, New York, England, **1992**.
- [18] Israelachvili J. N., Mitchell D. J., and Ninham J. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, 72(1):1525–1568, **1976**.

-
- [19] Mitchell D. J. and Ninham B. W. *Micelles, vesicles and microemulsions*. J. Chem. Soc. Faraday Trans 2, 77(4):601–629, **1981**.
- [20] Clint John H. *Surfactant aggregation*. Glasgow: Blackie, **1992**.
- [21] Corrin M. L. *The effect of salts and chain length on the critical concentrations of colloidal electrolytes*. J. Colloid. Sci., 3(4):333–338, **1948**.
- [22] Phillips J. N. . *Trans. Faraday Soc.*, 51, **1955**.
- [23] Furton K. G. and Noreisius A. *Determining the critical micelle concentration of aqueous surfactants solutions*. J. Chem. Edu., 70:247–257, **1993**.
- [24] Viades, J. and Gracia, J. *A new surface equation of state hydrophobic-hydrophilic contributions to the activity coefficient*. Fluid Phase Equilibria, 264:12–17, **2008**.
- [25] Shinoda K., Yamaguchi T., and Hori R. *The surface tension and critical micelle concentration in aqueous solution of D-alkyl glucosides and their mixtures*. Bull Chem. Soc. Japan, 34:237, **1961**.
- [26] Atkins P. *Physical Chemistry*. 6 ed. Ed Freeman, USA, **1998**.
- [27] Castellan G. *Fisicoquímica*. 2 ed. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, USA, **1987**.
- [28] Marsh K. N. *Solution Calorimetry*. Vol. IV Blackwell Scientific Publications. IUPAC Comission on Thermodynamics, UK, **1994**.
- [29] Hemminger and W Höhne, G. *Calorimetry Fundamental and Practice*. Ed Verlag Chemie., **1984**.
- [30] Concha Santos Sibila. *Efecto de la presencia de presencia de hidroxipropil-alfaciclodextrina y gama-ciclodextrina en el proceso de micelización del n-octil-beta-glucopiranosido*. TESIS Fac. Química UNAM, **2004**.

-
- [31] Jeffery et al. *Vogel's textbook of Quantitative Chemical analysis*.
- [32] Holland P. M. and Rubingh D. N. *Nonideal multicomponent mixed micelle model*. J. Phys. Chem, 87(11):1984, **1983**.
- [33] Shinoda K. and Hutchinson E. *Pseudo-Phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions*. J.Phys. Chem., 66(4):577–582, **1962**.
- [34] Benjamín L. *Calorimetric Studies of the Micellization of Dimethyl-n-alkylamine Oxides*. J. Phys. Chem., 68(12):3575, **1964**.
- [35] Kamrath R. F. and Franses E. I. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22:230, **1983**.
- [36] Lange H. *Kolloid Z.*, 131:96, **1953**.
- [37] Shinoda K. *The Critical Micelle Concentration of Soap Mixtures (Two-Component Mixture)*. J. Phys. Chem., 58(7):541, **1954**.
- [38] Barry B., Morrison J., and Russell G. *Prediction of the critical micelle concentration of mixtures of alkyltrimethylammonium salts*. J. Colloid Interface Sci., 33(4):554, **1970**.
- [39] Shedlovsky L. and Jacob, C. *Study of pNa of aqueous solution of sodium decyl, dodecyl and tetradecyl sulfates by E.M.F. measurements*. J. Phys. Chem, 67(10):2075–2078, **1963**.
- [40] Lange H. and Beck K. H. *Zur Mizellbildung in Mischlösungen homologer und nichthomologer Tenside*. Kolloid-Z.u.Z. Polymer, 251, **1973**.
- [41] Clint J. H. *Micellization of mixed nonionic surface active agents*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 71:1327–1334, **1975**.
- [42] Nishikido N., Morio Y., and Matuura R. *J. Chem. Soc. Japan.*, 48, **1975**.

-
- [43] Moroi Y., Nishikido N., and Matuura R. *The critical micelle concentration of multi-component mixtures of metal alkyl sulfates in aqueous solutions. II.* J. Colloid Interface Sci., 50(2):344, **1975**.
- [44] Rubingh D. N. *In Solution Chemistry of Surfactants. Vol.3.* Mittal, k. L. ed. Plenum Press, New York, **1979**.
- [45] Hey M. J., MacTaggart J. W., and Rochester C. H. *Enthalpies of mixed-micelle formation.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 81(1):207–213, **1985**.
- [46] Ratman, J. F. and Scamehorn, J. F. *Determination of the heat of micelle formation in binary surfactant mixtures by isoperibol calorimetry.* Langmuir, 4(2):474–481, **1988**.
- [47] Nguyen C. M., Rathman J. F., and Scamehorn J. F. *Thermodynamics of mixed micelle formation.* J. Colloid Interface Sci., 112(2):438, **1986**.
- [48] Motomura K., Yamanaka M., and Aratono M. *Thermodynamic consideration of the mixed micelle of surfactants.* Colloid Polym. Sci., 262(12):948–955, **1984**.
- [49] Wall S. and Elvingson C. *Equilibrium and kinetic properties of mixed micelles.* J. Phys. Chem., 89(12):2695–2705, **1985**.
- [50] Steker M. and Benedek G. *Theory of multicomponent micelles and microemulsions.* J. Phys. Chem., 88(26):6519–6544, **1984**.
- [51] Szleifer I., Ben-Shaul A., and Gelbart W. *Chain packing statistics and thermodynamics of amphiphile monolayers.* J. Phys. Chem., 94(12):5081–5089, **1990**.
- [52] Nagarajan R. *Molecular theory for mixed micelles.* Langmuir, 1(3):331–341, **1985**.
- [53] Puvvada S. and Blankschtein D. *In Mixed Surfactant Systems.* American Chemical Society, Chapter 4. ACS Symposium Series, Washinton, DC, **1992**.

-
- [54] Scamehorn J. F. In *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*. ACS Symposium Series 311. Scamehorn, J. F. Ed.; American Chemical Society, Washinton, DC, **1986**.
- [55] Rosen M. J. In *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*. ACS Symposium Series 311. Scamehorn, J. F. Ed.; American Chemical Society, Washinton, DC, **1986**.
- [56] Holland P. M. and Rubing D. N. In *Cationic Surfactants: Physical Chemistry*. Series 37. Eds.; Surfactant Science, New York, N Y, **1990**.
- [57] Costas M. *La fisicoquímica del efecto hidrofóbico*. Boletín de Educación Bioquímica, 6(4):91–98, **1990**.
- [58] Scamehorn J. F., Schechter R. S., and Wade W. H. *MICELLE FORMATION IN MIXTURES OF ANIONIC AND NONIONIC SURFACTANTS*. J. Dispersion Sci. Technol., 3(3):261–278, **1982**.
- [59] Malliaris A. *Solubilization of organic molecules in SDS micelles studied by static fluorescence methods*. Adv. Coll. Interface Sci., 27:153–158, **1987**.
- [60] Funasaki N and Hada S. *The surface tension of aqueous solution saturated with triacetintributyryn mixtures*. Bull. Chem. Soc. Japan, 49(11):2899–2903, **1976**.
- [61] Schwuger M. J. *Interfacial and performance properties of sulfated polyoxyethyenedated alcohols*. ACS Symposium Series. Ed M. J. Rosen, **1984**.
- [62] Shinoda K. and Nomura T. *Miscibility of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants in micelles and liquid mixtures. Basic studies of oil repellent and fire extinguishing agents*. J. Phys. Chem., 84, **1980**.
- [63] Maeda H. *A Simple Thermodynamic Analysis the Stability of Ionic/Nonionic Mixed Micelles*. J. Colloid Interface Sci., 172(1):98–105, **1995**.

- [64] Joshi T., Mata J., and Bahadur P. Micellization and interaction of anionic and nonionic mixed surfactan systems in water. *Colloids and Surfaces A*, 260:209–215, **2005**.
- [65] Riddick J. A., Bunger W. B., and Sakano T. K. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry, Volumen II*. Wiley Interscience, New York, **1986**.
- [66] Santonicola G. M. and Kaler E. W. Mixtures of n-Octyl-D-glucoside and Triethylene Glycol Mono-n-octyl Ether: Phase Behavior and Micellar Structure near the Liquid-Liquid Phase Boundary. *Langmuir*, 21(22):9955–9963, **2005**.
- [67] Ohta A., Takiue T., Ikeda N., and Aratono M. Calorimetric study of micelle formation in polyethylene glycol mono-octyl ether solutions. *J. Solution Chem.*, 30(4):335, **2001**.

Lista de Símbolos

| | |
|----------------------|---|
| Q_{max} | Calor máximo |
| Q_{min} | Calor mínimo |
| $\Delta H_{desmice}$ | Entalpía de desmicelización |
| π | Presión de superficie |
| Γ | Máxima concentración de superficie en condiciones de saturación |
| μ^S | Potencial químico de superficie |
| π^* | Presión reducida de superficie |
| μ^{0S} | Potencial de referencia |
| μ^b | Potencial químico de bulto |
| γ^∞ | Coefficiente de actividad a dilución infinita |
| x | Fracción mol del soluto |
| x_{CMC} | Fracción mol en la CMC |
| μ^{0b} | Potencial químico de bulto |

| | |
|-----------------|--|
| C | Concentración total de tensoactivo |
| CMC_i | CMC del tensoactivo puro i |
| CMC_{mez} | CMC del sistema mixto |
| C_i^m | Concentración de tensoactivo del monómero i |
| f_i | Coefficiente de actividad del tensoactivo i en la micela mixta |
| X_i | Fracción mol del tensoactivo i en la micela mixta |
| α_i | Fracción mos del tensoactivo i en la mezcla de tensoactivos |
| β | Parámetro de interacción de la micela mixta |
| R | Constante de los gases |
| T | Temperatura absoluta |
| μ_i° | Potencial químico estándar |
| μ_i | Potencial químico estándar |
| μ_i° | Potencial químico del componenete i |
| μ^M | Potencial químico en la micela mixta i |
| M | Suma de la concentración de los monómero |
| G^E | Energía libre de exceso |
| H^E | Entalpía de exceso |
| S^E | Entropía de exceso |
| G_{mic} | Energía libre de exceso de micelización |
| m | Número de agregación |
| α_M | Composición de la micela |
| B_0, B_1, B_2 | Parámetros en el modelo de Maeda |