



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LOS SISTEMAS (ÉTER
MONODECILICO DEL HEXAETILENGLICOL/GLUCOPIRANÓSIDOS)
EN SOLUCIÓN ACUOSA A 298.15 K.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

CANDY GUADALUPE ANISTRO TORRES



MÉXICO.D.F

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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:

PRESIDENTA: Profesora: SILVIA DEL SOCORRO PÉREZ CASAS

VOCAL: Profesor: RAMIRO EUGENIO DOMÍNGEZ DANACHE

SECRETARIO: Profesor: LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

1er SUPLENTE: Profesora: AURORA DE LOS ÁNGELES RAMOS MEJÍA

2do SUPLENTE: Profesor: RUFINO TRINIDAD VELASCO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica.

Departamento de Físicoquímica

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

DRA. Silvia del Socorro Pérez Casas
ASESOR DEL TEMA

Candy Guadalupe Anistro Torres
SUSTENTANTE

Agradecimientos

Esta tesis fue realizada gracias al apoyo de:

El Consejo Nacional para la Tecnología (CONACYT) de México (Proyecto número J49811Q).

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

La Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Dedicatoria.

A D'os, mi mejor amigo, por regalarme la oportunidad de vivir y realizar mis sueños.

A mi angelito, Amalia, gracias por cuidar de mí, por ser mí mejor amiga, por ayudarme a caminar con alegría y amor y a mi hermanito Julio, por todo su amor, sus consejos y tu valiosísima amistad.

A Mario, por inspirarme a preguntar por todo, por enseñarme a amar el conocimiento y la vida.

(Ahora si tienes que estudiar mucho)

A Manuel, muchas gracias por todos tus consejos, tus abrazos y a Rubén, por todo su apoyo, gracias por enseñarme a ser valiente aunque nunca como tu.

A mis hermanitos Sarita y Joshi, mil gracias por su sonrisa y sus abrazos.

A Silvia por su apoyo.

A los compañeros del LAB 102:

Xelhua y Jorge.

A Marco, gracias por aparecer en el momento preciso.



Índice general.

Abreviaturas	1
Introducción	3
Objetivos	6
Hipótesis	7

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Tensoactivos.....	8
1.2 Clasificación de los tensoactivos.....	9
1.3 Formación micelar y concentración micelar crítica.....	12
1.3.1 Medición de la CMC.....	14
1.4 Glucopiranosidos.....	16
1.4.1 Estructura y propiedades.....	16
1.4.2 Síntesis de los glucopiranosidos.....	20
1.5 Alcoholes Grasos Polietoxilados.....	22
1.5.1 Estructura y propiedades.....	22
1.5.2 Síntesis de los alcoholes grasos polietoxilados.....	24
1.6 n- Octil-b-glucopiranosido y n-Nonil-b-glucopiranosido.....	25
1.7 Éter monodecílico del hexaetilénglicol (C ₁₀ E ₆).....	27

Capítulo 2. Calorimetría

2.1 Calorímetros adiabáticos	28
2.2 Calorímetro de conducción térmica	30
2.3 Microcalorimetría de Titulación Isotérmica	31



Capítulo 3. Modelos de Sistemas Micelares Mixtos

3.1 Micelas mixtas.....	35
3.2 Modelo ideal.....	36
3.2.1 Modelo de separación de pseudofases.....	36
3.2.2 Modelo ideal.....	36
3.2.3 Modelo de Holland y Rubingh.....	38
3.3 Sinergismo y antagonismo en las mezclas de tensoactivos.....	39
3.4 Modelo de Maeda.....	40

Capítulo 4. Desarrollo experimental

4.1 Reactivos.....	43
4.2 Equipo y descripción.....	44
4.3 Metodología.....	46
4.3.1 Material.....	46
4.3.2 Procedimiento.....	46
4.4 Determinación de la CMC_{mezcla} y el ΔH_{desmic}	50

Capítulo 5. Resultados y discusión de resultados

5.1 Sistema (OGP/H ₂ O).....	54
5.2 Sistema (C ₁₀ E ₆ /H ₂ O).....	56
5.3 Sistema (NGP/H ₂ O).....	57
5.4 Sistema (C ₁₀ E ₆ /NGP).....	58
5.5 Sistema (C ₁₀ E ₆ /OGP).....	63
5.5.1 Aplicación del Modelo de Holland y Rubingh al sistema C ₁₀ E ₆ /OGP.....	65
5.5.2 Aplicación del Modelo de Maeda al sistema C ₁₀ E ₆ /OGP.....	69
5.5.2.1 Interpretación de los parámetros B ₂ y B ₁	70
5.6 Análisis de la estabilidad de formación de micelas mixtas para el sistema C ₁₀ E ₆ /OGP.....	73
5.7 Comparación del comportamiento de los sistemas estudiados en solución acuosa a 298.15K.....	75
Conclusiones.....	77
Recomendaciones para trabajos futuros.....	78
Bibliografía.....	79



Abreviaturas

A1	Asíntota inicial (pp35)
α_1 y α_2	Fracciones mol de los tensoactivos 1 y 2 en la mezcla binaria
A2	Asíntota final (pp. 35)
β	Párametro de interacción electrostática en la micela mixta
B_0, B_1, B_2	Parámetros del modelo de Maeda
C_1 y C_2	Concentraciones de los tensoactivos 1 y 2
$C_{10}E_6$	Éter monodecílico del hexaetilénglicol
CAS	Número de registro (por sus siglas en inglés) Chemical Abstracts Service
CMC	Concentración micelar crítica
CMC (I)	CMC del tensoactivo iónico puro
CMC_i	CMC del tensoactivo i puro
CMC_{mez}	CMC de la mezcla
ΔH_{desmic}	Cambio en la entalpía de desmicelización
ΔH_{mez}	Entalpía de mezclado
dx	Cambio en el valor de x (pp. 35)
ϵ_a	Constante de calibración del microcalorímetro
G^E	Energía libre de exceso
γ_i	Coefficiente de actividad del tensoactivo i en la micela
G_{mic}	Energía libre de Gibbs de micelización
GP	Glucopiranosidos
H&R	Holland y Rubingh
H^E	Entalpía de exceso
HLB	Índice de balance hidrofílico-lipofílico
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
I	Tensoactivo iónico
ITC	Calorimetría de titulación isotérmica
I.b	Línea base
MM	Masa molar
mX_m	Fracción mol del tensoactivo iónico en la micela no iónica pura
N	Tensoactivo no iónica
NGP	n- Nonil- β -glucopiranosido.
NI	No iónico
O/W	aceite/agua
$^{\circ}C$	Grados Celsius



OGP	n- Octil- β -glucopiranosido
pH	Potencial de hidrógeno
PI	Pseudo iónico
Q	Calor
Q _{max}	Calor máximo
Q _{min}	Calor mínimo
ρ	Densidad
R	Constante de los gases ideales
^R W _A	Potencia de la celda de referencia
S ^E	Entropía de exceso
T	Temperatura
t	Tiempo
T.eb	Temperatura de ebullición
T.fus	Temperatura de fusión
TAM	Thermal Activity Monitor
t _f	Tiempo final
t _i	Tiempo inicial
W _A	Potencia de los efectos accidentales
W	Cambio de energía libre asociado al proceso de incorporación de un monómero iónico (pp. 24)
W	Potencia eléctrica
W/O	agua/aceite
W _{RX}	Potencia de la reacción
x ₀	Punto de inflexión (pp. 35)
X ₁ y X ₂ (y X ₁ ^m)	Fracción mol de los tensoactivos 1 y 2 en la micela mixta
X _m	Composición total de la micela mixta



Introducción.

Los tensoactivos son compuestos muy versátiles usados en la industria y en muchas aplicaciones comerciales como detergentes, agentes solubilizantes, emulsificantes, dispersantes y como acarreadores farmacéuticos. Debido a que la síntesis de tensoactivos es una tarea compleja, las mezclas de tensoactivos son muy comunes en productos comerciales en dichas soluciones los tensoactivos forman agregados micelares mixtos.

Los agregados micelares mixtos exhiben características propias y diferentes que al ser manipuladas a menudo superan a las de los tensoactivos puros.

En la actualidad el estudio de las propiedades fisicoquímicas de las soluciones formadas por la mezcla de tensoactivos ha adquirido gran interés debido a que los tensoactivos en estos sistemas suelen mostrar comportamientos sinérgicos y antagónicos. Dichos comportamientos permiten el mejoramiento de algunas de las propiedades de la mezcla, las cuales podrían permitir la reducción en la cantidad total de uno o varios tensoactivos y esto implicaría la disminución del costo, el impacto ecológico y las propiedades toxicológicas de los productos comerciales.

Varios estudios teóricos y empíricos tratan de correlacionar los valores de algunas propiedades de los tensoactivos con los procesos a nivel molecular que están involucrados en la eficiencia de estos sistemas.



El modelo de separación de pseudo fases,¹ en el cual las micelas son tratadas como una fase separada e infinita en equilibrio con la fase de monómero, permite modelar el comportamiento de una serie de sistemas de tensoactivos no iónicos en solución acuosa considerando que los tensoactivos se mezclan idealmente.

Para sistemas en los que la parte hidrofílica del tensoactivo no es la misma o su estructura molecular no es semejante, es posible aplicar la teoría de las soluciones regulares desarrollada por Holland y Rubingh,² la cual es una generalización del modelo de pseudo fases para sistemas de micelas mixtas multicomponentes que no siguen un comportamiento ideal y para los cuales el valor de la CMC es calculado a partir del valor del parámetro β que da información de la magnitud de las interacciones entre los surfactantes en la micela mixta.

En este trabajo de tesis se estudiaron las interacciones y el proceso de micelización de los sistemas constituidos por los tensoactivos no iónicos éter monodecílico del hexaetilenglicol y los glucopiranosidos con cadena alifática 8 y 9 carbonos en solución acuosa a 298.15 K.

Los tensoactivos no iónicos del tipo de los éteres polietoxilados (C_nE_m) son usados actualmente como solubilizantes y emulsificantes.

¹ Shinoda K, The critical micelle concentration of soap mixtures (Two- component Mixture) *J. Phys. Chem.*, **1954**, 58, 541

² Holland P.M; Rubingh.D. N; Nonideal Multicomponent Mixed Micelle Model. *J.Phys. Chem*, **1983**, 87, 1984-1990.



Por las características únicas que ofrece su estructura se han incluido en el estudio de sistemas vivos y en el desarrollo de numerosas técnicas en el área de la bioquímica.³

Por otro lado los alquil glucopiranosidos (GP) son tensoactivos no iónicos inocuos y de bajo impacto ecológico debido a que su estructura es muy similar a los glucolípidos y a otros tensoactivos biológicos.^{4,5}

Los valores de CMC y el ΔH_{desmic} correspondientes a las mezclas binarias se obtuvieron utilizando la técnica de microcalorimetría isotérmica de titulación y el procesamiento de los datos experimentales nos permitió obtener el valor del parámetro β usando la teoría de las soluciones regulares de Holland y Rubingh. Los valores de β describen las interacciones entre los dos tensoactivos, un valor negativo indica sinergismo en la micela mixta, un valor positivo indica antagonismo y si $\beta=0$ entonces la formación de la micela mixta es ideal.

También se determinaron los coeficientes de actividad y la composición de las micelas mixtas formadas.

³ T. Joshi.; et.al. Micellisation and interaction of anionic and nonionic mixed surfactant systems in water. *Colloid and surfaces*. **2005**, 206, 209-215

⁴ Hofmann, P.; Lüders, H. *Proceedings of the 2nd World Surfactant Congress*, Parie, 1988; Vol. 1, p 212. Andree, H.; Middelhaue, B. *Tenside* 1991, 28, 413.)

⁵ Wagner, F. *Fat Sci. Technol.* **1987**, 89, 586.



Objetivos

Objetivos generales.

Realizar un estudio fisicoquímico sistemático de la formación de nanoestructuras formadas por las mezclas del tensoactivo no iónico éter monodecílico de hexaetilénglicol ($C_{10}E_6$) con diversos glucopiranosidos (GP) en solución acuosa mediante calorimetría de titulación isotérmica.

Objetivos particulares.

1. Determinar los valores de la concentración micelar crítica (CMC) y la entalpía de desmicelización (ΔH_{desmic}) para los sistemas ($C_{10}E_6$ /GP) en solución acuosa a 298.15K variando la proporción de ($C_{10}E_6$ /GP).
2. Aplicar diversos modelos para la micelización a los sistemas estudiados.
3. Calcular los valores del parámetro de interacción β en los sistemas estudiados.
4. Calcular G^E en los sistemas estudiados.
5. Calcular la composición de las micelas mixtas formadas.



Hipótesis.

- El valor de la CMC de la micela pura de GP disminuirá al aumentar la proporción de $C_{10}E_6$ en la mezcla binaria como resultado de la incorporación de monómeros a la micela pura de GP.
- Las interacciones electrónicas entre las cabezas polares de los tensoactivos involucrados en este estudio dependerán de la estructura, extensión de las cadenas hidrofóbicas de los tensoactivos y de la composición del sistema mixto que influirá el valor de β el cual esperamos adquirirá valores positivos y negativos en el intervalo de concentraciones estudiado de una forma análoga a los sistemas OGP/ C_nE_m descritos en la literatura.⁷
- Existe una composición en la mezcla binaria en la cual la formación de micelas mixtas esta favorecida, para la cual el valor de G^E es un máximo cuando se grafica G^E en función de $\alpha_{C_{10}E_6}$.



Capítulo 1

Marco Teórico

En este capítulo se hará mención de los conceptos fundamentales que están involucrados en este trabajo. Se tratarán las características y clasificación de los tensoactivos para después describir las formas en las cuales se asocian a nivel molecular. Además se hará mención de las formas en las cuales se pueden realizar mediciones para determinar la concentración a la cual se dan dichas asociaciones. Finalmente se mencionarán algunas de las características de los glucopiranosidos y el éter monodecílico del hexaetilénglicol, que son los reactivos que se usarán en este trabajo.

1.1 Tensoactivos.

Los tensoactivos son moléculas anfifílicas de origen natural o sintético capaces de modificar las interacciones interfaciales mediante la promoción de fenómenos de adsorción en la interfase líquido-vapor, formando una capa monomolecular. Las moléculas de tensoactivo están constituidas por dos partes, una de ellas soluble en aceite (parte liofílica) y otra insoluble (parte liofóbica). Cuando el fluido del que se trata es agua se dice que se tiene una parte hidrofóbica y otra hidrofílica respectivamente. La parte hidrofílica comúnmente se refiere a la cabeza y la hidrofóbica a la cadena del tensoactivo. La estructura básica de un tensoactivo puede esquematizarse de la siguiente manera (figura 1.1):

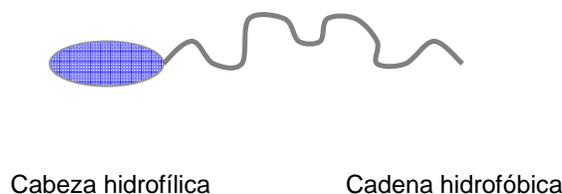


Figura 1.1. Ilustración esquemática de la estructura de un tensoactivo



La cabeza hidrofílica es usualmente un grupo polar que puede o no tener carga formal en solución acuosa, es decir puede ser iónico o no iónico (Tabla 1.1). La parte hidrofóbica de un tensoactivo consta por lo regular de una cadena alquílica que puede ser lineal o ramificada, el largo de la cadena alquílica está en un rango de 8 a 20 átomos de carbono, esto depende del residuo de hidrocarburo unido a la parte polar (Tabla 1.1).⁶

Tabla 1.1. Clasificación de los grupos hidrofílicos y los tipos de cadenas hidrofóbicas de tensoactivos.

Grupos hidrófilos			Residuos de la cadena hidrocarbonada	
Grupos ácidos	Grupos Básicos	Grupos no iónicos	Número de carbonos de la cadena	Residuo
-COOH	-NH ₂	-COO-	8 a 20	Lineal alquílico
-OSO ₂ OH	-NH	-CONH-	8 a 20	Ramificado alquílico
-SO ₃ H	N-	-NH	8-15	Alquilbencenos
-PO ₃ H ₂		-O-	≥ 3	Alquilnaftalenos

1.2 Clasificación de los tensoactivos.

Los tensoactivos se clasifican de acuerdo a su carga neta en tres subclases:^{1,7,8}

- ✓ **Tensoactivos aniónicos.** La carga formal de la cabeza polar es negativa, es decir, poseen grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa originando iones con carga negativa responsables de la actividad superficial.

⁶B. Jönsson.; B. Lidman.; K. Holmberg y B.Kronberg. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons. England.1998.

⁷ Marcos B. X; *Termodinámica de las micelas mixtas formadas por Octil-β-D-glucopiranosido (OGP)-Alcoholes polietoxilados (C_iE_j)*. TESIS. Fac. Química UNAM, 2008.

⁸ Katrinski et.al. Study of critical micelle concentrations of nonionic surfactants. *Ind.Eng.Chem, Res.* **2008**, 47, 9687-9695.



Es común encontrar a los grupos solubles carboxilato, sulfato, sulfonato y fosfato; los contraiones más comúnmente usados son el sodio, el potasio, amonio, calcio y varios tipos de alquil aminas protonadas. Son usados en formulaciones de detergentes en polvo para lavado de ropa y en productos líquidos para uso en lavavajillas.

- ✓ **Tensoactivos catiónicos.** Poseen grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa originando iones con carga positiva (cationes). Suelen ser derivados de ácidos grasos o de petroquímicos. En los productos comerciales suelen encontrarse principalmente compuestos cuaternarios de amonio. En este caso el contraión es un ión inorgánico (Cl^- , Br^- , OH^- o SO_4^{2-}). Presentan la ventaja de ser compatibles con los tensoactivos no iónicos y anfotéricos y la desventaja de ser incompatibles con los tensoactivos aniónicos. Su capacidad detergente y su biodegradabilidad es baja. Se suelen usar como emulsionantes a pH inferiores a 7, además presentan propiedades suavizantes y desinfectantes.

- ✓ **Tensoactivos no – iónicos.** Su carga neta es cero y en solución acuosa no originan iones, su cabeza polar puede ser un poliéter o una cadena o ciclo polihidroxilado, estos grupos hacen a estos tensoactivos muy solubles en solución acuosa. Aquellos que poseen un poliéter como cabeza polar son los productos de condensación del óxido de etileno con materiales fenólicos o grasos, por otro lado algunos ejemplos de tensoactivos con cabeza polihidroxilada son aquellos que tienen como base ésteres de sacarosa, éteres sorbitan, *alquil glucósidos*, y ésteres de poliglicerol.(figura1.2.1).³



Los tensoactivos no iónicos son de particular interés experimental y en estudios teóricos por ser muy solubles, como antes se mencionó, a demás de ser fáciles de sintetizar.

Los tensoactivos anfóteros forman una subclase de los tensoactivos no iónicos, en su estructura molecular poseen grupos funcionales que pueden ionizarse en disolución acuosa confiriendo al compuesto el carácter de aniónico o catiónico, según las condiciones del medio.

La carga positiva en la molécula anfótera la mayoría de las veces es un grupo amonio y la carga negativa es aportada por lo general por un grupo carboxilato.

La carga del tensoactivo como ya se mencionó con anterioridad la determina el medio, así al alterar el pH en solución acuosa el carácter eléctrico cambia, en algunos pHs intermedios ambos grupos muestran la misma ionización, a este pH se le llama punto isoeléctrico. En el punto isoeléctrico los tensoactivos presentan un mínimo en sus propiedades de espumación y detergencia.

1.3 Formación micelar y concentración micelar crítica

Una vez revisadas las características de los tensoactivos y su tendencia de ser adsorbidos en la interfase hablaremos ahora de otra propiedad fundamental, que es la tendencia de los unímeros a formar agregados. El proceso de agregación depende de las especies anfífilas, del disolvente y de las condiciones del sistema.⁹ El comportamiento del tensoactivo frente al disolvente modifica las propiedades originales de este, ya que las moléculas de tensoactivo no se distribuyen uniformemente en el disolvente, siendo su concentración en la superficie y en sus proximidades, mayor que en el resto del líquido.

⁹ Moroi.Y. Micelles. *Theoretical and Applied Aspects*. Plenum Press. USA. (1992)



Debido a la estructura del tensoactivo, disminuye la tensión superficial cuando el disolvente es agua en concentraciones por debajo de la concentración en la que el tensoactivo ha cubierto la totalidad de la superficie. Arriba de esta concentración las moléculas de tensoactivo se dirigen hacia el interior del líquido formando agregados sencillos de moléculas de tensoactivos resultando una estructura con una orientación específica de alto peso molecular llamada micela (Figura 1.3.1). La concentración a la cual se da este cambio se le llama concentración micelar crítica (CMC).

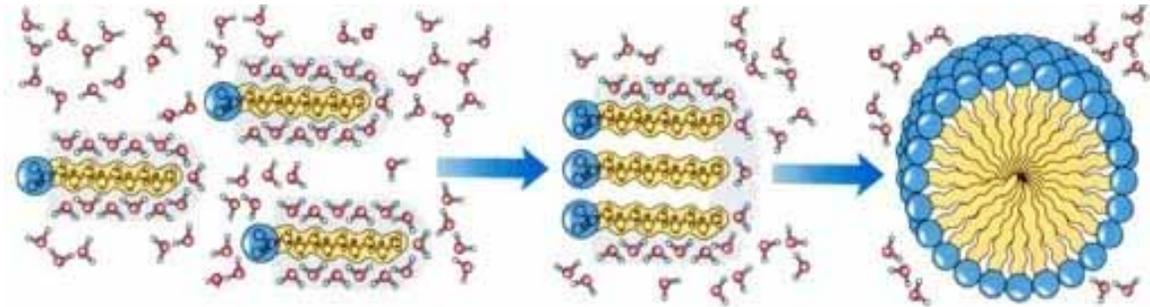


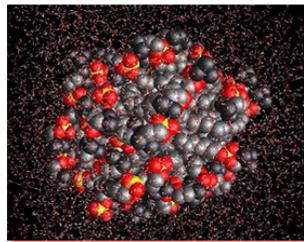
Figura 1.3.1. Proceso de formación de una micela en medio acuoso.

Las micelas no son especies estáticas, si no que son, especies dinámicas con rápidos intercambios permanentes de moléculas entre los agregados y la fase en solución (1-10 μ s).

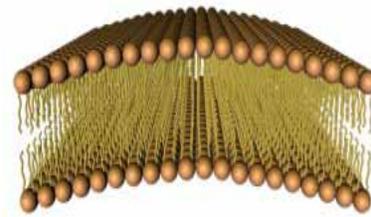
La primera estructura que generalmente forman los agregados micelares es aproximadamente esférica, sin embargo debido al empaque geométrico requerido por los tensoactivos, las bicapas, las formas laminares y cilindros pueden ser las formas más comunes de encontrar micelas (Fig 1.3.2).



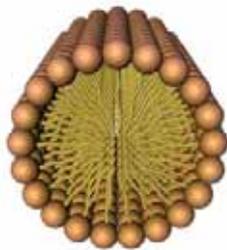
Desde el punto de vista práctico, el modelo esférico resulta ser una herramienta útil en el análisis de la formación de micelas.



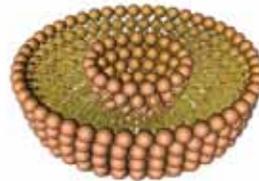
a)



b)



c)



d)

Figura 1.3.2. Formas comunes de micelas, a) esférica, b) laminar, c) cilindro, d) vesícula.

1.3.1 Medición de la CMC

La CMC es una propiedad característica de cada par tensoactivo/disolvente y depende de la naturaleza del mismo, de la temperatura, de la presencia de terceros componentes, la presencia de una segunda fase líquida.⁹ El valor de la CMC puede ser determinado por el cambio en algunas propiedades fisicoquímicas del tensoactivo o de la solución del tensoactivo, como se muestra en la figura 1.3.1.1.

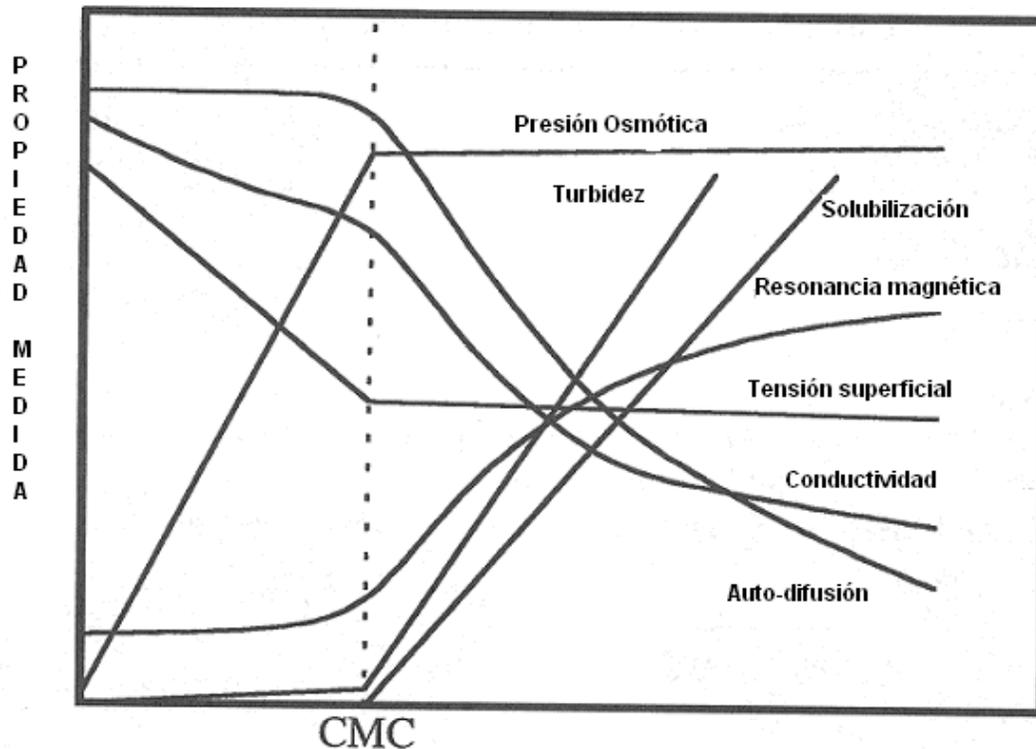


Figura 1.3.1.1 Representación esquemática de la dependencia de algunas propiedades fisicoquímicas con la concentración en sistemas acuosos.

Cada técnica para determinar la CMC presenta una sensibilidad diferente al proceso de micelización, por esta razón el valor de la CMC no es un valor exacto, si no más bien un intervalo de concentraciones.

Como ya se mencionó existe una gran variedad de métodos para la obtención de la CMC¹⁰, el método utilizado en este proyecto, fue el método de calorimetría de titulación isotérmica (ITC).

En el desarrollo experimental de este trabajo se utilizaron dos tipos de tensoactivos, a continuación se hará mención a estos.

¹⁰ Furton K. G et.al. Determining the critical micelle concentration of aqueous surfactant solutions. *J. Chem. Ed.* (1993), 70, 254-257.



1.4 Glucopiranosidos.

Los glucopiranosidos (GP) son tensoactivos no iónicos los cuales han cobrado relevancia debido al hecho de poseer interesantes propiedades interfaciales,^{11,12,13} pero a demás, por exhibir excelentes propiedades ecológicas y toxicológicas^{4,14}.

1.4.1 Estructura y propiedades.

En términos químicos, los GP son acetales poliméricos de glucosa y alcoholes grasos (figura 1.4.1),

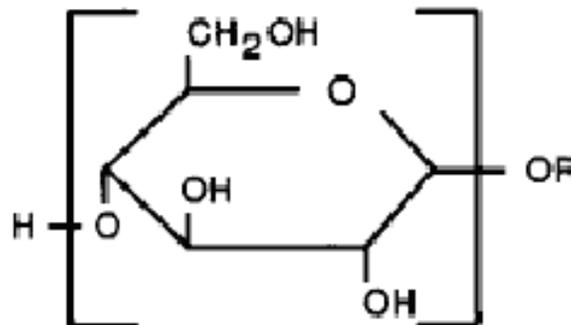


Figura 1.4.1. Estructura básica de los glucopiranosidos; R, C₁-C₁₈.

¹¹ Shinoda K.; et.al. The Surface Tension and the Critical Micelle Concentration in Aqueous Solution of β -D - Alquil Glucosides and their Mixtures. *Bull.Chem. Soc. Jpn.* **1961**, 34,237.

¹² Balzer.D. Could Point inthe Phase Behavior of Alkyl Polyglucosides in Water. *Langmuir.* **1993**,9, 3375-3384.

¹³ Katrinsky A.R.; et.al. QSPR Study of Critical Micelle Concentrations of Noionic Surfactants.*Ind. Eng. Res.***2008**,47, 9687-9695.

¹⁴ Bernerad. L. et.al.Purification of β -D- glucopyranoside and re- estimation of its micellar size. *Biochimica et Biophysica Acta.* **1990**. 1023. 254-265.



Los GP presentan tres tipos de isomerismo (estereoisomerismo, isomería de enlace e isomería en el anillo) que pueden tener un gran efecto en la forma y el tamaño de las micelas (Fig 1.4.2).^{4,15}

Hoffman y Milius¹⁶ encontraron que los anómeros α de los glucopiranosidos que tienen una cadena alifática con una extensión de seis a diez carbonos en solución acuosa presentan una menor distancia de enlace del tipo puente de hidrógeno mientras que los anómeros β presentan menores distancias de enlace (tabla 1.4.1), estas interacciones en solución acuosa estabilizan los isómeros pero además afectan los valores de solubilidad y CMC, ya que necesitan menor cantidad de moléculas de agua para estabilizar los anómeros α haciendo provocando que su solubilidad en agua sea baja y el valor de CMC pequeño con respecto a los anómeros β (Tabla 1.4.2).

Tabla 1.4.1. Distancias de enlace de los puentes de hidrógeno de los anómeros α y β de los D-glucopiranosidos.

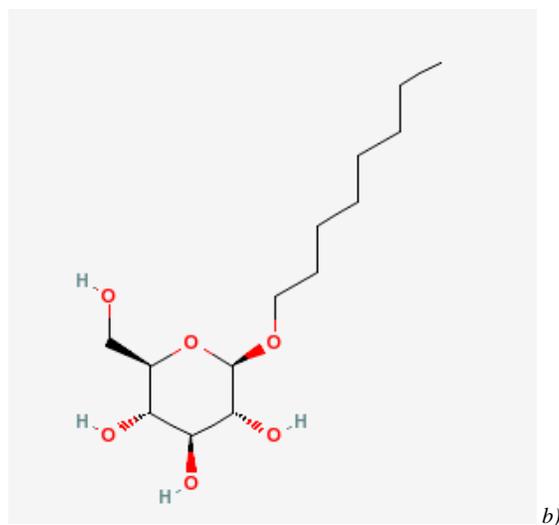
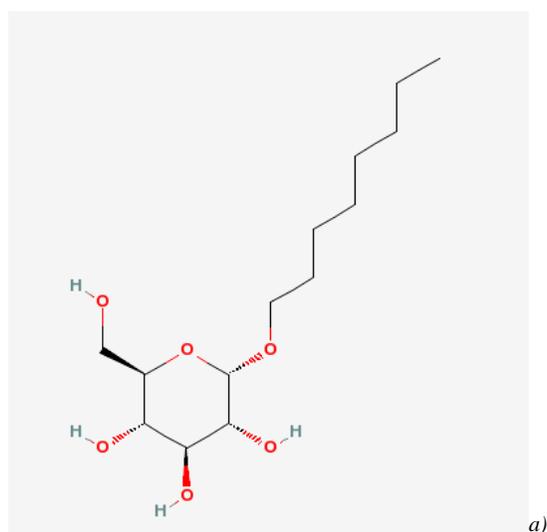
Largo de la cadena (n)	Alquil α - D- glucopiranosidos.	Alquil β -D- glucopiranosidos
	Distancia en Å	Distancia en Å
6	17.7	
7	17.3	22.9
8	19.92	26.1
9	19.2	27.6
10	22.1	29.5

¹⁵ Fukuda K. et.al. Stereochemical aspects of micellar propietes of esterified glucoside surfactants in water; apparent molar volumen, adiabatic compressibility and agregation number. *Colloid polym, Sci.*; **2000**, 278(6), 576-580.

¹⁶ Hoffman B, milius W. Et.al. Cristal structures and thermotropic properties of alkyl α -glucopyranosides and their hydrates. *Carbohydrate Research* **2000**.,323, 192-201

Tabal 1.4.2. Propiedades físicas de los anómeros α y β - D-octil glucopiranosido.

	<i>n</i> -octil- α - glucopiranosido	<i>n</i> -octil- β - glucopiranosido
Solubilidad (H ₂ O)	(20°C) 0.1%	(0-20°C) 20%
CMC (mM ⁻¹)	0.010	19-27

Figura 1.4.2. Ejemplo de isomerismo en el anillo del glucopiranosido *n*-octil-glucopiranosido, a) *n*-octil- α - glucopiranosido, b) *n*-octil- β - glucopiranosido.



Por otro lado Chong¹⁷ y colaboradores estudiaron el efecto del estereoisomerismo en la formación de las micelas del n-octil- β -D-galactopiranosido (OGLP) y el n-octil- β -glucopiranosido (OGP) en solución acuosa. La formación micelar es análoga sin embargo muestran una peculiar diferencia en la interacción que tiene el O4 del grupo hidroxilo de la cabeza polar del OGP el cual tiene mayor solubilidad en solución acuosa que el OGLP (figura 1.4.3).

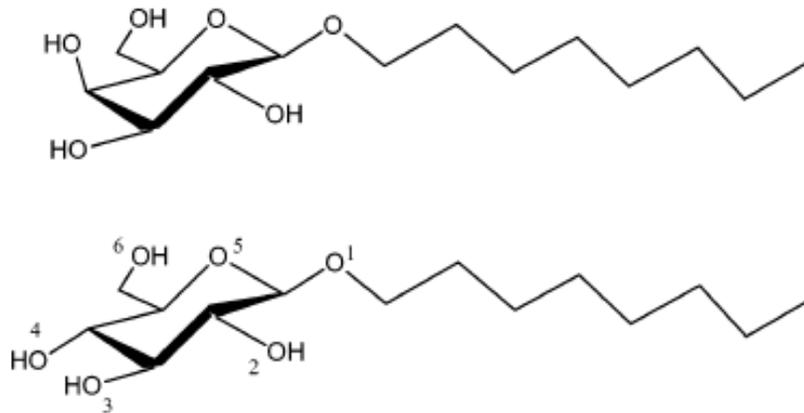


Figura 1.4.3. Arriba el n-octil- β -D-galactopiranosido (OGLP) y abajo el n-octil- β -glucopiranosido (OGP).

El O4 perturba fuertemente la estructura del agua modificando su estructura induciendo una mayor solubilidad y mayores valores de CMC que permiten la estabilización de la micela (figura 1.4.4).

¹⁷ Teoh T. Chong, Rauzah Hashim, y 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.

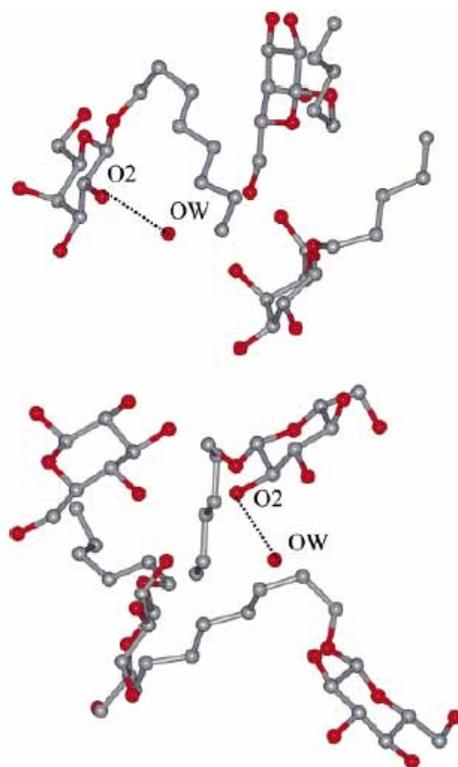


Figura 1.4.4 Representación de las interacciones instantáneas de agua con tres cabezas polares (arriba) de (OGLP) y (abajo) cuatro cabezas polares de OGP.

Los glucopiranosidos son muy solubles en agua, agua dura y muy tolerante a altas concentraciones de electrolito, tienen gran actividad superficial, propiedades emulsificantes, y tienen un valor de balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de bajo a intermedio.¹⁸

1.4.2 Síntesis de los glucopiranosidos

Emil Fisher sintetizó e identificó el primer alquilglucósido en 1893 (Glucosilación de Fisher)¹⁹, sin embargo sólo tuvieron interés académico y no fueron utilizados comercialmente.

¹⁸ Clint.Jhon H. *Surfactant aggregation*. Glasgow: Blackie, **1992**

¹⁹ Fisher, E. *Chem.Ber.* **1893**, 26,2400; **1895**,28, 1145



El proceso de síntesis está basado en la catálisis ácida de moléculas de glucosa con alcoholes. Las materias primas para la síntesis de GP, son alcoholes grasos y distintas fuentes de carbohidratos.

Este procedimiento produjo una gran variedad de alquil- α -D-glucopiranosidos.¹³ El método directo para preparación de alquil- β -D- glucopiranosidos es un procedimiento de múltiples pasos desarrollado por Koenigs y Knorr.²⁰ Una valiosa modificación a la síntesis de Koenigs – Knorr es la síntesis de Kunz – Harreus,²¹ que reduce los pasos en la síntesis y la cantidad del anómero α en la mezcla racémica.

Los alquil glucopiranosidos actualmente se usan como ingredientes de detergentes, productos de cosmética⁵, emulsificantes de alimentos, lubricantes de textiles y acarreadores de drogas.

La adición de GP a las formulaciones de detergentes (en el área de la investigación) mejora la actividad de las enzimas como las proteasas, amilasas, lipasas y celulasas, durante el periodo de almacenamiento.

En la tabla 1.4.1 se describen algunas de las características de los GP.

Tabla 1.4.1. Características importantes de los GP.

1. Están basados en materias primas renovables.
2. Presentan excelentes propiedades interfaciales.
3. Son compatibles con todo tipo de tensoactivos.
4. Son estables en todo el intervalo de pH.
5. Son aplicables en deteegencia textil, de superficies y cosmética.
6. Poseen una excelente compatibilidad con la piel y mucosas.²²

²⁰ W. Koenigs, E. Knorr, *Ber.Ditsch. Chem, Ges.*,**1901**, 53, 957-981.

²¹ H.Kunz, a. Harreus. *Liebings Ann. Chem.*, **1982**, 42-48.

²² Lober.B. et.al. Purification of octyl β - D- Glucopyranoside and re-estimation of this micellar size. *Biochimica et Biophysica Acta*,**1990**,1023, 254-265



1.5 Alcoholes Polietoxilados.

Los alcoholes etoxilados son tensoactivos no iónicos que tienen como cabeza polar un grupo oxietileno. (Figura 1.5.1)

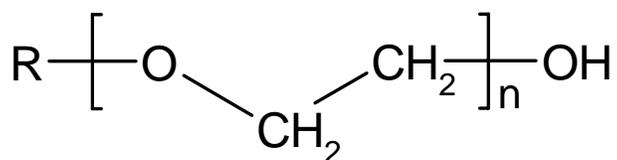


Figura 1.5.1. Estructura molecular de los alcoholes grasos etoxilados

A la cabeza polar de los alcoholes grasos etoxilados se le denota como E_m donde m se refiere a al número de oxietilenos que conforman la cabeza hidrofílica y con C_n a la cadena alquílica en donde n es el número de carbonos que conforman la cadena hidrofóbica, de tal forma que C_nE_m es la forma abreviada de nombrar a los tensoactivos etoxilados y la que se usará a lo largo de este trabajo para mencionarlos.⁶

1.5.1 Estructura y propiedades

Una cadena de un alcohol etoxilado puede existir en un rango de conformaciones con diferentes energías. Las conformaciones de un grupo oxietileno para las cuales se tiene una conformación gauche alrededor del enlace C-C y anti-gauche alrededor del enlace C-O poseen una baja energía para todos los conformeros. Estas conformaciones de baja energía prevalecen a bajas temperaturas, teniendo un gran momento dipolar. Cuando aumenta la temperatura otras conformaciones de más alta energía con pequeños momentos dipolares de conformación anti-anti-anti aparecen (Figura 1.5.1.2).



Con el decremento de la polaridad hay poca interacción con las moléculas de agua reduciendo la hidratación y favoreciendo las interacciones entre los conforméros, las interacciones permiten el empaquetamiento de las cabezas del tensoactivo, además se incrementa la tendencia de la separación de estas asociaciones hacia la fase más concentrada induciendo una disminución en la solubilidad.⁶

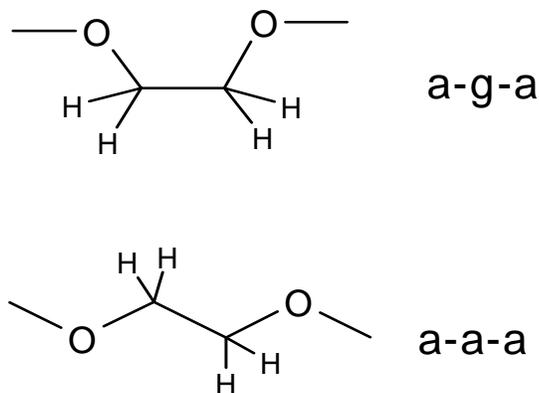


Figura 1.5.2. Diferentes conformaciones de un grupo de oxietileno que tienen diferentes estabilidades y polaridades. Arriba la conformación anti-gauche-anti y abajo la conformación anti-anti-anti.

La temperatura a la que se alcanza la turbidez depende del grado de etoxilación. Estos tensoactivos pueden ser líquidos o sólidos duros dependiendo del grado de etoxilación, algunos de estos tensoactivos forman espumas, mientras que otros tienden a gelificar en presencia de agua.



1.5.2 Síntesis de los alcoholes etoxilados.

La mayoría de los alcoholes grasos carecen de propiedades tensoactivas debido a su insolubilidad en agua, por lo que se hacen reaccionar con polioxietileno (Fig.1.5.2.1) otras formas de síntesis son la hidrogenación moderada de ácidos grasos (hidrogenólisis catalítica), la síntesis de Ziegler y la hidroformilación de olefinas (OXO)²³

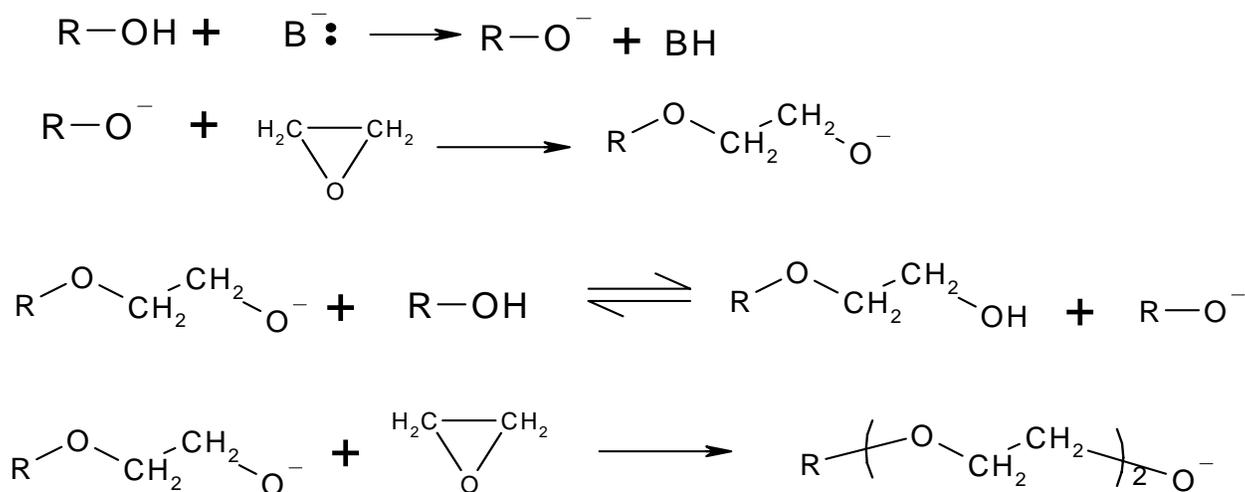


Figura 1.5.2.1. Etoxilación básica de un alcohol etoxilado, R-OH.

Como resultado del método de síntesis, los alcoholes grasos etoxilados están compuestos por una mezcla compleja de oligómeros, cuya longitud media está comprendida entre 1 y 20 unidades etoxiladas. Esta distribución de oligómeros

²³ Myers. D. *Surfactants science and Technology*, VCH Publishers Inc. New York, 1998.



generalmente adopta una distribución de Poisson y afecta a las propiedades fisicoquímicas, biodegradabilidad en el medio y su uso.²⁴

Se usan como emulsificantes O/W (aceite –agua) y W/O (agua-aceite). Normalmente, se usan mezclas de varios de ellos, ya que esto aumenta su capacidad para estabilizar las emulsiones.

Son buenos detergentes, pero su baja formación de espumas los hace en principio poco atractivo en fabricación de geles o champús y especialmente aptos para formulaciones de espuma controlada. También se usan como estabilizantes aquellos alcoholes etoxilados que presentan mayor HLB.

Tabla 1.5.1. Características importantes de los C_nE_m .

1. El tamaño de la cabeza polar guarda proporción con la cola hidrofóbica.
2. La solubilidad se ve muy afectada con los cambios de temperatura.
3. El valor de la CMC varía al variar la temperatura.
4. Son estables en el rango de pH de 3-11.
5. Son utilizados en las formulaciones en las que es necesaria una espumación controlada.
6. Exhiben resistencia a la dureza del agua.

Compuestos pertenecientes a los anteriores grupos de tensoactivos se utilizaron en el análisis de la formación de micelas mixtas y a continuación se le hace una breve revisión.

1.6 n- Octil- β -glucopiranosido y n- Nonil- β glucopiranosido.

Estos tensoactivos son derivados de azúcar o alquil glucósidos, formados por una cadena alquílica y un sacárido derivado de D-glucosa, los cuales están unidos por medio de un D-glucósido.

²⁴ Ahel, M et.al. Determination of alkylphenol and alkylphenol mono and diethoxylates in environmental samples by high performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry*. (1985). 57. 1557- 1583

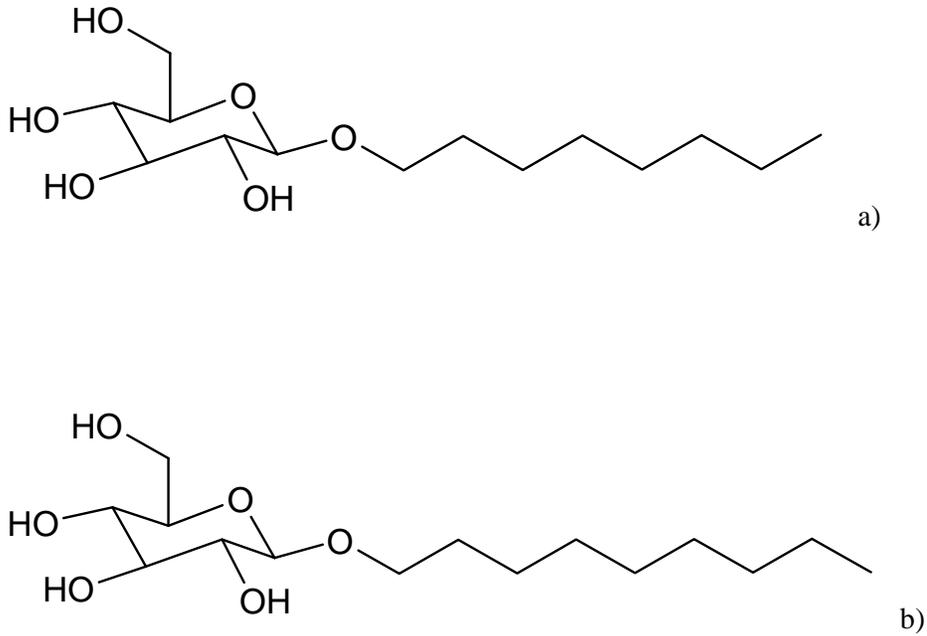


Fig 1.6.1. Estructura del a) *n*- Octil- β -glucopiranosido y b) *n*- Nnil- β -glucopiranosido

El OGP resulta útil en el aislamiento de proteínas y como antiséptico, en tanto que para uso comercial (jabones, cremas y como acarreador farmacéutico) este representa una gran ventaja ya que es poco tóxico e inocuo para la piel.

Algunas de las características del el *n*-Octil- β -glucopiranosido y el *n*-Nonil- β -glucopiranosido se presentan en la tabla 1.6.1.



Tabla 1.6.1 Valores de algunas de las propiedades físicas para el *n*-Octil- β -glucopiranosido y el *n*-Nonil- β -glucopiranosido.

Parámetro	<i>n</i> -Octil- β -glucopiranosido	<i>n</i> -Nonil- β -glucopiranosido
Masa molecular	292.4 g/mol	306.4 g/mol
CMC reportada	(H ₂ O)= 18-20mM ¹ (0.1M NaCl)= 23.4mM ¹ =27.83mM ²	(H ₂ O)= 6.5 mM ²⁵ (1M NaCl) =3.5 mM
pH en disolución	(1% sol)= 5-8	(1% sol) =5-8
Solubilidad en agua	(0-5°C) >20%	(0-5°C) > 20%
Radio micelar	26-34 Å (25°C)	-
Punto de Fusión	67-68°C	65-118 °C ²⁶
Número CAS	29836-26-8	69984-73-2

¹Determinado mediante Tensión superficial. ² Determinado mediante ITC a 25°C.

1.7 Éter monodecílico del hexaetilénglicol (C₁₀E₆).

El éter monodecílico del hexaetilénglicol es un alcohol etoxilado, el cual pertenece a una subfamilia de los alcoholes grasos, los cuales pueden ser ramificados o lineales.

El éter monodecílico del hexaetilénglicol posee la siguiente estructura (Figura 1.7.1).

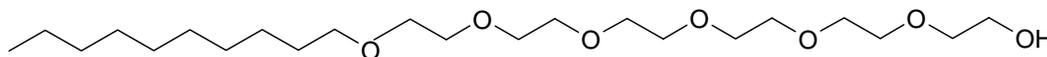


Fig 1.7.1. Representación de la estructura del éter monodecílico del hexaetilénglicol

²⁵ H.Zer, M. Vink, S. Shoachat, et.al. *Biochemistry*.**2003**,42, 728-738

²⁶ Noller, C.R. *Journal of Am Chem Soc*.**1938**, 60, 2076-7



En la siguiente tabla se muestran algunas de sus propiedades:

Tabla 1.7.1. Algunas propiedades físicas para el C₁₀E₆^{27,28}

Parámetro	Valor
<i>Masa molecular</i>	423 gmol ⁻¹
<i>Índice de refracción (25°C)</i>	1.4491
<i>Punto de fusión</i>	16.7
<i>Punto de Ebullición (°C/mbar)</i>	204/0.26
<i>Densidad(+/-0.06 KJmol⁻¹)</i>	0.988
<i>Solubilidad (gL⁻¹)</i>	0.46
<i>pKa (+/- 0.10; 25°C)</i>	14.36
<i>CMC(H₂O) mM</i>	0.9 ^[1]
<i>Número de Agregados</i>	40 (aprox)
<i>Área polar en la superficie (A²)</i>	75.6
<i>Presión de vapor(25°C; Torr)</i>	6.05 x 10 ⁻²
<i>CAS</i>	[5168-89-8]

^[1]Determinado por tensión superficial.

27 www.sigma-sial.com (12/02/2008)

²⁸ N.M van Os., J.R Haak., L.AM. Rupert. *Physico- Chemical Properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants*. Ed ELSELVER.(1993)



Capítulo 2

Calorimetría.

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.²⁹ El calor solo aparece en la frontera durante un intercambio de estado y se manifiesta por un efecto en el entorno. El análisis de la energía involucrada en los procesos puede arrojar información acerca del sistema y sus modificaciones, tales como las reacciones químicas y los procesos de interacciones moleculares.

La calorimetría es una técnica que permite estudiar el flujo de calor de diferentes tipos de sistemas, con este propósito se han desarrollado diversos tipos de calorímetros.

Existen dos grupos principales de instrumentos para el estudio calorimétrico de soluciones: los calorímetros adiabáticos y los de conducción de calor.

2.1 Calorímetros adiabáticos.

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 (ΔT), como se muestra en la ecuación 2.1.1.

$$q = \epsilon_a \Delta T \quad \dots 2.1.1$$

²⁹ Atkins P. Physical Chemistry. 6ed. Ed Freeman, USA, 1998.



En donde ϵ_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 la temperatura de acuerdo a la ecuación 2.1.2

$$q = \frac{\epsilon_a \Delta T}{dt} \quad \dots 2.1.2$$

En este tipo de calorímetros la celda de reacción está separada de los alrededores por medio de un baño termostático. La diferencia de temperatura entre la barrera y la celda del calorímetro se mantiene en cero durante la medición usando calentamiento eléctrico (Fig 2.1.1).

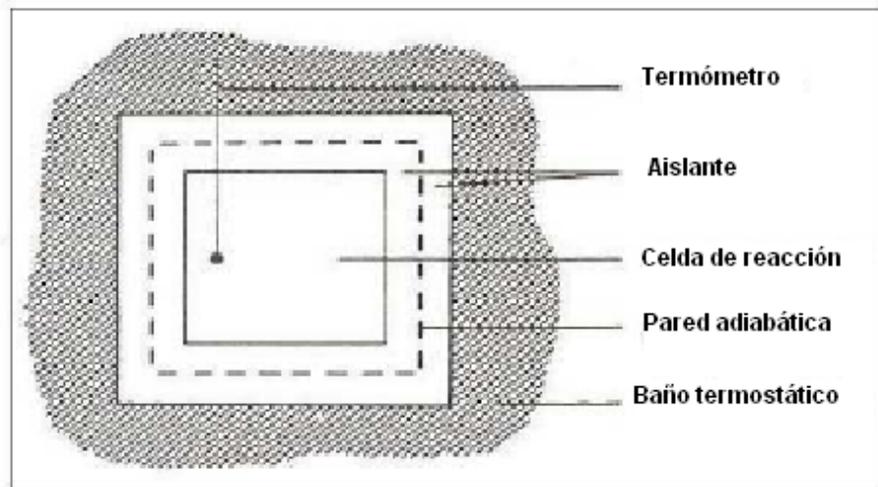


Figura 2.1. 1Esquema de los componentes de un calorímetro adiabático.

En un proceso endotérmico para mantener la temperatura constante, se libera energía eléctrica en la celda de reacción, en tanto que cuando existen procesos exotérmicos se puede instalar una barrera adiabática entre la celda y el baño del termostato.



2.2 Calorímetros de conducción térmica

El calor liberado es transferido de la celda de reacción a los alrededores, este calor es el medido. El flujo de calor se registra por la pared de una 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. (Fig. 2.2.1).

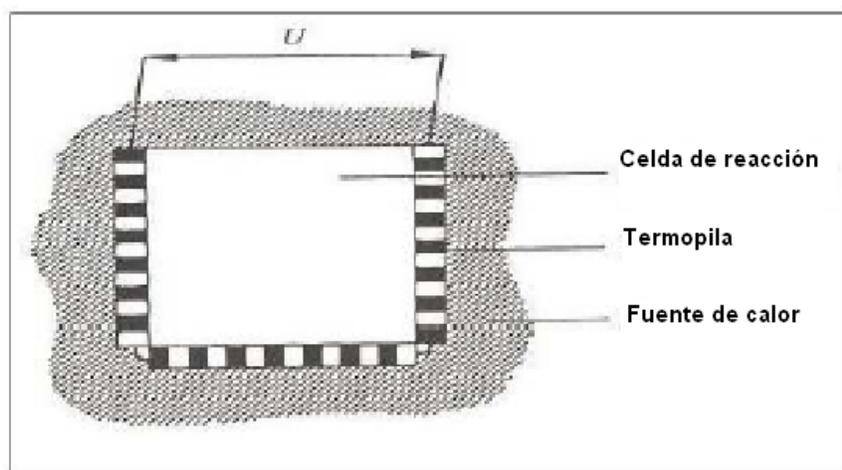


Figura 2.2.1 Esquema de un calorímetro de conducción térmica.

El flujo de calor $\frac{\delta q}{dt}$ es proporcional a la diferencia de temperatura del termopar, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{\delta q_i}{dt} = g_i \Delta t \quad \dots (2.2.1)$$

donde g_i es el coeficiente de conductividad térmica efectiva del termopar.³⁰

³⁰ K. N. Marsh & P.A.G O'Hare. *Solution Calorimetry*. I.U.P.A.C. Comision on thermodynamics. Blackmell Scientific Publications. pp.277-282



Dado que la termopila está compuesta por n termopares, se puede expresar el flujo de calor total de acuerdo con la ecuación 2.2.2.

$$\frac{\delta q_i}{dt} = g_i n \Delta t \quad \dots(2.2.2)$$

2.3 Microcalorimetría de Titulación Isotérmica (ITC)

El término microcalorimetría no está bien definido por la IUPAC. El prefijo “micro” es usado para referirse a los calorímetros con una sensibilidad térmica de alrededor de $1\mu W$ o menor. La calorimetría isotérmica es una técnica analítica utilizada en áreas de investigación muy diferentes: química y bioquímica, física y biofísica, biotecnología, farmacología; así como en la industria de cosméticos y alimentación, procesos de control etc. La técnica mide el calor liberado o absorbido en una reacción que pone en juego interacciones intermoleculares e intramoleculares, si el efecto térmico neto de la interacción es suficientemente grande, la estequiometría, la entalpía de formación y la constante de formación de los complejos involucrados pueden determinarse sin problemas.

El éxito de esta técnica se debe a varios hechos relevantes. En principio cualquier interacción libera o absorbe calor. Este valor se mide directamente a presión constante, es decir se mide la verdadera entalpía de reacción. Esta peculiaridad contrasta con las medidas de entalpía aparente deducida de la dependencia de la constante de asociación con la temperatura (ec de van't Hoff), obtenidas con otras técnicas. La ITC es la única técnica que proporciona simultáneamente la estequiometría y los parámetros termodinámicos.



El calorímetro usado en este trabajo corresponde al tipo de conducción térmica, en este diseño se utiliza siempre la configuración diferencial, conocida como principio "Twin" o de celdas gemelas (Fig 2.3.1), en la cual una de las celdas actúa como celda de reacción y la otra como referencia. Los efectos térmicos producidos en cada celda se detectan por el correspondiente sensor o termopila acoplado, así los efectos comunes, accidentales o no deseados que se produzcan con la misma amplitud y velocidad en ambas celdas se cancelan.

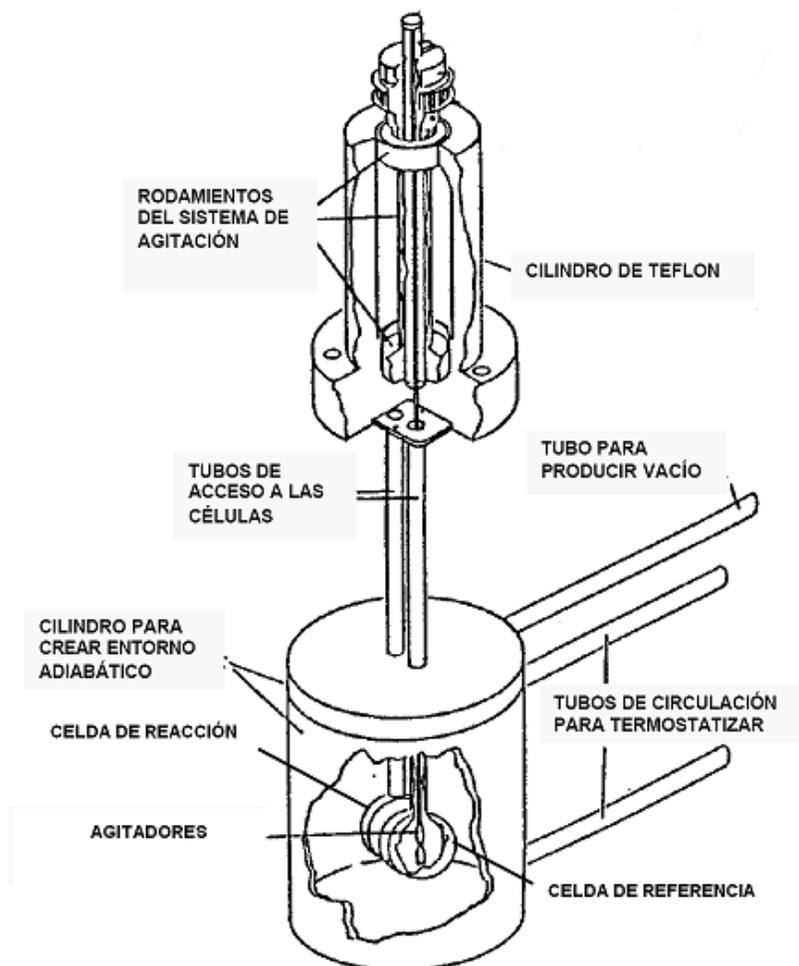


Figura.2.3.1 Esquema de las celdas calorimétricas en un entorno adiabático y el conjunto agitador-inyector de un calorímetro de titulación basado en el principio de medida por compensación del efecto térmico.



En el caso de máxima simetría el experimento se realiza usando dos jeringas idénticas que contienen uno de los reactivos, manteniendo la agitación en la celda constante e inyectando simultáneamente ambas celdas. Las celdas están suspendidas solamente mediante largos tubos de acceso en el interior de un cilindro; con objeto de crear un entorno adiabático, la temperatura de este cilindro se controla de forma que esté en todo momento próxima a la temperatura de las celdas, para ello una termopila mide continuamente la diferencia de temperatura celda-cilindro. Agua circulando desde un baño termostático externo, actúa como un foco térmico en el sistema de control de la temperatura. Para acentuar la adiabaticidad y eliminar la condensación de aguas se realiza vacío al interior del cilindro.

Por otro lado las termopilas del semiconductor son elementos Peltier que cumplen con la ecuación de Seebeck y por lo tanto generan una fuerza electromotriz proporcional a la diferencia de temperaturas de sus superficies opuestas.

El resultado final es una señal eléctrica proporcional a la potencia térmica neta (Ec. 2.3.2). La configuración diferencial introduce dos efectos térmicos simultáneos: $W_{RX}(t) + W_A(t)$ en la celda muestra y ${}^R W_A$ en la celda de referencia, siendo $W_{RX}(t)$ la potencia térmica de la reacción y $W_A(t)$ la potencia de los efectos accidentales (fricciones, diluciones, etc.). En un sistema diferencial perfecto o Twin ideal se cumple que:

$$W_A(t) = {}^R W_A(t) \quad \dots \quad 2.3.1$$

y el efecto térmico neto medido sería el correspondiente a la reacción, $W_{RX}(t)$.



Así la señal asociada al efecto térmico transitorio de un proceso, como por ejemplo el provocado por el rompimiento de una micela, tras la inyección de un determinado volumen, presenta un pico con forma característica de respuesta de un sistema de segundo orden a un pulso de potencia de corta duración.³¹ El calor correspondiente se obtiene del área delimitada por el pico y línea base interpolada entre la señal estacionaria previa y posterior a la inyección. (Fig. 2.3.2)

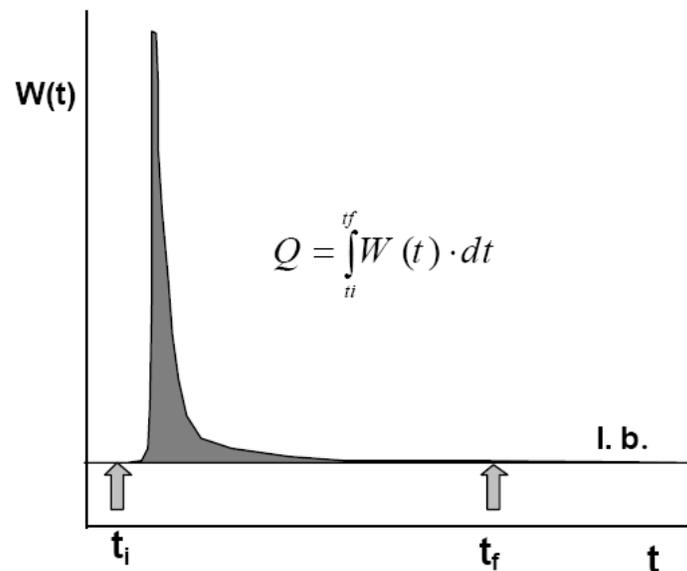


Figura 2.3.2. Pico característico de respuesta a una inyección de un reactivo sobre otro que llena la celda calorimétrica. El calor generado en la reacción se obtiene integrando la función $W(t)$ sobre la línea base, 1.b.

³¹ García., Fuentes, L. et.al. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4615-23.



Capítulo 3

Modelos de Sistemas Micelares Mixtos.

3.1 Micelas Mixtas.

Los tensoactivos comerciales constan de una mezcla de varias clases de tensoactivos. Es común incluso para un solo tensoactivo comercial encontrar una variedad de tensoactivos en una sola muestra, esto se debe a que en los procesos de síntesis simultáneamente al compuesto de interés se sintetizan otros productos dando como resultado mezclas racémicas y una serie de tensoactivos con diferente longitud de las cadenas hidrocarbonadas.¹⁶

Se ha encontrado que en muchas aplicaciones prácticas los tensoactivos que forman las mezclas poseen características diferentes, novedosas y que a menudo superan las de sus formas puras. Un ejemplo de mezclas de tensoactivos son las formulaciones de los detergentes para uso doméstico donde la mezcla de tensoactivos iónicos y no iónicos se usan para obtener soluciones con propiedades superiores de espumación y detergencia a las que se esperaría de una solución de un tensoactivo puro.

Por este motivo es de gran relevancia entender los procesos involucrados en la asociación de tensoactivos en una solución que contiene una mezcla de tensoactivos.

Los modelos para el tratamiento de la micelización están basados en un enfoque de la termodinámica en el equilibrio y difieren en la forma en la que tratan a los agregados micelares.

Generalmente el enfoque seleccionado depende de la complejidad del sistema de modelado, las propiedades que se desea describir y el nivel de detalle que se pretende alcanzar.³



3.2 Modelo ideal: Sistemas de tensoactivos con cabezas similares y con interacciones netas nulas.

3.2 .1 Modelo de separación de pseudofases

Para este análisis se considera un modelo de separación de pseudo fases en el que se asume que la micela mixta y otros agregados de tensoactivo pueden ser tratados como una pseudo fase. Las micelas son consideradas como una fase en el caso límite en donde el número de agregación de la micela se aproxima a infinito.¹

3.2.2 Modelo ideal

Para el tratamiento de micelas mixtas en el caso simple donde no hay interacción neta entre las especies de tensoactivos que son mezclados como en el caso de la mezcla de dos tensoactivos con la misma cabeza polar pero diferente cadena alquílica es razonable asumir que la CMC es un promedio de los valores de las CMCs de los tensoactivos puros (ec. 3.2.2.1)

$$CMC = \alpha_1 CMC_1 + (1 - \alpha_1) CMC_2 \quad \dots (3.2.2.1)$$

Donde CMC es la concentración micelar crítica de la mezcla de tensoactivos y la CMC_i es la concentración micelar crítica de las especies de tensoactivos puros en solución con α_1 que es la fracción molar del tensoactivo 1 en el sistema (ec 3.2.2.2) donde

$$\alpha_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \quad \dots (3.2.2.2)$$

C_1 y C_2 son las concentraciones de los tensoactivos. La ecuación 3.2.2.1 conduce frecuentemente a resultados erróneos.



Cuando x_1 representa la fracción mol del tensoactivo 1 en la micela y no en la mezcla, tenemos que la CMC del tensoactivo en la mezcla se puede escribir como

$$CMC = x_1^m CMC_1 + (1 - x_1^m) CMC_2 \quad \dots (3.2.2.3)$$

donde x_1^m es la fracción mol del tensoactivo 1 en las micelas. La ecuación 3.2.2.3 no es usada para la predicción de la CMC de una mezcla, por que el tamaño del tensoactivo y la composición en las micelas, x_1^m , no se conoce *a priori*. Podemos expresar la CMC del tensoactivo en función de la composición de la solución de la siguiente manera (ec 3.2.2.4)

$$\frac{1}{CMC} = \frac{\alpha_1}{CMC_1} + \frac{1 - \alpha_1}{CMC_2} \quad \dots (3.2.2.4)$$

La ecuación se puede extender a tres o más tensoactivos (ec 3.2.2.5).

$$\frac{1}{CMC} = \frac{\alpha_1}{CMC_1} + \frac{\alpha_2}{CMC_2} + \frac{\alpha_3}{CMC_3}, etc \quad \dots (3.2.2.5)$$

La composición molar de la micela mixta está dada por la ecuación 3.2.2.6

$$x_1^m = \frac{\alpha_1 CMC_2}{\alpha_1 CMC_2 + (1 - \alpha_1) CMC_1} \quad \dots (3.2.2.6)$$

Generalmente el modelo ideal de mezclado describe tan sólo con éxito el comportamiento de la CMC de mezclas binarias iónicas^{32,33} y mezclas binarias no iónicas³⁴ con el mismo grupo hidrofílico.

³² Barry B., et.al. Prediction of the critical micelle concentration of mixtures of alkyltrimethylammonium salts. *J. Colloids Interface Sci.* **1970**, 33(4). 554.

³³ Lange H. *Kolloid Z.* **1953**, 131.



Modelos para mezclas no ideales.

3.2.3 Modelo de Holland y Rubingh

Cuando se mezclan tensoactivos de diferentes géneros como las mezclas entre tensoactivos iónicos y no iónicos, los tensoactivos no iónicos actúan como escudos de repulsión de las cabezas de los tensoactivos iónicos en la micela y la interacción verdadera es fuerte, en estos casos Holland y Rubingh (H&R) desarrollaron un elaborado análisis que describe lo que podría estar pasando en estos sistemas.

El enfoque de las soluciones regulares fue aplicado por H&R² para tensoactivos no iónicos. Puede considerarse una solución regular es aquella en la cual los tipos de partículas están distribuidos al azar, pero tienen distintas interacciones entre sí.²⁶

H&R proponen la ecuación 3.2.3.1 para describir el comportamiento de estos sistemas

$$CMC = x_1^m \gamma_1 CMC_1 + (1 - x_1^m) \gamma_2 CMC_2 \quad \dots \quad 3.2.3.1$$

donde γ_1 y γ_2 son los coeficientes de actividad de los tensoactivos en la micela que representan la fracción mol efectiva de un componente dado. En mezclas no ideales se espera que el valor de los coeficientes de actividad sea menor a la unidad. Los coeficientes de actividad están expresados según la teoría de las soluciones regulares a través de las ecuaciones 3.2.3.2a y 3.2.3.2b.

³⁴ Clint J.H. Micellization of mixed nonionic surface active agents. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1975**, *I*, 71



$$\ln \gamma_1 = (1 - x_1^m)^2 \beta \quad \dots 3.2.3.2a$$

$$\ln \gamma_2 = (x_1^m)^2 \beta \quad \dots 3.2.3.2b$$

donde β es el parámetro de interacción que cuantifica la interacción neta entre las especies de tensoactivos. Valores positivos de β implican que la interacción neta entre los dos tensoactivos es repulsiva y antagónica en la formación de la micela mixta, cuando el valor de β es negativo implica una interacción neta atractiva y sinérgica. Si el valor de β es cero los coeficientes de actividad son la unidad y la interacción neta es cero indicando que la formación de la micela es ideal. β es dependiente de la temperatura.

En términos de la composición de la solución nosotros tenemos que

$$\frac{1}{CMC} = \frac{x_1}{\gamma_1 CMC_1} + \frac{1-x_1}{\gamma_2 CMC_2} \quad \dots 3.2.3.3$$

y

$$x_1^m = \frac{\alpha_1 \gamma_2 CMC_2}{\alpha_1 \gamma_2 CMC_2 + (1 - \alpha_1) \gamma_1 CMC_1} \quad \dots 3.2.3.4$$

3.3 Sinergismo y antagonismo en las mezclas de tensoactivos.

La desviación a la idealidad se presenta en muchos casos al mezclar dos o más tensoactivos, en el caso en el que los tensoactivos que conforman la mezcla presentan características comunes entre las que se encuentran el tener cabezas muy similares la desviación a la idealidad es pequeña.



La desviación a la idealidad se debe principalmente a dos razones: a) el componente no iónico actúa parcialmente como un escudo entre las cabezas de los grupos aniónicos y b) hay atracción entre los componentes debido a interacciones ión dipolo. Las mezclas que presentan una mayor desviación al comportamiento ideal son las mezclas aniónicas – catiónicas donde las atracciones fuertes de las fuerzas coulómbicas dominan la interacción.

Cuando la desviación adquiere valores negativos ($\beta < 0$) indica interacciones atractivas entre los componentes asociada a interacciones sinérgicas. Una de las definiciones de sinergismo es que éste ocurre si el límite de la tensión de una mezcla está por debajo de la predicha por el modelo ideal.

En situaciones donde β es positivo, existe un comportamiento antagónico entre los componentes y la formación micelar no esta favorecida ya que hay interacciones repulsivas entre los tensoactivos que conforman la mezcla mixta.

3.4. Modelo de Maeda

El modelo de Maeda también está basado en la teoría de las soluciones regulares y propone una reacción hipotética en la cual una micela mixta de composición X_M es formada por n ($= m_{X_M}$) especies iónicas (I) y $(m-n)$ especies no iónicas (N) en solución donde la composición es α_1 . La ecuación química que describe a este proceso se presenta a continuación. (Ec 3.2.3.3.1)



Maeda define un estado estándar puro hipotético a dilución infinita para tres especies: micelas, monómeros iónicos y monómeros no iónicos, las cuales interactúan en la formación de la micela mixta.



El modelo describe el proceso de introducción de un monómero de tensoactivo iónico a una micela pura de tensoactivo no iónico (Fig 3.2.3.3.1). En este proceso intervienen dos contribuciones: la interacción entre las cabezas y la interacción entre las colas hidrocarbonadas.

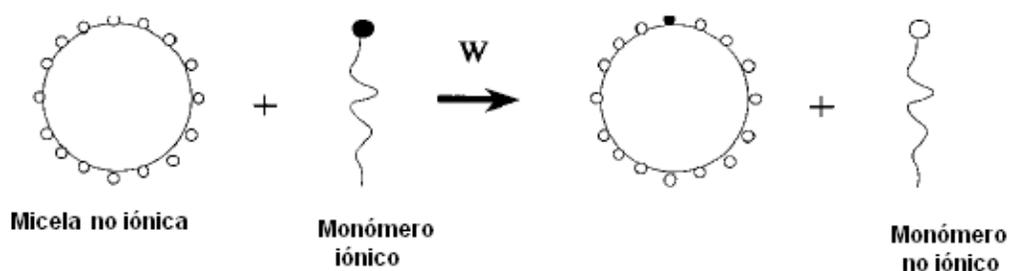


Figura 3.2.3.3.1. Representación esquemática de la introducción de un monómero iónico a una micela no iónica. Donde W es el cambio en la energía libre asociado al proceso.

La estabilidad termodinámica de la micela es descrita por G_{mic} , que está dada en función de la fracción mol del componente iónico en una micela mixta, ecuación 3.2.3.3.2.

$$\frac{G_{mic}}{RT} = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_1^2 \dots \quad (3.2.3.3.2)$$

Donde B_0 es un término independiente relacionado con la CMC del componente no iónico, mientras que B_1 (ec 3.2.3.3.3) y B_2 son contribuciones energéticas del proceso de mezclado.

$$B_0 = \ln C_1 \dots \quad (3.2.3.3.3)$$



La CMC_{mez} para este modelo puede obtenerse a partir de la ecuación 3.2.3.3.4.

$$\frac{CMC_{mez}}{CMC(I)} = \frac{X(I)}{\alpha(I)} \exp(-B_2(1 - X(N))^2) \dots 3.2.3.3.4$$

Donde $X(I)$ es la fracción mol del tensoactivo no iónico en la micela mixta y $\alpha(I)$ es la fracción mol del tensoactivo no iónico en la mezcla binaria, el término B_2 en la ecuación 3.2.3.3.4 es equivalente a β de en el modelo de H&R ($B_2 = -\beta$).

Finalmente los parámetros B_1 y B_2 están relacionados con los valores de CMC de los sistemas puros mediante la ecuación 3.2.3.3.5.

$$\ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right) = B_1 + B_2 \dots 3.2.3.3.5.$$



Capítulo 4

Desarrollo experimental.

4.1 Reactivos.

Se utilizaron los siguientes reactivos.

Agua. (H_2O ; $\text{MM} = 18.0153 \text{ g mol}^{-1}$, $T_{\text{eb}} = 373.15\text{K}$ $T_{\text{fus}} = 271.15\text{K}$, $\rho_{298.15\text{K}} = 997.047 \text{ kg m}^{-3}$)

El agua utilizada fue destilada y desionizada en un sistema *Nanopure de Barnsted* ($18 \mu\Omega \text{ cm}^{-1}$). Además fue desgasificada mediante sonicación durante 30 minutos (*Cole-Parmer Mod 8898*).

n-octil- β -glucopiranosido. (OGP) ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_6$; Anatrace, Pureza > 99% m/m determinado por análisis de HPLC, polvo blanco cristalino, $\text{MM} = 292.4 \text{ g mol}^{-1}$.)

n-nonil- β -glucopiranosido.(NGP) ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_6$; Anatrace Pureza $\geq 99\%$ m/m determinado por análisis de HPLC, polvo blanco cristalino, $\text{MM} = 306.4 \text{ g mol}^{-1}$)

Éter monodecílico del hexaetilénglicol (C₁₀E₆) ($\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{O}_6$) Fluka Aldrich. Pureza > 99% m/m, $\text{M.M} = 423 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho_{298.15\text{K}} = 0.988 \pm 0.06 \text{ g mL}$, Higroscópico, líquido incoloro, viscoso.



4.2 Equipo y descripción

Las mediciones calorimétricas se efectuaron en el equipo Thermal Activity Monitor (TAM) de Thermometric, Suecia (Fig.4.2.1), que es un calorímetro de titulación isotérmica que trabaja a presión constante. El equipo tiene una gran versatilidad ya que se pueden monitorear diferentes tipos de reacciones endotérmicas y exotérmicas en diferentes disolventes (acuosos y orgánicos). De las mediciones en el equipo se puede obtener gran variedad de información como la estequiometría y la cinética de una reacción química, cambios de fase y estructura de proteínas.

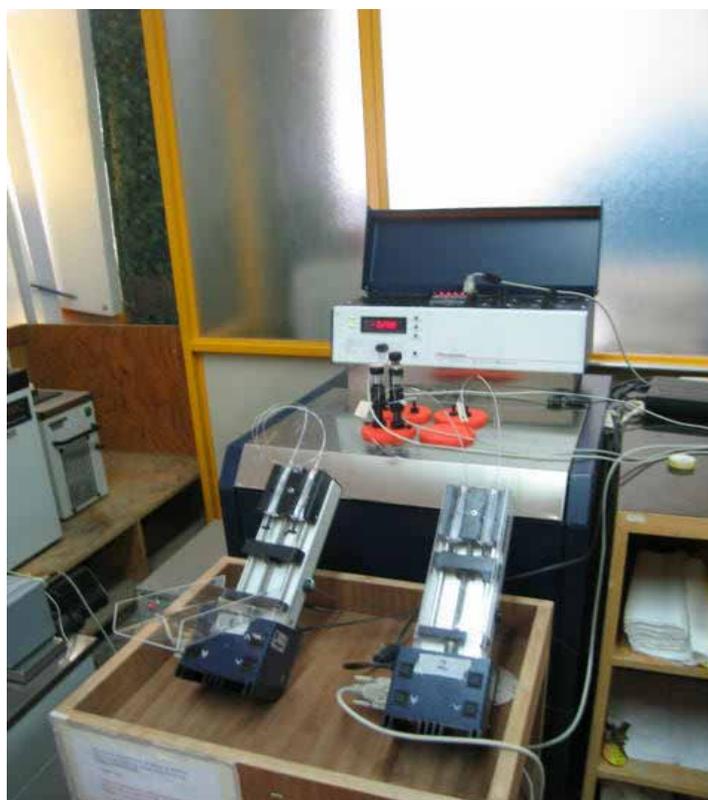


Fig 4.2.1. Calorímetro de titulación isotérmica (Thermal Activity Monitor, TAM)



El calorímetro está equipado con una unidad calorimétrica 2201 y la temperatura de análisis puede variar desde 278.15 hasta 353.15 K.⁷

La unidad básica del TAM consta de un termostato sumergido en un baño de agua que mantiene la temperatura constante. El termostato contiene cuatro unidades dobles de medición independientes (“Canales”), por lo tanto es posible realizar la medición del calor absorbido o desprendido de cuatro reacciones químicas diferentes de manera simultánea a la misma temperatura

³⁵El TAM utiliza una configuración diferencial en la que una de las celdas funge como celda de reacción y la otra como celda de referencia. Estas termopilas son elementos Peltier, dispositivos bimetálicos contruidos de materiales semiconductores, los cuales son capaces de responder a gradientes de temperatura menores a un millonésimo de Kelvin.

Los elementos Peltier están compuestos de un gran número de semiconductores ensamblados en serie y en forma de emparedado, (Fig 4.2.2).

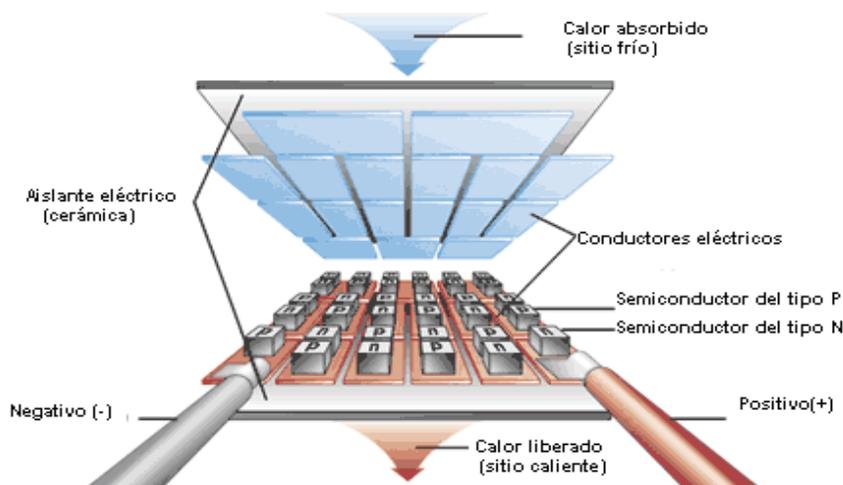


Fig 4.2.2. Elemento Peltier.

³⁵ K. N. Marsh & P.A.G O'Hare. *Solution Calorimetry*. I.U.P.A.C. Comision on thermodynamics. Blackmell Scientific Publications. pp.277-282



El resultado final es una señal eléctrica proporcional al flujo de calor o potencia térmica neta en un tiempo t .³⁶

El TAM maneja siete sensibilidades que son 3, 10, 30, 100, 300, 1000 y 3000 μ W. Como ya se mencionó el funcionamiento del calorímetro se basa en el flujo de calor, el cual es medido a presión constante (atmosférica) y por lo tanto es posible determinar directamente la entalpía de reacción.³⁷

4.3 Metodología.

4.3.1 Material

El material que se utilizó en la preparación de las soluciones (matraces de 50 mL, jeringas hipodérmicas de 3 y 5mL, espátula y naves) fueron lavados con agua destilada, enjuagados con acetona y secados con una corriente de nitrógeno cuando fue necesario, para evitar la contaminación de los tensoactivos y las mezclas de tensoactivos utilizados.

4.3.2 Procedimiento

Una vez que se tuvo seco el material se prepararon las soluciones de tensoactivos puros y las mezclas (C₁₀E₆/GP) con una concentración de 8 a 10 veces por encima del valor de la CMC de los compuestos puros (tabla 4.3.2.1).

³⁶ Manual del TAM (Thermal Activity Monitor; Thermometric, Suecia).

³⁷ Concha. S. S. *Efecto de la presencia de hidroxipropil-alfa ciclodextrina y gama- ciclodextrina en el proceso de micelización del n-octil-glucopiranosido*. TESIS. Fac. Química. UNAM, 2004



Las soluciones se prepararon por pesada en una balanza marca OHAUS Modelo AP25OD que tiene una incertidumbre de 4×10^{-5} g, las soluciones preparadas se colocaron en un sonicador *Cole-Parmer Mod 8898* con el fin de lograr el equilibrio termodinámico de los monómeros en solución y en las micelas.³⁸

Tabla 4.3.2.1. Concentraciones de las soluciones estudiadas en este trabajo. X_{GP} corresponden a la fracción mol del glucopiranosido en la mezcla binaria ($C_{10}E_6/GP$) y C total es la concentración de la mezcla binaria ($C_{10}E_6+GP$) en la solución acuosa a 298.15K.

OGP	X_{OGP}	0	0.1	0.5	0.6	0.7	0.85	0.9	0.95	1
	C total (mM)	46.7	227	152.31	223.29	212.10	223.37	224.92	221.25	234
NGP	X_{NGP}	0	0.15	0.20	0.36	0.45	0.68	0.78	0.92	1
	C total (mM)	46.7	97.72	66.43	71.88	70.48	45.13	52.94	63.65	65.15

Las jeringas Hamilton de 1000 μ L de capacidad, fueron enjuagadas tres veces con agua destilada y desionizada y posteriormente con la solución de tensoactivo. Por último, una jeringa fue llenada con la solución de tensoactivos y la otra con agua pura.

Las jeringas utilizadas poseen una cánula de acero inoxidable con una longitud aproximada de 100cm (Fig.4.3.2.1a), estas cánulas llegan a dos celdas (Fig.4.3.2.1, b) de acero inoxidable que contenían entre 2 y 2.3 mL de agua.

³⁸Li-Jen Chen., Yin-Heh Sheu., Pei-Juiian Li. Heat Capacity Changes Accompanying Micelle Formation upon Burial of Hydrophobic Tail of Nonionic Surfactants. *J. Phys.Chem.B.* **2004**, *108*, 19096-19098.



Figura. 4.3.2.1a. Jeringa Hamilton con cánula.



Figura. 4.3.2.1b. Celda de acero inoxidable.



Figura. 5.2.3.1c. Flecha

Las inyecciones de las mezclas tensoactivos/agua son realizadas por las jeringas acopladas a través del émbolo a un motor (Fig4.2.3.2) conectado a una computadora y accionado con el Software Digitam 4.1. El volumen añadido a las celdas (muestra y referencia) varió entre 2 y 25 μL .



Fig 4.2.3.2. Motor con jeringas acopladas



Una vez montadas las jeringas y las celdas al TAM, se fijaron los parámetros bajo los cuales se efectuaron las titulaciones, mediante el Software Digitam 4.1, como se muestra en la tabla 4.3.2.2

Tabla 4.3.2.2. Condiciones experimentales en las que se llevaron las mediciones calorimétricas para los sistemas $C_{10}E_6/GP$ a 298.15 K

OGP/ $C_{10}E_6$			
X_{OGP}	Sensibilidad (μW)	Volumen de Titulación (μL)	Número de Titulaciones
0.00	30	5	40
0.10	100	5	70
0.50	100	2	70
0.60	100	2	70
0.70	100	5	70
0.85	100	10	50
0.90	100	2	70
0.95	100	5	40
1.00	300	25	30

NGP/ $C_{10}E_6$			
X_{NGP}	Sensibilidad (μW)	Volumen de Titulación (μL)	Número de Titulaciones
0.00	30	5	40
0.15	30	5	40
0.20	30	5	40
0.36	30	5	40
0.45	30	5	40
0.68	300	25	30
0.78	300	25	30
0.92	300	25	30
1.00	300	25	30



Las titulaciones de los tensoactivos puros y mezclas se llevaron a cabo con agitación constante por medio de agitadores de oro (14k) (Fig 4.3.2.3.3).



Figura 4.3.2.3.3. Agitador acoplado a la flecha

Las titulaciones fueron realizadas de manera automática por el equipo una vez que se le proporcionaron las condiciones experimentales citadas en la tabla 4.3.2.2

4.4 Determinación de la CMC_{mezcla} y el ΔH_{desmic} .

El resultado que proporciona el calorímetro después de haber completado las adiciones es una gráfica de potencia eléctrica (μW) con respecto al tiempo (Fig. 4.4.1), que consiste en una serie de curvas (señales) de las cuales la primera y la última corresponden a las calibraciones que realiza automáticamente el equipo. El área bajo cada una de las curvas representa el calor involucrado en una inyección.

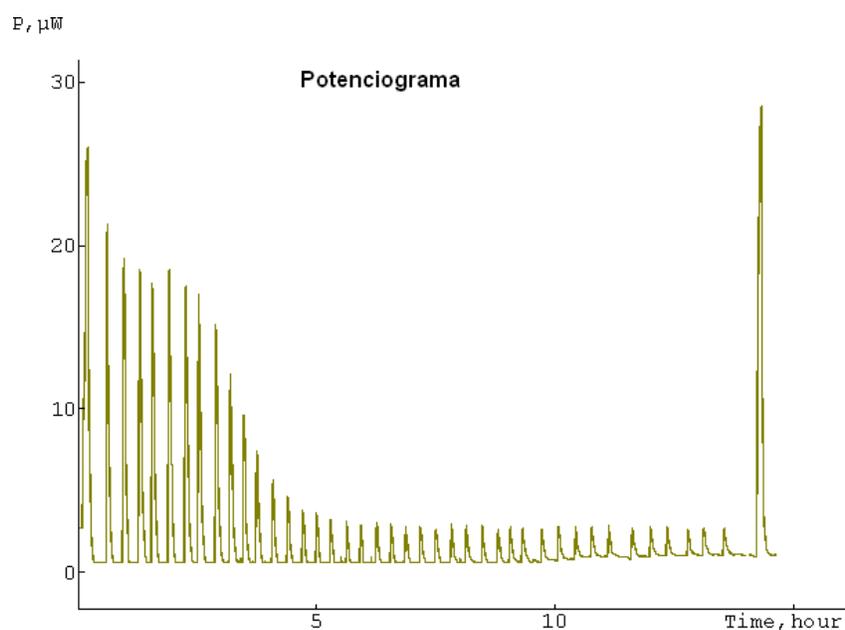
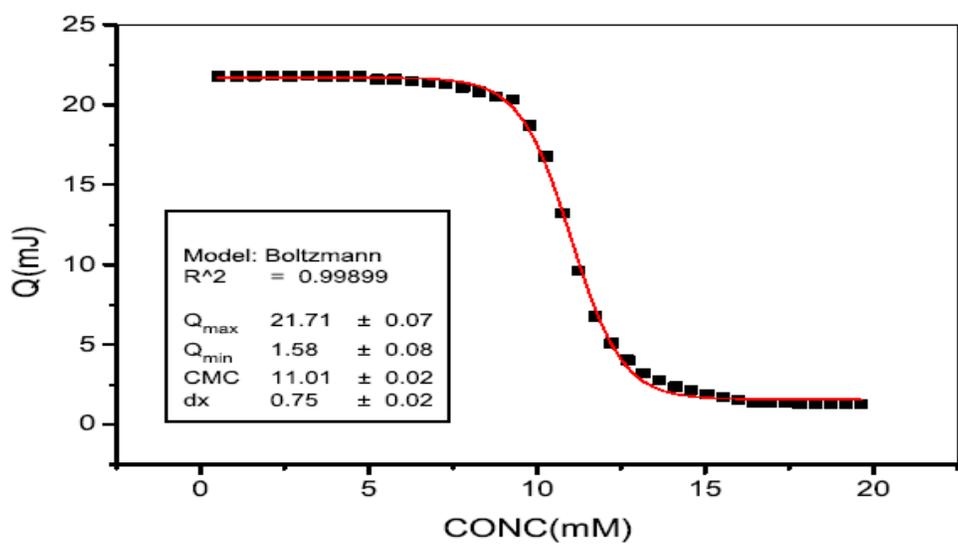


Fig 4.4.1. Potenciograma típico a 298.15 K

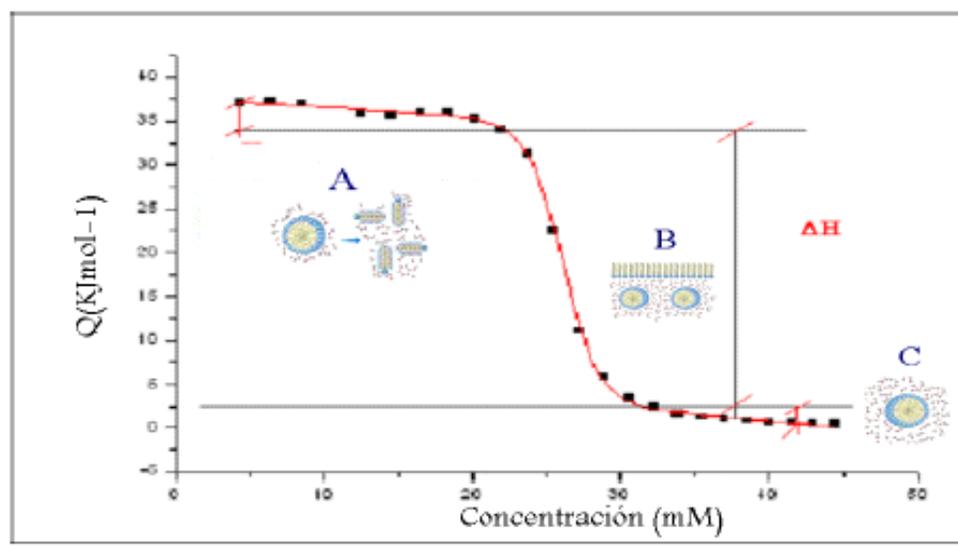
En la figura 4.4.2a se presenta la gráfica obtenida después del procesamiento de las señales obtenidas directamente del TAM.

En esta gráfica se pueden identificar tres diferentes etapas (Fig 4.4.2b): (A) corresponde al calor involucrado en el rompimiento de las micelas contenidas en la jeringa al ser inyectadas en la celda muestra que contiene únicamente agua (ΔH_{desmic}), (B) corresponde al calor de dilución de los monómeros y formación de las primeras micelas (punto de inflexión) en la celda ($\Delta H_{mon, dil}$), y (C) corresponde al calor de dilución de las micelas formadas ($\Delta H_{mic, dil}$)³⁹.

³⁹ Annegret .H.; et.al. Thermodynamics of Demicellization of Mixed Micelles Composed of Sodium Oleate and Bile Salts. *Langmuir*. **2004**, 20, 320-328.



a)



b)

Figura 5.4.2. a) La grafica de calor en función de la concentración de tensoactivo muestra una forma sigmoidal b) Procesos involucrados en el análisis calorimétrico



Al trazar la grafica el calor involucrado en cada adición contra la concentración, se observa un comportamiento sigmoideal parecido al descrito por la ecuación de Boltzmann

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad \dots (4.4.1)$$

Esta ecuación fue modificada para describir adecuadamente el proceso estudiado de la siguiente manera

$$Q_i = \frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{1 + \exp\left[\frac{[C] - CMC_{mez}}{d}\right]} + Q_{\min} \quad \dots(4.4.2)$$

Donde:

$$Q_{\max} = \left(\frac{A1 - A10}{CMC - d}\right) * [C] + A10 \quad \dots(4.4.3 a)$$

$$Q_{\min} = \left(\frac{A20 - A2}{CMC - d}\right) * [C] + A2 \quad \dots(4.4.3b)$$

Para considerar que las regiones A y C son líneas rectas de pendientes diferentes de cero. La entalpía de micelización (ΔH_{desmic}) es obtenida mediante la diferencia de Q_{\max} y Q_{\min} .



Capítulo 5

Resultados y Discusión

Resultados correspondientes a los tensoactivos puros (GP y C₁₀ E₆)

5.1 Sistema OGP/H₂O.

Primero se procedió a validar la técnica calorimétrica mediante la reproducción de los resultados encontrados en la literatura^{35,40}, para buscar las condiciones experimentales óptimas para la determinación de los parámetros termodinámicos.

Con este fin se determinó la CMC y el ΔH_{desmic} del OGP y se compararon con datos obtenidos en la literatura^{1,7}. La concentración de la solución de OGP colocada en la jeringa fue de 225mM (nueve veces mayor a la CMC reportada)^{35,38}. La sensibilidad usada fue de 300 μ W con adiciones de 25 μ L. Al cabo de un periodo de ocho días se realizó de nuevo el análisis calorimétrico a la misma muestra, encontrando que el valor de la CMC varió, sin embargo el valor de la ΔH_{desmic} permaneció casi constante como se muestra en la Tabla 5.1.1.

Tabla 5.1.1 Variación de la CMC para el OGP en agua a 298.15K en función del tiempo de reposo después de la preparación

Tiempo de reposo (horas)	CMC (x 10 ⁻³ mol Kg ⁻¹)	ΔH_{desmic} (kJmol ⁻¹)
0	26.63	- 6.083
96	26.00	-6.083
194	20.85	-6.136
288	20.09	-5.766

⁴⁰ Stefan P. Thermodynamics of Micelle Formation as a Function of Temperature: A High Sensitivity Titration Calorimetry Study. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11742-11751.



Debido a la variación del valor CMC se buscaron nuevas condiciones de medición. En la bibliografía se encontró que Chen y Sheu resolvieron el problema de la dependencia de CMC con el tiempo de reposo sonicando la solución a estudiar por una hora y de esta manera las micelas formadas son homogeneizadas.³⁶ Siguiendo la misma metodología se obtuvieron los siguientes resultados en este trabajo (Tabla 5.1.2.)

Tabla 5.1.2. Variación de la CMC para el OGP en agua a 298.15K en función del tiempo de reposo después de haber sonicado durante una hora la solución.

Tiempo de reposo/(hrs.)	CMC/(x 10 ⁻³ mol Kg ⁻¹)	$\Delta H_{\text{desmic}}/(\text{kJmol}^{-1})$
0	26.279 ± 0.07	-6.26 ± 0.05
96	26.280 ± 0.06	-6.30 ± 0.04
194	26.280 ± 0.09	-6.10 ± 0.04
288	26.276 ± 0.07	-5.73 ± 0.09

La figura 5.1.1 muestra el potenciograma correspondiente a OGP en agua sonicado durante una hora y medido después de reposar 96 horas.

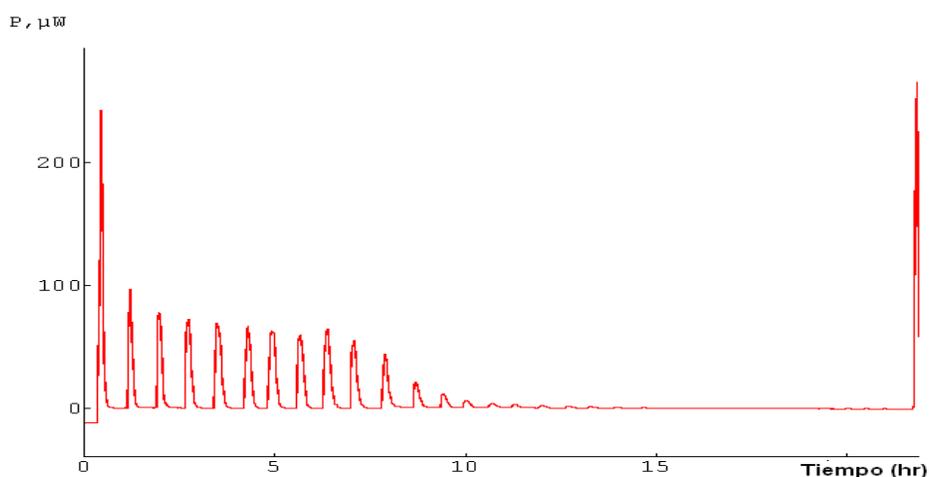


Figura 5.1.1 Potenciograma del OGP sonicado durante una hora y medido después de reposar 96 horas con inyecciones de 25 mL de solución OGP 220.15mM a 300mW y 298.15K.



Los resultados obtenidos entran en el intervalo reportado en la literatura.⁴¹

5.2 Sistema (C₁₀E₆/H₂O).

Se preparó una solución de C₁₀E₆ de concentración diez veces superior al valor de la CMC reportada⁴² y esta solución se trató como lo describe el procedimiento experimental citado en el apartado anterior.

En la figura 5.2.1 se muestra el potenciograma obtenido para la solución acuosa de C₁₀E₆. El valor de la CMC determinado fue de $0.917 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ y un $\Delta H_{\text{desmic}} = -16.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

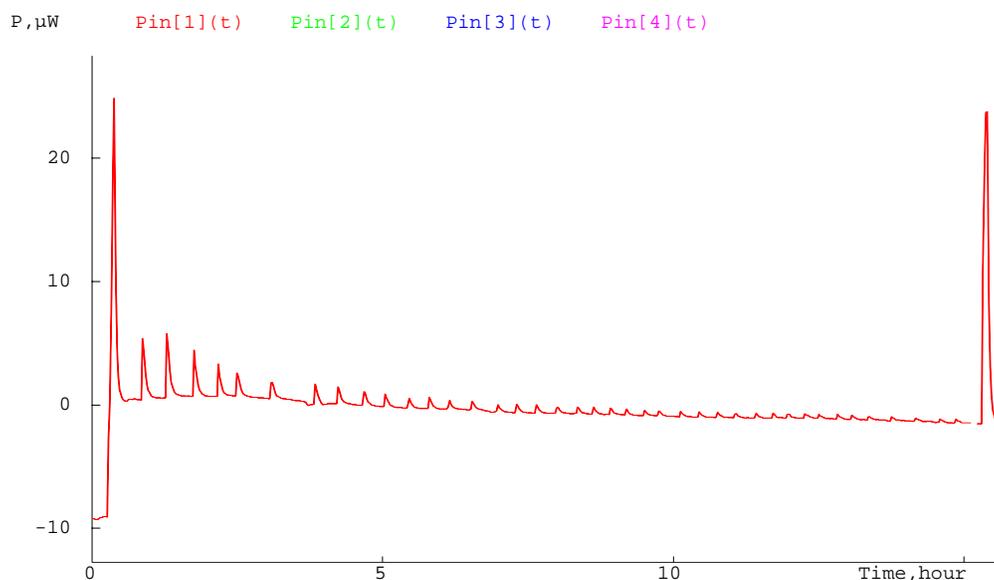


Fig. 5.2.1 Potenciograma del C₁₀E₆ en agua a $[C_{10}E_6] = 46.70 \times 10^{-3} \text{ mol Kg}^{-1}$, 40 inyecciones de $5 \mu\text{L}$ y sensibilidad de $30 \mu\text{W}$ y 298.15K .

⁴¹ D. Balzer. *Nonionic surfactants. Alkyl polyglucosides*. Surfactant Science Series. Vol. 91. 2001.

⁴² http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=03269|FLUKA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC (2008)



5.3. Sistema (NGP/H₂O).

Para el NGP se siguió un procedimiento similar al de los otros dos sistemas antes mencionados (OGP y C₁₀E₆); en la figura 5.3.1 se muestra el potenciograma obtenido para este tensoactivo, para el que se obtuvo un valor de CMC de $5.932 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ y el ΔH_{desmic} determinado tiene un valor de $-4.53 \text{ kJ mol}^{-1}$. En este caso las condiciones experimentales para la titulación fueron: 30 inyecciones de 25 μL con una sensibilidad de 300 μW .

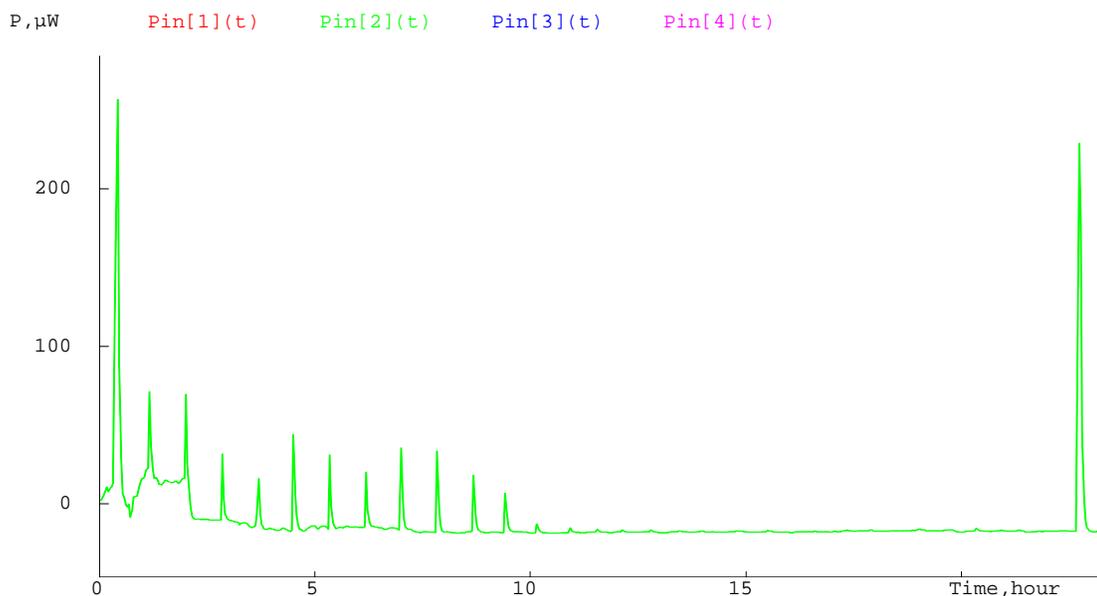


Figura 5.3.1 Potenciograma del NGP a 298.15K



A continuación se muestra un resumen de los resultados obtenidos para los tensoactivos puros.

Tabla 5.3.1 Valores de CMC y ΔH_{desmic} para los tensoactivos puros en solución acuosa a 298.15K

Tensoactivo	CMC/ $\times 10^{-3}$ mol Kg	$\Delta H_{desmic}/\text{kJmol}^{-1}$
C ₁₀ E ₆	0.90 ± 0.02	-16.9 ± 0.04
OGP	26.28 ± 0.07	-7.00 ± 0.07
NGP	5.93 ± 0.07	-6.20 ± 0.01

Resultados correspondientes al proceso de micelización del C₁₀E₆ en presencia de los GP.

5.4. Sistema (C₁₀E₆/NGP).

En la figura 5.4.1 se muestra el comportamiento gráfico de la CMC para sistema (C₁₀E₆/NGP) en solución acuosa a 298.15 K.

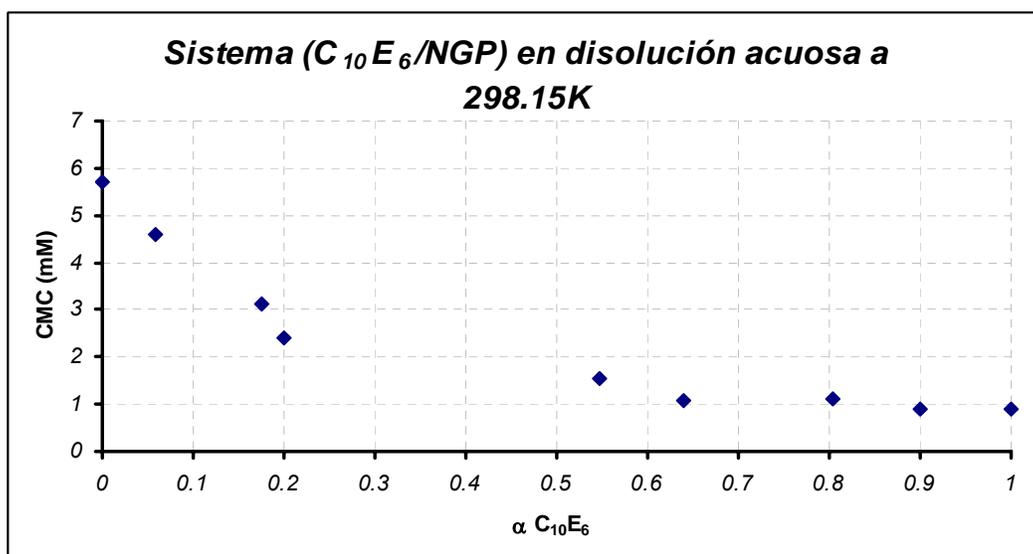


Figura 5.4.1. Concentración micelar crítica como función de la fracción molar del tensoactivo C₁₀E₆ en la mezcla binaria (C₁₀E₆/OGP).



El valor de la CMC disminuye al aumentar la proporción del $C_{10}E_6$ en la mezcla binaria ($C_{10}E_6/OGP$), este decremento se debe a la incorporación de $C_{10}E_6$ en las micelas.⁶

Se probó el modelo ideal en el cual la CMC de la mezcla esta descrita por ecuación (5.4.1).

$$\frac{1}{CMC} = \frac{\alpha_1}{CMC_1} + \frac{\alpha_2}{CMC_2} \quad \dots(5.4.1)$$

en donde α_1 y α_2 son las fracciones molares de los tensoactivos (ver Capítulo 3 Sec. 3.2.2) en la mezcla binaria ($C_{10}E_6/OGP$) y cuyos valores de CMCs para los tensoactivos puros en solución acuosa son: CMC_1 y CMC_2 , respectivamente.¹

En la figura (5.4.2) se muestra la gráfica obtenida para los valores de CMC experimentales y CMC ideales.

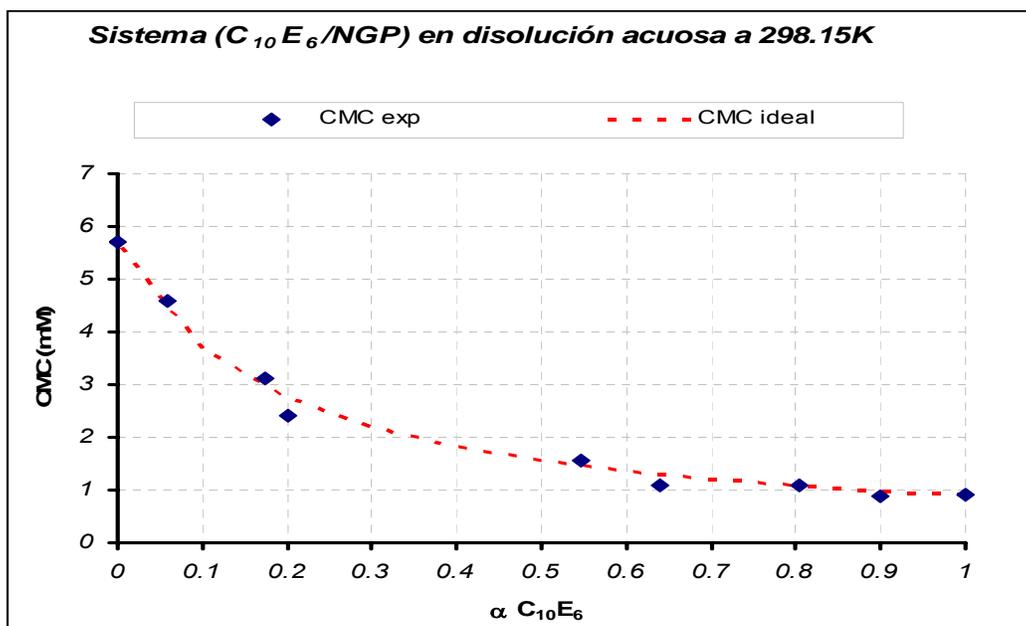


Figura. 5.4.2 Comportamiento de la CMC del sistema ($C_{10}E_6/NGP$) en solución acuosa a 298.15K.



Los rombos azules en la gráfica representan los valores de la CMC para el sistema que se obtuvieron experimentalmente, mientras que la línea discontinua representa los valores de la CMC calculada con el modelo de Shinoda (CMC ideal).¹ Los valores de la CMC experimental y obtenida del modelo ideal se muestran en la tabla (5.4.1).

Tabla 5.4.1. Valores de CMC_{exp} y CMC_{ideal} del sistema mixto ($C_{10}E_6/NGP$) en agua a 298.15K

$\alpha_{C_{10}E_6}$	$CMC/x \cdot 10^{-3} \text{ mol Kg}$	$CMC_{ideal}/x \cdot 10^{-3} \text{ mol Kg}^{-1}$
0.00	5.93 ± 0.07	5.71
0.05	5.50 ± 0.09	4.50
0.17	3.10 ± 0.07	2.89
0.20	2.66 ± 0.08	2.75
0.54	1.55 ± 0.04	1.47
0.63	1.08 ± 0.02	1.31
0.80	1.10 ± 0.01	1.08
0.89	0.88 ± 0.01	0.99
1.00	0.90 ± 0.02	0.90

El sistema mixto ($C_{10}E_6/NGP$) muestra un comportamiento ideal, así que las interacciones electrostáticas en la micela son despreciables y por lo tanto los coeficientes de actividad son iguales a la unidad ($\gamma_1 = \gamma_2 = 1$). De acuerdo con el modelo de Shinoda en este caso deberíamos encontrar una similitud en la estructura o superficie de la cabeza polar,¹ sin embargo, en este caso no es así, ya que los tensoactivos que conforman este sistema muestran significativas diferencias en cuanto a la superficie y estructura de la cabeza polar.



Se observa que las colas hidrófobas de ambos tensoactivos es muy parecida en cuanto a extensión y estructura (Fig. 5.4.3),^{43,44} así se puede concluir que la contribución que permite que este sistema se comporte idealmente es la debida a las cadenas alifáticas.

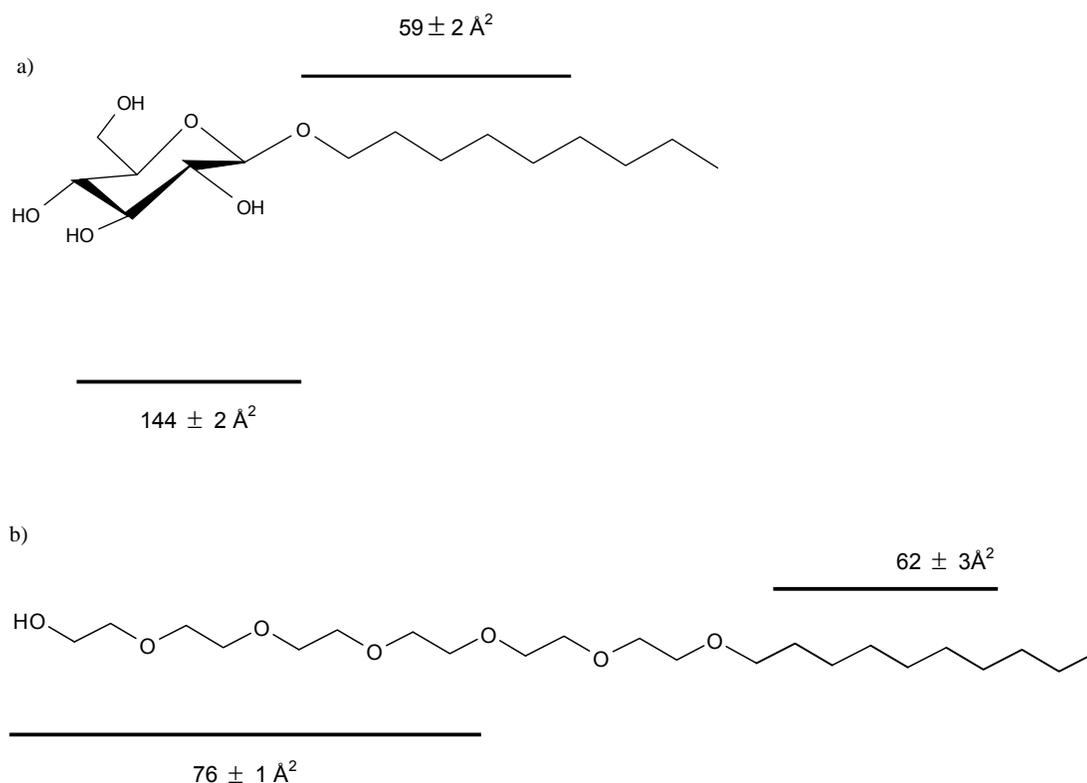


Figura 5.4.3. Arriba, a) Ilustración esquemática de la superficie correspondiente a la cabeza polar hidrofílica y cola hidrofóbica del NGP, abajo b) Ilustración esquemática de la superficie correspondiente a la cabeza polar hidrofílica y cola hidrofóbica del $C_{10}E_6$.

⁴³ Chong.T. ET.AL. Molecular Dynamics Simulation of Monoalkyl Glycoside Micelles in Aqueous Solutions: Influence of Carbohydrate Head group Stereochemistry. *J. Phys. Chem.B*, **2006**, *110(10)*, 4978-4984.

⁴⁴ Thirtle, P.N., ET,AL. Structure of Nonionic Surfactant Layers Adsorbed at the Solid/Liquid Interface on Self-Assembled Monolayers with Different Surface Functionality: A Neutron Reflection Study. *Langmuir*,**1997**, *13(20)*, 5451-5458.



La figura (5.4.4) muestra el cambio de la ΔH_{desmic} en función de $\alpha_{C_{10}E_6}$, en ella se puede observar que los datos experimentales tienen un comportamiento muy cercano al ideal.

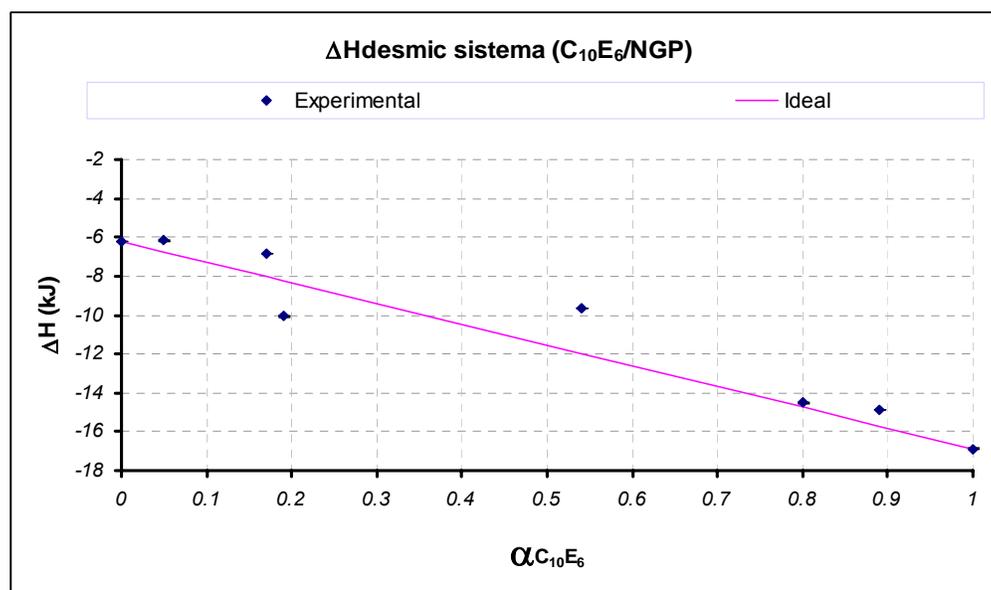


Fig. 5.4.4. Comportamiento del ΔH_{desmic} en función de $\alpha_{C_{10}E_6}$ para el sistema $C_{10}E_6/NGP$.

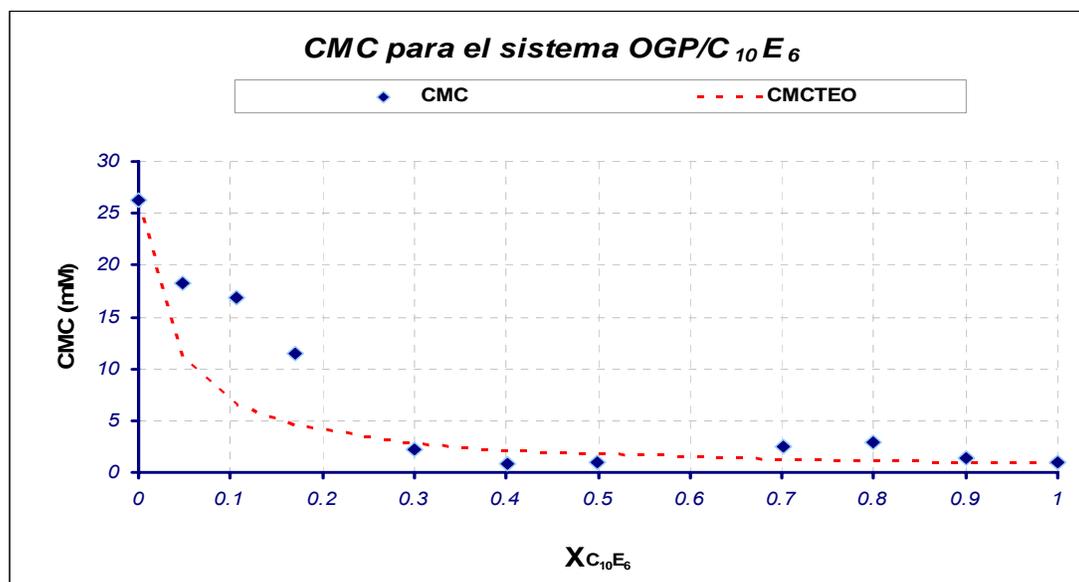
La tabla 5.4.2 muestra los valores de ΔH_{desmic} ideal $/\text{kJmol}^{-1}$ y ΔH_{desmic} experimental $/\text{kJmol}^{-1}$ en función de $\alpha_{C_{10}E_6}$, por lo tanto las contribuciones energéticas de ambos tensoactivos en el proceso de desmicelización es semejante. Este comportamiento es congruente con los valores de CMC encontrados e indican que la composición de la micela coincide con la composición de la mezcla binaria ($C_{10}E_6/NGP$).

Tabla 5.4.2. Variación de ΔH_{desmic} en función de $\alpha_{C_{10}E_6}$ para el sistema ($C_{10}E_6$ /NGP)

$\alpha_{C_{10}E_6}$	$\Delta H_{\text{desmic}} \text{ ideal} / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{desmic}} \text{ exp} / \text{kJmol}^{-1}$
0	-6.20	-6.20 ± 0.01
0.05	-6.13	-6.17 ± 0.01
0.17	-8.09	-6.84 ± 0.01
0.19	-8.23	-10.07 ± 0.02
0.54	-11.97	-9.65 ± 0.01
0.80	-14.76	-14.50 ± 0.04
0.89	-15.72	-14.86 ± 0.02
1	-16.90	-16.9 ± 0.04

5.5 Sistema ($C_{10}E_6$ /OGP).

La figura 5.5.1 muestra la variación de la CMC en función de $\alpha_{C_{10}E_6}$. Los rombos azules corresponden a los datos experimentales y la línea punteada roja corresponde al comportamiento ideal calculado mediante la ecuación (5.4.1). Se aprecia que el modelo ideal no describió de manera satisfactoria el comportamiento del sistema $C_{10}E_6$ /OGP.

Fig. 5.5.1. Comportamiento del sistema mixto $C_{10}E_6$ /OGP a 298.15 K



En la tabla 5.5.1 se presentan los valores de CMC y ΔH_{desmic} experimentales así como los obtenidos al aplicar el modelo ideal al sistema mixto ($C_{10}E_6$ /OGP).

Tabla 5.5.1 Valores de CMC_{exp} , CMC_{ideal} y ΔH_{desmic} del sistema mixto ($C_{10}E_6$ /OGP) en agua a 298.15K.

$\alpha_{C_{10}E_6}$	α_{OGP}	CMC/ 10^{-3} mol Kg $^{-1}$	CMC $_{\text{ideal}}$ / 10^{-3} mol Kg $^{-1}$	ΔH_{desmic} /kJmol $^{-1}$
0	1	26.28 \pm 0.07	26.28	-7.00 \pm 0.07
0.04	0.95	18.28 \pm 0.03	11.09	-7.14 \pm 0.09
0.10	0.90	16.93 \pm 0.05	6.53	-7.30 \pm 0.03
0.17	0.83	11.54 \pm 0.05	4.52	-8.17 \pm 0.09
0.30	0.70	2.26 \pm 0.01	2.77	-7.13 \pm 0.03
0.40	0.60	0.86 \pm 0.02	2.13	-7.01 \pm 0.10
0.50	0.50	1.00 \pm 0.01	1.74	-7.59 \pm 0.071
0.70	0.30	2.53 \pm 0.01	1.26	-6.19 \pm 0.07
0.80	0.20	2.85 \pm 0.03	1.11	-14.92 \pm 0.05
0.9	0.1	1.42 \pm 0.01	0.99	-15.91 \pm 0.04
1	0	0.90 \pm 0.02	0.9	-16.9 \pm 0.04

En la figura (5.5.2) se presenta el cambio de entalpía de desmicelización para el sistema en estudio.

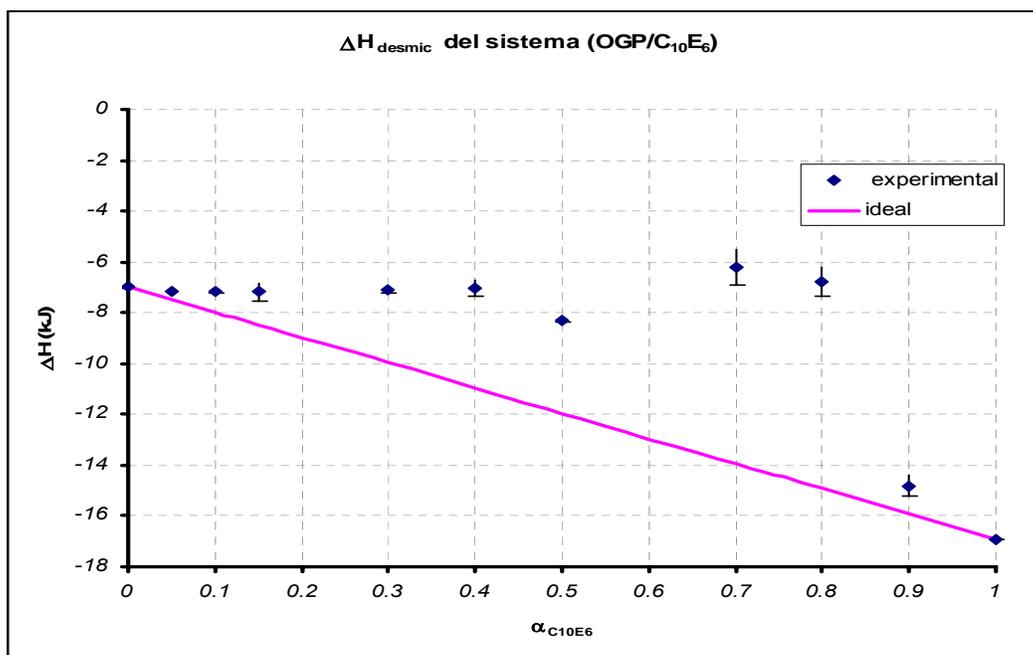


Fig. 5.5.2. Comportamiento de ΔH_{desmic} en función de $\alpha_{C_{10}E_6}$



El comportamiento que se observa no es lineal ya que a $\alpha_{C_{10}E_6}$ pequeñas existe una desviación significativa de los valores de ΔH_{desmic} .

5.5.1 Aplicación del Modelo de H&R (Holland y Rubingh) al sistema $C_{10}E_6$ / OGP.

En vista de que el modelo ideal no describe adecuadamente el comportamiento del sistema en estudio se utilizó el modelo las soluciones regulares para las micelas mixtas de Holland y Rubingh (H&R)²; en el que CMC de la mezcla esta descrita por la ecuación (5.5.1.1)

$$\frac{1}{CMC} = \frac{\alpha_1}{\gamma_1 CMC_1} + \frac{\alpha_2}{\gamma_2 CMC_2} \quad (5.5.1.1)$$

Donde α_1 es la fracción molar del $C_{10}E_6$ en la mezcla binaria (GP- $C_{10}E_6$), γ_1 y γ_2 corresponden a los valores de los coeficientes de actividad de los tensoactivos (en el caso ideal $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$) y finalmente CMC_1 y CMC_2 los valores de la CMC de los tensoactivos puros en solución acuosa.

La fuerza y naturaleza de las interacciones de los tensoactivos que se encuentran en un sistema mixto están descritos por la interpretación del parámetro β , el valor de β se determinó usando la CMC obtenida mediante las mediciones calorimétricas realizadas en este estudio.



Considerando el modelo de separación de pseudo fases para la micelización, Rubingh derivó la siguiente ecuación (5.5.1.2).

$$1 = \frac{(X_1)^2 \operatorname{Ln} \left[\frac{\alpha_1 \operatorname{CMC}_{mez}}{X_1 \operatorname{CMC}_1} \right]}{(1-X_1)^2 \operatorname{Ln} \left[\frac{\alpha_2 \operatorname{CMC}_{mez}}{(1-X_1) \operatorname{CMC}_2} \right]} \quad \dots (5.5.1.2)$$

Donde X_1 es la fracción molar del tensoactivo 1 en la micela. En este trabajo la ecuación fue resuelta iterativamente para obtener el valor de X_1 , y posteriormente evaluar el parámetro de interacción β mediante la ecuación (5.5.1.3).

$$\beta = \frac{\operatorname{Ln} \left[\frac{\alpha_1 \operatorname{CMC}_{mez}}{X_1 \operatorname{CMC}_1} \right]}{(1-X_1)^2} \quad \dots (5.5.1.3)$$

Los valores negativos de β indican sinergismo y los valores positivos antagonismo.³

Los coeficientes de actividad² de los tensoactivos en la mezcla están relacionados con la concentración del tensoactivo en la mezcla mixta por las ecuaciones (5.5.1.4a) y (5.5.1.4b), que a su vez se relacionan con la energía libre de exceso (G^E) (ec 5.5.1.5), como se muestra a continuación.

$$\gamma_1 = \exp \beta (1-X_1)^2 \quad \dots (5.5.1.4a)$$

$$\gamma_2 = \exp \beta (X_1)^2 \quad \dots (5.5.1.4b)$$

$$G^E = RT (X_1) \operatorname{Ln} \gamma_1 + (1-X_1) \operatorname{Ln} \gamma_2 \quad \dots (5.5.1.5)$$



En la tabla (5.5.1.1) se muestran los resultados obtenidos al aplicar el modelo de H&R al sistema mixto ($C_{10}E_6$ /OGP) en solución acuosa a 298.15K.

Tabla 5.5.1.1 Valores de la fracción mol en la micela ($X_{C_{10}E_6}$), el parámetro de interacción (β), los coeficientes de actividad (γ_1 y γ_2) y la CMC de acuerdo al modelo de Holland y Rubingh (CMC H&R) para el sistema mixto ($C_{10}E_6$ /OGP) en solución acuosa a 298.15K.

$\alpha_{C_{10}E_6}$	$X_{C_{10}E_6}$	β	$\gamma_{C_{10}E_6}$	γ_{OGP}	CMC H&R
0.00	-	-	0.06	1.00	26.28
0.05	0.30	1.36	0.26	0.78	4.66
0.10	0.20	1.03	0.17	0.89	2.03
0.15	0.26	-2.27	0.23	0.82	1.72
0.30	0.43	-1.78	0.41	0.59	1.39
0.40	0.55	-1.98	0.58	0.42	1.37
0.50	0.59	-4.63	0.63	0.38	1.19
0.60	-	-	-	-	0.16
0.70	0.75	0.43	0.87	0.29	0.14
0.80	0.80	0.61	0.91	0.24	1.04
0.90	0.95	-0.64	0.99	0.13	0.96
1.00	-	-	1	0.06	0.9

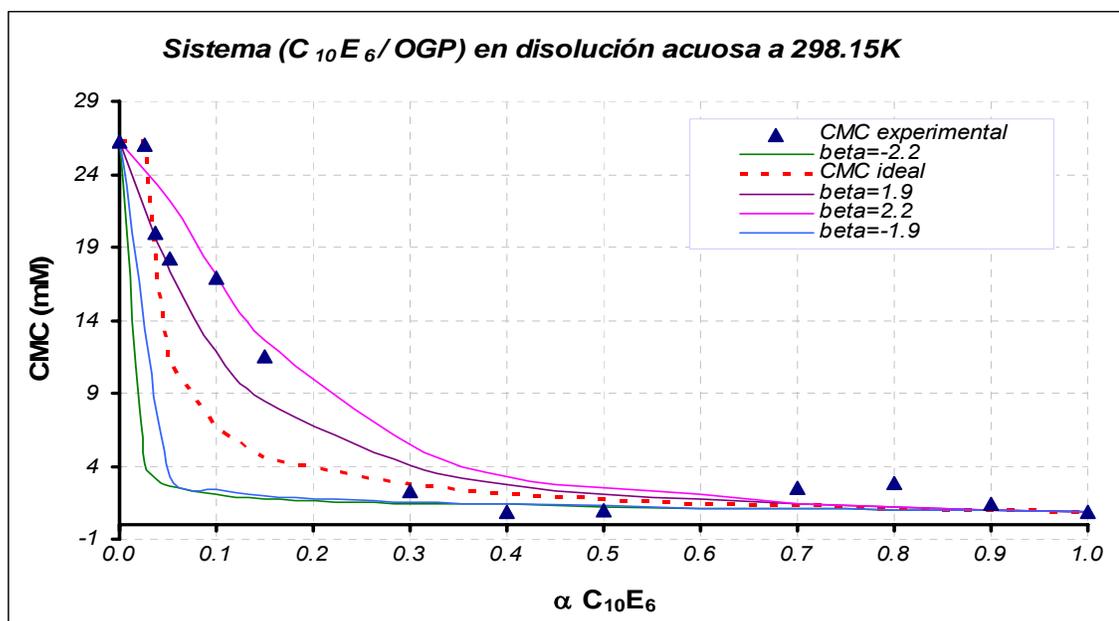


Figura 5.5.1.1 Comportamiento de la CMC del sistema mixto ($C_{10}E_6$ /OGP)



En la figura 5.5.1.1 se representa el comportamiento de la CMC para el sistema mixto ($C_{10}E_6$ /OGP) en solución acuosa variando el valor del parámetro β .

La CMC que predice el modelo de H&R depende de la composición del sistema mixto. Para valores de $\beta > 0$, la CMC que predice el modelo de H&R se ajusta a los datos experimentales en el intervalo $0 < \alpha_{C_{10}E_6} \leq 0.15$, donde el comportamiento es antagónico y por esta razón el valor de la CMC real en esta zona es mayor al que predice el modelo ideal, es decir no se favorece la formación de micelas mixtas. Para valores de $\beta < 0$ el modelo de H&R reproduce la CMC en el intervalo $0.30 \leq \alpha_{C_{10}E_6} \leq 0.50$, el comportamiento en esta región es sinérgico y está favorecida la formación de micelas mixtas.

Cuando el valor de $\alpha_{C_{10}E_6} > 0.50$, la CMC del sistema mixto tiene un comportamiento parecido al ideal, por lo que la composición de la micela podría ser la misma que la composición de la solución.

H&R encontraron que el parámetro β es más negativo ($-5 > \beta > -1$) para mezclas de tensoactivos catiónico / no- iónico y aniónico / no-iónico por los efectos electrostáticos y de solvatación. Los valores de β encontrados en el intervalo $0 < \alpha_{C_{10}E_6} \leq 0.15$, en este trabajo cumplen con esta característica lo que nos permite pensar que las interacciones entre las cabezas polares de los tensoactivos son relevantes para la formación de las micelas.

Al graficar $X_{C_{10}E_6}$ en función de $\alpha_{C_{10}E_6}$ (Fig. 5.5.1.2), se puede apreciar que existe un incremento no ideal en el intervalo $0 < \alpha_{C_{10}E_6} \leq 0.7$ y las micelas son formadas preferentemente por $C_{10}E_6$.

A partir de $\alpha_{C_{10}E_6} = 0.7$ se puede decir que la composición de la micela es prácticamente igual a la composición de la mezcla binaria.



El comportamiento ideal se ajusta a los valores de $X_{C_{10}E_6}$ implicando la concentración de OGP y $C_{10}E_6$ en la superficie de la micela es equivalente, este comportamiento implica que la existencia de los grupos polares en la estructura de los monómeros influye en la composición de la micela, induciéndolos a comportarse como tensoactivos pseudo iónicos.

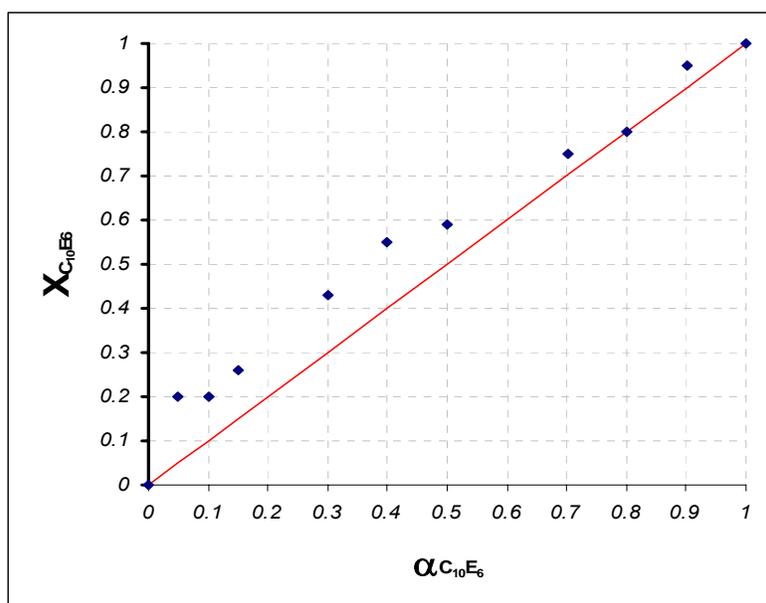


Fig. 5.5.1.2. Fracción mol de la micela ($X_{C_{10}E_6}$) en función de la fracción mol en el sistema binario ($\alpha_{C_{10}E_6}$).

5.5.2 Aplicación del Modelo de Maeda al sistema $C_{10}E_6$ / OGP.

Debido a que parece ser que las interacciones electroestáticas juegan un papel importante en el sistema $C_{10}E_6$ / OGP se aplicó el modelo de Maeda⁴⁵ que fue desarrollado para describir el comportamiento de un sistema formado por un tensoactivo iónico y otro no-iónico.

⁴⁵ Maeda Hiroshi. A Simple Thermodynamic Analysis of Stability of Ionic/Nonionic Mixed Micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1994**, 172, 98-105.



El modelo de Maeda se aplicó primeramente considerando al $C_{10}E_6$ como un tensoactivo pseudo iónico, es decir, que presenta un comportamiento similar al de uno iónico sin serlo cuando se encuentra en presencia del OGP.

La figura 5.5.2.1 muestra con líneas el comportamiento esperado para este caso (líneas sólidas verde, azul y rojo). Posteriormente se hizo el cálculo considerando al OGP como el tensoactivo pseudo iónico, los resultados se muestran en la figura 6.5.2.1 con las líneas discontinuas (verde, azul y rojo).

5.5.2.1 Interpretación de los parámetros B_2 y B_1 .

El modelo considera que el proceso de transferencia de un monómero tensoactivo iónico a una micela no-iónica consiste de dos contribuciones: la interacción entre las cabezas polares y la interacción entre las cadenas hidrofóbicas (ver Capítulo 3, sección 3.4). Cuando las cadenas hidrofóbicas de la especie iónica son más largas con respecto a la no iónica la interacción de estas cadenas produce valores negativos del parámetro B_1 .⁶ El sistema $C_{10}E_6$ /OGP presenta este comportamiento cuando tomamos a $C_{10}E_6$ como tensoactivo pseudo iónico. (Tabla 5.5.2.1.1)

Tabla 5.5.2.1.1 Valores de B_2 y B_1 para los pares Pseudo iónico /No iónico

$C_{10}E_6^{PI} / OGP^{NI}$		$OGP^{PI} / C_{10}E_6^{NI}$	
B_2	B_1	B_2	B_1
2.2	-5.57	2.2	1.17
3	-6.37	3	0.37
17	-20.37	17	-13.62



El modelo de Maeda fue ajustado variando los valores de B_2 (equivalente a β en el modelo de H&R) para obtener los valores de B_1 y la correspondiente CMC, los resultados se muestran en la figura 5.5.2.1.1.

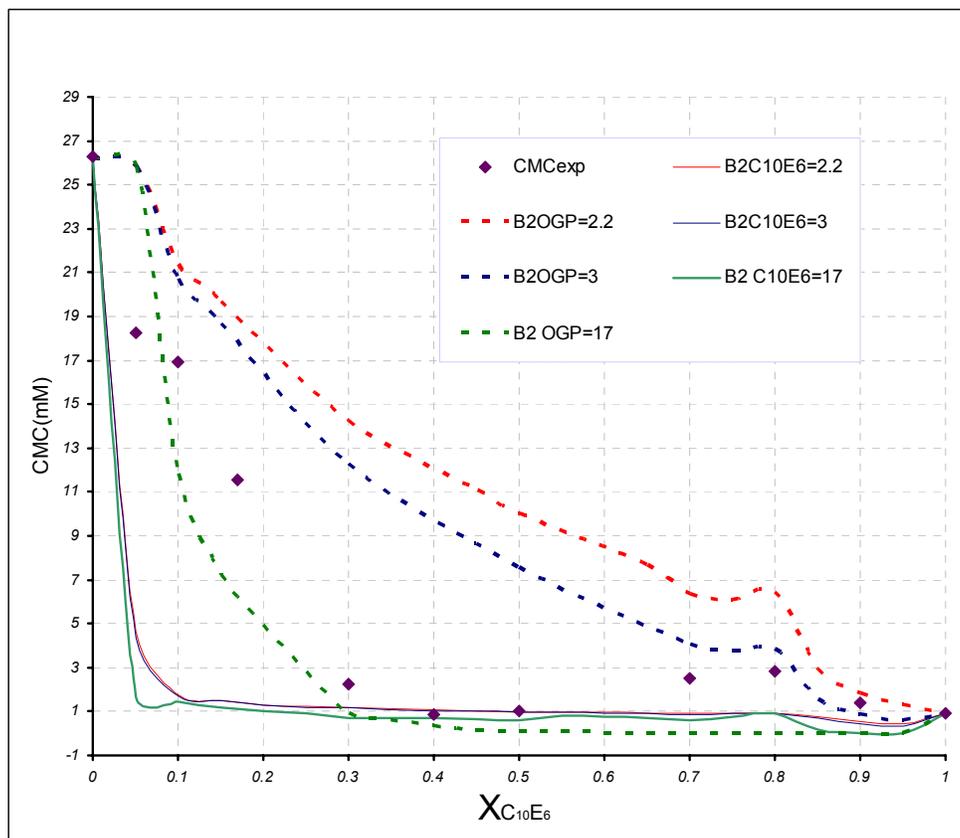


Fig. 5.5.2.1.1 Ajuste del modelo de Maeda a la CMC, considerando diferentes valores del parámetro B_2

En la figura 5.5.2.1.1, cuando el valor B_2 es grande y positivo ($B_2=17$), los valores de CMC calculada al considerar el OGP como el tensoactivo pseudo iónico se aproximan a los valores experimentales cuando $X_{C_{10}E_6} \leq 0.3$. El comportamiento en este intervalo es antagónico, es decir la formación de las micelas mixtas no está favorecida.



Los valores de CMC grandes son resultado del efecto de agregación de los monómeros en solución acuosa que en este caso en particular se deben a las interacciones de las cadenas hidrofóbicas las cuales son fácilmente separadas del medio acuoso, en tanto que es necesaria una alta concentración del OGP para vencer las repulsiones electroestáticas entre sus cabezas.

Al aumentar la proporción de $C_{10}E_6$ en la mezcla binaria las interacciones repulsivas de las cabezas de OGP van decreciendo y hacen que el valor de la CMC disminuya como se observa en la figura 5.5.2.1.1.

Al considerar al $C_{10}E_6$ como el tensoactivo pseudo iónico, el valor de la CMC calculado con $B_2 = -2.2$ logra reproducir los valores de CMC para el intervalo $0.3 \leq X_{C_{10}E_6} \leq 0.5$, resultados análogos se obtienen con modelo de H&R (ver Sección 5.5.2).

El comportamiento sinérgico en el intervalo este intervalo $0.3 \leq X_{C_{10}E_6} \leq 0.5$ y la reducción del valor de la CMC puede explicarse asumiendo que las cadenas hidrofóbicas del $C_{10}E_6$ rodean las cabezas polares del OGP y “apantallan” las interacciones que se dan entre ellas favoreciendo la formación de la micela mixta y reduciendo el valor de la CMC. Esta hipótesis es soportada por el resultado mostrado en la figura 5.5.1.2, donde se observa que hay una proporción mayor de $C_{10}E_6$ en la micela mixta.

Para el intervalo $X_{C_{10}E_6} > 0.5$ donde hay un exceso de $C_{10}E_6$ en la mezcla binaria, al considerar al $C_{10}E_6$ como el tensoactivo pseudo iónico nos da una buena aproximación al comportamiento experimental.

El comportamiento sinérgico de esta región nos sugiere que el exceso de $C_{10}E_6$ permite favorece formación de micelas en las que las interacciones electrostáticas están determinadas por la contribución de las cabezas polares del $C_{10}E_6$ ($B_1 > 0$) lo que nos indica que la presencia del OGP reduce las interacciones repulsivas de las cabezas en la micela mixta.



Al ir disminuyendo α_{OGP} el carácter pseudo iónico del $C_{10}E_6$ aumenta, las interacciones repulsivas de las cadenas hidrofóbicas con el medio acuoso aumentan y facilitan la separación de los grupos hidrofóbicos del medio acuoso.

5.6 Análisis de estabilidad de formación de micelas mixtas para el sistema ($C_{10}E_6$ /OGP).

En el modelo de Maeda la entalpía de mezclado queda definida por la ecuación 5.6.1

$$\Delta H_{\text{mix}} / mRT = \beta X_{C_{10}E_6} (1 - X_{C_{10}E_6}) \quad \dots \quad (5.6.1)$$

En la tabla 5.6.1 se muestran los valores de entalpía de mezclado para el sistema en estudio calculados con $\beta = -2.2$ ya que éste es el valor de β que mejor ajusta los datos

Tabla. 5.6.1. Valores de la entalpía de mezclado obtenidos a partir de la ecuación 5.6.1

$X_{C_{10}E_6}$	$\Delta H_{\text{mix}} / mRT \text{ (kJmol}^{-1}\text{)}$
0.2	-0.35
0.3	-0.46
0.26	-0.42
0.43	-0.54
0.55	-0.54
0.59	-0.53
0.75	-0.41
0.8	-0.35
0.95	-0.10



En el modelo de Maeda está basado en la teoría de soluciones regulares donde S^E es nula y por lo tanto H^E es igual a G^E .^{26,46} A partir de los valores G^E se puede hacer un análisis acerca de la estabilidad de las micelas aquí estudiadas.

La figura 5.6.2. Muestra la variación de G^E en función de $X_{C_{10}E_6}$.

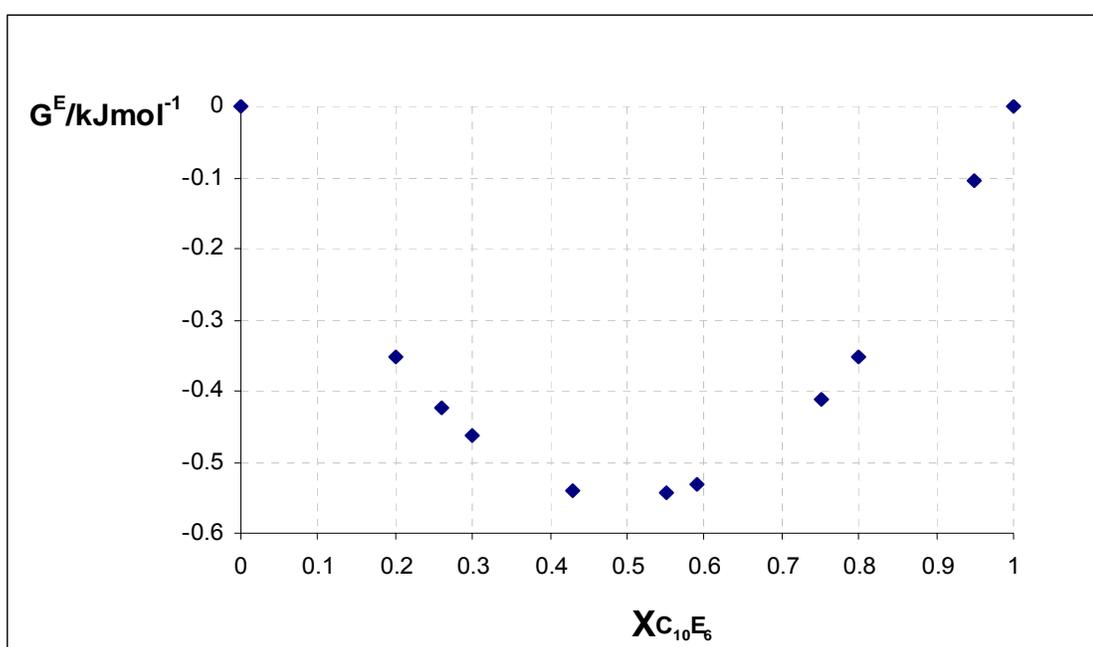


Figura 5.6.2. Comportamiento de G^E en función $X_{C_{10}E_6}$ para el sistema (C10E6/OGP).

En la figura 5.6.2. se puede apreciar que la estabilidad de la micela pura de OGP incrementa con la introducción del $C_{10}E_6$ y así continua hasta llegar a un máximo en aproximadamente $-0.54 RT$, este valor (según el modelo de Maeda) es el valor de máxima estabilidad relativa que tiene la micela mixta, en este punto las interacciones electrónicas son estabilizadas por el efecto de apantallamiento que tiene el $C_{10}E_6$ sobre las cabezas polares del OGP.

⁴⁶ Lewis, G.N., Ramdall, M. Thermodynamics. Mc Graw Hill. (1961). pp 285-289



El incremento en la última región ($X_{C_{10}E_6} > 0.75$) nos indica que la estabilidad de la micela mixta disminuye ($-0.4 \leq G^E \leq -0.1$) cuando hay un exceso de $C_{10}E_6$ en comparación con la micela que tiene $X_{C_{10}E_6} \approx 0.5$ (que corresponde a $\alpha_{C_{10}E_6} \approx 0.3$).

5.7 Comparación del comportamiento de los sistemas estudiados en solución acuosa a 298.15K.

En la figura 5.7.1 se hace una comparación entre el comportamiento de la CMC de los sistemas $C_{10}E_6/NGP$ y $C_{10}E_6/OGP$ respectivamente.

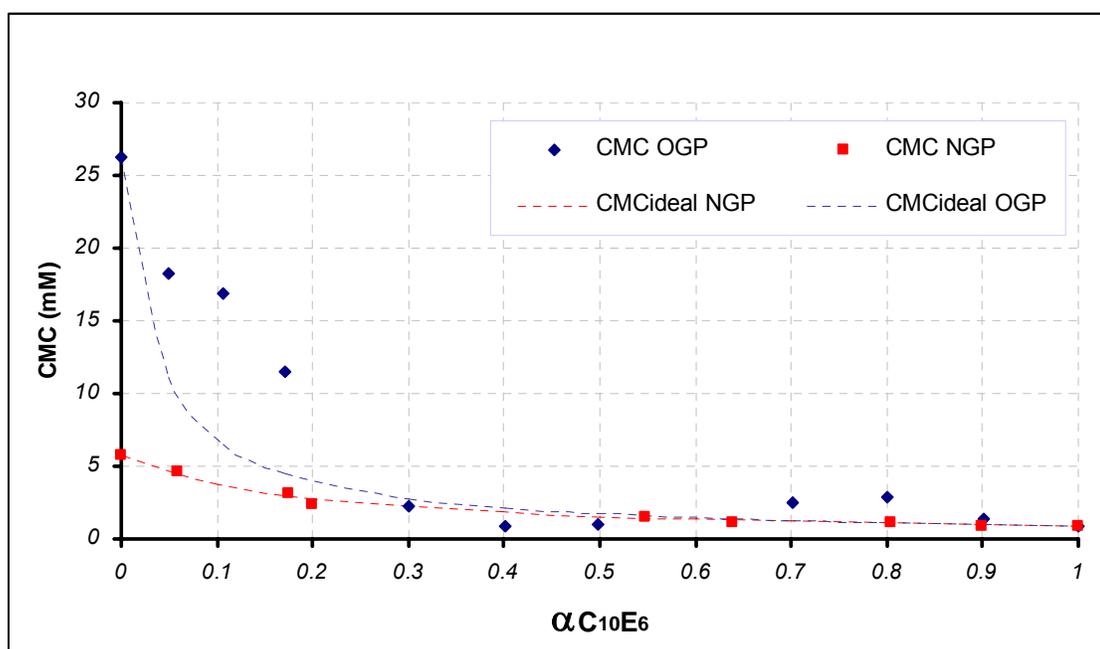


Figura 5.7.1 Gráfico comparativo del comportamiento de la CMC para los sistemas ($C_{10}E_6/GP$) a 298.15K.

En la figura 5.7.1 se observa claramente que el sistema ($C_{10}E_6/OGP$) se desvía significativamente de la idealidad en tanto que el sistema ($C_{10}E_6/NGP$) sigue un comportamiento ideal a lo largo de todo el intervalo de concentraciones.



En cuanto al comportamiento del ΔH_{desmic} para los sistemas en estudio podemos observar la misma tendencia, en la figura 5.7.2 se ilustra de manera grafica dicho comportamiento.

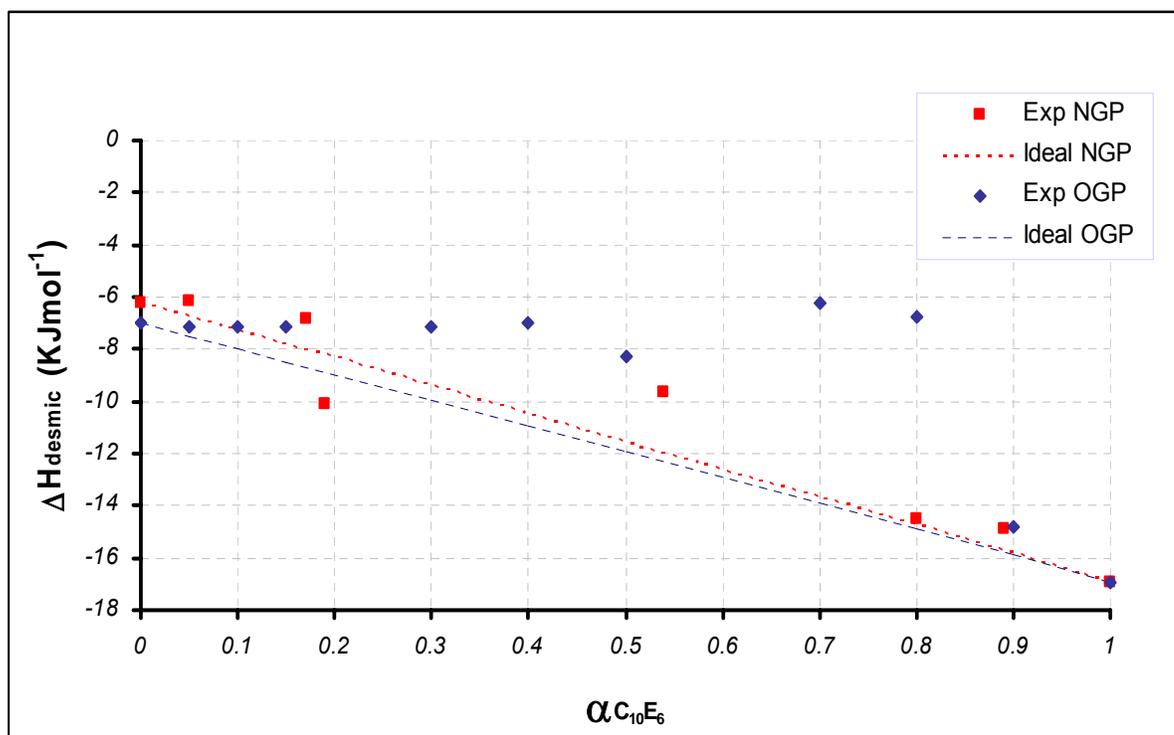


Fig. 5.7.2. ΔH_{desmic} para los sistemas en estudio a 298.15K.



Conclusiones

A partir de los datos obtenidos en el estudio de los sistemas $C_{10}E_6$ /GP a 298.15K, concluimos que:

1. Por medio de la calorimetría isotérmica de titulación se obtuvieron una importante cantidad de resultados de gran relevancia que nos permitieron realizar el modelaje para explicar el comportamiento de las micelas mixtas en solución a 298.15K.
2. El valor de la CMC es función de la extensión de la cadena alquílica del GP en la micela mixta. Disminuye al aumentar de 8 a 9 grupos metileno.
3. Al crecer la cadena alquílica de 8 a 9 carbonos, el sistema $C_{10}E_6$ /GP pasó del comportamiento no ideal al comportamiento ideal.
4. El modelo de Maeda, originalmente escrito para describir el comportamiento de micelas mixtas formadas por un tensoactivo iónico y otro no iónico, describe satisfactoriamente al sistema $C_{10}E_6$ /OGP, considerando los tensoactivos que componen el sistema como tensoactivos pseudo iónicos cuando estos se encuentran a altas concentraciones.
5. En el caso del OGP se encontró que su carácter pseudoionico se debe a la presencia de un gran número de grupos polares en la cabeza mientras que el $C_{10}E_6$, actúa como un escudo que apantalla las cabezas polares de OGP a altas concentraciones de este en la micela mixta y la mezcla binaria.
6. De acuerdo al modelo de Maeda las micelas mixtas de OGP / $C_{10}E_6$ son más estables que las de los tensoactivos puros, siendo la micela más estable aquella cuya $\alpha_{C_{10}E_6} \approx 0.3$.



Recomendaciones para trabajos futuros.

Los sistemas $C_{10}E_6/GP$ son sistemas poco estudiados. Como se mencionó a lo largo de este trabajo es una serie de sistemas muy interesantes que pueden comportarse de manera ideal y no ideal al variar la extensión de la cadena alquílica del glucopiranosido, además de que el sistema $C_{10}E_6/OGP$ posee regiones con comportamientos sinérgicos y antagónicos que no son observados en otros sistemas en los que tan solo hay un tipo de comportamiento (mezclas de tensoactivos aniónicos - no iónicos). Por lo que se propone:

- ✓ Realizar el mismo estudio termodinámico para los sistemas compuestos por $C_{10}E_6$ y N-heptil- β - glucopiranosido y hexil- β - glucopiranosido.
- ✓ El desarrollo de un nuevo modelo que permitiera comprender el papel que juegan los grupos funcionales en las micelas mixtas formadas entre tensoactivos no iónicos donde al menos uno de ellos se comporta como un tensoactivo pseudo iónico.
- ✓ Determinar como afecta la temperatura a este tipo de sistemas, ya que los glucopiranosidos no son sensibles a los cambios de temperatura en tanto que los alcoholes polietoxilados son muy sensibles a los cambios de temperatura.
- ✓ Con los datos obtenidos de las mediciones aquí sugeridas se podría construir un diagrama de fases de este tipo de sistemas caracterizado termodinámicamente.



Bibliografía

Introducción

1. K. Shinoda, The critical micelle concentration of soap mixtures (Two-component Mixture) *J. Phys. Chem.*, **1954**, *58*, 541
2. Holland P.M; Rubingh. D. N; Non ideal Multicomponent Mixed Micelle Model. *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 1984-1990.
3. T. Joshi.; et.al. *Colloid and surfaces*. **2005**, *206*, 209-215
4. Hoffmann, P.; Liders, H. Proceedings of the 2nd World Surfactant Congress, Parie, 1988; Vol. 1, p 212. Andree, H.; Middelhave, B. Tenside 1991, 28,413.)

Capítulo 1

5. Wagner, F. *Fat Sci. Techno*. **1987**, *89*,586.
6. B. Jönsson.; B. Lidman.; K. Holmberg y B. Kronberg. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons. England.1998.
7. ¹ Marcos B. X; *Termodinámica de las micelas mixtas formadas por Octil- β -D-glucopiranosido (OGP)-Alcoholes polietoxilados (C_iE_j)*. TESIS. Fac. Química UNAM, 2008
8. Katrinski et.al. Study of critical micelle concentrations of nonionic surfactants. *.Eng.Chem, Res*. **2008**, *47*, 9687-9695.
9. Moroi. Y. Micelles. *Theorical and Applied Aspects*. Plenum Press. USA. **(1992)**
10. Furton K.G et.al. Determining the critical micelle concentration of aqueous surfactant solutions. *J. Chem. Ed.* **(1993)**, *70*, 254-257.
11. Shinoda K.; et.al. The Surface Tension and the Critical Micelle Concentration in Aqueous Solution of β -D – Alquil Glucosides and their Mixtures. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*,237.



12. Balzer. D. Could Point in the Phase Behavior of Alkyl Polyglucosides in Water. *Langmuir*. **1993**, *9*, 3375-3384.
13. Katrinski A.R.; et.al. QSPR Study of Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants. *Ind. Eng. Res.* **2008**, *47*, 9687-9695.
14. Bernerad. L. et.al. Purification of α -D- glucopyranoside and re- estimation of its micellar size. *Biochimica et Biophysica Acta*. **1990**. *1023*. 254-265
15. Fukuda K. et.al. Stereochemical aspects of micellar proprieties of esterified glucoside surfactants in water; apparent molar volume, adiabatic compressibility and aggregation number. *Colloid polym, Sci.*; **2000**, *278(6)*, 576-580.
16. Hoffman B, Milius W. Et.al. Crystal structures and thermotropic properties of alkyl α -glucopyranosides and their hydrates. *Carbohydrate Research* **2000**, *323*, 192–201
17. Theo T. Chong, Rauzah Hashim, y Richard A. Bryce. Molecular Dynamics Simulation of Monoalkyl Glycoside Micelles in Aqueous Solution: Influence of Carbohydrate Head group Stereochemistry. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4978-4984.
18. Clint. Jhon H. *Surfactant aggregation*. Glasgow: Blackie, **1992**
19. Fisher, E. *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 2400; **1895**, *28*, 1145
20. W. Koenigs, E. Knorr, *Ber. Ditsch. Chem, Ges.* **1901**, *53*, 957-981.
21. H. Kunz, a. Harreus. *Liebings Ann. Chem.*, **1982**, 42-48.
22. Lober. B. et.al. Purification of octyl β - D- Glucopyranoside and re- estimation of this micellar size. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1990**, *1023*, 254-265.
23. Myers. D. *Surfactants science and Technology*, VCH Publishers Inc. New York, 1998.
24. Ahel, M et.al. Determination of alkyl phenol and alkyl phenol mono and diethoxylates in environmental samples by high performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry*. (**1985**). *57*. 1557- 1583



25. H. Zer, M. Vink, S. Shoachat, et.al. *Biochemistry*. **2003**, 42, 728-738
26. Noller, C.R. *Journal of Am Chem Soc*. **1938**, 60, 2076-7
27. www.sigma.sial.com (2008)
28. N.M van Os. J.R Haak. *Physicochemical properties at selected anionic, cationic and nonionic surfactants*. Ed. ELSEVIER. **1993**.

Capítulo 2

29. Atkins P. *Physical Chemistry*. 6ed. Ed Freeman, USA, **1998**.
30. K. N. Marsh & P.A.G O'Hare. *Solution Calorimetric*. I.U.P.A.C. Commission on thermodynamics. Blackmell Scientific Publications. pp.277-282
31. García., Fuentes, L. et.al. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4615-23

Capítulo 3

32. Barry B., et.al. Prediction of the critical micelle concentration of mixtures of alkyletrmethylmonium salts. *J. Colloids Interface Sci.* **1970**, 33(4). 554.
33. Lange H. *Kolloid Z.* **1953**, 131
34. Clint J.H. Micellization of mixed nonionic surface active agents. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1975**, 1, 71

Capítulo 4

35. K. N. Marsh & P.A.G O'Hare. *Solution Calorimetry*. I.U.P.A.C. Commission on thermodynamics. Blackmell Scientific Publications. pp.277-282
36. Manual del TAM (Thermal Activity Monitor; Thermometric, Suecia).
37. Concha. S. S. *Efecto de la presencia de hidroxipropil-alafa ciclodextrina y gama- ciclodextrina en el proceso de micelización del n-octil-glucopiranosido*. TESIS. Fac. Química. UNAM, 2004
38. Li-Jen Chen., Yin-Heh Sheu., Pei-Juiian Li. Heat Capacity Changes Accompanying Micelle Formation upon Burial of Hydrophobic Tail of Nonionic Surfactants. *J. Phys.Chem.B.* **2004**, 108, 19096-19098
39. Annegret .H.; et.al. Thermodynamics of Demicellization of Mixed Micelles Composed of Sodium Oleate and Bile Salts. *Langmuir.* **2004**, 20, 320-328.



 **Capítulo 5**

40. Stefan P. Thermodynamics of Micelle Formation as a Function of Temperature: A High Sensitivity Titration Calorimetry Study. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11742-11751.
41. D. Balzer. Nonionic *surfactants. Alkyl polyglucosides*. Surfactant Science Series. Vol. 91. **2001**.
42. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=03269|FLUKA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC (2008)
43. Chong. T. ET.AL. Molecular Dynamics Simulation of Monoalkyl Glycoside Micelles in Aqueous Solutions: Influence of Carbohydrate Head group Stereochemistry. *J. Phys. Chem.*, **2006**, *110(10)*, 4978-4984.
44. Thirtle, P.N., ET,AL. Structure of Nonionic Surfactant Layers Adsorbed at the Solid/Liquid Interface on Self-Assembled Monolayers with Different Surface Functionality: A Neutron Reflection Study. *Langmuir*, **1997**, *13(20)*, 5451-5458.
45. Maeda Hiroshi. A Simple Thermodynamic Analysis of Stability of Ionic/Nonionic Mixed Micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1994**, *172*, 98-105
46. Lewis. G.N., Ramdall. M. Thermodynamics. Mc Graw Hill. (**1961**). pp 285-289