



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

“Desarrollo de un nuevo método  
para la determinación del número de agregación de micelas  
a partir de calorimetría de titulación isotérmica”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Q. Aidee Vega Rodríguez



TUTOR: Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas



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.

Jurado asignado:

Presidente Dra. María Eugenia Costas Basín  
Vocal Dr. Rafael Arturo Zubillaga Luna  
Secretario Dr. Jesús Gracia Fadrique  
1er. Suplente Dr. Milton Thadeu Garcia Medeiros Oliveira  
2º. Suplente Dr. Enrique García Hernández

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Termofísica, Departamento de Físicoquímica, Facultad de  
Química, UNAM, México DF 04510, México.

*DEDICATORIA*

*A mi madre*

*A Silvia*

*A la memoria de mi padre*

*A mi familia*

## AGRADECIMIENTOS

A CONACYT PROYECTO No. 41328 y por la beca brindada durante 3 semestres para la realización de mis estudios.

A DGAPA proyecto IN113302 por los recursos brindados para la realización de esta tesis.

Al proyecto PAIP 3290-09 de la Facultad de Química por el apoyo para la presentación de resultados en el congreso ICCCT2006 en Boulder USA.

A Silvia por todo el apoyo brindado durante tantos años.

A los sinodales por la revisión y los comentarios que ayudaron a enriquecer la tesis.

A mi hermana Aida por su apoyo en la redacción de este trabajo.

A la gente del CCA que me apoyo durante mi estancia en ese centro.

A mis compañeros de generación de la maestría por los momentos de estudio y diversión.

# Índice

<b>I. Introducción</b>	<b>1</b>
I.1 Visión general	2
I.2 Objetivos	4
I.3 Hipótesis	4
<b>Marco Teórico</b>	<b>5</b>
<b>II. Tensoactivos</b>	<b>6</b>
II.1 Definición	6
II.2 Clasificación de los tensoactivos	7
II.2.1 Iónicos	7
II.2.1.1 Aniónicos	7
II.2.1.2 Catiónicos	7
II.2.2 Anfóteros	8
II.2.3 No iónicos	8
II.3 Glucopiranosidos	9
II.4 Concentración micelar crítica (cmc)	11
II.5 Factores que afectan el valor de la cmc en medio acuosos	13
II.5.1 La estructura del tensoactivo	13
II.5.2 La presencia de electrolitos en la solución	14
II.5.3 La presencia de compuestos orgánicos en la solución	14
II.5.4 La presencia de una segunda fase líquida	14
II.5.5 La temperatura de la solución	14
II.6 Número de agregación	15
II.7 Estructura y formas de micelas	15
II.8 Efecto de número par-non	18
<b>III. Fundamentos fisicoquímicos</b>	<b>20</b>
III.1 definición	20
III.2 Calorimetría de titulación isotérmica	24
<b>IV. Modelos Termodinámicos</b>	<b>28</b>
IV.1 Modelo para la determinación del número de agregación (Modenuar)	29
IV.2 Formación de micelas mixtas de tensoactivos con el mismo grupo polar	34
IV.3 Determinación de parámetros termodinámicos	36
<b>V. Diseño experimental</b>	<b>38</b>
V.1 Reactivos	39
V.2 Procedimiento experimental	39
<b>VI. Resultados y análisis</b>	<b>42</b>
VI.1 Entalpía de desmicelización y concentración micelar crítica	43
VI.2 Cambio de energía libre y entropía de micelización	50
VI.3 Número de agregación	55
VI.4 Constante de equilibrio	59
<b>VII. Conclusiones</b>	<b>63</b>
<b>VIII. Referencias</b>	<b>67</b>
Apéndice	71

# I. INTRODUCCIÓN

## **I.1 Visión general**

Los tensoactivos son moléculas formadas por una parte hidrofílica (polar) y otra hidrofóbica (no polar). Debido a esta característica, tienden a colocarse en la interfase, formando una capa monomolecular, facilitando el transporte de compuestos que no se disuelven en medios acuosos, o que son poco solubles en disolventes polares. Por lo tanto, son sustancias versátiles que tienen aplicaciones en diversas áreas como simuladores de membrana y en la fabricación de productos de uso cotidiano, como cosméticos, aceites para motor, artículos de limpieza, lubricantes, y acarreadores de fármacos.

La determinación de las propiedades de los tensoactivos es fundamental para poder diseñar nuevos usos y aplicaciones para ellos. Una de las propiedades más estudiada es la concentración micelar crítica (cmc), que es aquella en la cual se comienzan a formar los primeros agregados de monómeros en la solución. Al repeler el agua las moléculas de los tensoactivos se agrupan de tal modo que interactúen lo menos posible con ella, debido a que en la interfase no tienen espacio para colocarse y requieren de otro tipo de arreglos para minimizar su energía libre. A estos arreglos se les conoce como micelas y tienen una gran variedad de aplicaciones industriales.

Hay algunas propiedades fisicoquímicas que se pueden conocer de forma directa mediante mediciones sencillas, tales como la tensión superficial o la conductividad eléctrica. Otras requieren de métodos indirectos para su determinación, como la entropía. En este trabajo se propone un modelo que utiliza la técnica de calorimetría de titulación isotérmica como herramienta para determinar el número de agregación y la constante de equilibrio para el proceso de micelización alrededor de la concentración micelar crítica.



Entre los tensoactivos existentes, para este trabajo se eligió a los glucopiranosidos, anfifilos no iónicos derivados de la D-glucosa que forma un anillo piranosido, el cual constituye la cabeza polar mientras que una cadena hidrocarbonada forma la cola hidrofóbica. Se varió la longitud de la cadena de 6 a 10 carbonos. Debido a su baja solubilidad en agua no fue posible estudiar glucopiranosidos con cadena más larga. Para los tensoactivos estudiados se determinó experimentalmente el cambio de entalpía y la cmc, de aquí, usando el modelo de Molyneux, se calcularon  $\Delta G$  y  $T\Delta S$  de desmicelización. Aplicando el modelo a los datos primarios se obtuvo el número de agregación y la constante de equilibrio para el proceso de micelización.

Sin embargo, se pudo ver que pequeñas variaciones en los resultados experimentales producen cambios significativos sobre todo en los valores obtenidos para la constante de equilibrio. Así, se propuso una nueva corrección al modelo capaz de permitir el cálculo de la entalpía de dilución de las micelas y de los tensoactivos libres en solución.

## **I.2. Objetivos**

- Construir un modelo para la determinación del número de agregación y la constante de equilibrio para el proceso de micelización a partir de valores experimentales de calorimetría de titulación isotérmica.
- Obtener los parámetros termodinámicos para la formación de micelas en solución acuosa a 288.15, 293.15, 298.15, y 308.15 K, para los tensoactivos: n-hexil- $\beta$ -D-glucopiranosido (HexGP), heptil- $\beta$ -D-glucopiranosido (HGP), n-octil- $\beta$ -D-glucopiranosido (OGP), n-nonil- $\beta$ -D-glucopiranosido (NGP), n-decil- $\beta$ -D-glucopiranosido (DGP) y n-dodecil- $\beta$ -glucopiranosido (DoGP).
- Validar el método propuesto mediante la comparación de los resultados obtenidos en esta investigación con los reportados en la literatura.

## **I.3. Hipótesis**

Los tensoactivos no iónicos a cierta concentración forman micelas en solución acuosa. Ésto ocurre en la concentración micelar crítica (cmc), que puede obtenerse a partir de la determinación de la entalpía involucrada en un proceso de titulación isotérmica. Con estos datos es posible desarrollar un modelo matemático que permita calcular el número mínimo de anfifilos que formen una micela en la cercanía a la concentración micelar crítica.

## MARCO TEÓRICO

## II. TENSOACTIVOS

### II.1 Definición

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 denominan también agentes con actividad superficial o surfactantes (derivado de la palabra inglesa *surfactants*, surface active agents) debido a que tienen la tendencia de colocarse en la interfase, ya sea hidrofóbica-hidrofílica o en la interfase líquido-vapor, formando una capa monomolecular. También tienden a organizarse en solución acuosa en concentraciones molares muy bajas, disminuyendo así la energía interfacial.<sup>1,2</sup>

En cuanto a los grupos hidrofílicos, éstos pueden estar cargados eléctricamente, debido a la presencia de un par de iones de carga opuesta, o presentar cargas residuales, positivas y negativas que ponen de manifiesto la presencia de un dipolo. Algunos ejemplos de estos grupos se muestran a continuación:

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

Tabla II.1. Clasificación de los grupos hidrofílicos de tensoactivos.

La porción no polar está formada generalmente por largas cadenas de residuos de hidrocarburos, que pueden contener diferentes estructuras, tales como<sup>2</sup>:

- 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 polioxipropileno glicol)
- cadenas largas de grupos de perfluoroalquilo.

Cuanto mayor sea el grupo hidrófobo, menor será la solubilidad en agua, y mayor en solventes orgánicos. El crecimiento de este grupo causa empaquetamientos de moléculas de tensoactivo en la interfase e incrementa la tendencia del tensoactivo a adsorberse o a formar agregados llamados micelas. También aumenta el punto de fusión de los tensoactivos, la adsorción en películas y la tendencia a formar fases de cristal líquido en solución.<sup>2</sup>

## **II.2 Clasificación de los tensoactivos**

Debido a las características de su cabeza polar los tensoactivos se clasifican en: iónicos, no iónicos y anfóteros.

### **II.2.1 Iónicos**

Los iónicos son aquéllos que en solución se ionizan y a su vez se clasifican en aniónicos y catiónicos.<sup>3</sup>

#### **II.2.1.1 Aniónicos**

Son tensoactivos en los que la carga eléctrica de la porción polar es negativa. 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 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Ba}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc). Si esa cadena es corta son hidrosolubles. En caso contrario tendrán baja hidrosolubilidad y actuarán en sistemas no acuosos como aceites lubricantes. Este tipo de tensoactivos son ampliamente utilizados en la industria de jabones y detergentes.<sup>3</sup>

#### **II.2.1.2 Catiónicos**

Son tensoactivos en los que la carga de la porción polar es positiva. Suelen ser derivados de ácidos grasos o de petroquímicos conteniendo un nitrógeno cargado positivamente. El anión es un  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$  o  $\text{SH}_4^{2-}$ , generalmente.<sup>3</sup> Son comúnmente utilizados en detergentes, agentes limpiadores, lavaplatos líquidos y cosméticos. Están compuestos por una molécula lipofílica y otra hidrofílica consistente en uno o varios grupos amonio

terciarios o cuaternarios. Las sales de cadenas largas de amonio terciarias, obtenidas por neutralización de las aminas con ácidos orgánicos o inorgánicos, son raramente usados en detergentes y preparaciones para limpieza. Su principal aplicación está en el tratamiento de textiles y como suavizantes de tela. Sus aplicaciones cosméticas son más restringidas, pero debido a su capacidad para adsorberse sirven como acondicionadores para el cabello. Las sales de amonio cuaternarias con un solo grupo alquilo (C12-C18), o con dos grupos más cortos (C8-C10) son usadas como sustancias activas antimicrobianas. También tienen importancia en la industria por su eficiencia bactericida, germicida y algicida. La fórmula general de estos tensoactivos es  $[R_4N]^+ X^-$ .<sup>4</sup>

### **II.2.2 Anfóteros**

Los anfóteros son tensoactivos que se comportan según el medio en el que se encuentren. Si el medio es básico son aniónicos y si es ácido son catiónicos. Están principalmente constituidos por una cadena hidrofóbica y un nitrógeno cuaternario que contiene un radical aniónico. En sistemas ácidos y alcalinos son completamente estables. Tienen diversas aplicaciones; en la formulación de limpiadores alcalinos e inhibidores de corrosión, puesto que son compatibles con otros agentes aniónicos y catiónicos. En el área cosmética son muy utilizados debido a que no dañan la piel.<sup>4</sup>

### **II.2.3 No iónicos**

Son aquellos tensoactivos en los que la carga neta es cero. Se disuelven pero no se disocian en agua, mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes, tales como enlaces de tipo éter o grupos hidroxilos en sus moléculas. Un ejemplo de este tipo de tensoactivos son los derivados polioxietilenados y polioxipropilenados. También se incluyen en esta categoría los derivados de anhídridos del sorbitán, alcanolamidas, grasas, etc.<sup>4</sup>

Las propiedades hidrofílicas son provistas por hidratación de grupos amido, amino, éter o hidroxilo. Cuando existe un número suficiente de estos grupos la solubilidad acuosa es comparable con la de los tensoactivos iónicos.<sup>4</sup>

Sus aplicaciones son extensas y dependen de la cantidad de grupos polares presentes, que determinarán la solubilidad tanto en agua como en aceite. Ésta es cuantificada en la práctica mediante el índice HLB (balance hidrofílico - lipofílico).<sup>4</sup>

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 efectivos en aguas blandas y duras. Su naturaleza química los hace compatibles con otros tensoactivos catiónicos, aniónicos y coloides cargados positiva y negativamente.<sup>4</sup>

En los tensoactivos no iónicos el grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que contiene una serie de grupos solubilizantes (hidrofílicos), tales como enlaces tipo éter o grupos hidroxilo en sus moléculas. La repetición de estas unidades tiene 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<sup>4</sup>.

Por otra parte, las características tensoactivas especiales de cada uno los hace altamente valiosos como materia prima base para la formulación de diversos productos para la agricultura y industria. Algunas de ellas son las siguientes<sup>5</sup>: curtido, látex, textiles, procesos de metales, pinturas en emulsión, petróleo, pulpa y papel, química, limpiadores en general, etc.

### **II.3 Glucopiranosidos**

Los glucopiranosidos son tensoactivos no iónicos, derivados del azúcar o de los alquilglucósidos. Son moléculas anfifílicas que poseen una cabeza polar (derivado de la D-glucosa que forma un anillo piranosido) el cual está unido a la cadena hidrocarbonada que forma la cola.<sup>6</sup> La cadena de estos tensoactivos puede ser de 1 a 18 átomos de carbono. La figura II.1 muestra la estructura general de la familia de los glucopiranosidos donde n puede adquirir diferentes valores desde cero hasta 15.

En este trabajo se utilizaron los tensoactivos que se muestran en la tabla II.2, en donde están presentadas algunas de sus propiedades en función de los diferentes tamaños de cadenas hidrocarbonadas (6 a 12 carbonos).

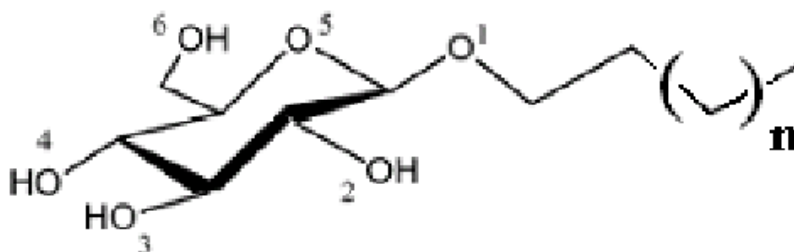


Figura II.1 Estructura de los glucopiranosidos, donde se muestra la cabeza polar formada por el anillo glucopiranosido y la cadena hidrofóbica que pueden tener diferentes longitudes.

Los glucopiranosidos tienen gran actividad superficial, propiedades emulsificantes, y tienen un valor de balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de bajo a intermedio. Son poco tóxicos, biodegradables, biocompatibles e ino cuos para la piel.<sup>7</sup> Se pueden obtener directamente de fuentes naturales renovables tales como el ácido palmítico, el almidón y el aceite de coco. Son fácilmente sintetizables a partir de fuentes naturales como los alcoholes grasos y oligosacáridos.<sup>6</sup>

Los glucopiranosidos se emplean 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. Los glucopiranosidos son un vector atractivo para la liberación de fármacos. Han sido utilizados para estudios biológicos de diversos procesos.<sup>8,9</sup>



Tensoactivo	Fórmula Cond	M (g mol <sup>-1</sup> )	cmc (mmol L <sup>-1</sup> )
Hexil-β-D-glucósido	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	264.4	250
Heptil-β-D-glucósido	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	278.4	79
Octil-β-D-glucósido	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	292.4	25
nonil-β-D-glucósido	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	306.4	7
decil-β-D-glucósido	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub>	320.4	2
Dodecil-β-D-glucósido	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub>	348.4	0.2

Tabla II.2. Tensoactivos utilizados en este trabajo y sus fórmulas químicas, masas molares y concentración micelar crítica reportada en la literatura.<sup>10</sup>

## II.4 CONCENTRACION MICELAR CRÍTICA (CMC)

Una de las propiedades de las moléculas anfifílicas es su capacidad de formar agregados en solución. El proceso de agregación depende de las especies anfifílicas y del disolvente y de las condiciones del sistema. En cierto intervalo de concentración de estas moléculas se ve un cambio en las propiedades fisicoquímicas (Figura II.2). La concentración en la que esto sucede se llama concentración micelar crítica (cmc) y los agregados moleculares que se forman se les conoce como micelas.<sup>11</sup>

Hay distintas definiciones para la cmc. Una de ellas dice que “*la cmc es la concentración total de tensoactivo a la cual, un número pequeño y constante de moléculas está en forma de agregados.*”<sup>12</sup> Para efectos del presente trabajo utilizaremos la definición de Phillips que dice que “*La cmc es la concentración que corresponde al cambio máximo en una pendiente de la propiedad de la solución en función de la concentración.*”<sup>13</sup> En esta definición se toman en consideración las diferentes propiedades fisicoquímicas que se pueden utilizar para determinar la cmc. Algunas de estas propiedades pueden ser: detergencia, densidad, conductividad, tensión superficial, etc.

La micelización es un 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.<sup>2</sup>

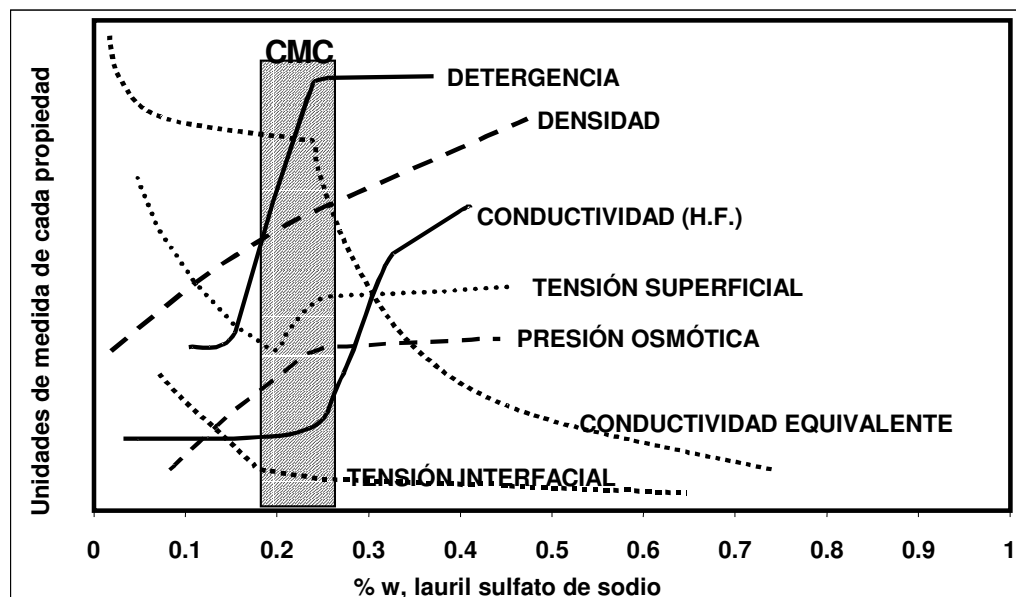


Figura II.2. Determinación de la concentración micelar crítica para el lauril sulfato de sodio en medio acuoso a partir de diferentes propiedades fisicoquímicas.

Las micelas presentan un equilibrio de asociación-disociación. El estudio de la formación de micelas puede hacerse desde dos enfoques diferentes: 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.<sup>11</sup>

Se han utilizado varios métodos para determinar la cmc, algunos de ellos son los mencionados en la figura II.2, en donde se muestran la diversidad de técnicas para la determinación de la cmc del lauril sulfato de sodio en solución acuosa según la variación de diferentes propiedades fisicoquímicas. Algunas de las que se han utilizado para este fin son: la detergencia, la viscosidad, la densidad, conductividad, humectación, tensión superficial, presión osmótica, turbidez, solubilización, índice de refracción y dispersión de luz. Algunas de las técnicas de medición utilizadas para la determinación de la cmc son: difracción de rayos X, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, calorimetría, volúmenes molar aparentes, cromatografía, potenciometría, espectroscopia de emisión

fluorescente y de absorción de UV-visible, entre otras.<sup>14</sup> En los últimos años se ha utilizado la técnica de calorimetría de titulación isotérmica, misma que empleamos en este estudio.

## **II.5 Factores que afectan el valor de la cmc en medio acuoso**

Entre los factores conocidos que afectan la cmc en solución acuosa se encuentran<sup>2</sup>:

### **II.5.1 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 acción 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 mucho menos notorio y al llegar a 18 permanece básicamente constante.<sup>2</sup>

Cuando el grupo hidrofóbico es ramificado, los átomos de carbono de las ramificaciones tienen 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.<sup>2</sup>

Muchos investigadores <sup>2</sup> 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 es de la forma:

$$\text{Log cmc} = A - B n \quad (\text{II.8})$$

donde A es una constante para cada cabeza iónica 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  $B=0.5$ .

Los tensoactivos iónicos tienen una cmc mayor que los no iónicos con equivalentes grupos hidrofóbicos. Los tensoactivos zwitteriónicos tienen una cmc mucho menor que los iónicos con el mismo número carbonos en la cadena hidrofóbica.<sup>2</sup>

### II.5.2 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.<sup>2</sup>

### II.5.3 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.

### II.5.4 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, el tensoactivo se disuelva poco, o no se disuelva nada.

### II.5.5 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.<sup>2</sup>

## II.6 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 y condiciones de tensoactivos clásicamente por dispersión de luz, por coeficientes de difusión, RMN,<sup>15,16,17</sup> SANS, punto de congelación y presión de vapor.<sup>4</sup>

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,  $a_0$ , de los grupos hidrofílicos se incrementa. También decrece cuando se incrementa el volumen del grupo hidrofóbico.<sup>2</sup>

La solubilidad generalmente causa un incremento en el número de agregación de las micelas. No hay mucha información sobre el número de agregación de micelas en medios no acuosos.<sup>2</sup>

## II.7 Estructura y forma de las micelas

La imagen clásica de la micela es esférica. Sin embargo, no siempre adquiere esta forma. Debido al empaque geométrico requerido, pudiera tomar forma elipsoidal, de disco, de barra, etc. Aunque el uso del modelo esférico resulta muy útil, la estructura de los agregados ha sido materia de discusión y se ha propuesto que pueden coexistir diversas estructuras en solución.<sup>11</sup> 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 material insoluble en agua.

En la actualidad, los diferentes tipos de micelas más conocidas son los siguientes<sup>2</sup>:

Esféricas (número de agregación  $< 100$ )

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 la figura II.3 se muestran algunas de ellas.

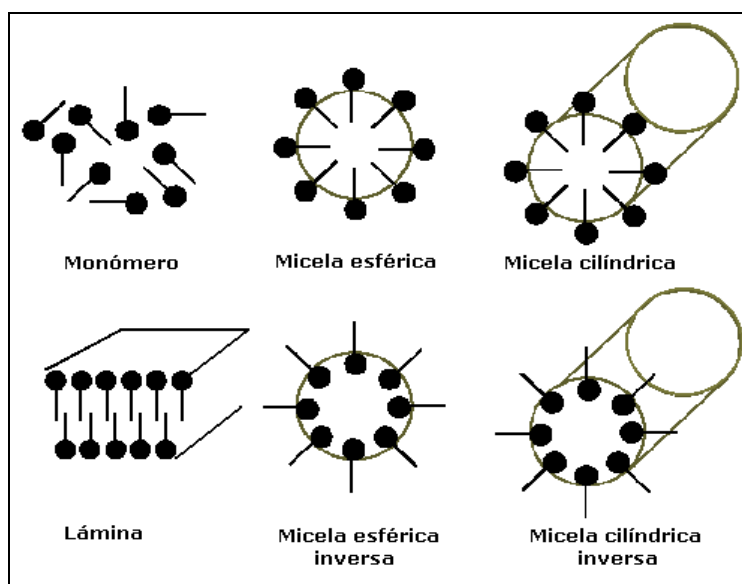


Figura II.3. Diferentes estructuras de las micelas en solución.

En medio acuoso, las moléculas de tensoactivo son orientadas, en todas estas estructuras, con la cabeza polar hacia la fase acuosa, y sus grupos hidrofóbicos fuera de ésta.<sup>2</sup>

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 y las fuerzas atractivas entre los grupos hidrófobos. La estructura química determina el tamaño y la forma de la micela<sup>11</sup>.

Los cambios en la temperatura, en la concentración del tensoactivo, en los terceros componentes y en los grupos estructurales en el tensoactivo pueden causar cambios en el tamaño, forma y número de agregación de la micela. La secuencia de cambio de

estructura para los tensoactivos iónicos es: esférica-cilíndrica-hexagonal-laminar. Ilustrado en la figura II.4.<sup>11</sup>

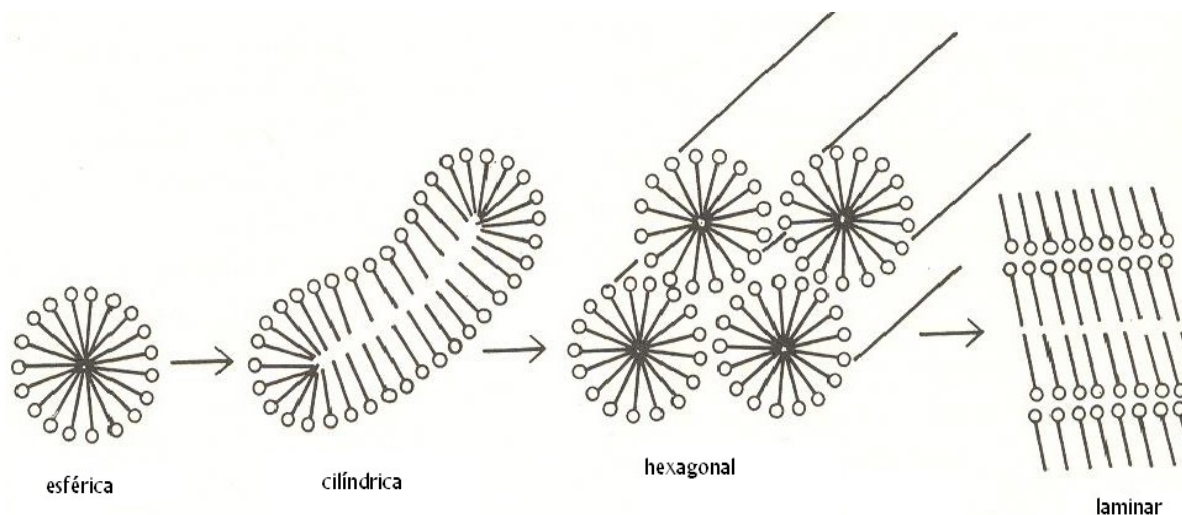


Figura II.4. Cambios en la estructura de la micela con el cambio de concentración.<sup>6</sup>

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<sup>18,19</sup>. 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, éste parámetro determina la forma de la micela. Este parámetro se obtiene con la relación,  $V_H = 27.4 + 26.9n \text{ \AA}^3$ ,<sup>20</sup> donde  $n$  es el número de átomos de carbono contenidos en el centro de la micela;  $l_C = 1.5 + 1.26n \text{ \AA}$ , dependiendo de la extensión de la cadena.<sup>20</sup> En la figura II.5 se muestran los significados físicos de los parámetros.

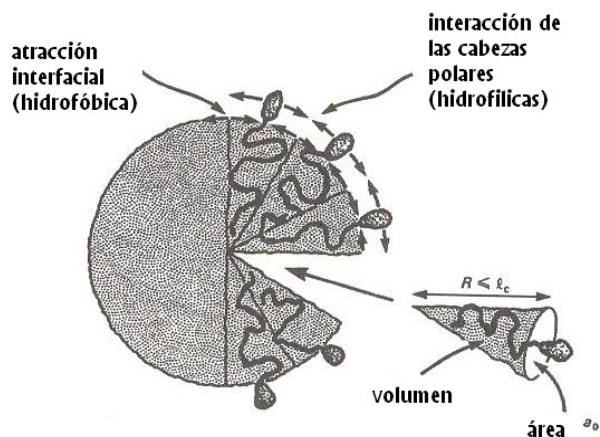


Figura II.5. Interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas en la micela, el volumen, el área y la longitud de cada monómero.

En la tabla II.3 se pueden ver los valores de  $V_H/(l_c a_0)$  y su relación con la estructura micelar. Cuando el valor de este parámetro es aproximadamente de 1, el tensoactivo puede formar tanto micelas laminares en medios acuosos como micelas invertidas en medios no polares.<sup>2</sup>

Valor del parámetro $V_H/(l_c a_0)$	Estructura de la micela
0 - 1/3	Esférica en medio acuoso
1/3 - 1/2	Cilíndrica en medio acuoso
1/2 - 1	Laminar en medio acuoso
> 1	Micela inversa en medio no polar

Tabla II.3. Predicción de la estructura de la micela.

## II. 8 Efecto de número par-non

En algunas familias de tensoactivos la dependencia de ciertas propiedades fisicoquímicas en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada, queda representada por una curva en forma de zigzag. La figura II.6 muestra el área molecular y tensión superficial en función del aumento en el número de carbonos, para octaetilenglicol-n-alquil éter. Esta línea en forma de zigzag se puede separar en dos líneas individuales, una con el número de carbonos par y otra con el número de carbonos non. La línea superior es para los tensoactivos con número non y la inferior para los tensoactivos con número par.<sup>21</sup>



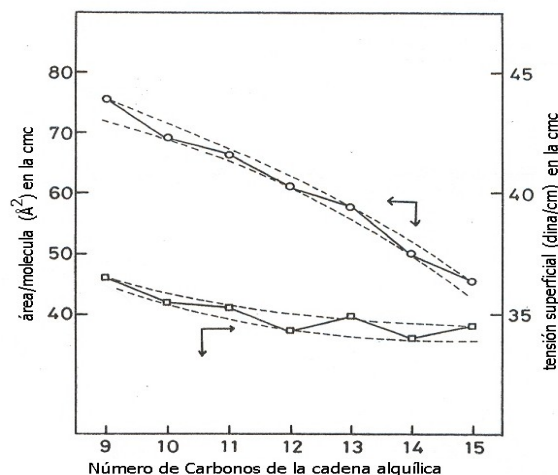


Figura II.6. Área por molécula en la interfase, agua-aire en la cmc,  $\circ$ , y tensión superficial en la cmc,  $\square$ , contra el número de átomos de carbono de la cadena alquílica para octaetilenglicol-n-alkil éter.<sup>22</sup>

El efecto par-non se puede observar también en la tensión superficial. Este hecho puede deberse al ángulo de inclinación del grupo metilo terminal en la cola ( $\theta$ ). Las cadenas alquílicas con números par de carbonos presentan un ángulo mucho mayor que para las cadenas alquílicas con números nones, el cual es alrededor de 35.<sup>22</sup> La figura II.7 muestra la tensión superficial y el ángulo de inclinación del metilo terminal de la cola hidrocarbonada para una familia homóloga de tensoactivos.<sup>21</sup>

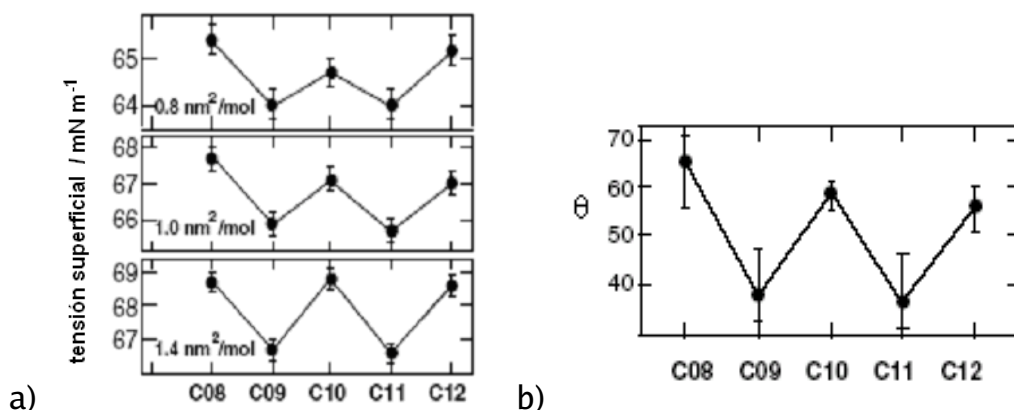


Figura II.7. a) tensión superficial en función de la longitud de la cadena b) promedio del ángulo de inclinación del metilo terminal de la cadena hidrocarbonada en función del número par o non de carbonos del grupo alquilo en tensoactivos para tres diferentes áreas por mol.

### III. FUNDAMENTOS FÍSICOQUÍMICOS

#### III.1 Calorimetría

El término calorimetría se refiere a la medición del calor. La energía de un sistema puede ser cambiada por medio de un 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<sup>23</sup>. 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.<sup>24</sup> 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 interacción moleculares.<sup>25,26</sup> 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 en función del tiempo muy pequeños del orden de nanoWatts. 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.<sup>27</sup>

En un calorímetro adiabático ideal no hay intercambio de calor entre las celdas del calorímetro y los alrededores. El calor determinado del proceso que se realiza dentro de la celda cuantitativamente es directamente proporcional a la diferencia de temperatura observada entre los estados inicial y final,  $\Delta T$ :

$$q = \epsilon_a \Delta T \quad (\text{III.1})$$

en donde  $\epsilon_a$  es la constante de calibración, que en el caso ideal es igual a la capacidad térmica del equipo. La potencia térmica es proporcional al valor del incremento de temperatura:

$$P = \frac{\epsilon_a dT}{dt} \quad (\text{III.2})$$

En estos calorímetros la celda de reacción está separada de los alrededores por medio del baño termostatzado por algún aislante al vacío. 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 III.1 muestra el del diseño del calorímetro con barrera adiabática, las curvas de temperatura contra tiempo cuando un pequeño pulso de calor se libera y cuando el potencial térmico se desarrolla.<sup>27</sup>

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. (Figura III.2)<sup>27</sup>

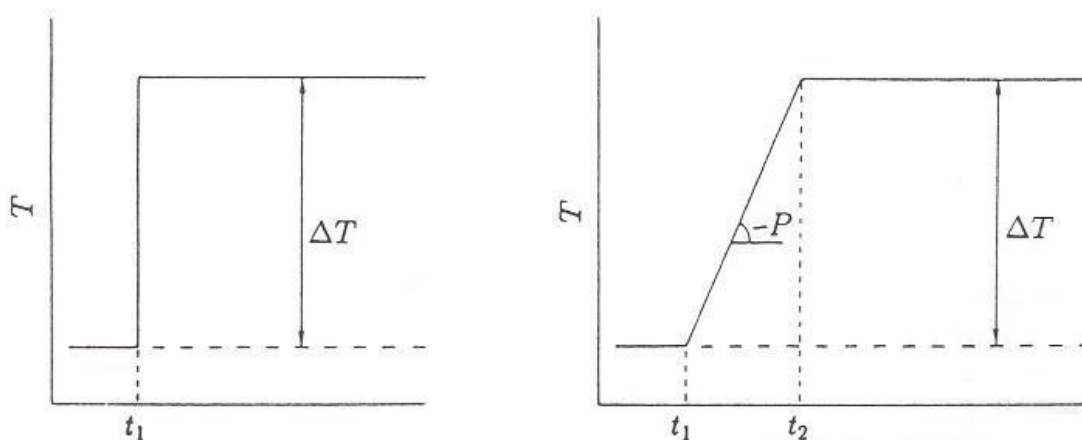
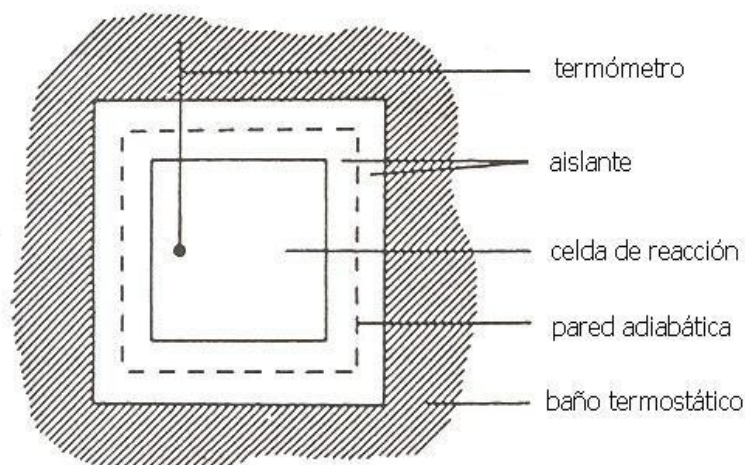


Figura III.1 A) Calorímetro de barrera adiabática. B) Curva de temperatura contra tiempo para la liberación de un pulso de calor a tiempo  $t_1$ . C) Curva de temperatura contra tiempo para la producción a una rapidez constante de calor ( $P$ ) entre  $t_1$  y  $t_2$ . la pendiente de la curva es directamente proporcional a la potencia térmica, donde la constante de proporcionalidad es la constante del calorímetro.

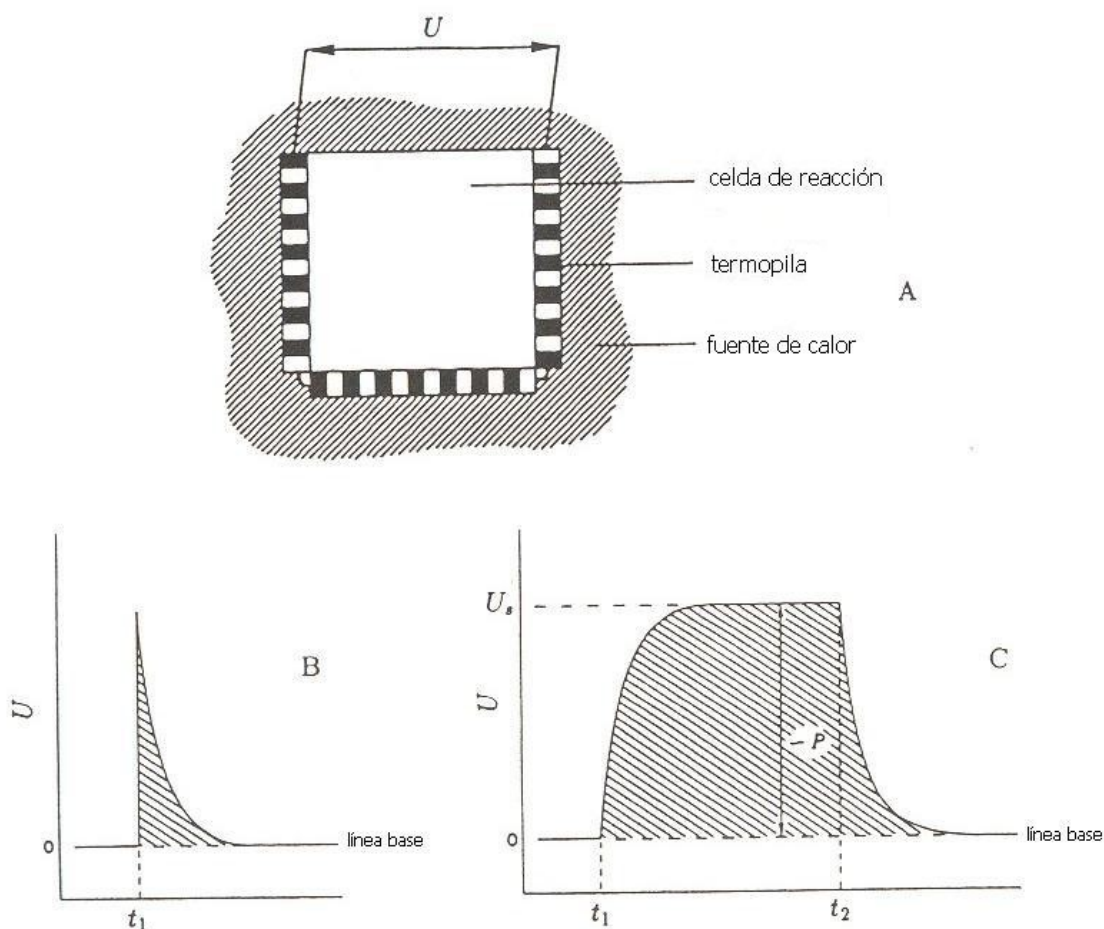


Figura III.2 A) Calorímetro de flujo de calor. B) Curva de potencia contra tiempo para un impulso de calor al tiempo  $t_1$ . C) Curva de potencia contra tiempo, para la producción de calor a una rapidez constante entre el  $t_1$  y  $t_2$ . El desplazamiento de la línea base es proporcional a la potencia.

El flujo de calor  $dq/dt$ , es proporcional a la diferencia de temperatura del termopar, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_i}{dt} = g_i \Delta T_i \quad (\text{III.3})$$

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:

$$\frac{dq}{dt} = gn\Delta T \quad (\text{III.4})$$

De esta forma es posible obtener la energía relacionada con el proceso.<sup>27</sup>

### III.2 Calorimetría de titulación isotérmica

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, procesos de control<sup>5</sup> 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.<sup>28</sup>

Este tipo de instrumentos se han desarrollado y comercializado por 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, el TAM (Thermal Activity Monitor, Thermometric, Suecia). Esta calorímetro cuenta con un baño de agua con termostato en el cual se encuentran cuatro unidades térmicas independientes. Cada una de éstos cuenta con dos celdas gemelas, que permiten tener una señal de potencia que depende de la diferencia entre los procesos que tienen lugar en cada una de ellas. Este equipo se muestra en la figura III.3.

El sistema 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, por lo tanto se tiene directamente la entalpía del proceso. La técnica proporciona simultáneamente la estequiometría y los parámetros termodinámicos ( $\Delta H$ ,  $K$  de donde se puede calcular  $\Delta G$  y  $T\Delta S$ ), por medio del ajuste a diferentes modelos.<sup>29</sup>

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  $\pm 1 \times 10^{-4}$  K en periodos largos, siempre y cuando la temperatura del cuarto no varíe  $\pm 1$  K.

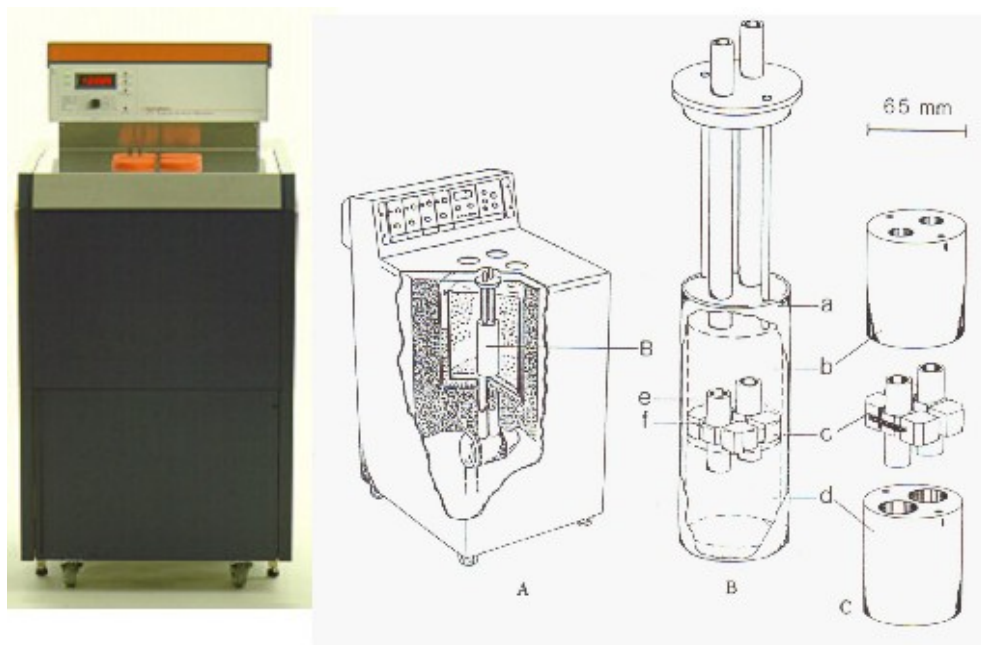


Figura III.3. Calorímetro con sistema de cuatro canales. (A) vista del calorímetro con la unidad térmica gemela básica en el baño termostático (B) unidad térmica gemela básica. (a) cilindro de acero, (b, d) bloques de aluminio, (c) bloques pequeños de aluminio, (e) sitio para colocar la celda, (f) plato del termopar, (C) unidad calorimétrica gemela.

Los porta celdas del calorímetro tienen un tubo de oro en espiral y hay varios tipos de celdas disponibles para que se puedan cambiar según la necesidades del experimento. En todos los casos los mismos platos semiconductores de las termopilas operan como sensores de conductividad térmica, los cuales se encuentran entre los porta celdas y sus alrededores (figura III.4).

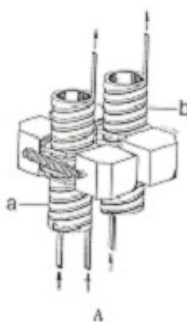


Figura III.4. Sistema microcalorimétrico. Unidad calorimétrica gemela con porta celdas, y tubos de oro en espiral, (a) celda de prueba (b) celda de referencia.

Las termopilas del semiconductor en estos microcalorímetros son elementos Peltier que cumplen la ecuación de Seebeck y por consiguiente generan fuerza electromotriz proporcional a la diferencia de las temperaturas de sus superficies opuestas. Los elementos Peltier son dispositivos bimetálicos contruidos de materiales semiconductores, capaces de responder a gradientes de temperatura menores a un millonésimo de grado Celsius. Los elementos Peltier están compuestos de un número grande de semiconductores ensamblados en serie y en forma de sándwich, figura III.5.<sup>30</sup> El resultado final, es una señal eléctrica proporcional al flujo de calor o potencia térmica neta.

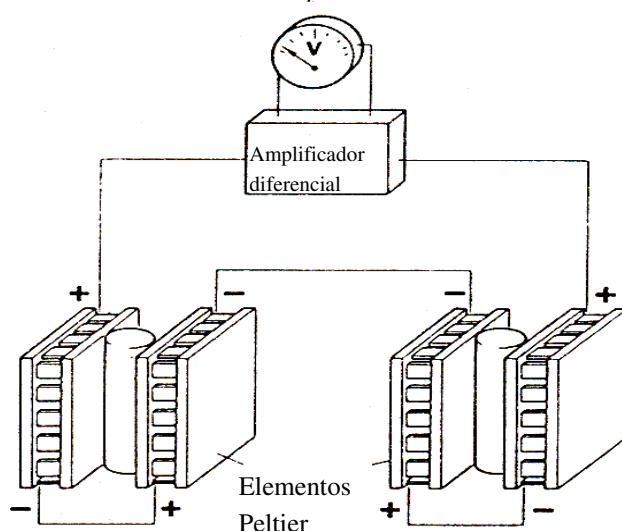


Figura. III.5 Elementos Peltier.

La inyección de las disoluciones en las celdas se realiza a través de una jeringa con una cánula delgada controlada por computadora. Las jeringas pueden ser de diferentes volúmenes, dependiendo de la cantidad total de disolución que se pretenda usar (3 a 30  $\mu\text{L}$ ) (Figura III.6). El motor del agitador opera con una velocidad promedio de entre 80 a 100 r. p. m.





Figura III.6. Jeringa de titulación con cánula.

Cuando contienen material inactivo, la tendencia o las desviaciones de la línea base son generalmente de  $\pm 0.1 \mu\text{W}$  por día. Los experimentos con estos equipos requieren de tiempo para poder alcanzar una línea base estable antes y después de cada titulación, por lo que tardan más tiempo que los experimentos con instrumentos del tipo adiabático.<sup>27</sup>

El equipo realiza una gráfica de la potencia en función del tiempo, llamado potenciograma, como se muestra en la figura III.7. La primera y última señal corresponden de calibración. El área bajo la curva de cada titulación será el calor involucrado en de cada una de ellas. En combinación con los diferentes valores de concentración estimados en la celda de medición durante el experimento, se pueden obtener los valores de entalpía y la concentración micelar crítica asociados al proceso de desmicelización. A partir de éstos se puede aplicar el modelo propuesto en este trabajo, el cual se describe a continuación.

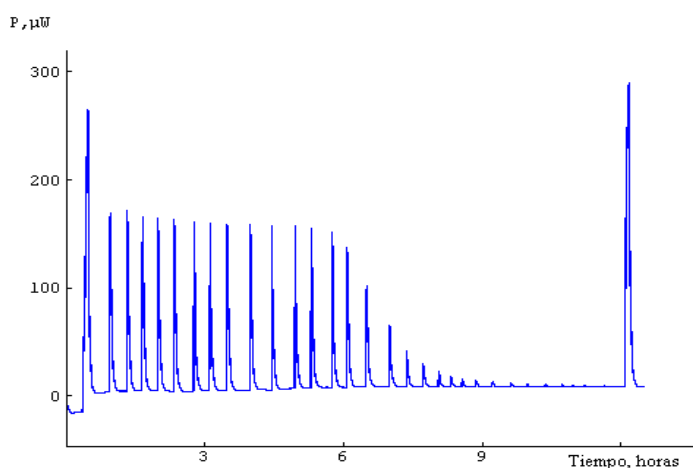


Figura III.7. Potenciograma del TAM. La primera y la última señal corresponden a las calibraciones; el área bajo cada señal corresponde al calor absorbido o cedido en cada titulación.

## **IV. MODELOS TERMODINÁMICOS**

#### IV.1 Modelo para la determinación del número de agregación (Modenuar)

La figura IV.1 muestra el calor obtenido a partir del potenciograma, el área bajo la curva de cada pico de la figura III.7, en función de la concentración. La ecuación de Boltzmann describe bien los datos experimentales obtenidos y en este caso particular se puede escribir de la siguiente forma:

$$Q_i = \frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{1 + \exp \frac{[S]_i - cmc}{d}} + Q_{\min} \quad (IV.1)$$

en donde  $Q_{\max}$  y  $Q_{\min}$  representan el valor promedio de las áreas antes y después de alcanzar la cmc respectivamente.  $Q_i$  representa el calor obtenido durante el proceso de desmicelización. El valor de la cmc se asigna al punto de inflexión, de acuerdo con la definición de cmc que da Phillips<sup>13</sup>. El parámetro  $d$  se relaciona con la pendiente de la curva alrededor del punto de inflexión. La diferencia de  $Q_{\max} - Q_{\min}$ , se puede denotar también como  $Q_{\max-\min}$  y es el cambio de entalpía del proceso de desmicelización a presión constante. Los valores de cmc,  $Q_{\max}$  y  $Q_{\min}$  se pueden obtener gráficamente de los puntos experimentales, por lo que el uso de la ecuación anterior no es estrictamente necesario para obtenerlos.

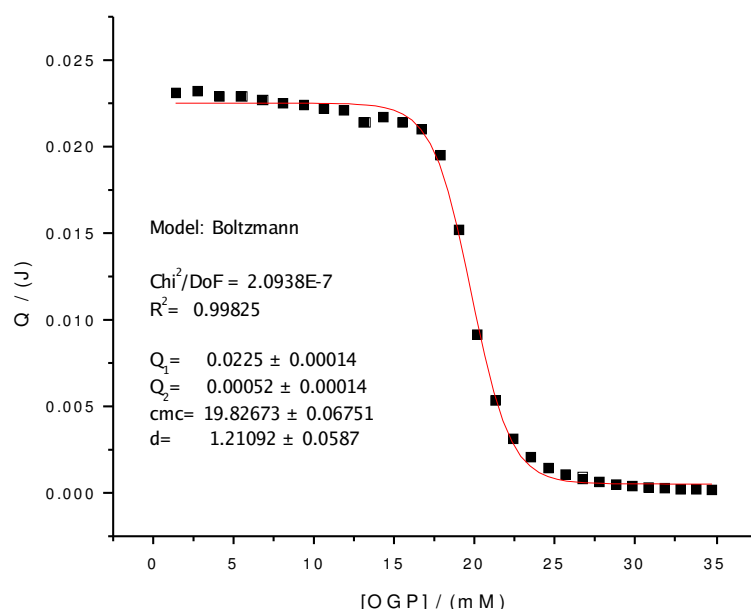
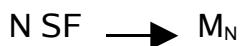


Figura IV.1. Calor por titulación versus la concentración del tensoactivo en la celda ( $[S]_i$ ), en este caso el OGP. La ecuación de Boltzmann describe adecuadamente este comportamiento.

Para calcular el número de agregación (N) cerca de la cmc, se asume que el cambio de entalpía del proceso de desmicelización es constante, sin importar la concentración del tensoactivo. En este caso se considera que la energía necesaria para que una molécula salga de la micela no depende del tamaño de ésta. Sin embargo, para valores grandes de N, existe una dependencia con la energía y la geometría de la micela.

El modelo de acción de masas del proceso que ocurre en la celda queda definido como:



donde SF es el tensoactivo libre y  $M_N$  la micela que se forma al unirse N de ellos.

La entalpía de desmicelización molar se define como la entalpía involucrada en el rompimiento de las micelas por mol de monómeros y se puede calcular con la relación entre el  $Q_{\text{max-min}}$  y el número e moles de tensoactivo que se añade en cada titulación ( $n_s$ ).<sup>31,32,33</sup>

$$\Delta H_{\text{demic}} = \frac{Q_{\text{max-min}}}{n_s} \quad (\text{IV.2})$$

Dado que no todos los monómeros forman parte de las micelas antes de ser inyectadas, esta relación para calcular el  $\Delta H_{\text{demic}}$  no es exacta. Si la concentración de la solución del tensoactivo que se titula es mayor que la cmc, entonces habrá monómeros libres en la disolución, que no deben tomarse en cuenta para el cálculo de  $\Delta H_{\text{demic}}$ . Es por ello que en este modelo se propone una corrección para el cálculo de la entalpía de desmicelización que consiste en considerar solamente el número de moles de los monómeros inyectados por titulación que están formando las micelas en la disolución antes de agregarse a la celda ( $n_{SM}$ ):

$$\Delta H_{\text{desmic}} = \frac{Q_{\text{max-min}}}{n_{SM}} \quad (\text{IV.3})$$

el  $n_{SM}$  se puede obtener como:

$$n_{SM} = n_s - \text{cmc} V \quad (\text{IV.4})$$

donde V es el volumen de la inyección.

Aunque esta corrección es relativamente simple, cambia el valor de  $\Delta H_{\text{desmic}}$  de manera significativa. Recientemente se propuso un tratamiento termodinámico para su corrección por Ohta *et al.*<sup>34</sup>

El modelo propuesto en este trabajo considera que el proceso en la celda se puede dividir en tres secciones. En la primera y la última sección los calores son aproximadamente constantes, mientras que en la segunda sección varía. Los procesos correspondientes a cada una de las secciones se muestran en la figura IV.2 y son los siguientes:

A. La desmicelización del tensoactivo. Un volumen pequeño de solución altamente concentrada es inyectada a la celda donde únicamente hay agua, por lo que las micelas se rompen formando monómeros libres.

B. Al continuar agregando la solución del tensoactivo, aumenta la concentración de monómeros en la celda y comienzan a unirse para formar las primeras micelas.

C. Finalmente, al agregar más solución de tensoactivo, hay dos posibilidades: que las micelas inyectadas ya no se destruyan o que se rompan y se vuelvan a formar, diluyéndose en la solución.

En la primera región del potenciograma (A), el calor registrado es la energía necesaria para romper todas las micelas que entran en la celda al ser inyectadas debido a que la concentración del tensoactivo  $[S]_i$  es menor que la cmc. Dado que el volumen de cada inyección es el mismo, el número de moles de tensoactivos que entran a la celda es constante y  $Q_i$  es igual a  $Q_{\text{max}}$ . En esta zona se puede obtener el número de moles de monómeros de tensoactivo que entran a la celda provenientes de las micelas como:

$$n_{\text{SM}} = \frac{Q_{\text{max-min}}}{\Delta H_{\text{desmic}}} \quad (\text{IV.5})$$

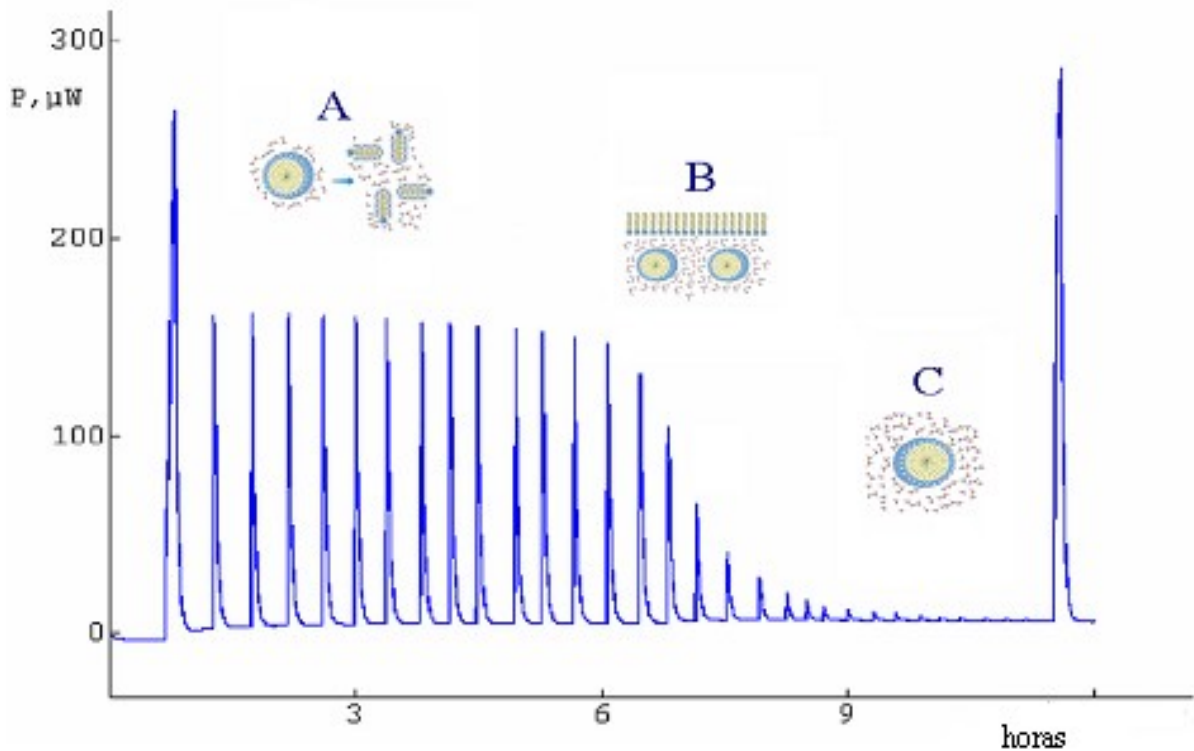


Figura IV.2. Potenciograma donde muestra los diferentes procesos que se llevan a cabo en la celda. La primera y última señal corresponden a la calibración del equipo. A) Desmicelización, B) Formación de las primeras micelas y C) Dilución de las micelas inyectadas.

En la segunda región del potenciograma (B) la concentración del tensoactivo está alrededor de concentración micelar crítica, y por lo tanto, se puede asumir que el número de agregación es constante en esta región. Como  $Q_i$  decrece en esta zona, se concluye que no todas las micelas que entran a la celda se rompen, o si se rompen se vuelven a formar, por lo que quedarán micelas en la celda y el calor obtenido será entonces proporcional al número de micelas rotas. Aquí el número de moles de micelas que se rompen ( $n_{MB}$ ) se obtiene con la siguiente relación:

$$n_{MB} = n_{SM}/N \quad (IV.6)$$

al despejar  $n_{SM}$  y sustituir en la ecuación IV.5, se obtiene

$$n_{MB} = \frac{Q_{\min} - Q_i}{\Delta H_{\text{desmic}} N} \quad (IV.7)$$

El número de moles de micelas que permanece en estado micelar en cada titulación ( $n_{MA,i}$ ) es:

$$n_{MA,i} = \frac{Q_{\max-\min} - (Q_{\min} - Q_i)}{\Delta H_{\text{desmic}} N} \quad (IV.8)$$

y el número de moles de micelas después de  $j$  titulaciones se obtiene con:

$$n_{M,j} = \sum \frac{Q_{\max-\min} - (Q_{\min} - Q_i)}{\Delta H_{\text{desmic}} N} \quad (\text{IV.9})$$

El volumen de la celda va aumentando con la titulación.  $V_j$  es el volumen en la celda después de cada titulación. La concentración de micelas  $[M]_j$  en cada titulación estará definido por:

$$[M]_j = \frac{n_{M,j}}{V_j} \quad (\text{IV.10})$$

Al sustituir la ecuación IV.9 en la IV.10 se tienen todos los valores menos el de  $N$ , pero es posible obtener el producto  $N[M]_j$ .

$$N[M]_j = \sum \frac{Q_{\max-\min} - (Q_{\min} - Q_i)}{\Delta H_{\text{desmic}} V_j} \quad (\text{IV.11})$$

A partir de este producto y de la concentración total del tensoactivo, es posible calcular la concentración de monómeros libres,  $[SF]_j$  de la siguiente manera:

$$[SF]_j = [S]_j - N[M]_j \quad (\text{IV.12})$$

Si se usa la relación de la constante de equilibrio de acuerdo al modelo de acción de masas como:

$$K = \frac{[M]_j}{[SF]_j^N} \quad (\text{IV.13})$$

sustituyendo en la ecuación IV.12 y reordenando se obtiene:

$$([S]_j - N[M]_j)^N = \frac{[M]_j}{K} \quad (\text{IV.14})$$

y de aquí:

$$\ln([S]_j - N[M]_j) = \frac{1}{N} \ln[M]_j N - \frac{1}{N} \ln KN \quad (\text{IV.15})$$

Del ajuste lineal de  $\ln([S]_j - N[M]_j)$  contra el  $\ln(N[M]_j)$ , en la región B se obtiene  $K$  y  $N$ .

Como  $N=1/m$ ,  $K = \frac{1}{N} e^{-Nb}$ . Donde  $m$  es la pendiente de la recta y  $b$  la ordenada al origen de la ecuación obtenida en la figura IV.3

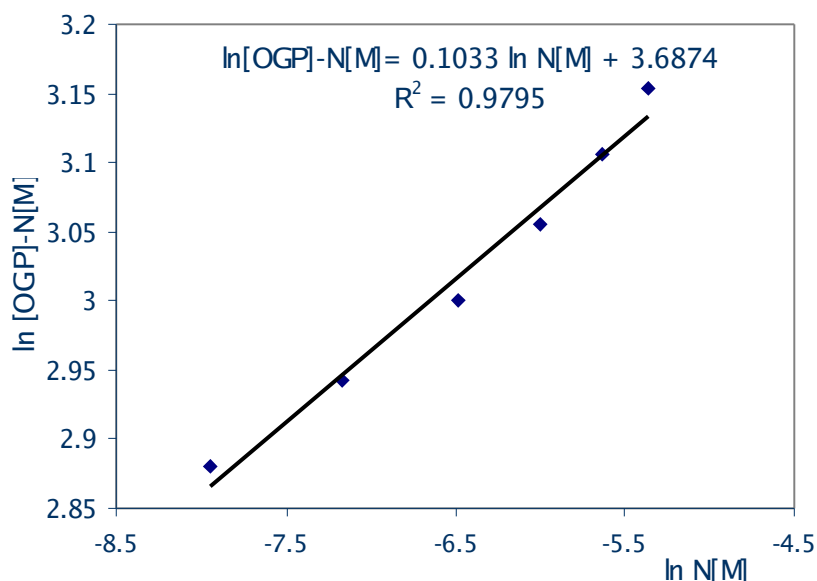


Figura IV.3. Gráfica de  $\ln ([S]_j - N[M]_j)$  contra el  $\ln (N[M]_j)$  para la obtención de K y N.

Esta constante tiene unidades de concentración elevado a la  $1-N$ , para obtener la constante de equilibrio en función de las fracciones molares se utiliza la siguiente ecuación:

$$K_x = K\bar{V}^{\eta} \quad (\text{IV.16})$$

donde  $K_x$  es la constante de equilibrio en fracción molar  $K$  es la constante obtenida del modelo en función de las concentraciones molares,  $\eta = (1-N)$ , por lo tanto se obtiene,

$$\ln K_x = \ln K + \eta \ln \bar{V} \quad (\text{IV.17})$$

considerando que  $\bar{V}$  es el volumen molar del agua tenemos:<sup>35</sup>

$$\ln K_x = \ln K + (N-1)(4.017) \quad (\text{IV.18})$$

donde  $N$  es el número de agregación calculado para cada tensoactivo a las diferentes temperaturas.

## IV. 2 Formación de micelas mixtas de tensoactivos con el mismo grupo polar

El caso más simple de analizar, es aquél de dos tensoactivos con el mismo grupo en la cabeza pero con diferente longitud de la cadena en la cola. La interacción entre dos tensoactivos de diferente cadena no depende de las interacciones de las cabezas, puesto que son iguales. Entonces para la cmc de una mezcla de tensoactivos se



propone como el promedio de las cmc de ambos tensoactivos<sup>4</sup>. Tomando en cuenta la fracción molar del tensoactivo en la micela y no dentro de todo el sistema. Para lo cual se realiza lo siguiente:

El potencial químico de un tensoactivo  $i$  en una solución se puede escribir como.:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i \quad (\text{IV.19})$$

donde  $c_i$  es la concentración del tensoactivo, asumiendo que la solución es ideal.  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico en un estado de referencia. A la concentración micelar crítica, cmc, se tiene:

$$\mu_i^{\text{cmc}} = \mu_i^\circ + RT \ln \text{cmc}_i \quad (\text{IV.20})$$

a la cmc en una solución de mezclas de tensoactivos, la concentración de la especie  $i$  en la fase acuosa es:  $c_i = x_i \text{cmc}$ , donde cmc es la cmc de la mezcla. Entonces:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (x_i \text{cmc}_{\text{mez}}) \quad (\text{IV.21})$$

el potencial químico del componente  $i$  en la micela formada por la mezcla de tensoactivos esta dado por:

$$\mu_i^{\text{mm}} = \mu_i^* + RT \ln x_i^{\text{m}} \quad (\text{IV.22})$$

donde  $x_i^{\text{m}}$  es la fracción molar del componente  $i$ -ésimo en la micela,  $\mu_i^*$  es el potencial químico del componente  $i$  en un estado de referencia, el cual es la micela compuesta por solamente el componente  $i$ . Cuando  $x_i^{\text{m}} = 1$ , para solo un tensoactivo en la solución, se tiene:

$$\mu_i = \mu_i^* = \mu_i^{\text{cmc}} + RT \ln \text{cmc}_i \quad (\text{IV.23})$$

al equilibrio el potencial químico del componente  $i$  en la solución se iguala con el de la micela y se tiene

$$\mu_i^{\text{mm}} = \mu_i^\circ + RT \ln \text{cmc}_i + RT \ln x_i^{\text{m}} = \mu_i^\circ + RT \ln (x_i \text{cmc}_{\text{mez}}) \quad (\text{IV.24})$$

por lo que

$$\text{cmc}_{\text{mez}} x_x = \text{cmc}_i x_i^{\text{m}} \quad (\text{IV.25})$$

como la suma de las fracciones molares de los diferentes componentes es igual a la unidad

$$\text{cmc}_{\text{mez}} = \sum \text{cmc}_i x_i^{\text{m}} \quad (\text{IV.26})$$

para el caso de sistemas de dos componentes, la ecuación IV.25 se obtiene como:

$$x_i^m = x_i \frac{\text{cmc}_{\text{mez}}}{\text{cmc}_i} \quad (\text{IV.27})$$

retomando el hecho de que la  $\sum x_i^m = 1$  se tiene que:

$$\frac{1}{\text{cmc}} = \sum \frac{x_i}{\text{cmc}_i} \quad (\text{IV.28})$$

que para dos componentes se tiene:

$$\frac{1}{\text{cmc}_{\text{mez}}} = \frac{x_1}{\text{cmc}_1} + \frac{1-x_1}{\text{cmc}_2} \quad (\text{IV.29})$$

entonces la fracción molar del componente uno en la micela mixta está dada por:

$$x_1^m = \frac{x_1 \text{cmc}_2}{x_1 \text{cmc}_2 + (1-x_1) \text{cmc}_1} \quad (\text{IV.30})$$

La figura IV.4 muestra la cmc calculada y la composición micelar como función de la composición global de la solución usando las ecuaciones IV.29 y IV.30, para el caso en el que la relación de las concentraciones micelares críticas son  $\text{cmc}_2/\text{cmc}_1 = 1, 0.1$  y  $0.01$ . Se puede ver que la cmc y la composición de la micela cambian bruscamente con la composición de la solución cuando las cmcs de los tensoactivos difieren considerablemente, es decir, cuando la relación de las cmcs está alejada de la unidad<sup>4</sup>.

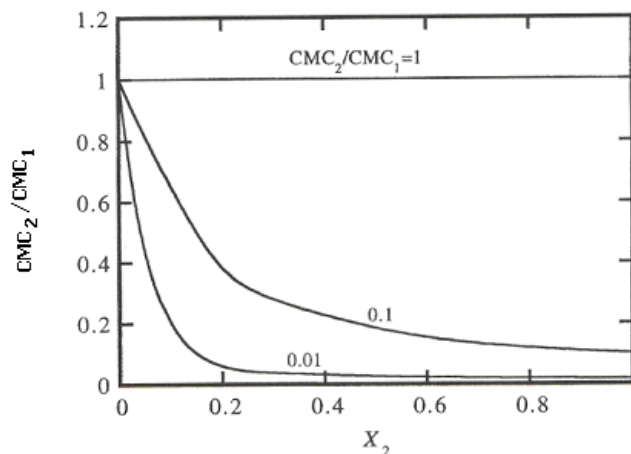


Figura IV.4. cmc calculada como función de la fracción molar usando las ecuaciones IV.22 y IV.24, para el caso en el que la relación de las concentraciones micelares críticas son  $\text{cmc}_2/\text{cmc}_1 = 1, 0.1$  y  $0.01$ .<sup>4</sup>

### IV.3 determinación de parámetros termodinámicos

En el proceso de micelización, el anfífilo en estado monomérico ( $\mu_f$ ) y en estado micelar ( $\mu_m$ ) están en equilibrio, por lo tanto, sus potenciales químicos son iguales:

$$\mu_f = \mu_m$$

(IV.31)

Debido a que la concentración de monómero es baja cuando alcanza la cmc, su actividad termodinámica es igual a la fracción mol  $x_{cmc}$ , correspondiente a la cmc

$$\mu_f = \mu_f^0 + RT \ln x_{cmc} \quad (IV.32)$$

Puesto que el material micelar se encuentra en estado estándar,

$$\mu_m = \mu_m^* \quad (IV.33)$$

y si  $\Delta G_{mic}^0$  es el cambio de la energía libre estándar de la transferencia de una mol de tensoactivo del estado monomérico al micelar, se obtiene:<sup>36</sup>

$$\Delta G_{mic}^0 = \mu_m^* - \mu_f^* \quad (IV.34)$$

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln x_{cmc} \quad (IV.35)$$

El  $T\Delta S_{mic}^0$  para el proceso de micelización se obtiene a partir de la ecuación:

$$T\Delta S_{mic}^0 = (\Delta H_{mic}^0 - \Delta G_{mic}^0) \quad (IV.36)$$

## V. DISEÑO EXPERIMENTAL

## **V.1 Reactivos**

Los reactivos utilizados en este trabajo son: n-hexil- $\beta$ -D-glucopiranosido (HexGP), n-heptil- $\beta$ -D-glucopiranosido (HGP) n-octil- $\beta$ -D-glucopiranosido (OGP) n-nonil- $\beta$ -D-glucopiranosido (NGP) y n-dodecil- $\beta$ -D-glucopiranosido (DoGP) de la marca Anatrace, con una pureza superior al 99%, mientras que el n-decil- $\beta$ -D-glucopiranosido (DGP) es de la marca Sigma con una pureza mayor al 98%.

## **V.2 Procedimiento experimental**

El material a utilizar se lava solamente con agua destilada y acetona para evitar la contaminación de otros tensoactivos y finalmente se seca con una corriente de nitrógeno.

Las jeringas a utilizar se enjuagan al menos cinco veces con agua destilada y desionizada, con acetona y un par de veces más con agua bidestilada y desionizada, finalmente se da una enjuagada con la solución a utilizar.

Con el material limpio y seco se preparan las soluciones por pesada en una balanza con una incertidumbre de  $2 \times 10^{-4}$  g (Mettler AT 250 y OHAUS Analytical Plus) con agua bidestilada y desionizada con una resistividad de al menos 18 M $\Omega$ /cm (Nanopure Infinity Barnstead). Las concentraciones de estas soluciones deben ser al menos cinco veces mayor que la cmc, para poder observar el cambio en la entalpía relacionada con el proceso. La cmc de la literaturas y las concentraciones utilizadas para los glucopiranosidos a cada temperatura se muestran en la tabla V.1. El agua utilizada se desgasifica mediante la bomba de vacío.

Una vez preparadas las soluciones, se colocan en la jeringa (Hamilton de 1 mL) para después hacer adiciones de entre 3 y 25  $\mu$ L a la celda de muestra que contiene solamente agua. El volumen inicial de las celdas fue de entre 2.1 y 3.2 mL para tener un volumen al final de la titulación no mayor de 3.5 mL. Una vez colocadas las soluciones en el TAM (Thermal Activity Monitor) y con el equipo listo para trabajar, se deja estabilizar. Por medio de la computadora se programa el método a utilizar,

dependiendo de las condiciones experimentales en cada caso, con el software Digitam 4.1 de Thermometric, el cual controla todas las variables.

Tensoactivo	cmc / (mmol kg <sup>-1</sup> )	Concentración inicial / (mmol kg <sup>-1</sup> )			
		288.15 K	293.15 K	298.15 K	308.15 K
HexGP	250	1211.1	1096.2	1058.1	1167.0
HGP	79	461.0	417.8	462.4	715.3
OGP	30	259.7	268.4	201.5	338.4
NGP	7	71.6	41.0	42.3	66.1
DGP	2	no se disuelve	no se disuelve	no se disuelve	no se disuelve
DGP+ OGP	-	-	-	177 – 239	-
DoDGP	0.2	no se disuelve	no se disuelve	no se disuelve	no se disuelve

Tabla V.1. Concentraciones micelares críticas y concentraciones iniciales del tensoactivo en la jeringa.<sup>37</sup>

Las condiciones experimentales a las cuales se programó se muestran en la tabla V.2. Las determinaciones se realizaron a 4 diferentes temperaturas: 288.15, 293.15, 298.15 y 308.15 K. Para cada determinación se realizó al menos una réplica.

Glucopiranosido	No. de titulaciones	Volumen de inyección (μL)	Duración de la inyección (min)	Sensibilidad (μW)	Calibración (μW)	Volumen inicial (mL)
HexGP	71	3-18	15-25	1000-3000	500- 2000	2.1
HGP	47-67	8-16	15-30	300-1000	400	2.22
OGP	30-45	16	15-20	300	300	2.20
NGP	50-60	10-15	15	100-300	60-100	2.1
DGP+OGP	30-60	3-15	20	30-300	25-300	2.2

Tabla V.2. Condiciones experimentales para los diferentes tensoactivos.

No fue posible preparar soluciones de DGP y DoGP porque sus solubilidades en agua son muy pequeñas. Para determinar los parámetros del DGP se hizo una serie de mezclas de OGP y DGP a una misma concentración global con diferentes proporciones de tensoactivos. De esta manera se puede obtener la cmc de las

micelas formadas por OGP y DGP utilizando la ecuación IV.19 y extrapolar al caso en el cual la concentración de OGP es cero, es decir, la concentración de DGP correspondiente a  $x_{DGP} = 1$ . posteriormente se aplica el modelo para obtener el número de agregación. Las proporciones de cada glucopiranosido de las soluciones se muestran en la tabla V.3.

Durante el experimento, el calorímetro monitorea el proceso en las celdas mediante el uso del software DIGITAM 4.1, en donde se va registrando el cambio de potencia con respecto al tiempo (potenciograma). Una vez terminado el experimento se obtienen las áreas bajo las curvas del potenciograma. Éstas áreas representan el calor correspondiente a cada titulación y se utilizan para los cálculos de los parámetros termodinámicos. Un potenciograma típico se muestra en la figura. III.7.

[DGP] / mol kg <sup>-1</sup>	$x_{DGP}$	[OGP] / mol kg <sup>-1</sup>	$x_{OGP}$	Concentración total / mol kg <sup>-1</sup>
0.00	0.00	201.50	1.00	201.50
56.80	0.25	167.39	0.75	224.19
117.23	0.49	121.32	0.51	238.56
162.99	0.70	70.84	0.30	233.83
174.54	0.75	57.08	0.25	231.61
198.88	0.85	36.10	0.15	234.99
168.88	0.95	8.20	0.05	177.09

Tabla V.3. Concentraciones y fracciones molares del DGP y OGP para las soluciones utilizadas para la determinación del número de agregación por medio del método de mezclas.

Del tratamiento de estos datos, con el modelo Modenuar, se determina la concentración micelar crítica (cmc), el número de monómeros por micela (N), la constante de micelización (K) y el cambio de entalpía relacionada con el proceso de desmicelización. La plantilla se muestra en el apéndice B.

**VI. RESULTA DOS**  
**Y**  
**ANÁLISIS**



## VI.1 Entalpía de desmicelización y concentración micelar crítica

La tabla VI.1 muestra los valores obtenidos en los diferentes experimentos realizados para determinar la entalpía de desmicelización usando la ecuación IV.2 Se presentan todos los datos para la familia de glucopiranosidos con cadena hidrofóbica de seis a nueve carbonos, a cuatro diferentes temperaturas. El análisis de estos datos se hará con el promedio obtenido que se encuentra en la tabla VI.2.

$-\Delta H_{\text{demic}} / \text{kJ mol}^{-1}$					
GP	# C	288.15 K	293.15 K	298.15 K	308.15 K
Hex	6	8.40 ± 0.18	8.02 ± 0.25	2.57 ± 0.05	1.97 ± 0.03
Hex	6	9.59 ± 0.56	7.58 ± 0.16	2.78 ± 0.12	1.91 ± 0.02
H	7	8.96 ± 0.09	7.89 ± 0.10	6.53 ± 0.13	4.65 ± 0.08
H	7	9.14 ± 0.09	7.80 ± 0.09	6.5 ± 0.13	4.85 ± 0.10
H	7	9.66 ± 0.08	7.82 ± 0.09		4.79 ± 0.10
H	7	9.16 ± 0.12			4.83 ± 0.09
O	8	10.19 ± 0.07	8.74 ± 0.06	6.22 ± 0.09	3.73 ± 0.02
O	8	10.05 ± 0.08	9.74 ± 0.09	6.82 ± 0.06	3.69 ± 0.04
O	8	10.29 ± 0.06	8.63 ± 0.06	6.89 ± 0.07	3.89 ± 0.04
O	8	10.39 ± 0.08	8.82 ± 0.05		3.83 ± 0.03
N	9	9.93 ± 0.05	7.23 ± 0.04	5.42 ± 0.07	1.97 ± 0.03
N	9	9.95 ± 0.05	7.27 ± 0.04	5.32 ± 0.04	2.00 ± 0.02
N	9	10.04 ± 0.05	7.24 ± 0.03	5.26 ± 0.04	

Tabla IV.1. Resultados de todos los experimentos realizados para determinar la entalpía de desmicelización de la familia de glucopiranosidos estudiados. La nomenclatura utilizada quedó definida en el capítulo I.V.

$-\Delta H_{\text{desmic}} / \text{kJ mol}^{-1}$					
GP	# C	288.15 K	293.15 K	298.15 K	308.15 K
Hex	6	9.00 ± 0.84	7.80 ± 0.31	2.68 ± 0.15	1.93 ± 0.03
H	7	9.23 ± 0.30	7.84 ± 0.05	6.52 ± 0.02	4.79 ± 0.09
O	8	10.23 ± 0.15	8.98 ± 0.51	6.64 ± 0.37	2.82 ± 1.03
N	9	9.97 ± 0.06	7.24 ± 0.02	5.36 ± 0.08	1.98 ± 0.02

Tabla VI.2. Promedio de las entalpía de desmicelización para los glucopiranosidos (GP) con 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono (#C) dentro de la cadena hidrocarbonada a las diferentes temperaturas obtenidas directamente de las mediciones experimentales.

Los valores de  $-\Delta H_{\text{demic}}$  en función del número de carbonos de la cola hidrofóbica se presenta en la figura VI.1. En esta gráfica se observa que en todos los casos el proceso de desmicelización es exotérmico. También se puede observar un máximo

que a 308.15 K corresponde al HGP y conforme la temperatura disminuye este máximo se va corriendo al glucopiranosido de mayor longitud. Así a 298.15 el valor máximo se presenta en el HGP y el OGP, a 293.15 en el OGP y a 288.15 K en el OGP y el NGP. Este comportamiento se puede explicar considerando que al haber un aumento en la temperatura las interacciones entre las cadenas hidrofóbicas se debilitan debido al aumento de movimiento térmico.<sup>23</sup>

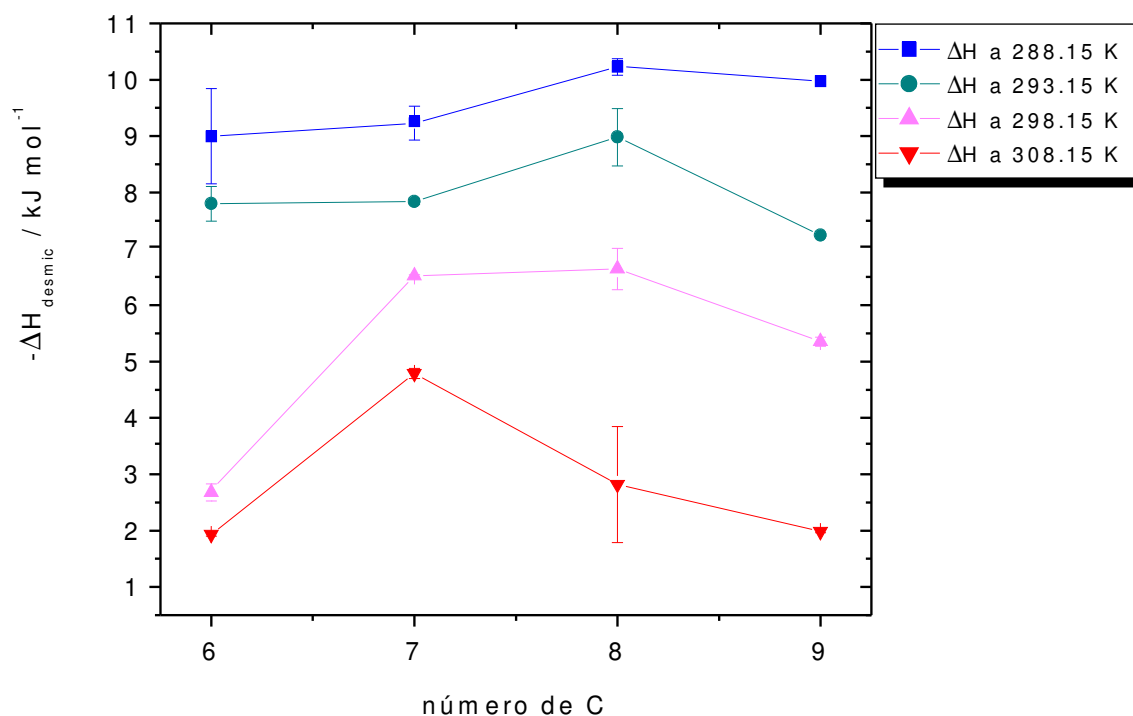


Figura VI.1. Cambio de entalpía para el proceso de desmicelización para la familia de los glucopiranosidos de 6 a 9 carbonos en la cadena hidrofóbica para las diferentes temperaturas, obtenidos directamente de las mediciones experimentales.

Los datos de cambio de entalpía corregida, calculados con la ecuación IV.3, para el proceso de desmicelización de los experimentos realizados se muestran en la tabla VI.3 y en la tabla VI.4 están los valores promedio necesarios para el análisis que se muestra en la figura VI.2. Estos valores siguen la misma tendencia que la gráfica anterior, pero con valores mayores.

$-\Delta H_{\text{demic}}^{\text{corr}} / \text{kJ mol}^{-1}$					
GP	# C	288.15 K	293.15 K	298.15 K	308.15 K
Hex	6	13.06 ± 0.76	10.67 ± 0.33	3.3 ± 0.07	2.41 ± 0.04
Hex	6	10.72 ± 0.23	9.92 ± 0.20	3.6 ± 0.14	2.37 ± 0.03
H	7	10.93 ± 0.11	9.54 ± 0.13	7.9 ± 0.16	5.14 ± 0.09
H	7	10.90 ± 0.11	9.21 ± 0.11	7.8 ± 0.15	5.38 ± 0.11
H	7	11.57 ± 0.10	9.33 ± 0.11		5.30 ± 0.11
H	7	11.37 ± 0.15			5.37 ± 0.10
O	8	11.14 ± 0.07	9.56 ± 0.05	6.8 ± 0.10	3.95 ± 0.04
O	8	11.14 ± 0.09	10.62 ± 0.07	7.6 ± 0.06	3.92 ± 0.04
O	8	11.25 ± 0.07	9.32 ± 0.10	7.6 ± 0.08	2.06 ± 0.03
O	8	11.59 ± 0.09	9.48 ± 0.06		2.02 ± 0.03
N	9	11.20 ± 0.06	8.84 ± 0.05	6.4 ± 0.08	2.19 ± 0.02
N	9	10.87 ± 0.06	8.59 ± 0.04	6.3 ± 0.05	2.23 ± 0.03
N	9	11.40 ± 0.06	8.51 ± 0.03		

Tabla VI.3 Entalpía de desmicelización para los glucopiranosidos (GP) con 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono (#C) dentro de la cadena hidrocarbonada a las cuatro temperaturas, corregidos de acuerdo al modelo propuesto.

$-\Delta H_{\text{desmic}}^{\text{corr}} / \text{kJ mol}^{-1}$					
GP	# C	288.15 K	293.15 K	298.15 K	308.15 K
Hex	6	11.90 ± 1.65	10.30 ± 0.53	3.45 ± 0.26	2.38 ± 0.02
H	7	11.19 ± 0.33	9.36 ± 0.17	7.83 ± 0.06	5.30 ± 0.11
O	8	11.28 ± 0.21	9.75 ± 0.59	7.35 ± 0.43	2.99 ± .95
N	9	11.16 ± 0.27	8.65 ± 0.17	6.41 ± 0.10	2.21 ± 0.03

Tabla VI.4 Promedio de las entalpía de desmicelización para los glucopiranosidos (GP) con 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono (#C) dentro de la cadena hidrocarbonada a las cuatro temperaturas, corregidos de acuerdo al modelo propuesto.

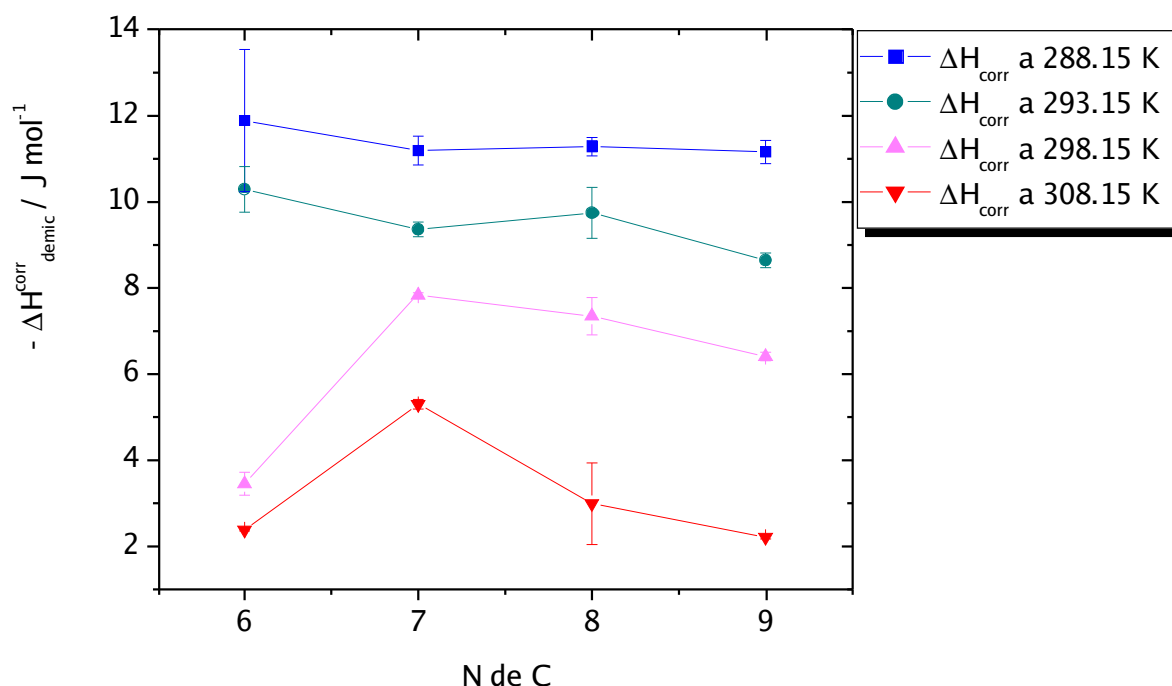


Figura VI.2 Entalpía de desmicelización corregida para la familia de los glucopiranosidos de 6 a 9 carbonos en la cadena hidrofóbica a diferentes temperaturas.

Los resultados de cambio de entalpía para el proceso de desmicelización consideran que el total de tensoactivo que entra a la celda está formando micelas. Mientras que el modelo propuesto en este trabajo considera solamente el número de moles que al entrar estaban formando micelas. Al comparar los resultados, la discrepancia va del 5 al 25 %.

Dado que en ambos casos la tendencia con la temperatura es la misma, se analizará solamente el cambio de la entalpía calculado con la corrección que se propone en el modelo. La tendencia que muestra la figura VI.3 es que, a mayor temperatura, el proceso de desmicelización libera menor energía. Pero la magnitud de la liberación de la energía no depende de la longitud del tensoactivo a una misma temperatura.

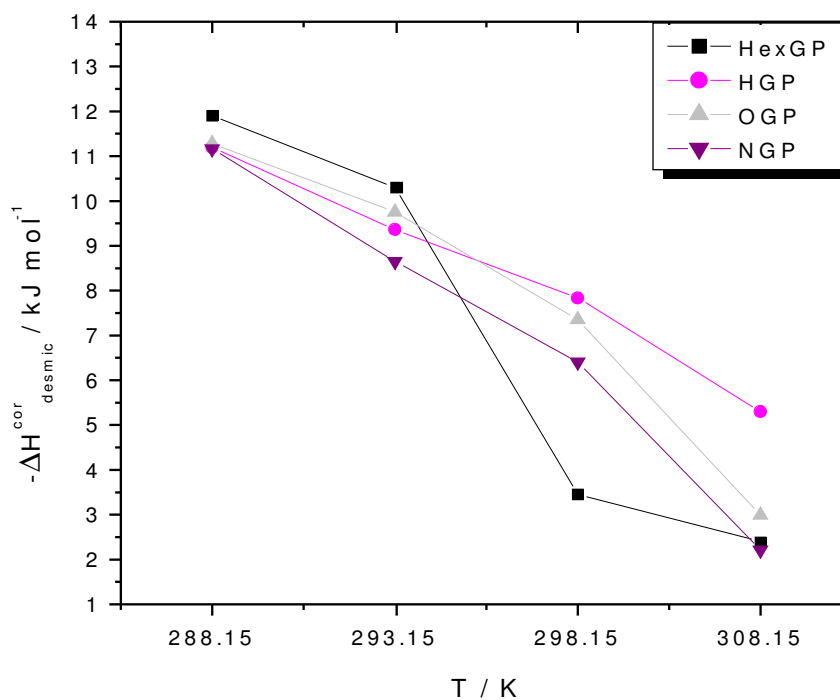


Figura VI.3. Cambio en la entalpía de desmicelización en función de la temperatura

La tabla VI.5 muestra los valores obtenidos para la concentración micelar crítica de la familia de glucopiranosidos con cadena hidrofóbica de seis a nueve carbonos, a cuatro diferentes temperaturas. El error obtenido a partir del ajuste utilizando la ecuación de Boltzmann va de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$ . Para su análisis se usará el promedio de estos valores, los cuales están reportados en la tabla VI.6. y se representan en la figura VI.4. Se observa que la concentración micelar crítica disminuye al aumentar el número de carbonos de la cadena hidrofóbica a una misma temperatura. Esto puede atribuirse a las interacciones entre las moléculas que forman una micela, pues al aumentar la cadena el tensoactivo es menos soluble en agua y las moléculas tienden a formar un arreglo micelar a menor concentración.

cmc / mol kg <sup>-1</sup>					
GP	# C	288.15 k	293.15 K	298.15 k	308.15 K
Hex	6	0.321	0.254	0.225	0.214
Hex	6	0.262	0.258	0.248	0.224
H	7	0.083	0.072	0.079	0.068
H	7	0.075	0.064	0.076	0.070
H	7	0.076	0.068		0.069
H	7	0.089			0.072
O	8	0.022	0.023	0.018	0.019
O	8	0.025	0.021	0.020	0.020
O	8	0.022	0.020	0.020	0.019
O	8	0.027	0.018		0.018
N	9	0.008	0.007	0.007	0.007
N	9	0.006	0.006	0.007	0.007
N	9	0.009	0.006		

Tabla VI.5. Resultados de concentración micelar crítica para los glucopiranósidos con 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono dentro de la cadena hidrocarbonada a las cuatro temperaturas.

cmc / mol kg <sup>-1</sup>					
GP	# C	288.15 K	293.15 K	298.15 K	308.15 K
Hex	6	0.291 ± 0.042	0.256 ± 0.002	0.231 ± 0.015	0.221 ± 0.006
H	7	0.081 ± 0.007	0.068 ± 0.004	0.078 ± 0.002	0.070 ± 0.002
O	8	0.024 ± 0.002	0.021 ± 0.002	0.019 ± 0.001	0.019 ± 0.001
N	9	0.008 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.006 ± 0.001

Tabla VI.6. Promedios para la concentración micelar crítica para los glucopiranósidos con 6, 7, 8 y 9 átomos de carbono dentro de la cadena hidrocarbonada a las cuatro temperaturas.

Para un mismo tensoactivo, al aumentar la temperatura la concentración micelar crítica disminuye. Conforme la cadena hidrofóbica crece, este comportamiento es cada vez menos notorio. Esto se muestra al comparar la variación de la cmc del HexGP con la del NGP (Figura VI.5). El efecto de la temperatura es más significativo en el HexGP.

Se observa una tendencia a la disminución de la cmc para el HexGP al aumentar la temperatura, mientras que la cmc de los demás tensoactivos permanece prácticamente constante. Este efecto puede deberse a que al aumentar la temperatura

la interacción entre los monómeros se presenta con mayor eficacia haciendo que las micelas se formen a menor concentración.

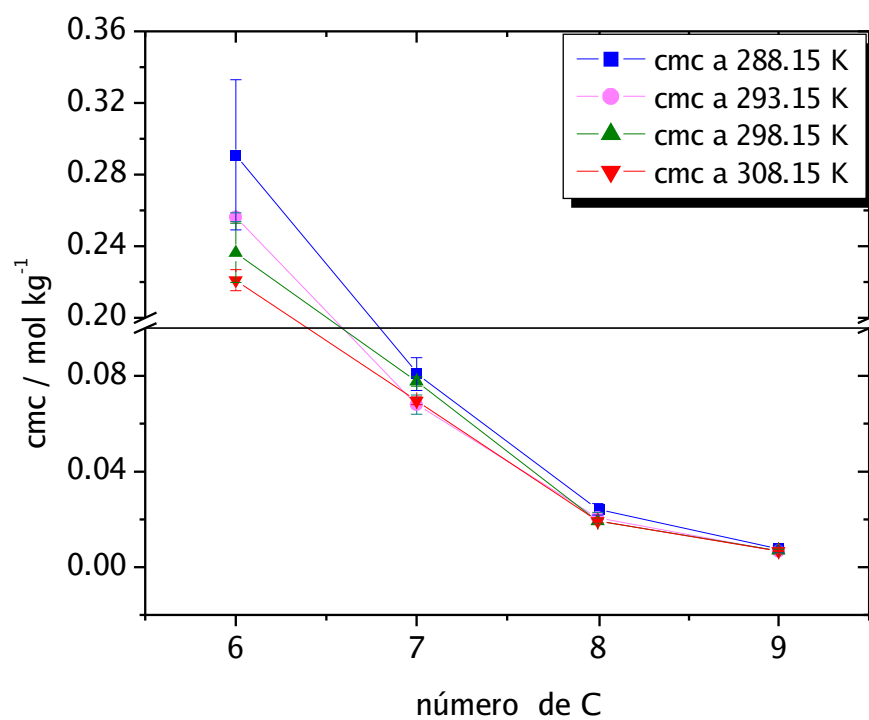


Figura VI.4. Concentración micelar crítica en función del número de carbonos de la cadena hidrofóbica de los diferentes glucopiranosidos estudiados a cuatro temperaturas.

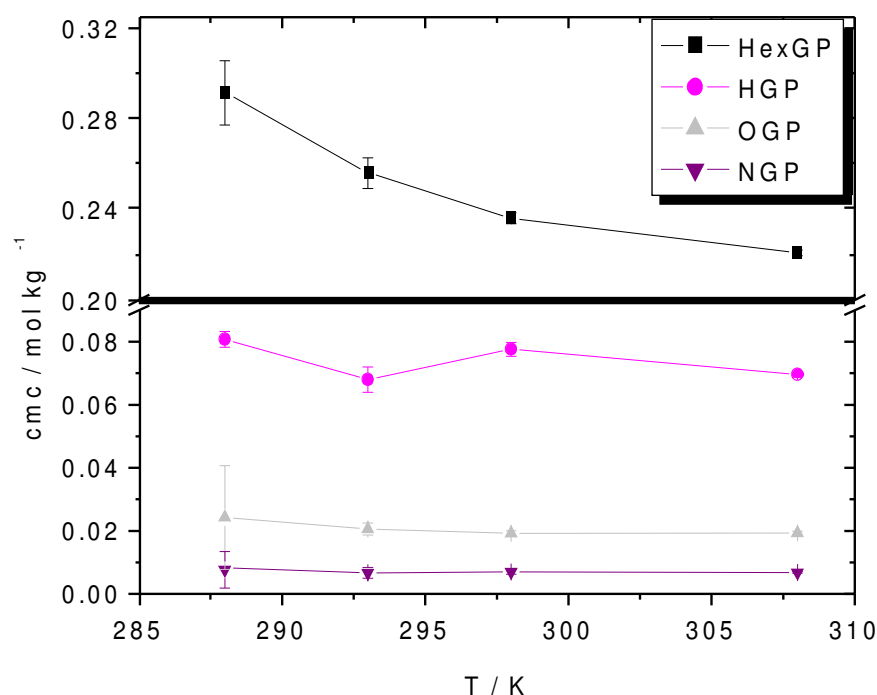


Figura VI.5. Concentración micelar crítica en función de la temperatura para los diferentes glucopiranosidos.

## VI.2 Cambio de energía libre y entropía de micelización

A partir de los resultados de cmc obtenidos directamente del experimento se calcula el cambio en la energía libre de Gibbs con la ecuación IV.30. Estos valores se muestran en la tabla VI.7, en todos los casos  $\Delta G_{mic}$  es negativa, por lo que el proceso de micelización es espontáneo para todos los glucopiranosidos aquí estudiados. Para su análisis se usarán los promedios obtenidos de los experimentos que se encuentran reportados en la tabla VI.8.



$\Delta G_{mic} / \text{kJ mol}^{-1}$					
GP	# C	288.15	293.15	298.15	308.15
Hex	6	-12.36	-13.14	-13.7	-14.25
Hex	6	-12.85	-13.11	-13.4	-14.13
H	7	-15.59	-16.20	-16.3	-17.20
H	7	-15.85	-16.49	-16.3	-17.12
H	7	-15.79	-16.36		-17.13
H	7	-15.41			-17.04
O	8	-18.75	-18.97	-19.9	-20.42
O	8	-18.42	-19.15	-19.7	-20.30
O	8	-18.75	-19.35	-19.7	-20.38
O	8	-18.28	-19.58		-20.54
N	9	-21.16	-21.73	-22.2	-23.17
N	9	-21.84	-22.13	-22.2	-23.04
N	9	-21.02	-22.22		

Tabla VI.7. Cambio de la energía libre de Gibbs para el proceso de micelización calculado a partir de la ecuación IV.30 para los diferentes experimentos realizados.

$\Delta G_{mic} / \text{kJ mol}^{-1}$					
GP	N# C	288.15 K	293.15 K	298.15 K	308.15 K
Hex	6	-12.60	-13.12	-13.55	-14.19
H	7	-15.66	-16.35	-16.30	-17.12
O	8	-18.55	-19.26	-19.75	-20.41
N	9	-21.34	-22.03	-22.19	-23.10

Tabla VI.8. Promedio del cambio de la energía libre de Gibbs para el proceso de micelización calculado a partir de la ecuación IV.30.

Los valores de energía libre de Gibbs se encuentran graficados en la figura VI.6 donde se puede observar que a mayor número de carbonos en el glucopiranosido el valor absoluto de  $\Delta G_{mic}$  aumenta.

En la figura VI.7 se muestra cómo para un mismo glucopiranosido al incrementar la temperatura el  $\Delta G_{mic}$  decrece.

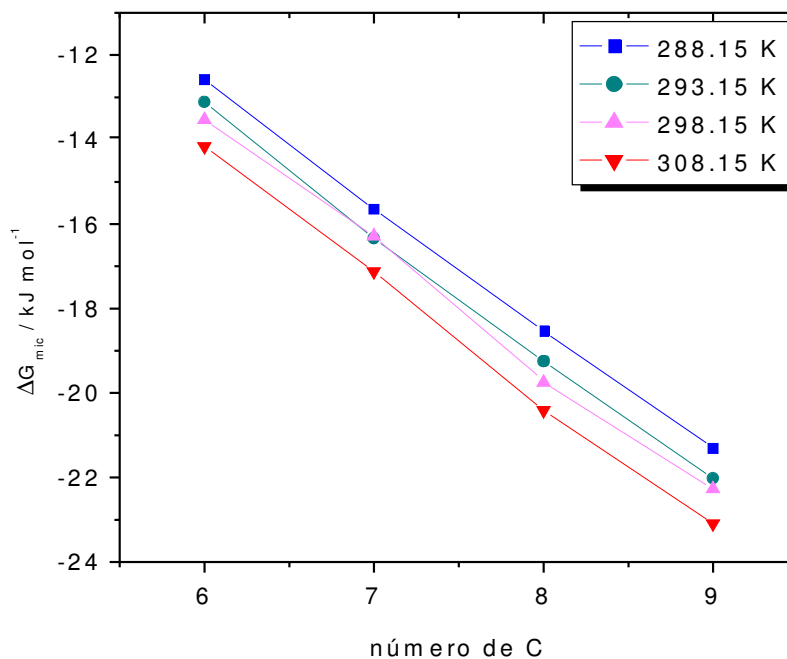


Figura VI.6. Cambio de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para los diferentes glucopiranosidos.

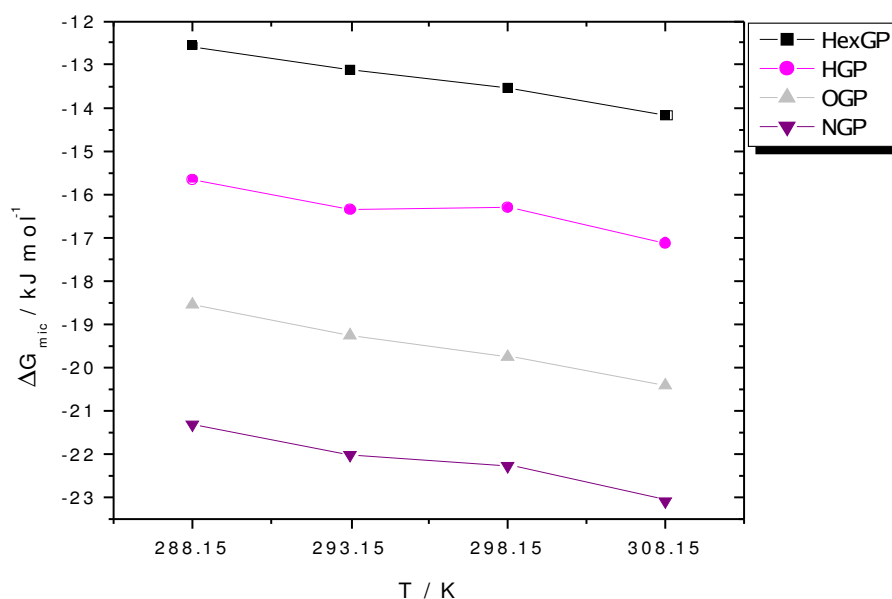


Figura VI.7. Cambio de la energía libre de Gibbs en función del número de carbonos de la cadena hidrofóbica de los glucopiranosidos a diferentes temperaturas.

Una vez que se tiene  $\Delta G_{mic}$  es posible calcular el producto  $T\Delta S_{mic}$ . Estos valores se muestran en la tabla VI.9 y en la tabla VI.10 están los promedios de los diferentes experimentos, los cuales están representados también en la figura VI.8; se observa

que  $T\Delta S_{mic}$  se incrementa al crecer la cadena hidrocarbonada. Esto es debido a que al perder moléculas de agua cercanas a las cadenas hidrocarbonadas a mayor longitud habrá un mayor número de moléculas de agua al bulto, provocando un aumento de entropía.

En la figura VI.9 se puede ver que para el mismo glucopiranosido los valores de  $T\Delta S_{mic}$  tienden a aumentar a medida que la temperatura disminuye. Este comportamiento puede deberse a que a menor temperatura se requiere de una mayor concentración del glucopiranosido para poder tener un arreglo micelar y por lo tanto hay una mayor cantidad de monómeros disponibles en la solución, si estos monómeros son de mayor longitud en la cadena hidrocarbonada entonces también será mayor el valor de  $T\Delta S_{mic}$ , debido a que habrá una cantidad mayor de moléculas de agua que están hidratando al tensoactivo y pasan al bulto provocando un mayor desorden en la solución.

T $\Delta S_{mic}$ / kJ mol <sup>-1</sup>													
GP	# C	288.15 K			293.15 K			298.15 K			308.15 K		
Hex	6	25.42	±	0.76	23.80	±	0.33	16.93	±	0.07	16.66	±	0.04
Hex	6	23.57	±	0.23	23.02	±	0.20	17.06	±	0.14	16.50	±	0.03
H	7	26.52	±	0.10	25.74	±	0.13	24.13	±	0.16	22.34	±	0.09
H	7	26.75	±	0.15	25.70	±	0.11	24.13	±	0.15	22.49	±	0.11
H	7	27.37	±	0.07	25.69	±	0.11				22.43	±	0.11
H	7	26.78	±	0.09							22.41	±	0.10
O	8	29.89	±	0.07	28.54	±	0.05	26.72	±	0.10	24.38	±	0.04
O	8	29.56	±	0.09	29.77	±	0.07	27.24	±	0.06	24.22	±	0.04
O	8	30.01	±	0.06	28.67	±	0.10	27.34	±	0.08	22.45	±	0.03
O	8	29.87	±	0.06	29.06	±	0.06				22.56	±	0.03
N	9	32.36	±	0.06	30.57	±	0.05	28.58	±	0.08	25.36	±	0.02
N	9	32.71	±	0.00	30.73	±	0.04	28.50	±	0.05	25.27	±	0.03
N	9	32.42	±	0.00	30.72	±	0.03						

Tabla VI.9. T $\Delta S_{mic}$  para el proceso de micelización calculado con la entalpía corregida con el modelo propuesto.

$T\Delta S_{mic} / \text{kJ mol}^{-1}$					
GP	# C	288.15 K	293.15 K	298.15 K	308.15 K
Hex	6	24.49	23.41	17.00	16.58
H	7	26.85	25.71	24.13	22.42
O	8	29.83	29.01	27.10	23.40
N	9	32.50	30.67	28.54	25.31

Tabla VI.10.  $T\Delta S_{mic}$  para el proceso de micelización calculado con la entalpía corregida con el modelo propuesto.

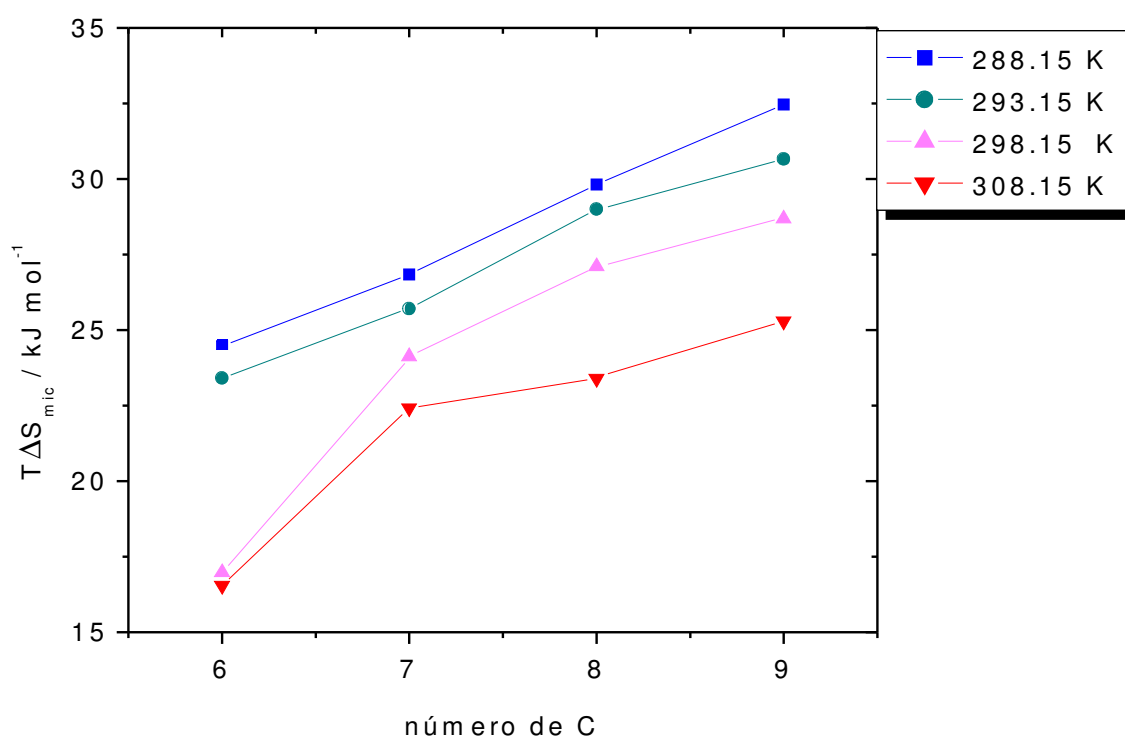


Figura VI.8.  $T\Delta S_{mic}$  en función del número de carbonos de la cadena hidrofóbica de los glucopiranosidos evaluados a diferentes temperaturas.

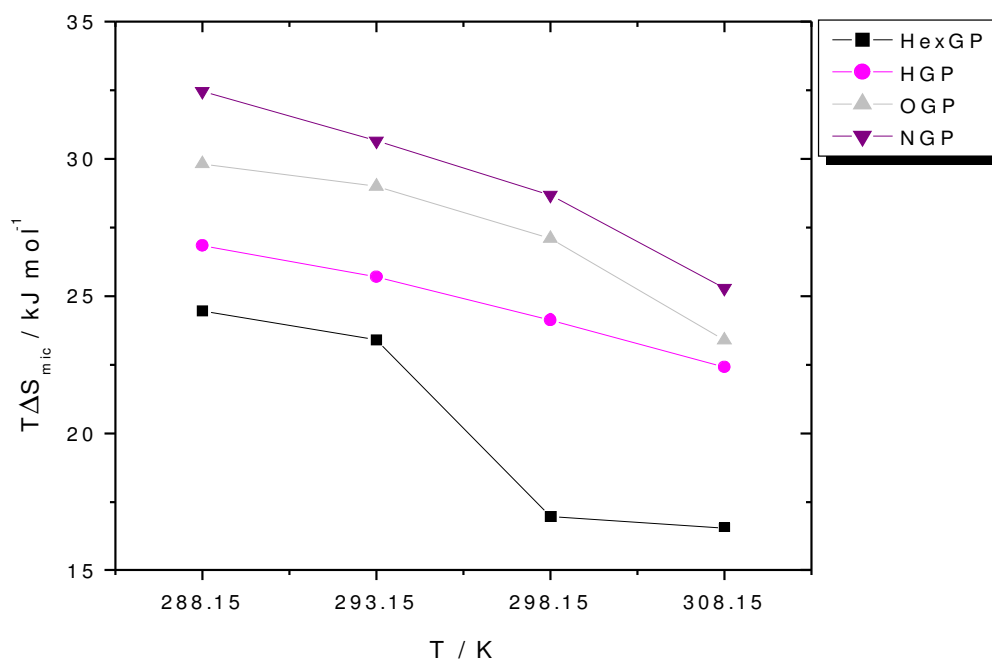


Figura VI.9.  $T\Delta S_{mic}$  en función de la temperatura para los glucopiranosidos.

### VI.3 Número de agregación

La tabla VI.11 muestra los valores del número de agregación calculados a partir de la ecuación IV.15 del modelo propuesto para los diferentes tensoactivos medidos a las 4 temperaturas. En la tabla IV.12 se encuentran los promedios de los diferentes experimentos realizados para obtener  $N$ . El número de agregación del decilglucopiranosido (DGP) solamente fue obtenido a 298.15 K a partir del método de mezclas de tensoactivos, como se describe en la sección IV.2. La figura VI.10 muestra los números de agregación en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada para los diferentes tensoactivos estudiados a las cuatro temperaturas.

Se observa un comportamiento en forma de zigzag (llamado efecto de número par-non). Este efecto se ha observado en diversos sistemas de tensoactivos mediante el uso de diversas técnicas<sup>21</sup>. Los tensoactivos con números pares de átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada tienen un comportamiento y los tensoactivos con número non tienen otro diferente. Este fenómeno es debido al efecto que el ordenamiento de las cadenas con número par de carbonos tiene sobre las interacciones entre las colas hidrofóbicas. En el caso de las cadenas con número non

de carbonos se requiere de menos monómeros para formar una micela, debido a que la posición del metilo terminal implica la formación de un ángulo menor.<sup>21</sup>

N					
GP	# C	288.15 K	293.15 K	298.15 K	308.15 K
Hex	6	4.4	4.6	3.3	2.9
Hex	6	5.2	5.2	3.6	3.0
H	7	10.1	11.0	7.9	8.0
H	7	10.7	9.8	7.8	8.1
H	7	11.2	9.1		7.8
H	7	12.9			8.3
O	8	9.9	10.1	6.8	8.3
O	8	10.7	8.6	7.6	8.5
O	8	9.6	9.5	7.6	8.7
O	8	10.0	8.2		8.0
N	9	17.6	19.0	6.3	14.3
N	9	15.2	23.0	6.4	11.1
N	9	21.1	18.1	6.3	13.5

Tabla VI.11. Resultados obtenidos para los números de agregación de las micelas para los diferentes glucopiranosidos evaluados a 4 temperaturas.

N					
GP	# C	288.15 K	293.15 K	298.15 K	308.15 K
Hex	6	4.8 ± 0.6	4.9 ± 0.5	3.4 ± 0.1	2.4 ± 0.9
H	7	11.2 ± 1.2	10.0 ± 1.0	9.1 ± 0.2	8.2 ± 0.2
O	8	10.1 ± 0.5	9.1 ± 0.9	8.9 ± 1.4	8.0 ± 0.6
N	9	18.0 ± 3.0	20.1 ± 2.6	16.6 ± 3.1	13.2 ± 1.0
D	10	-	-	10.8	-

Tabla VI.12. Promedios obtenidos para los números de agregación de las micelas para los diferentes glucopiranosidos evaluados a 4 temperaturas.

Conforme se incrementa el número de carbonos de la cadena lineal del glucopiranosido, el número de agregación también aumenta, ya que al ser menos polares, tienden a agruparse más fácilmente y a formar micelas a menor concentración y con mayor cantidad de monómeros en ellas.

Los valores obtenidos del número de agregación son pequeños, y se refieren al número de monómeros que forman las primeras micelas esféricas en la solución y no a concentraciones mayores a la cmc.

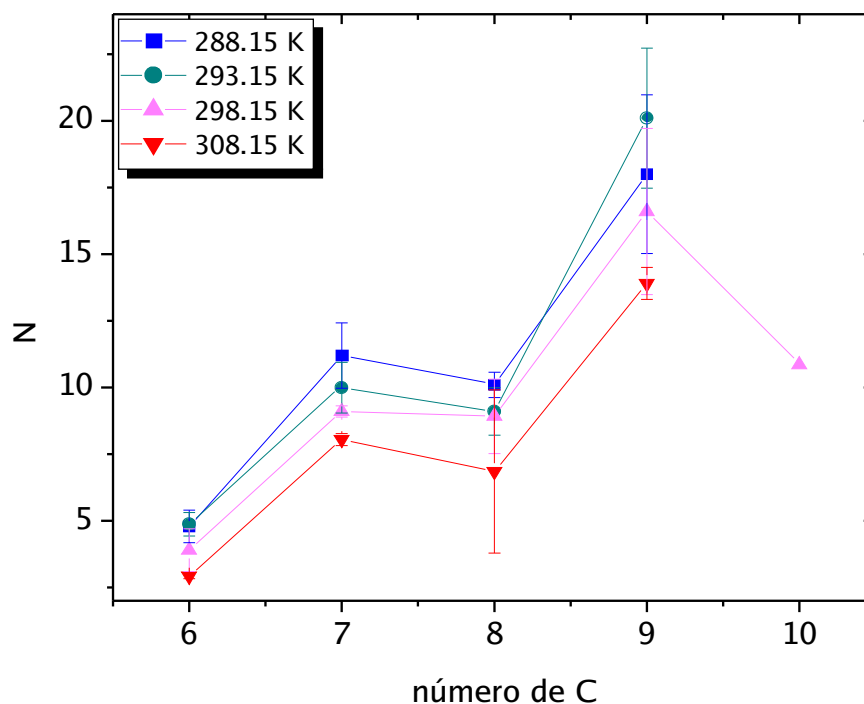


Figura VI.10. Número de agregación en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada para los diferentes tensoactivos medidos a las cuatro temperaturas.

La determinación del número de agregación del DGP a 298.15 K se realizó por medio de la titulación de mezclas de OGP y DGP como se describió en la sección IV.2. Para cada una de las mezclas se efectuó el mismo tratamiento de datos que para los otros glucopiranosidos puros. Los resultados para la micelización se muestran en la tabla VI.7 y los resultados del modelo propuesto en este trabajo se muestran en la tabla VI.8.

$X_{\text{DGP}}$	$X_{\text{OGP}}$	$\text{cmc} / 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$	$\Delta H_{\text{mic}} / \text{kJ mol}^{-1}$
0	1	$19.2 \pm 0.8$	$6.64 \pm 0.37$
0.253	0.747	$5.00 \pm 0.4$	$3.24 \pm 0.05$
0.491	0.509	$4.78 \pm 1.6$	$2.80 \pm 1.36$
0.697	0.303	$2.66 \pm 0.4$	$3.31 \pm 0.21$
0.754	0.246	$2.90 \pm 0.3$	$3.64 \pm 0.20$
0.846	0.154	$2.53 \pm 0.5$	$3.70 \pm 0.14$
0.954	0.046	$1.74 \pm 0.4$	$3.45 \pm 0.80$

Tabla VI.7. Cmc y  $\Delta H_{\text{mic}}$  para la micelización de las mezclas de OGP y DGP a 298.15 K.

$X_{DGP}$	$X_{OGP}$	N	$\ln K_x$	$\Delta H_{mic}^{corr} \text{ kJ mol}^{-1}$
0	1	$8.9 \pm 1.4$	0.845	$7.35 \pm 0.43$
0.253	0.747	$4.6 \pm 0.0$	-2.062	$3.32 \pm 0.05$
0.491	0.509	$6.7 \pm 3.0$	9.157	$2.85 \pm 1.38$
0.697	0.303	$11.3 \pm 2.0$	20.756	$3.35 \pm 0.22$
0.754	0.246	$9.4 \pm 5.1$	17.249	$3.69 \pm 0.21$
0.846	0.154	$8.1 \pm 4.7$	16.543	$3.74 \pm 0.14$
0.954	0.046	$8.3 \pm 4.5$	17.692	$3.49 \pm 0.81$

Tabla VI.8. Número de agregación, la constante de equilibrio y la corrección para el cambio en la entalpía de las mezclas de OGP y DGP.

Una vez obtenidos estos resultados se realizó un ajuste lineal de N en función de  $X_{OGP}$  pero no fue adecuado (figura VI.11), ya que no todos los puntos están cerca de la recta, por lo que para obtener N para DGP como la ordenada al origen, se realizó un análisis de las cmcs obtenidas experimentalmente comparándose con las cmcs calculadas a partir de la ecuación IV.29 (pág.36), de acuerdo al modelo de Jönsson et al<sup>4</sup>. Considerando el valor de la cmc del OGP que se obtuvo experimentalmente (19.2 mM), y el del DGP de la literatura<sup>18</sup> (2 mM). Los puntos que no cumplen con el modelo de Jönsson fueron descartados.

El obtenido arroja un resultado de  $N=10.9$ , congruente con los números de agregación obtenidos para los demás casos.

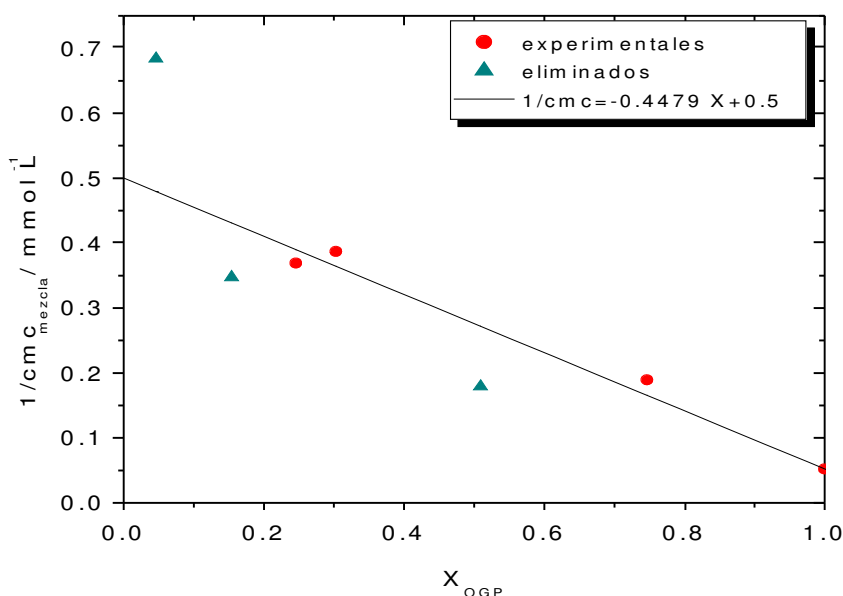


Figura VI.11.  $1/cmc$  de la mezcla contra la fracción molar del OGP para ver los puntos más cercanos al ajuste para la eliminación de puntos.



## VI.4 Constante de equilibrio

En la tabla VI.9 se presentan los valores de los logaritmos naturales de las constantes de equilibrio expresadas en fracción molar ( $K_x$ ) para el proceso de micelización de los diferentes glucopiranosidos en función de la temperatura obtenidos mediante el modelo propuesto en este trabajo.

		ln $K_x$			
GP	# C	288.15 K	293.15 K	298.15 K	308.15 K
Hex	6	-15.194	-15.228	-15.238	-6.933
H	7	-12.276	-11.021	-14.401	-9.267
O	8	-3.399	-1.271	0.855	-3.375
N	9	28.524	28.425	28.581	13.448

Tabla VI.9. Logaritmo natural de la constante de equilibrio en fracción molar para el proceso de micelización para los diferentes tensoactivos.

La figura VI.12 muestra el aumento del logaritmo natural para las constantes de equilibrio conforme se incrementa el número de carbonos de la cadena hidrocarbonada. Es de esperarse que los valores de las constantes de equilibrio sean pequeños, dado que el número de monómeros que forman las primeras micelas, alrededor de la cmc, es pequeño y la concentración de tensoactivo libre es muy alta. Al crecer las micelas cambia la estequiometría y eso implica un cambio en la constante de equilibrio.

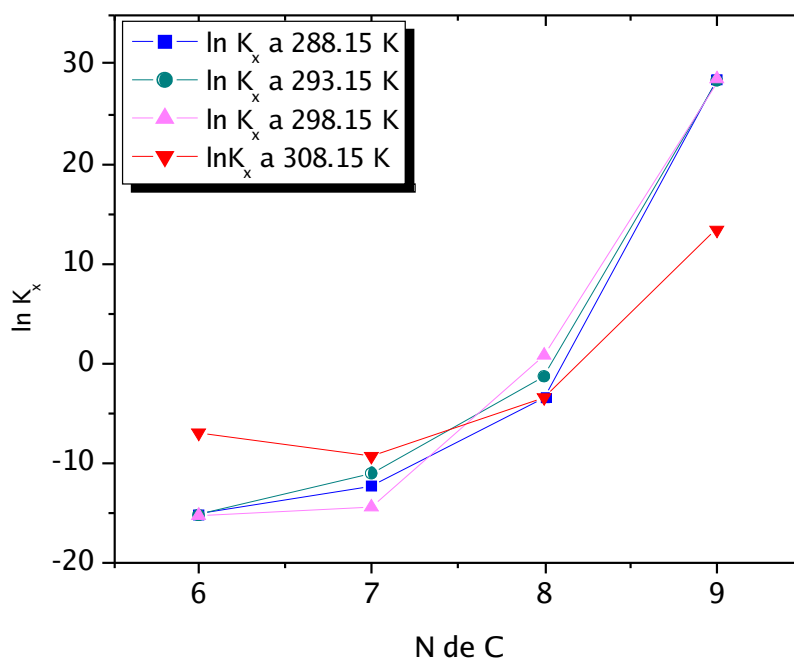


Figura VI.12. Logaritmo natural de la constante de equilibrio en fracción molar para el proceso de micelización de los diferentes tensoactivos en función el número de carbonos de la cadena hidrocarbonada y la temperatura.

No se observa una correlación entre la longitud de la cadena y la temperatura. El NGP, por ejemplo, presenta valores similares para las temperaturas de 288.15, 293.15, 298.15 K, y menor para 308.15 K, pero para el HexGP, esta tendencia se invierte; a 308.15 K el valor del logaritmo natural de la constante de equilibrio es mayor y a 288.15, 293.15, 298.15 K los valores son similares, mientras que el OGP y el HGP presentan valores semejantes a las diferentes temperaturas. (Figura VI.13).

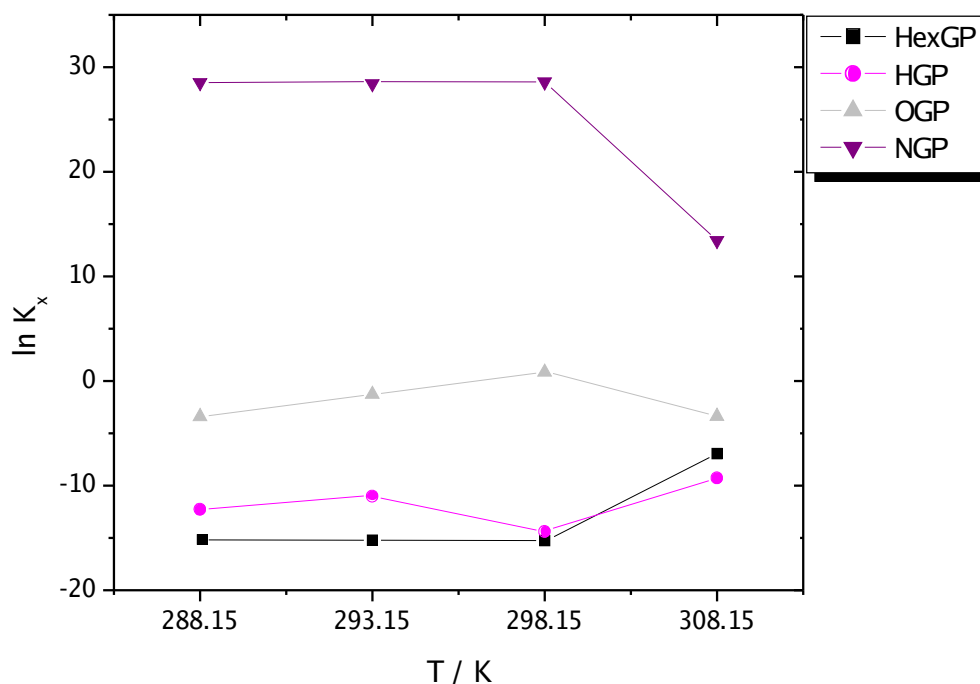


Figura VI.13. Logaritmo natural de la constante de equilibrio en función de la temperatura.

El modelo propuesto en este trabajo ha sido probado en tensoactivos polietoxilados dando resultados congruentes<sup>36</sup>, sin embargo, para los sistema aquí estudiados, las constantes de equilibrio obtenidas tienen asociado un error del mismo orden de magnitud. Además de esto, los calores obtenidos en las zonas A y C del potenciograma no son constantes, por lo que se modificó la ecuación de Boltzmann, introduciendo las ecuaciones de las rectas de las zonas A y C con pendientes diferentes de cero, en lugar de considerar a  $Q_{\max}$  y  $Q_{\min}$  como constantes:

$$Q_{\max} = \frac{A_1 - A_{10}}{\text{cmc} - dx} x + A_{10} \quad (\text{VI.1})$$

$$Q_{\min} = \frac{A_2 - A_{20}}{\text{cmc} + dx} x + A_{20} \quad (\text{VI.2})$$

La ecuación VI.1 corresponde a la dilución de los tensoactivos libres agregados en las primeras inyecciones y la ecuación VI.2 corresponde a la dilución de las micelas inyectadas después de alcanzar la cmc.  $A_{10}$  es el calor inicial de la primera titulación donde todas las micelas se están diluyendo,  $A_1$  es el calor al inicio de la formación de micelas,  $A_2$  es el calor cuando ya no se rompen las micelas y  $A_{20}$  es el valor de la ordenada al origen de la recta inferior.

Estas ecuaciones fueron introducidas en la ecuación de Boltzmann original (IV.1) y se volvieron a calcular todos los parámetros con esta nueva ecuación:

$$Q_i = \frac{\left( \frac{A_1 - A_{10}}{cmc - dx} x + A_{10} \right) - \left( \frac{A_2 - A_{20}}{cmc + dx} x + A_{20} \right)}{1 + \exp\left( \frac{[S]_i - cmc}{dx} \right)} + \left( \frac{A_2 - A_{20}}{cmc + dx} x + A_{20} \right) \quad (VI.3)$$

Los resultados obtenidos de  $\Delta H_{\text{demic}}$  y de  $cmc$  con este ajuste no variaron apreciablemente con respecto a los obtenidos con anterioridad, pero los resultados de número de agregación disminuyeron un poco y la constante de equilibrio varió significativamente.

Finalmente se hizo una estimación del error considerando la precisión del equipo (0.2%) y se encontró que ésto es suficiente para modificar considerablemente la constante de equilibrio para estos sistemas. Esto se debe a que la pendiente en la región B del potenciograma es muy grande y una pequeña variación se ve magnificada en la obtención de  $K_x$ .

## **VII. CONCLUSIONES**

De los resultados en este trabajo se pueden obtener las siguientes conclusiones:

Para todos los casos el proceso de desmicelización es exotérmico y a mayor temperatura éste libera menor energía. Sin embargo, para los valores obtenidos de cambio de entalpía a partir de la ecuación IV.2 no se toman en cuenta los monómeros libres que permanecen en la celda. Para ello se propone una corrección con la que permanecen las tendencias pero el cambio de entalpía es aún mayor. Para el HexGP la diferencia entre estos dos valores es mayor y decrece al aumentar la cadena hidrofóbica hasta llegar al OGP donde se tiene una diferencia mínima y después aumenta de nuevo. La tendencia con respecto a la temperatura, no es muy clara, ya que las isotermas se entrecruzan.

La concentración micelar crítica disminuye al aumentar el número de carbonos de la cadena hidrofóbica de los glucopiranosidos a una misma temperatura. Esto se debe a las interacciones entre las moléculas que forman una micela. Para los monómeros de cadena corta se necesita una gran cantidad de moléculas para alcanzar la cmc, mientras que al aumentar un metilo, la cadena se torna más hidrofóbica provocando que la cantidad de monómeros requeridos para formar la micela sea menor, por lo tanto la cmc disminuye.

Para un mismo tensoactivo al aumentar la temperatura la cmc disminuye. A mayores temperaturas las interacciones entre los monómeros se favorecen, no así para las interacciones entre los monómeros con el agua, por lo que requiere de un menor número de glucopiranosidos para que se formen las micelas. Al crecer la cadena hidrofóbica este comportamiento es cada vez menos notorio.

Con los datos obtenidos de  $\Delta H$  y cmc es posible calcular  $\Delta G$  para el proceso de micelización, aunque la constante de equilibrio que se determinó con el modelo propuesto tiene un margen de error grande, y a partir de estos datos se puede obtener el  $T\Delta S$ .

En cuanto a la energía libre de Gibbs el valor absoluto del cambio de ésta aumenta a mayor número de carbonos en el glucopiranosido, al igual que incrementa si se eleva la temperatura para todos los glucopiranosidos, excepto para el HGP, cuyo valor de  $\Delta G_{mic}$  es similar a 293.15 y a 298.15 K, debido a la deshidratación de las cadenas hidrocarbonadas.

Se observa que el producto  $T\Delta S_{mic}$  tiende a aumentar a medida que la temperatura disminuye, lo cual puede deberse a que a menor temperatura es necesaria una mayor concentración de GP para formar una micela y habrá una mayor cantidad de moléculas agua que pasen al bulto, por lo que el disolvente se desordenará más.

Una vez obtenidos los parámetros experimentales para los diferentes glucopiranosidos evaluados a cuatro temperaturas se aplicó el modelo (Modenuar) para calcular el número de agregación y la constante de equilibrio. Los resultados obtenidos para el número de agregación de los GP aquí estudiados tienen una tendencia en forma de zigzag. Esta tendencia se debe a las interacciones que hay entre las cadenas y al ordenamiento que pueden tener al formar una micela. El número de agregación también depende del tamaño del glucopiranosido, puesto que si éste tiene una cadena grande se requerirá de un mayor número de monómeros para poder formar la micela. Estos valores de N son pequeños y al aplicar la ecuación VI.3, disminuyeron aún mas.

Al obtener la constante de equilibrio mediante el método propuesto, ésta tiene un error elevado y son valores pequeños debido a que se están calculando en la cmc, justo en el momento en que comienzan a formarse las primeras micelas. Debido a esto se intentó hacer un mejor ajuste modificando la ecuación IV.1 a la ecuación IV.3, que describe mejor el comportamiento de los datos experimentales, considerando que el calor de las zonas A y C del potenciograma no es constante. Sin embargo, no se logra una mejoría en los errores de K, ya que está relacionada

con la pendiente de la zona B del potenciograma, la cual es muy grande y un pequeño cambio en ella implica un gran cambio en la constante, por lo que este modelo no es apropiado para calcular la K para la micelización de estos tensoactivos.

La micelización de los compuestos estudiados en este trabajo es un proceso endotérmico, es decir, que requiere de cierta energía para que se pueda llevar a cabo, sin embargo, dado que al formarse el arreglo micelar las moléculas de agua que rodean al tensoactivo se van al bulto y hacen que aumente la entropía del sistema, lo que permite que este proceso se pueda llevar a cabo espontáneamente gracias a la contribución entrópica.

Finalmente se puede concluir que el método utilizado es adecuado para calcular la cmc,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  y  $T\Delta S$  parámetros termodinámicos para la formación de micelas de tensoactivos no iónicos, sobre todo en solución cuando se encuentra puro y también es posible calcularlo por medio de una mezcla cuando el tensoactivo es poco soluble en agua, aunque esta técnica requiere de mucho tiempo, ya que en lugar de hacer una medición se deben de hacer varias a diferentes fracciones molares y no todos los valores obtenidos ajustan con el modelo para calcular la cmc. El modelo propuesto arroja resultados congruentes para el cálculo de N en una serie homóloga pero no funciona para el cálculo de las constantes de equilibrio de los sistemas aquí estudiados.



## **VIII . REFERENCIAS**

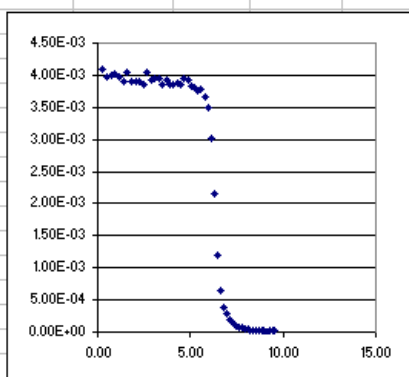
1. D. Myers Surfaces, *Interfaces and colloids* 2<sup>nd</sup> rd. Wiley – VCH. **1999** pag 7.
2. Milton & Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena* 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley and Sons. NY. **1989**.
3. García Lorenzo Abel. *Microcalorimetría de la interacción entre ciclodextrinas nativas y octil-beta-D-glucopiranosido en solución acuosa*. Tesis Fac Química UNAM **2004**.
4. Jönsson, Lindam Holmberg, Kronberg. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. Ed. Wiley, England: **1998**.
5. Concha Santos Sibila. *Efecto de la presencia de presencia de hidroxipropil-alfa-ciclodextrina y gama-ciclodextrina en el proceso de micelización del n-octil-beta-glocopiranosido*. Tesis Fac. de Química UNAM **2004**, 9 p.
6. Hato, M.; Minamikawa, H.; Tamda, K.; Baba, T.; Tanabe, Y. *AdV.Colloid Interface Sci.* **1999**, *80*, 233-270.
7. Boris Niraula, Tan Cok King, Tham Kok Chun, Misni Misran. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 251 **2004** 117-132. Rheology properties of glucopyranoside stabilized oil-water emulsions: effect of alkyl Chain lenght and bule concentration of the surfactant
8. 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 **2006**, *110*, 4978-4984
9. Conlan, S.; Bayley, H. *Biochemistry* **2003**, *42*, 9453-9465.
10. <http://www.chem.gla.ca.uk/protein/mirror/stura/cryst/det.html>
11. Y. Moroi, *Micelles Theoretical and Applied Aspects*. Plenum press, New York.,**1992**.
12. M.L. Corrin. *J. Colloid Sci.* 3, 333 **1948**
13. J.N. Phillips *Trans. Faraday Saoc.* 51,561 **1955**
14. K. G. Furton and A Noreisius. *Determining the Critical Micelle Concentration of aqueous Surfactants solutions*. *J. Chem. Ed.* **1993**. 70, 245-257
15. Fukada, K.; Kawasaki, M.; Seimiya, T.; Abe, Y.; Fujiwara, M.; Ohbu, K. *Colloid & Polymer Science* **2000**, 278, 576-580.

16. Baden, N.; Kajimoto, O.; Hara, K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 8621-8624.
17. Esumi, K.; Ueno, M., Eds. *Structure-Performance Relationships in Surfactants*, Marcel Dekker, Inc. NJ, **1997**.
18. Israelachvili, J.N. Mitchell, D.J. and Ninham, B.W.J. *Chem. Soc. Faraday Trans 1* 72, 1525 **1976**; *Biochim. Biophys Acta* **1977**
19. Mitchell y Ninham B.W.J. *Chem. Soc. Faraday Trans 2* 72, 601 **1981**
20. Tanford C. *The Hydrophobic Effect*, 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, New York, **1980**
21. Schick Martin. *Non ionic surfactants Physical Chemistry*. Surfactant science series Vol 23. 124-135pp
22. M. Ueno y Takasawa H. Miyashige Y. Tabata and K Meguro *Coll Polymer Sci.* 259:761 **1981**.
23. Atkins P. *Physical Chemistry*. 6 ed. Ed Freeman USA. 1998, 46p.
24. Castellan, G. *Fisicoquímica* 2 ed. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana USA **1987**.
25. Marsh. KN. *Solution Calorimetry. IUPAC Commission on Thermodynamics* Vol. IV Blackwell Scientific Publications. UK. **1994**
26. Hemminger, W Höhne, G. *Calorimetry Fundamental and Practice*. Ed Verlag Chemie. Germany **1984**.
27. Marsh KN *Solution Calorimetry. IUPAC Commission on Thermodynamics*. Vol. IV Blackwell Scientific Publications UK. **1994**.
28. G. H. Jeffery, et al. *Vogel's textbook of Quantitative Chemical analysis*. 5<sup>a</sup> ed Ed. Longman scientific & technical. USA **1989** 637
29. M. Eftink R. Biltonen en A.E. Beezer (Ed.) *Biological Microcalorimetry*, Academic Press, London **1980** 343p.
30. 2277 Thermal Activity Monitor TAM Instruction manual. Art no. 2277-03 June 1998.
31. Garidel, P.; Hildebrand, A.; Neubert, R.; Blume, A. *Langmuir* **2000**, 16, 5267-5275.
32. Cooper, A.; Nutley, M. A.; Camilleri, P. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 5024-5028.

33. Paula, S.; Süss, W.; Tuchtenhagen, J.; Blume, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11742-11751
34. Ohta, A.; Murakami, R.; Takiue, T.; Ikeda, N.; Aratono, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8592-8597
35. Comunicación personal de Blume
36. Molyneux P., Rodees T.C., Swarbrick J. *Thermodynamics of N-Alkyl Betaines*, Trans Faraday Soc. 61:1965, 1043.
37. <http://www.chem.gla.ac.uk/protein/mirror/stura/cryst/det.html>
38. Estrada Villegas Gethzemani Mayeli. *Determinación del número de agregación de tensoactivos polietoxilados por medio de Microcalorimetría de Titulación isotérmica*. Tesis Fac. De Química. UNAM. 2007.

## APÉNDICE

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1				ntit=	'=D13*0.001*0.000001*D17		mol		
2	Fecha:	01.06.06							
3	tensoactivo:	NGP	c <sub>mc</sub> (mM)	7					
4		Concn. jeringa c <sub>j</sub> (mM)		'=D3*6		n° de	Vol total	OGP	
5						tit.	en la cel	en la celda	
6		masa a pesar	(g)	'=(D\$4*0.001)*D\$8*D\$7*0.001	t		V <sub>i</sub> (mL)	[X] (mM)	Q <sub>i</sub> (J)
7		masa molecula	(g/mol)	306.4	1		'=\$D\$24+\$F7*\$D\$17*0.001	'=\$D\$13*\$F7*(\$D\$17*0.001)/\$G7	4.10E-03
8		volumen a prep	(mL)	6	2		'=\$D\$24+\$F8*\$D\$17*0.001	'=\$D\$13*\$F8*(\$D\$17*0.001)/\$G8	3.96E-03
9		fecha de preparacion		01.06.06	3		2.260	#¡VALOR!	4.00E-03
10		masa pesada	(g)	0.06441	4		2.273	#¡VALOR!	4.01E-03
11		m de agua pesada	(g)	5.13078	5		2.286	#¡VALOR!	3.98E-03
12				'=(1000*(D10-D12*D10/100)/D7)/	6		2.299	#¡VALOR!	3.89E-03
13		Concn. real c <sub>j</sub> (mM)		12*(D10/100)*0.001)	7		2.312	#¡VALOR!	4.05E-03
14					8		2.325	#¡VALOR!	3.91E-03
15	datos del exp.				9		2.338	#¡VALOR!	3.91E-03
16	nombre del archi	NGP20C010606c2			10		2.351	#¡VALOR!	3.90E-03
17	Volumen por inyección	ΔV (μL)		13	11		2.364	#¡VALOR!	3.85E-03
18	número total de titulaciones			60	12		2.377	#¡VALOR!	4.04E-03
19	sensibilidad	μW		100	13		2.390	#¡VALOR!	3.93E-03
20	duración de ti	min		15	14		2.403	#¡VALOR!	3.95E-03
21	duración de línea	min		15	15		2.416	#¡VALOR!	3.95E-03
22	m celda de medida	(g)		2.22488	16		2.429	#¡VALOR!	3.86E-03
23	m celda de referencia	(g)		2.21798	17		2.442	#¡VALOR!	3.93E-03
24	Volumen inicial en la celda	V <sub>0</sub> (mL)		2.22	18		2.455	#¡VALOR!	3.85E-03
25	temperatura	°C		20.00	19		2.468	#¡VALOR!	3.84E-03
26	calibración	μW		60	20		2.481	#¡VALOR!	3.88E-03
27	conc H2O	mM		1.0	21		2.494	#¡VALOR!	3.86E-03
28	conc HGP	mM		'=D13	22		2.507	#¡VALOR!	3.95E-03
29	[HGP]/[H2O] final			'=H58	23		2.520	#¡VALOR!	3.93E-03
30					24		2.533	#¡VALOR!	3.84E-03



31									
32									
33									
34									
35									
36									
37									
38									
39									
40									
41									
42									
43									
44									
45									
46									
47	Data:	Data1_B							
48	Model:	Boltzmann							
49									
50	Chi <sup>2</sup> /DoF	4.42E-09							
51	R <sup>2</sup>	0.99877							
52									
53	A1	0.00392	1E-05						
54	A2	0.00005	2E-05						
55	x0	6.31975	0.0081						
56	dx	0.18823	0.0071						

	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
1	$\Delta Q =$	$=B53-B54$		J	N =	$=1/0.0434$	moles/micela				
2	Q =	$A_1 - A_2$		+ A2	K =	$1/01 * EXP(-2.204 * O1)$					
3		$1 + Exp [(x-x_0)/dx]$			$\Delta H_{cmc} =$	$=K1/E1/1000$	KJ/mol				
4	cmc =	$=B55/1000$	0	mol/L	$\Delta H_{cmc} =$	$=K1/K5/1000$	KJ/mol				
5	$\Gamma_{cmc} =$	$=E1-K4*(D17/1000000)$		moles	X	Y					
6	Q corr (J)	$\Delta Q_i$ (J)	$\Sigma \Delta Q_i$ (J)	N[M]	LN(N [M])	LN(OGP) - N [M]					
7	$'=((B53-B54)/((1+EXP(H7-B55/B56)))+B54)$	$=B53-17$	$=K7$	$-L7/(G7*O\$$	$'=LN(M7)$	$'=LN(H7-M7)$					
8	$'=((B53-B54)/((1+EXP(H8-B55/B56)))+B54)$	$=B53-18$	$=K8+L7$	$-L8/(G8*O\$$	$'=LN(M8)$	$'=LN(H8-M8)$					
9	#VALOR!	-0.000084	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
10	#VALOR!	-0.000092	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
11	#VALOR!	-0.000064	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
12	#VALOR!	0.000029	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
13	#VALOR!	-0.000126	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
14	#VALOR!	0.000009	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
15	#VALOR!	0.000011	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
16	#VALOR!	0.000016	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
17	#VALOR!	0.000070	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
18	#VALOR!	-0.000116	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
19	#VALOR!	-0.000010	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
20	#VALOR!	-0.000025	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
21	#VALOR!	-0.000035	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
22	#VALOR!	0.000063	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
23	#VALOR!	-0.000006	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
24	#VALOR!	0.000073	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
25	#VALOR!	0.000076	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
26	#VALOR!	0.000045	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
27	#VALOR!	0.000069	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
28	#VALOR!	-0.000028	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
29	#VALOR!	-0.000007	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					
30	#VALOR!	0.000080	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!					

