

UCH-FC
M26-Q
C828
C.A

INTERACCIONES SUSTRATO - MICELA Y SU RELACION
CON LAS PROPIEDADES MICELARES



Tesis
Entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Magister en Ciencias Químicas

Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas

0J-0202134

por

Juan Cortés Narbona

1984

Patrocinante: Dr. Luis Sepúlveda Araneda

Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas
Universidad de Chile



INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magister presentada por el Candidato

JUAN ANTONIO CORTES NARBONA

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de Tesis para optar al Grado de Magister en Ciencias Químicas con mención en Físico Química.

Profesor Patrocinante:

Prof. Luis Sepúlveda

Handwritten signature of Luis Sepúlveda in black ink, written over a horizontal line.

Comisión Informante de Tesis:

Dra. Irma Crivelli

Handwritten signature of Irma Crivelli in blue ink, written over a horizontal line.

Dr. Martín Contreras

Handwritten signature of Martín Contreras in blue ink, written over a horizontal line.

Dra. Ligia Gargallo

Handwritten signature of Ligia Gargallo in black ink, written over a horizontal line.

A mi madre

A mi esposa

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron a la realización de mi tesis, muy en especial a:

- Dr. Luis Sepúlveda, Consejero Principal (Profesor Guía), por sus valiosos aportes a esta tesis y a mi formación científica.

- Prof. Rodolfo Valladares O., por el apoyo otorgado durante el período tendiente a obtener el grado de Magister.

- Miembros del Grupo de Físico-Química de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile, por su colaboración en este trabajo.

- Srta. Lily Gallardo P., quien contribuyó en la realización de la parte mecanográfica de esta tesis.

RESUMEN

Las constantes de disociación aparentes, K_{ap} , de la alizarina en medio básico pasan a través de un máximo cuando se incrementa la concentración de bromuro de hexadecil o tetradecil trimetilamonio (CTABr o TTABr) a valores por sobre las respectivas concentraciones micelares críticas (CMC). Sin embargo, cuando el contraión micelar es OH^- en lugar de Br^- , K_{ap} aumenta en función de la concentración de detergente sin pasar por un valor máximo. Estas observaciones son consistentes con un modelo de intercambio iónico según el cual habría una competencia entre los diferentes contraiones presentes en la solución por ocupar la superficie micelar. De esta forma, el incremento en la concentración de CTABr o TTABr va acompañada también de un aumento en la concentración de contraiones Br^- los que desplazarían a los iones OH^- desde la superficie micelar originando así un máximo en el K_{ap} o un mínimo en el pK_{ap} .

La p-toluidina y el Azul de timol en presencia de micelas aniónicas de lauril sulfato de sodio (NaLS) muestran una disminución en sus pK_s sin presentar evidencias de la existencia de un valor máximo. Sobre la base del modelo del intercambio iónico, estos resultados sugieren que los iones H^+ no son tan fácilmente desplazables por contraiones tales como los iones Na^+ , como los iones OH^- lo son por Br^- .

Lo anterior indicaría que el efecto de los detergentes sobre los pK_{ap} de ácidos y bases débiles es general cumpliéndose

en ambos extremos de la escala de pH y en presencia de micelas tanto aniónicas como catiónicas.

Los valores obtenidos para las energías libres de transferencia ($\Delta\mu^\circ$) de la alizarina en sus formas ácidas, mono y dibásica desde agua a micelas de CTABr y TTABr, indican que un aumento en el largo de la cadena hidrocarbonada del detergente (CTA > TTA) y la presencia de una carga en la molécula del sustrato hacen aumentar la asociación del sustrato a la micela. Este incremento en el grado de asociación se ve reflejado en el mayor efecto sobre el pK_{ap} de la alizarina que presentan las micelas de CTA comparado con las micelas de TTA.

Medidas potenciométricas y conductimétricas en mezclas de NaBr, NaF y CTAOH sugieren que los iones OH⁻ están débilmente ligados a las micelas de CTA a diferencia de otras contraiones como Br⁻, NO₃⁻, Cl⁻. Este hecho conduce a pensar que las propiedades tales como el grado de ionización micelar (α) y la CMC entre otros, son dependientes de la naturaleza del contraión.

Los valores de α , medidos por dos métodos independientes, y los de las CMCs de los detergentes CTAX (X = Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻, OH⁻) siguen la secuencia OH⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ > Br⁻. En consecuencia, el valor tanto de α como de la CMC en mezclas de contraiones debiera corresponder a un valor intermedio de aquellos correspondientes a los contraiones solos.

INDICE

	Página
1. INTRODUCCION.	1
2. MODELOS Y METODOS.	15
2.1 Métodos para la determinación de la constante de disociación.	15
2.2 Método para la determinación de las constantes de asociación de sustratos a micelas.	17
2.3. Método para la determinación del producto de solubilidad de los compuestos sustrato - CTA.	21
2.4 Métodos para la determinación del grado de disociación micelar.	23
3. PARTE EXPERIMENTAL.	29
3.1 Materiales y reactivos.	29,
3.2 Procedimiento.	30
3.2.1 Determinación de las constantes de disociación de ácidos débiles en presencia y ausencia de detergente.	30
3.2.2 Determinación de las constantes de asociación de la alizarina a micelas de CTA y TTA.	31

	Página
3.2.3 Determinación del grado de ionización micelar.	34
4. RESULTADOS Y DISCUSION.	39
5. CONCLUSIONES GENERALES.	80
6. APENDICE.	82
7. BIBLIOGRAFIA.	101

LISTA DE TABLAS.

	Página	
Tabla 1.	Constantes de disociación (K_a) de la alizarina, azul de timol y p-toluidina.	40
Tabla 2.	Energías libres de transferencia ($\Delta\mu^0$) de la alizarina desde la fase acuosa a la micelar. (Kcal/mol).	45
Tabla 3.	Constantes de ionización aparentes del azul de timol en presencia de CTABr y NaLS ([Azul de timol] = 1.67×10^{-5} M y pH ajustado a 2 con solución de MCl).	51
Tabla 4.	Conductividades específicas de las soluciones de Na Br y (Na Br + CTAOH) ([CTAOH] = $3,36 \times 10^{-2}$ M, $\lambda_{CTAOH} = 4,42 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).	63
Tabla 5.	Conductividades específicas de las soluciones de Na F y (NaF + CTAOH).	64
Tabla 6.	Determinación del grado de ionización micelar, α , de los detergentes CTAX y TTAX por el método de las movilidades electroforéticas.	71
Tabla 7.	Determinación del grado de ionización micelar, α , por el método semiempírico de Evans.	75

	Página	
Tabla 8.	Valores de α determinados por los dos métodos.	76
Tabla 9.	Concentraciones micelares críticas de los detergentes CTAX y TTAX (X = OH, Cl, Br, NO ₃) determinados por los métodos conductimétricos y de tensión superficial.	79
APENDICE		82
Tabla 10.	Constantes de ionización aparentes (pK _{ap2}) de la alizarina 6 x 10 ⁻⁵ M en presencia de TTABr.	83
Tabla 11.	Constantes de ionización aparentes (pK _{ap2}) de la alizarina en presencia de CTABr.	84
Tabla 12.	Constante de ionización aparente (pK _{ap2}) de la alizarina en presencia de TTAOH.	85
Tabla 13.	Constante de ionización aparente (pK _{ap2}) de la alizarina en presencia de CTAOH.	86
Tabla 14.	Determinación de las constantes de asociación de la alizarina (mono y dianión) a las micelas de TTABr.	87
Tabla 15.	Determinación de las constantes de asociación de la alizarina (mono y dianión) a las micelas de CTABr.	88

	Página	
Tabla 16.	Determinación de las constantes de asociación de la alizarina no iónica (pH 2) a la micela de CTABr ($\zeta = 4041$) y TTABr ($\zeta = 4335$).	89
Tabla 17.	Determinación de la concentración micelar crítica del TTAOH (Método de la tensión superficial).	90
Tabla 18.	Determinación de la concentración micelar crítica del TTAOH (Método conductimétrico).	91
Tabla 19.	Determinación de la concentración micelar crítica del CTAOH (Método conductimétrico).	92
Tabla 20.	Determinación de la C.M.C. de los detergentes TTABr, TTACl y TTANO ₃ (Método conductimétrico).	93
Tabla 21.	Conductividades específicas de una solución de CTANO ₃ .	94
Tabla 22.	Conductividades específicas de una solución de (CTA) ₂ SO ₄ .	95
Tabla 23.	Medición potenciométrica del pH de una solución de TTAOH.	96
Tabla 24.	Medición potenciométrica del pH de una solución de CTAOH.	97

	Página	
Tabla 25.	Valoración de las soluciones de CTAOH (5×10^{-2} M) y Na OH (5×10^{-2} M) con una solución de HCl (0,1 M).	98
Tabla 26.	Medición potenciométrica de la variación de pH de una solución de CTAOH 5×10^{-2} M al adicionarle una sal Na X (X = Br, SO ₄).	99
Tabla 27.	Medición potenciométrica de la variación de pH de una solución de CTAOH 5×10^{-2} M al adicionarle una sal Na X (X = Cl, NO ₃).	100

LISTA DE FIGURAS.

		Página
Figura 1.	Sección elíptica de una micela idealizada de detergente aniónico.	4
Figura 2.	Espectros de la alizarina en medio acuoso y micelar, a pH 9.2	32
Figura 3.	Espectros de la alizarina en medio acuoso y micelar, a pH 1.3.3	33
Figura 4.	Representación esquemática de la celda usada para medir las movilidades micelares.	35
Figura 5.	Representación esquemática de la celda usada por Mysels, Stigter y Hoyer para medir movilidades micelares.	36
Figura 6.	Valores de pK_{ap_2} de la alizarina en presencia de CTABr TTABr.	41
Figura 7.	Valores de pK_{ap_2} de la alizarina en presencia de CTAOH y TTAOH.	48
Figura 8.	Valores de pK_{ap} del azul de timol en presencia de NaLS y CTABr.	52
Figura 9.	Valores de γ^A de una solución de azul de timol vs. la concentración de NaLS.	54
Figura 10.	Valores de pK_{ap} de la p-toluidina en presencia de NaLS.	57

		Página
Figura 11.	Valores de $[\text{OH}^-]$ libre de una solución de CTAOH vs. la concentración de Na X (X = Cl, Br, NO_3 , SO_4) adicionado.	60
Figura 12.	Valores de $[\text{OH}^-]$ libre de una solución de TTAOH vs. la concentración de TTAOH, medidos potenciométrica - mente.	66
Figura 13.	Valores de $[\text{OH}^-]$ libre de las soluciones de CTAOH vs. sus concentra - ciones.	67
Figura 14.	Valores del pH de las soluciones de CTAOH y NaOH vs. ml de ácido clorhídrico agregado.	68
Figura 15.	Valores de las conductividades de CTACI y CTANO ₃ vs. las concentraciones de los detergentes.	72
Figura 16.	Valores de las conductividades de la solución de CTAHCO ₃ vs. su concentración.	73
Figura 17.	Valores de las conductividades de la solución de $(\text{CTA})_2\text{SO}_4$ vs. su concentra - ción.	74

INTRODUCCION

Entre una de las tantas propiedades especiales que presenta el H_2O está su alta especificidad como solvente frente a determinados solutos. Substancias polares, ionizables o con posibilidades de formar puentes de hidrógeno son fácilmente disueltas en aguas, con excepción de substancias cuya estructura cristalina sea de tan baja energía libre de formación que su disolución en H_2O ó en cualquier otro solvente resulte muy difícil, en contraposición, existen otras substancias, como los hidrocarburos, que son prácticamente insolubles en H_2O . En este sentido el agua muestra una de sus más peculiares propiedades ya que no existe otro solvente conocido en él ^{cual} que los hidrocarburos ^{o 211} totalmente sean insolubles.

Por otra parte, la existencia en una misma molécula de una parte hidrocarbonada (hidrófoba) y otra polar o iónica (hidrófila) hace que estas moléculas se comporten en forma muy particular en solución acuosa. ^{Comportamiento específico} Un grupo muy importante que posee tal comportamiento es el de los detergentes, ~~con una larga cadena hidrocarbonada hidrofóbica y una parte polar hidrofílica en uno de sus extremos.~~ Estos compuestos, usualmente se han clasificado en función de su parte hidrofílica : iónicos y no iónicos. Los iónicos, pueden ser catiónicos o aniónicos.

Este tipo de moléculas presentan propiedades especiales que las caracterizan. Una de ellas, es producir la disminución de la tensión superficial de sus soluciones acuosas. Por efecto de su dualidad son forzadas a adoptar orientaciones únicas,

específicamente en la interfase líquido-aire en donde se ubican, con la parte hidrofílica orientada hacia las moléculas de agua y la cadena hidrocarbonada hacia el aire. Debido a la gran hidrofobicidad, el aumento de la concentración lleva a una pronta saturación de la solución. Sin embargo, el sistema puede seguir disminuyendo su energía libre por otro mecanismo adicional que permite la aceptación de mayor cantidad de detergente. Este mecanismo consiste en que las moléculas se agrupan entre sí, con la parte hidrofóbica hacia el interior y la cabeza hidrofílica en contacto con el solvente, formando un agregado tipo coloidal llamado Micela.

Existe vasta información experimental ^{1,2,3,4} acerca de la formación de estos agregados coloidales aprovechando el hecho que muchas propiedades físico-químicas (conductividad, presión osmótica, tensión superficial, etc.) de soluciones acuosas de detergentes cambian abruptamente con la concentración, en el punto en que forman las micelas. Esta concentración ha sido denominada, concentración micelar crítica, C.M.C., y depende de factores tales como : largo de la cadena hidrocarbonada, naturaleza del grupo polar, naturaleza y concentración de los contraiones y naturaleza y concentración de aditivos, entre otros.

En relación a la forma y tamaño micelar, existen diversos modelos propuestos por diversos autores. Reychler ⁵ en 1913 propuso una micela esférica, la misma que formuló Adam ⁶ (1925). Posteriormente, Mc Bain ⁷ postuló dos tipos de miche -

las. Una fue la micela iónica esférica conteniendo no más de diez monómeros. La otra, es una micela grande de forma laminar, consistiendo en una doble capa de moléculas de detergente, de forma que las colas se toquen y las cabezas se situen una al lado de otra. Estos modelos micelares los usó para dar cuenta de los resultados experimentales obtenidos en conductancia, ultrafiltración y difusión. Hartley^{8,9} sostuvo que las micelas esféricas formadas por moléculas con 16 átomos de C en la cadena hidrocarbonada, tendrían un número de agregación (número de monómeros que conforman la micela) cercano a cincuenta. Debye y Anacker^{10,11} mostraron que las micelas iónicas son relativamente pequeñas en soluciones de baja fuerza iónica, y grandes en soluciones de alta fuerza iónica. Harkins¹² propuso una micela cilíndrica, además de la esférica, si el número de monómeros se hace tan grande que ya no puede ser acomodada en una esfera.

En relación a las micelas iónicas, de acuerdo al modelo generalizado de ubicar en la superficie a los grupos cabeza, tendríamos la presencia de una carga superficial originada por la ionización de los grupos ionogénicos. Basado esencialmente en las teorías para la doble capa eléctrica mencionadas anteriormente, D. Stiger¹³ postuló un modelo para micelas iónicas (Figura 1) que consistiría en lo siguiente: El interior de la micela estaría formada por n cadenas hidrocarbonadas asociadas cuyo corazón hidrocarbonado esférico tendría un radio que no excedería la longitud de la cadena. Micelas más grandes tendrían un corazón hidrocarbonado alargado elipsoidalmente. Lue-

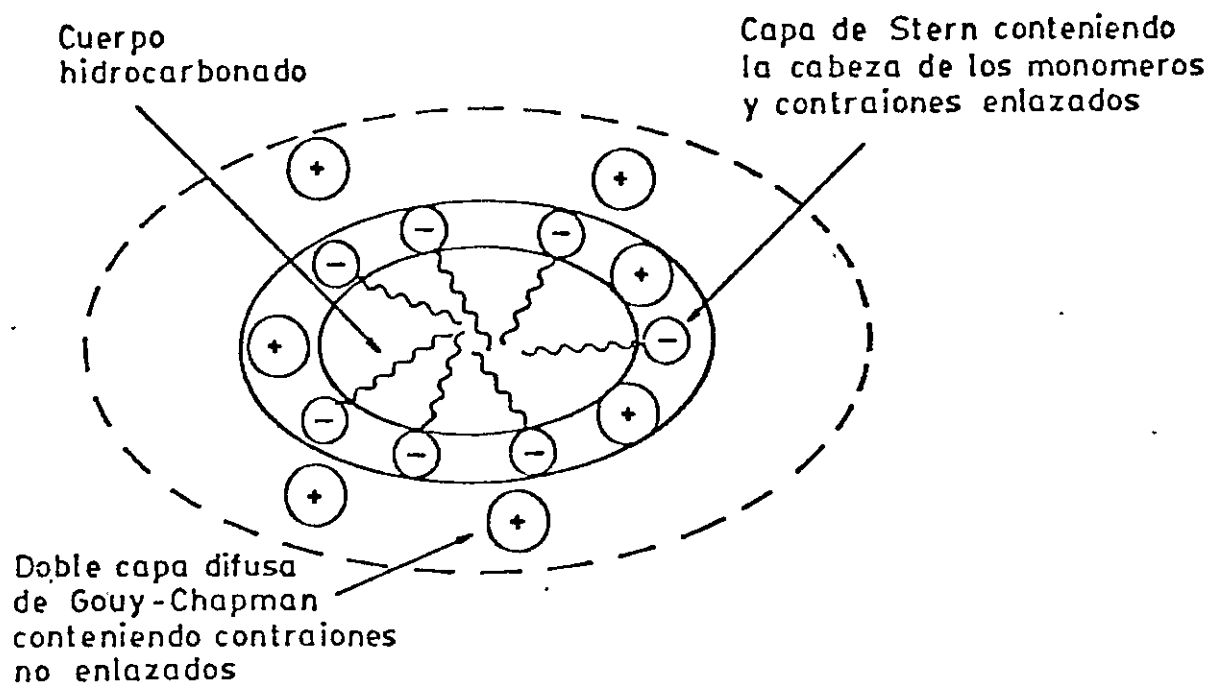


Figura 1.- Sección elíptica de una micela idealizada de detergente aniónico.

go estaría la capa acuosa de Stern, la cual contendría las n cabezas iónicas de los monómeros micelizados y $(1 - \alpha) \cdot n$ contraiones en donde α es el grado de ionización micelar. La carga de la capa de Stern estaría neutralizada por el resto de los contraiones (αn) ubicados en la capa difusa de Gouy-Chapman.

La posible existencia de esta carga superficial en las micelas sirvió primeramente para tratar de explicar cualitativamente el fenómeno denominado "error coloidal de indicadores", el cual consistía en el cambio de color de un indicador ácido-base cuando se encontraba en presencia de un detergente iónico en solución acuosa. Este hecho fue explicado en términos de que era causado por la preferencial adsorción de una forma molecular del indicador en las micelas, con el consecuente desplazamiento de equilibrio.^{14,15,16, 17}

Hartley y Rae^{14,15} estudiaron el efecto sobre el equilibrio ácido-base, de detergentes aniónicos, catiónicos y no iónicos en un gran número de indicadores coloreados, encontrando que los mayores cambios de color ocurrían cuando la carga micelar era opuesta a la del indicador. Ellos atribuyeron el cambio de color a un "cambio en el pK" experimentado por los indicadores en las soluciones micelares.

Hiskey y Downey¹⁸ estudiaron la interacción entre el ión octadecil trimetilarnonio y anaranjado de metilo e interpretaron los datos espectrales en función de una reacción de asociación entre la sal cuaternaria y la forma básica del indicador.

Mukerjee y Mysels ¹⁹ explicaron que el cambio de color observado sería debido a la formación de un complejo detergente-colorante altamente insoluble el cual formaría una suspensión bastante estable en la presencia de algo más que cantidades estequiométricas de detergente.

Hayashi ²⁰ estudió la interacción de Rojo Congo con CTABr y Tritón X - 100 e interpretó los datos espectrofotométricos en términos de un complejo 1:2 detergente-colorante.

Mukerjee y Banerjee ²¹ trabajaron con indicadores coloreados muy solubles en la fase micelar y aplicando métodos espectrofotométricos midieron las constantes aparentes ($K_{ap.}$) de disociación de los indicadores (RH), en presencia de detergente.

$$K_{ap.} = \frac{[H^+]_{total} [R^-]_{superficial}}{[RH]_{superficial}} \quad (1)$$

La constante de disociación aparente así definida corresponde a aquella constante determinada usando la concentración de $[H^+]$ presente en la fase acuosa sin considerar la posible distribución de los iones hidrógeno entre la fase acuosa y la pseudofase micelar. En rigor, debiera considerarse esta última concentración pero hasta ahora ha sido muy difícil distinguir experimentalmente entre ambas.

Usando la expresión reportada por Hartley y Rae ^{14,15}.

$$[H^+]_{solución} = [H^+]_{superficial} / \exp(-e\psi / kT) \quad (1a)$$

Mukerjee y Banerjee estiman que $[H^+]_{\text{solución}} = [H^+]_{\text{total}}$, considerando que la absorción de protones es tan pequeña que no altera su concentración en el seno de la solución. Entonces reemplazando (1a) en (1) queda :

$$K_{ap} = \frac{[H^+]_{\text{sup.}} [R^-]_{\text{sup.}}}{[RH]_{\text{sup.}} \exp_{\phi} - e \psi / k T} \quad (2)$$

pero :

$$K_{a_{\text{sup.}}} = \frac{[H^+]_{\text{sup.}} [R^-]_{\text{sup.}}}{[RH]_{\text{sup.}}} \quad (3)$$

por lo tanto

$$K_{ap_{\phi}} = K_{a_{\text{sup.}}} \times \exp_{\phi} - e \psi / k T \quad (4)$$

y finalmente se llega a :

$$pK_{ap} = pK_{a_{\text{sup.}}} - e \psi / k T \quad (5)$$

Esta relación les condujo a concluir que las diferencias entre los valores del pK en el seno de la solución y la superficie micelar podrían ser interpretados en términos del potencial superficial y a "cambios" en el pK intrínseco del indicador.

Malik y Jhamb²² estudiaron la interacción entre los ácidos etilfenilesteárico sulfonado y etoxifenilesteárico sulfonado con los indicadores Rodamina 60 y Verde de Malaquita y en su trabajo reportan que la única vía que daría cuenta del aumento espectral en el máximo de absorción del indicador, por adición de detergente, sería la formación de un compuesto entre el indicador y el detergente. Los otros factores, como el pH de

la solución del indicador, el equilibrio monómero-micela, entre otros, ejercerían muy pequeña influencia en la interacción entre ambas especies.

Tong y Gleasmann ²³ observaron aumentos de pK en varios fenoles y naftoles, aún en presencia de micelas no iónicas.

Pérez-Cotapos ²⁴ trabajando con etil y butilxantato frente a CTABr, a concentraciones inferiores a la CMC, ha encontrado igualmente la formación de un compuesto poco soluble, por la interacción sustrato-detergente.

Fernández y Fromherz ²⁵ trabajaron con indicadores fluorescentes de pH, una hidroxycumarina y una aminocumarina en presencia de micelas catiónicas, aniónicas y no iónicas. Aumentos del pK fueron encontrados tanto para las micelas cargadas como para las no iónicas. Los aumentos de pK en el sistema no iónico los atribuyeron a una disminución de la polaridad en la superficie micelar. Basados en un estudio comparativo de los aumentos de pK de los indicadores en micelas neutras con los aumentos de pK en una serie de mezclas de solventes de diferentes constantes dieléctricas estimaron un valor de 32 para la constante dieléctrica del sistema. Con respecto a las micelas cargadas, los autores explican que el aumento de pK debería ser dado en términos del efecto de la polaridad del medio y del potencial eléctrico de la superficie de las micelas cargadas.

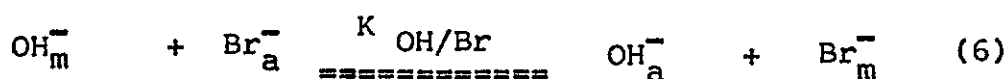
La medición del pH superficial aún no ha sido hecha en forma directa. Sin embargo, Bunton, Sepúlveda y Ohmenzetter ²⁶ haciendo uso de tres métodos (el conductimétrico, el empleo de un indicador hidrofílico y medidas potenciométricas de pH) pu-

dieron medir la incorporación de H^+ a micelas de laurilsulfato. El análisis de los resultados de los tres métodos les mostraron que sobre un amplio rango de concentraciones de HCl y NaLS, $m_{H^+}^S$ (concentración de iones hidrógeno ligado por mol de detergente micelizado) varía linealmente con las concentraciones totales de los iones $[H^+] / [H^+] + [Na^+]$ con una pendiente de 0,82. Este resultado les permitió sugerir que aproximadamente el 80 % de la carga de los grupos cabeza de una micela iónica estaría neutralizada por contraiones en la capa de Stern y que existiría una pequeña diferencia en la absorción de iones H^+ y Na^+ a las micelas aniónicas. Por otra parte, medidas conductimétricas en mezclas de NaOH y CTABr, también les permitieron postular que los iones OH^- no poseen gran afinidad por las micelas catiónicas, aunque los resultados no permitirían estimar la extensión de incorporación.

Otras observaciones adicionales son informadas por Buntun, Romsted y Sepúlveda²⁷ Heitman²⁸ y Funasaki²⁹, que consisten en que la constante de disociación aparente, K_{ap} , pasa a través de un valor máximo cuando se incrementa la concentración de detergente y que el agregado de sales decrece los efectos micelares sobre el equilibrio ácido-base. Efectos similares se han encontrado en reacciones bimoleculares catalizadas por micelas cuyas constantes de segundo orden invariablemente pasan a través de un máximo en presencia de micelas.^{27,30,31}

Estas observaciones han sido explicadas mediante el empleo de modelos siendo uno de ellos el de intercambio iónico.

Este pone énfasis en la habilidad de una micela catiónica a sorber contraiones con diferente grado de interacción de tal suerte que unos pueden desplazar a otros dependiendo de la afinidad de cada cual por la superficie micelar. Cuantitativamente, el modelo puede expresarse a través del equilibrio ejemplificado por el intercambio entre OH^- y Br^-



La constante $K_{\text{OH/Br}}$ está dada por

$$K_{\text{OH/Br}} = \frac{[\text{OH}_a^-] [\text{Br}_m^-]}{[\text{OH}_m^-] [\text{Br}_a^-]} \quad (7)$$

En donde los subíndices a y m se refieren a la fase acuosa y micelar, respectivamente. Una $K_{\text{OH/Br}}$ grande implicaría que el Br^- está mucho más fuertemente asociado a la micela que el OH^- y por tanto éste fácilmente será desplazado por aquel. Lo inverso ocurriría si $K_{\text{OH/Br}}$ es pequeño.

Chaimovich y Col.³² midieron la incorporación de iones OH^- a micelas catiónicas mediante un estudio cinético de la hidrólisis alcalina del sustrato N-metil-4 metilpiridinio, el cual residiría exclusivamente en la fase micelar. Usando el modelo de intercambio iónico, calcularon los coeficientes selectivos $K_{\text{OH/Br}} = 12,5$ $K_{\text{OH/Cl}} = 7,1$ para la asociación de iones OH^- a micelas de CTABr y TTACl, respectivamente. Estos valores reflejarían que el ión OH^- competiría ineficientemente con los iones Cl^- y Br^- , por sitios en la superficie micelar.

Otro importante aporte fue dado por Bartet, Gamboa y Sepúlveda ³³, quienes midieron los grados relativos de asociación de diferentes aniones a micelas de CTABr, usando un método espectrométrico para medir las cantidades de p-toluensulfonato (TOS) o bencensulfonato (BS) desorbido desde las micelas por adición de cantidades en aumento de sales NaX (X = NO₃, Br, Cl, OH, F, Ac, SO₄, CO₃, HPO₄ y B₄O₇).

La adición de las sales a las soluciones de CTA y BS o TOS cambia sus absorbancias como debiera esperarse si los anio - nes BS o TOS son desplazados desde las micelas por los aniones agregados. Un simple modelo de intercambio único fue usado por los autores para interpretar los resultados en una forma cuanti - tativa, asumiendo que el intercambio de los aniones BS o TOS por los aniones provenientes de las sales agregadas en uno a uno, resultando una constancia en el grado de disociación micelar. Es - ta posible constancia ha sido informada en varios trabajos ^{26, 27}.

Algunos valores interesantes de las constantes de inter - cambio de aniones relativos a otros, son por ejemplo, $K_{OH/Br} = 20,8$, $K_{OH/Cl} = 4,2$, que seguirían confirmando que el ión OH⁻ es uno de los contraiones que posee menos afinidad por las miche - las catiónicas.

En resumen se podría afirmar que la información existen - te en la literatura acerca de la forma y magnitud de los cambios que experimentan las constantes de ionización de ácidos y bases débiles en presencia de micelas es confusa y contradictoria. Lo mismo es válido para las razones que se dan para tratar de expli

car los resultados experimentales.

Uno de los inconvenientes más serios y generalizados es el uso de tampones en los sistemas a estudiar, lo que inevitablemente introduce nuevas especies iónicas, a veces desconocidas, que hace aún más complejo el análisis del problema.

Uno de los primeros objetivos de este trabajo consistiría justamente en medir el efecto micelar sobre las constantes de disociación de ácidos y bases débiles sin hacer uso de tampones.

Esta situación implicaría la necesidad de trabajar en un medio netamente básico o ácido, en los cuales el ajuste de pH se realizaría ya sea con NaOH o HCl. Además, el sustrato debe poseer las siguientes propiedades: a) un pK cercano a 12 (medio básico) o cercano a 2 (medio ácido), b) poseer un coeficiente de extinción molar suficientemente grande como para obtener lecturas adecuadas de sus absorbancias a concentraciones relativamente bajas que en lo posible no alteren la estructura micelar, c) que los espectros de sus formas ácidas y básica sean sustancialmente diferentes.

Los ácidos débiles que cumplían con estas propiedades fueron la alizarina y el azul de timol.

En las condiciones antes señaladas sería posible entonces interpretar, al menos cualitativamente y en términos del modelo de intercambio iónico, el efecto micelar sobre la ionización de ácidos y bases débiles. De particular interés es encontrar una explicación para la existencia de mínimos o máximos en las curvas

de pK_{ap} , vs. concentración de detergente que han sido descritas por algunos autores ^{26, 28, 29}. Los detergentes catiónicos a usar con este objeto serán CTABr TTABr.

Otro sistema que nos interesa estudiar es el formado por soluciones de hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTAOH) e hidróxido de tetradeciltrimetilamonio (TTAOH). Esto porque en dichas soluciones el único contraión presente es el OH^- y por lo tanto, al no existir la posibilidad de intercambio iónico, podría esperarse que el efecto micelar sobre los pK_{ap} fuese diferente al mostrado por el CTABr o TTABr.

La razón de usar detergentes con 16 (CTABr y CTAOH) y con 14 (TTABr y TTAOH) átomos de C es con el objeto de determinar el efecto del largo de la cadena hidrocarbonada sobre los pK_{ap} . y de paso establecer como afecta a propiedades micelares tales como CMC, grado de ionización (α) y energías libres de transferencias de los ácidos y sus bases conjugadas desde agua a la fase micelar.

El estudio se extenderá también a micelas aniónicas de laurilsulfato de sodio (NaLS) con el objeto de conocer la influencia del signo de la carga superficial micelar sobre los pK_{ap} . En micelas catiónicas los OH^- serán preferentemente absorbidos mientras que los H^+ lo serán en micelas aniónicas de modo que el efecto micelar sobre los pK_{ap} debieran ser contrapuestos.

Se intentará además hacer un estudio global del problema incluyendo las mediciones y análisis de otros factores relacionados tanto con propiedades del ácido como de propiedades de

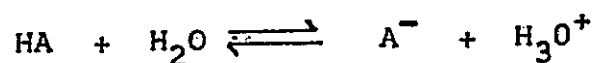


las micelas y de sus contraiones. Los primeros en relación a la hidrofobicidad y carga de las especies del ácido y su base conjugada que puedan determinar la magnitud de sus interacciones con las micelas, las cuales podrían cuantificarse a través de las energías libres de transferencias ($\Delta\mu^0$) de las especies del ácido desde agua a las micelas, obtenidas a partir de las constantes de asociación de los sustratos. Las segundas en relación al efecto de la naturaleza de los contraiones sobre propiedades micelares tales como CMC, α y grado de desplazamiento desde la superficie micelar de un contraión por otro.

MODELOS Y METODOS

2.1 Métodos para la determinación de la constante de disociación .

La constante de equilibrio para el proceso



está dada por la expresión :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

en donde K_a es la constante de disociación intrínseca del ácido HA .

De acuerdo a esta ecuación, la evaluación de la constante sólo requiere la determinación de las concentraciones (o actividades) de las especies en el equilibrio .

2.1 Método espectrofotométrico.

La espectrofotometría representa un excelente método para la medición de la concentración de especies absorbentes. El procedimiento para la evaluación de K_a o K_b usualmente consiste en la obtención de los espectros de absorción de una serie de soluciones, cada una conteniendo la misma concentración total del ácido o base, a diferentes pH, el cual

es ajustado mediante el uso de sistemas tampones y soluciones de HCl y NaOH .

La absorbancia de una solución a una determinada longitud de onda, empleando una celda de 1 cm. de paso, conteniendo las especies HA y A⁻ está dada por la siguiente expresión :

$$A = C_{A^-} \epsilon_{A^-} + C_{HA} \epsilon_{HA} \quad (9)$$

en la cual, C_{HA} , C_{A^-} , ϵ_{HA} , ϵ_{A^-} son las molaridades y las absorptividades molares de cada especie .

En medio netamente básico y ácido la absorbancia de la solución será

$$A_{OH^-} = C_{total} \epsilon_{A^-}, \quad A_{H^+} = C_{total} \epsilon_{HA}$$

A pH intermedio la concentración total del ácido será :

$$C_{total} = C_{HA} + C_{A^-}$$

Haciendo uso de estas expresiones y de la ecuación

(9) obtenemos :

$$C_{A^-} = \frac{A [C_{total}] \epsilon_{A^-}}{\epsilon_{A^-} - \epsilon_{HA}} \quad (10)$$

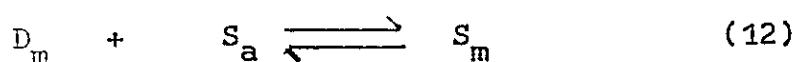
Combinando las ecuaciones (8) y (10) se llega finalmente a :

$$K_a = \frac{A - A_{H^+}}{A_{OH^-} - A} [H^+] \quad (11)$$

De acuerdo con esta ecuación la evaluación de K_a requiere la medición de las absorbancias de un conjunto de soluciones, a una misma concentración total de sustrato, a diversos pH y a la longitud de onda adecuada.

2.2 Método para la determinación de las constantes de asociación de sustratos a micelas .

El equilibrio para la interacción sustrato micela puede ser representado por la ecuación ^{30, 31}



en donde M , S_a y S_m representan al detergente en forma micelar, al sustrato libre y al sustrato asociado a la micela , respectivamente. La correspondiente constante de asociación está dada por :

$$K_i = \frac{[S_m]}{[D_m][S_a]} \quad (13)$$

Un balance de masas nos entrega las siguientes expresiones :

$$[S_t] = [S_a] + [S_m] \quad (14)$$

$$[D_t] = [S_m] + [D_m] + \text{CMC} \quad (15)$$

en las que $[S_t]$, $[D_t]$ y $[D_m]$ corresponden al sustrato total, al detergente total y al detergente micelar no asociado con sustrato, respectivamente .

La fracción de sustrato asociado a las micelas es definido como :

$$f = \frac{[S_m]}{[S_t]} \quad (16)$$

Combinando las ecuaciones (13), (14), (15) y (16) y reordenando obtenemos :

$$\frac{f}{1-f} = K_1 \{ [D_t] - [S_t] \times f \} - K_1 \text{CMC} \quad (17)$$

La ecuación obtenida predice que un gráfico de $f/1-f$ vs. $[D_t] - [S_t] \times f$, debiera resultar en una línea recta, con una pendiente igual a K_1 y con un intercepto $-K_1 \times \text{CMC}$.

Experimentalmente, la determinación de la fracción de sustrato asociado, f , está basada en el cambio que experimentan los espectros de algunos sustratos al pasar de la fase acuosa a la micelar. El cambio gradual en la absorbanza es debido a la inclusión del sustrato en la micela, en

donde posee una absorptividad ϵ_m , diferente a la que posee en la fase acuosa, ϵ_a . Usando la longitud de onda correspondiente a la máxima diferencia entre A_a y A_m , obtendremos la absorbancia total, A_t , de la solución que contiene al sustrato en presencia de detergente y es igual a :

$$A_t = \epsilon_a \times [S_a] + \epsilon_m \times [S_m] \quad (18)$$

Combinando las ecuaciones (15), (16) y (18) obtenemos:

$$f = \frac{A_t - A_a}{A_m - A_a} \quad (19)$$

en la que A_a y A_m son las absorbancias del sustrato en agua y cuando está totalmente asociado a las micelas, respectivamente .

En las condiciones en que se cumple que $S_m \ll D_t$ y $D_t \gg \text{CMC}$, la ecuación (17) se reduciría a :

$$K_i = \frac{f}{1-f} \times \frac{1}{[D_t]} \quad (20)$$

Además, reemplazando el valor de f de la ecuación (19) es posible llegar a la expresión :

$$\frac{A_t - A_a}{[D_t]} = K_i \times A_m - K_i \times A_t \quad (21)$$

De esta forma la constante K_i puede obtenerse de la pendiente de la recta que resulta de graficar $A_t - A_a / [D_t]$ vs. A_t obviándose de esta manera la necesidad de conocer A_m .

En el caso que la solubilidad del sustrato sea muy pequeña y sustrato sólido se encuentre en equilibrio con la solución micelar, el planteamiento teórico anterior no es aplicable en esos términos ; es necesario modificarlo considerando que K_i está determinada por el aumento de la solubilidad del sustrato debido a su incorporación a la fase micelar .

En estas condiciones la concentración total de sustrato solubilizado estará dado por :

$$[S_t] = [S_m] + [S_o] \quad (22)$$

en que $[S_m]$ corresponde a la concentración de sustrato solubilizado en las micelas y $[S_o]$ es la solubilidad del sustrato en agua .

Además, la concentración de detergente micelizado libre, $[D_m]$, será igual a

$$[D_m] = \left\{ [D_t] - \text{CMC} \right\} - [S_m] \quad (23)$$

Insertando ecuaciones (22) y (23) en ecuación (13) y suponiendo

do que $[D_t] \gg CMC$, resulta :

$$K_i = \frac{[S_t] - [S_o]}{[S_o][D_t] - ([S_t] - [S_o])} \quad (24)$$

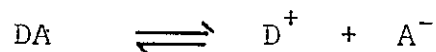
Reordenando la ecuación anterior se obtiene

$$[S_t] = \frac{[S_o] \times K_i}{1 + [S_o] \times K_i} \times [D_t] + [S_o] \quad (25)$$

Ecuación (25) indica que la solubilidad vs. $[D_t]$ debiera ser una línea recta de cuya pendiente e intercepto es posible calcular el valor de K_i .

2.3. Método para la determinación del producto de solubilidad de los compuestos sustrato - CTA.

La formación de un compuesto poco soluble al reaccionar el detergente catiónico, D^+ , con el anión del sustrato, A^- , puede ser representado por la siguiente ecuación:



con su consiguiente expresión para la constante de equilibrio.

$$K_{ps} = [D^+ \text{ libre}] [A^- \text{ libre}] \quad (26)$$

en que $[D^+]$ y $[A^-]$ son las concentraciones de detergente y sustrato libres, respectivamente.

Estableciendo los balances de masas.

$$[D_t^+] = [D_{\text{libre}}^+] + [DA]_{pp} \quad (27)$$

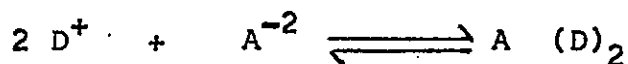
$$[A_t^-] = [A_{\text{libre}}^-] + [DA]_{pp} \quad (28)$$

y reordenando obtenemos :

$$[D_{\text{libre}}^+] = [D_t^+] + [A_{\text{libre}}^-] - [A_t^-] \quad (29)$$

La concentración de anión libre, $[A^-]$, puede ser conocida directamente por la medición de la absorbancia de la solución, la cual es previamente filtrada por membrana de Milipore, y determinando el valor del coeficiente de extinción molar en medio acuoso .

Si estamos frente a la presencia de un sustrato aniónico divalente, con el mismo detergente monoiónico, debemos plantear las siguientes relaciones :



$$Kps = [D_{\text{libre}}^+]^2 [A_{\text{libre}}^{-2}] \quad (30)$$

$$[D_t^+] = [D_{\text{libre}}^+] + [D_{\text{precipitado}}^+] \quad (31)$$

$$[A_t^{-2}] = [A_{\text{libre}}^{-2}] + [A_{\text{precipitado}}^{-2}] \quad (32)$$

$$2 [D_{pp}^+] = [A_{pp}^{-2}] \quad (33)$$

Combinando las ecuaciones anteriores es posible lle -

gar a la siguiente expresión :

$$[D^+_{\text{libre}}] = [D^+_t] - 1/2 ([A_t^{-2}] - [A^{-2}_{\text{libre}}]) \quad (34)$$

De esta forma, conociendo las concentraciones iniciales de detergente y sustrato y la concentración de anión libre, es posible calcular el producto de solubilidad.

2.4 Métodos para la determinación del grado de disociación micelar.

2.4.a La presencia de grupos polares en las micelas iónicas les confiere propiedades similares a la de los electrolitos y ello permite efectuar mediciones potenciométricas y conductimétricas de sus soluciones acuosas.

Kohlrausch demostró que la conductividad de una solución de un electrolito podía estar compuesta de las contribuciones individuales de cada ión, expresándola en su ley de la migración independiente de los iones. Si n_+ y n_- son los números de cationes y aniones por cm^3 y sus velocidades son v_+ y v_- , con cargas $z_+ e$ y $z_- e$, la densidad de corriente, según la ley fundamental de transporte sería :

$$j = n_+ v_+ z_+ e + n_- v_- z_- e \quad (35)$$

Esta ecuación establece que los efectos de los iones positivos moviéndose en una dirección y de los iones negativos en la otra, se adicionan para producir el flujo total de la carga. Si el número de equivalentes por cm^3 es C , entonces la carga total negativa o positiva en 1 cm^3 es $C F$. En consecuencia, tenemos por efecto de la electroneutralidad :

$$C F = n_+ z_+ e = n_- z_- e \quad (36)$$

Introduciendo esta ecuación en la expresión (35), nos da :

$$j = C F (v_+ + v_-) \quad (37)$$

Aplicando las definiciones para las movilidades iónicas

$$U_+ = v_+ / E, \quad U_- = v_- / E$$

e introduciéndolas en ecuación (37), obtenemos :

$$j = C F (U_+ + U_-) E \quad (38)$$

Las soluciones electrolíticas también obedecen con precisión la ley de Ohm, siendo una de sus expresiones :

$$j = \lambda E \quad (39)$$

donde λ es la conductividad de la solución. Introduciendo en la ecuación (38) resulta :

$$\lambda = C F (U_+ + U_-) \quad (40)$$

Si estamos en la presencia de un detergente catiónico, RX , la concentración de aniones libres, X^- , es prácticamente igual a la de los monómeros, justo a la CMC. Superior a esta concentración, la de X^- libre estaría aumentada por la ionización micelar a través del término $\alpha (C_{RX} - CMC)$, en que α es el grado de ionización micelar y $C_{RX} - CMC$ representa a la concentración de detergente en forma micelar.

Aplicando la ecuación (40) para una solución micelar

$$\lambda = 10^{-3} F(U_{R^+} + V_{X^-}) CMC + \alpha (U_{M^+} + V_{X^-})(C_{RX} - CMC) \quad (41)$$

siendo U_{R^+} , V_{X^-} , U_{M^+} las movilidades del catión libre R^+ (monómero) del anión monovalente X^- (contraión) y de las micelas, respectivamente.

Al derivar la ecuación (41) con respecto a la concentración de detergente, se obtiene :

$$U_{M^+} = \frac{10^3}{\alpha F} \frac{d\lambda}{dC_{RX}} - V_{X^-} \quad (42)$$

Expresión reportada por Keb, Gavach y Guastalla ³⁴.

La determinación del grado de disociación micelar; implica medir la variación de la conductividad con el aumento gradual de la concentración de detergente. Del correspondiente gráfico de λ vs. C_{RX} , se obtiene $d\lambda / dC_{RX}$. Los valores de las movilidades aniónicas han sido ampliamente reportadas³⁵ y el parámetro a medir es el de la movilidad micelar, U_{M^+} . El método reportado por Hoyer, Mysels y Stiger³⁶ fue el usado para nuestras mediciones de U_{M^+} .

2.4.b Otro método que se puede emplear para la determinación del grado de ionización micelar, es el reportado por Evans³⁷, y que en forma análoga al método anterior, está basado en medidas conductimétricas.

El autor define la conductividad específica, λ , de un detergente catiónico, RX, a la concentración C_{RX} como :

$$1000\lambda = CMC (\lambda_X + \lambda_R) + \frac{C_{RX} - CMC}{m} \lambda_{micelar} + (C_{RX} - CMC) \frac{n-m}{n} \lambda_X \quad (43)$$

que es otra forma de expresar la ecuación (41) pero ahora dada en términos del número de agregación, \underline{n} , y del número de contraiones, \underline{m} . De esta forma, α estaría definido como $\frac{n-m}{n}$.

Si la conductividad específica a la CMC, es denominada λ_0 , la ecuación (41) se transforma en :

$$1000 \frac{(\lambda - \lambda_0)}{C_{RX} - CMC} = \frac{1}{n} \Lambda_{micelar} + \frac{n-m}{n} \Lambda_X \quad (44)$$

De acuerdo con la ley de Stokes, se puede deducir que la conductancia de un ión en un campo eléctrico unitario es proporcional a la (carga)² dividido por el radio del ión (supuesto esférico). Entonces, cuando n iones de cadena larga hidrocarbonada forman una micela de carga $(n-m)$, la conductividad estaría expresada por :

$$\frac{\Lambda_{micelar}}{\Lambda_R} = \frac{(n-m)}{n^{1/2}} \quad (45)$$

Sabiendo que $\Lambda_X + \Lambda_R = 1000 \lambda_0 / CMC$, término que correspondería a la pendiente, S_1 , de la línea recta originada al graficar la conductividad específica vs. la concentración de detergente, bajo la CMC, y $\lambda - \lambda_0 / C_{RX} - CMC$ correspondería a la pendiente, S_2 , de la misma línea recta, pero sobre la CMC.

Introduciendo estas expresiones en las ecuaciones (39) y (40), con una posterior combinación de ambas, obtenemos fi-

nalmente :

$$1000 S_2 = \frac{(n-m)^2}{n^{4/3}} (1000 S_1 - \Lambda_X) - \frac{n-m}{n} \Lambda_X \quad (46)$$

A partir de esta expresión es posible calcular m , siempre que se estime un valor para n (número de agregación). Según Evans ³⁷, n puede ser determinado en forma aproximada de acuerdo a la ecuación siguiente :

$$n = \frac{4}{3} \frac{\prod 1^3 N d}{10^{23} M} \quad (47)$$

en la cual el término $\frac{4}{3} \prod 1^3$, representa el volumen del interior hidrocarbonado de la micela, siendo 1 la longitud de la cadena hidrocarbonada del anfifílico con un peso molecular M y una densidad d .

El grado de disociación micelar, α sería entonces calculado a partir de la expresión :

$$\alpha = \frac{n-m}{n} \quad (48)$$

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y Reactivos.

Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr). Matheson Coleman and Bell. Fue recristalizado dos veces desde mezclas etanol-éter.

Laurilsulfato de sodio (NaLS). JT/Baker Chemical Co. Recristalizado dos veces desde etanol.

p-toluidina. Merck p.a. Recristalizado en agua.

Alizarina, Azul de timol. Hopkin & Williams Ltd. p.a.

Hidróxido de tetradeciltrimetilamonio (TTAOH). JT/Baker Chemical Co.p.a. Solución 5 M.

Hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTAOH). Este reactivo se preparó de la siguiente manera : en un vaso de precipitado conteniendo un cierto volumen de agua destilada, se mezclaron nitrato de plata e hidróxido de sodio, con un ligero exceso de este último. El exceso de NaOH fue eliminado con lavados sucesivos con agua destilada. Al óxido de plata obtenido se le hizo reaccionar con una solución concentrada de CTABr, teniendo cuidado de evitar la presencia de CO_2 lo que se consiguió trabajando en ambiente de N_2 . Tanto el exceso de óxido de plata como el bromuro de plata formados durante la reacción fueron separados de la solución de CTAOH mediante filtración. La solución de CTAOH obtenida fue valorada mediante dos técnicas analíticas independientes. Con la

primera se valoró la concentración de iones OH^- mediante titulación ácido-base y con la segunda se determinó la concentración de CTA^+ mediante precipitación con exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, seguida de la determinación espectrofotométrica del exceso de dicromato.

3.2. Procedimiento

3.2.1 Determinación de las constantes de disociación de ácidos débiles en presencia y ausencia de detergente.

La obtención de K_a en agua mediante el uso de la ecuación (11) requiere la medición de las absorbancias, a una longitud de onda apropiada, de soluciones con idéntica concentración total de sustrato (2×10^{-4} , $1,8 \times 10^{-5}$ y 6×10^{-5} M para p-toluidina, azul de timol y alizarina, respectivamente) y con diferentes pH cercanos a su pK.

Una vez conocido el pKa del ácido en el agua es posible medir el efecto de detergentes sobre dicho pK manteniendo constante tanto la concentración total del ácido como el pH (con un valor de este último parámetro cercano a el respectivo pK). Las concentraciones de los ácidos fueron las mismas usadas para la determinación del pK en agua y las concentraciones de detergente (CTABr, CTAOH, TTABr, TTAOH y NaLS) variaron entre 0 y 3×10^{-2} M. Finalmente el pH fue mantenido constante a 12,2 (alizarina), 4,5 (p-toluidina) y 2 (azul de timol) con solución de NaOH, tampón acetato y HCL, respectivamente.

3.2.2 Determinación de las constantes de asociación de la alizarina a micelas de CTA y TTA.

El cambio que experimentan los espectros de algunos sustratos al pasar de la fase acuosa a la micelar puede ser usado indirectamente para obtener la fracción de sustrato asociado a la micela. El método supone que el cambio gradual de absorbancia es debido a la inclusión del sustrato en la micela en donde posee una absorptividad ϵ_m diferente al que tiene en agua ϵ_a . Esta propiedad la presenta la alizarina (Figuras 2 y 3) en sus tres formas (no iónica, mono y dibásica) en la presencia de micelas de TTABr y CTABr. Para la especie totalmente ionizada se ajustó el pH a 13,3 con solución de NaOH 1 M, con un rango de concentración de detergente de 0 a 4×10^{-2} , leyéndose sus absorbancias a una longitud de onda de 560 nm. Para la especie monoiónica, se ajustó el pH a 9,2 con tampón fosfato 0,01 M y concentración de detergente de 0 a 1×10^{-2} , leyéndose su absorbancia a 355 nm. Con el objeto de trabajar en las mismas condiciones de fuerza iónica que a pH 13,3 se le adicionó NaF 1 M. Finalmente, para la especie no disociada se ajustó el pH con solución de HCL 1 M, con una variación de concentración de detergente desde 0 a 3×10^{-2} M. Debido a la muy baja solubilidad de la alizarina en estas condiciones de pH, fue necesario filtrar por Millipore de 0,45 u, antes de efectuar las lecturas de absorbancias a 380nm. En este caso particular el tratamiento usado corresponde al presentado en sección 2.2.

Figura 2. Espectros de la alizarina
 6×10^{-5} M en medio acuoso
y micelar a pH 9.2

- a. Medio acuoso.
- b. En CTABr.

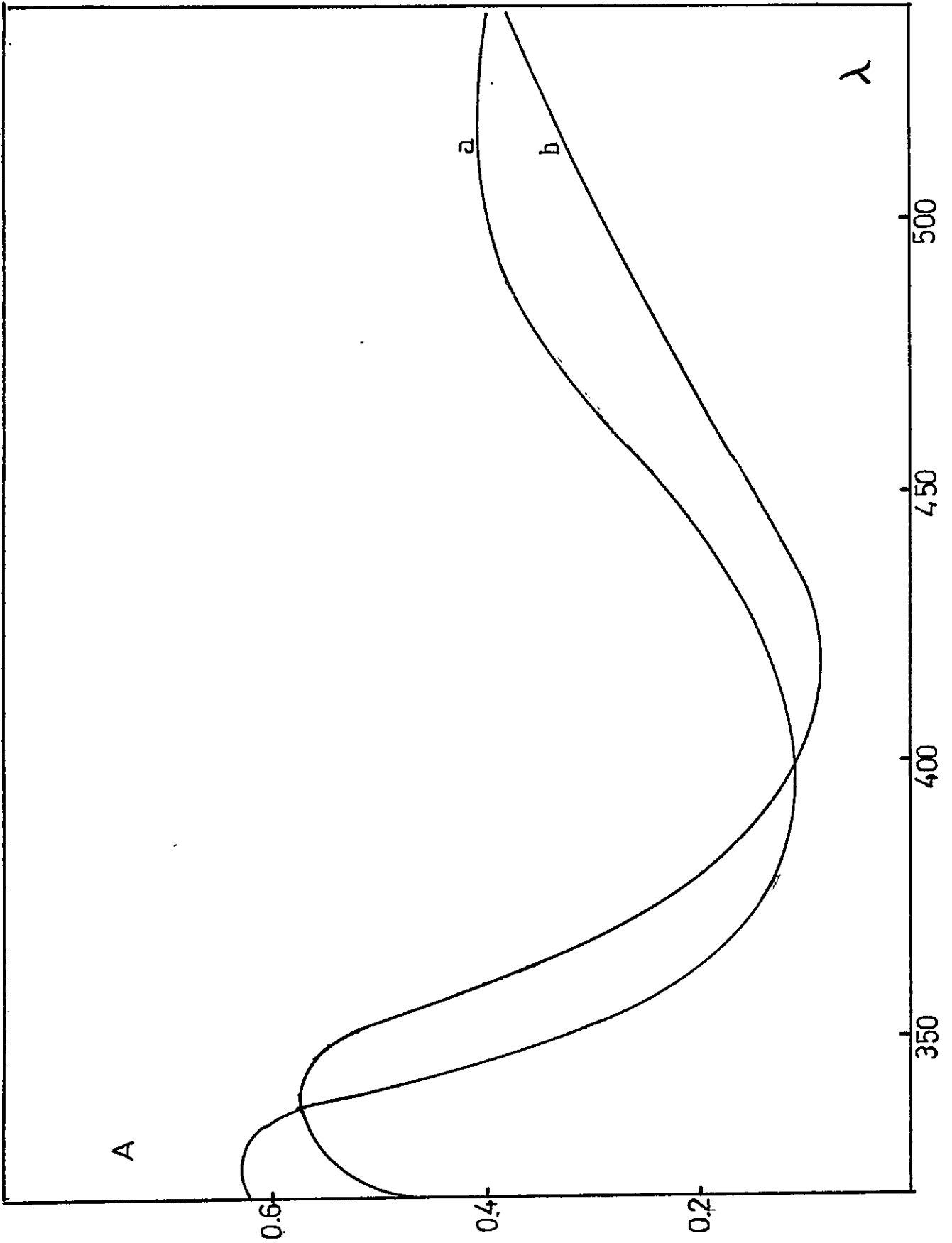
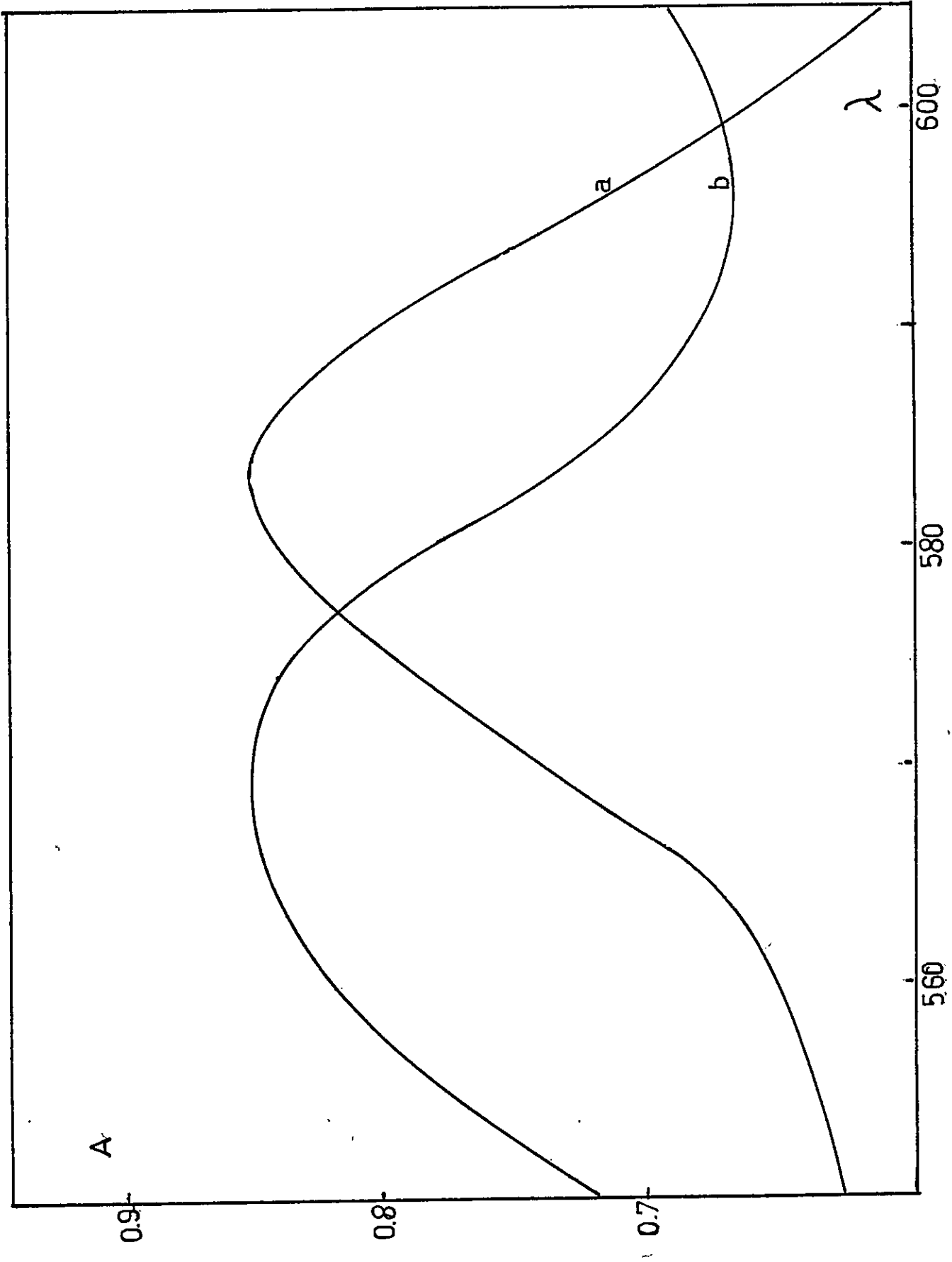


Figura 3. Espectros de la alizarina
 6×10^{-5} M en medio acuoso
y micelar a pH 13.3

a. Medio acuoso.

b. En CTABr.



3.3. Determinación del grado de ionización micelar.

De acuerdo a la ecuación (42), la determinación de α implica efectuar mediciones de las conductividades y movilidades iónicas de los detergentes CTAX. Para el primer caso se usó un puente de conductividad electrolítica Tinsley 4896, con un electrodo de constante de celda de 1cm^{-1} , a 25°C y 1000Hz . La concentración usada para cada ocasión varió de 0 a $1 \times 10^{-2}\text{M}$.

Las mediciones de las distintas movilidades micelares se realizaron haciendo uso de una celda (Figura 4) que es una modificación de la usada por Mysels et al. (Figura 5). En esencia el método consiste en determinar la disminución de la concentración de micelas marcadas con algún colorante en el tubo capilar horizontal después que a través de él circuló una cantidad conocida de corriente.

La celda consta de un tubo capilar central horizontal limitado por las llaves de tres salidas 1 y 2. A ambos lados van ubicados dos tubos verticales adyacentes, quienes mediante una rama lateral curva van conectados a los vasos donde van los electrodos. Finalmente, existen dos pequeños embudos superiores conectados al sistema por las llaves 3 y 4.

El tubo capilar central es llenado con solución de detergente, en la cual se ha solubilizado una cierta cantidad de Orange OT. Este colorante es completamente insoluble en agua, pero soluble en micelas de tal suerte que el desplazamiento micelar en un campo eléctrico puede ser seguido mediante la determinación de la absorbancias debidas al Orange OT a 495nm . Al terminar el proceso de llenado se cierran las llaves 1 y 2. Los

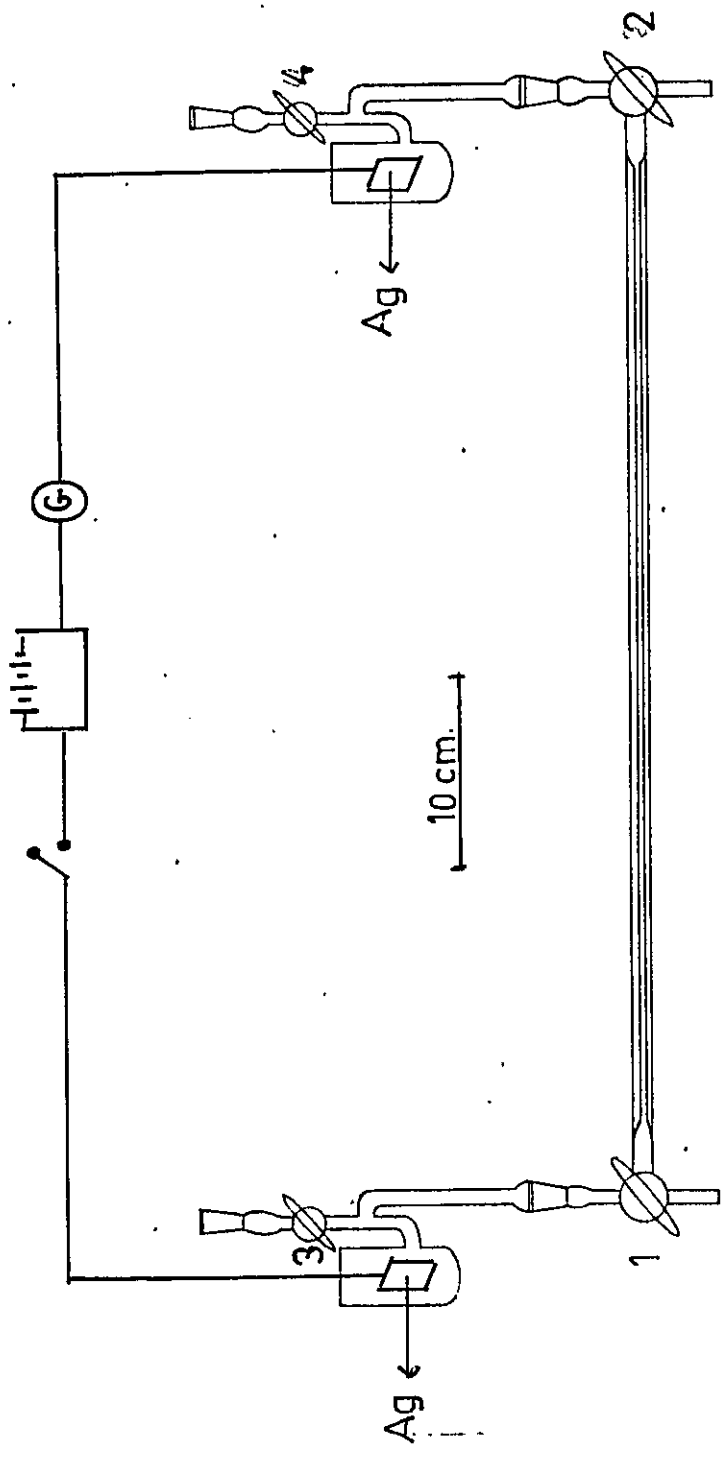


Figura 4.- Representación esquemática de la celda usada para medir las moviidades micelares.

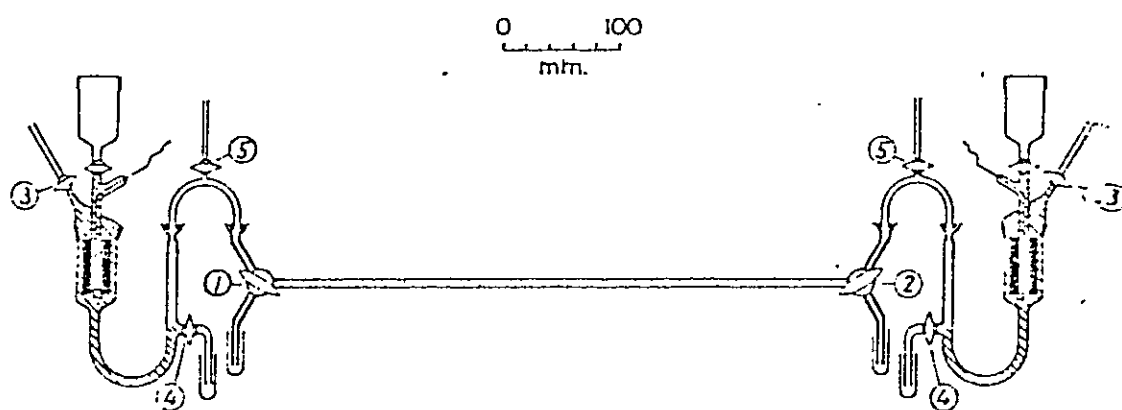


Figura 5.- Representación esquemática de la celda usada por Mysels, Stigter y Hoyer para medir movilidades micelares.

tubos adyacentes verticales son llenados por los embudos superiores con solución de detergente que no ha sido marcada con el colorante. Al alcanzar los niveles de las llaves 3 y 4 con esta solución, se procede a cerrarlas. La rama lateral curva ha sido previamente llenada con una solución solidificada de agar-agar al 1 % en solución de nitrato de amonio, la cual sirve de puente salino. Esta es una de las diferencias principales con la celda usada por Mysels, ya que sólo posee uniones líquidas entre sus secciones. Los vasos donde se colocan electrodos de plata han sido previamente llenados con una solución saturada de NaCl.

Todo el aparataje, principalmente el tubo capilar central, es inmerso en un baño termostatado a 25°C , a diferencia de la otra celda, quien es usada en ambiente de aire termostatado.

Después de un tiempo prudente para alcanzar el equilibrio térmico, se procede a realizar las conexiones necesarias para cerrar el circuito. El potenciómetro y el Digital Multimeter van conectados en serie al circuito.

Efectuadas estas operaciones, se procede a abrir las llaves 1 y 2 para comunicación del tubo central al resto del sistema, con lo cual el circuito queda totalmente cerrado. En este punto, se entrega el potencial eléctrico, unos 300 voltios, necesarios para obtener una intensidad de corriente fácilmente medible por el Multimeter y que permita el flujo de las especies iónicas hacia sus respectivos electrodos. Debido a las fluctuaciones en la intensidad de corriente, ésta se midió a intervalos frecuentes. El tiempo empleado en realizar estos procesos elec-

troquímicos dependió esencialmente de las distintas movilidades de cada especie y osciló entre una a tres horas.

Al finalizar el proceso, se procedió a cerrar las llaves 1 y 2 desconectando el tubo capilar central al resto del aparato y sacándolo del baño. Después de una limpieza adecuada, se recogió la solución contenida en él, leyéndose inmediatamente su absorbancia en el espectrofotómetro Beckman DU-2 a 495 nm. A partir de los valores de las absorbancias, conductividades y cantidad de corriente, es posible calcular las movilidades micelares y el grado de ionización micelar de acuerdo con ecuación (42).

RESULTADOS Y DISCUSION

Previo al estudio del efecto de micelas sobre el pK de la alizarina, azul de timol y p-toluidina fue necesario determinar los correspondientes valores de pKa en agua. Los resultados se muestran en Tabla 1.

En la Tabla se observa que los valores del pKa₂ de la alizarina y el pKa₁ del azul de timol permiten ajustar el pH de sus soluciones con NaOH o HCl obiándose de esta forma el uso de tampones y la consiguiente inclusión de otras concentraciones que dificultarían aún más la interpretación de los resultados.

El efecto de CTABr y el TTABr sobre el pKap₁ de la alizarina dibásica se muestra en la Figura 6. Allí se observa que en ambos casos el pKap₁ disminuye con el aumento de la concentración de detergente hasta alcanzar un mínimo.

El descenso en el pKap₁ (incremento en la constante de disociación) podría intentarse ser explicado en base a lo menos tres efectos : a) debido a que las micelas iónicas son capaces de sorber (para no especificar el lugar de la ubicación del soluto) diferentes tipos de moléculas. Esta capacidad de sorción depende grandemente de la naturaleza del soluto y, en especial, de su carácter hidrófobo y/o iónico. Si al carácter iónico opuesto al de la micela se suma un efecto hidrófobo, la molécula que lo posea se sorberá mucho mejor que la misma molécula sin carga o con carga igual a la micelar. Tal es el caso de los ácidos débiles con carácter hidrófobo, los que al estar parcialmente ioni

Tabla 1.- Constante de disociación (Ka) de la alizarina, azul de timol y p-toluidina.

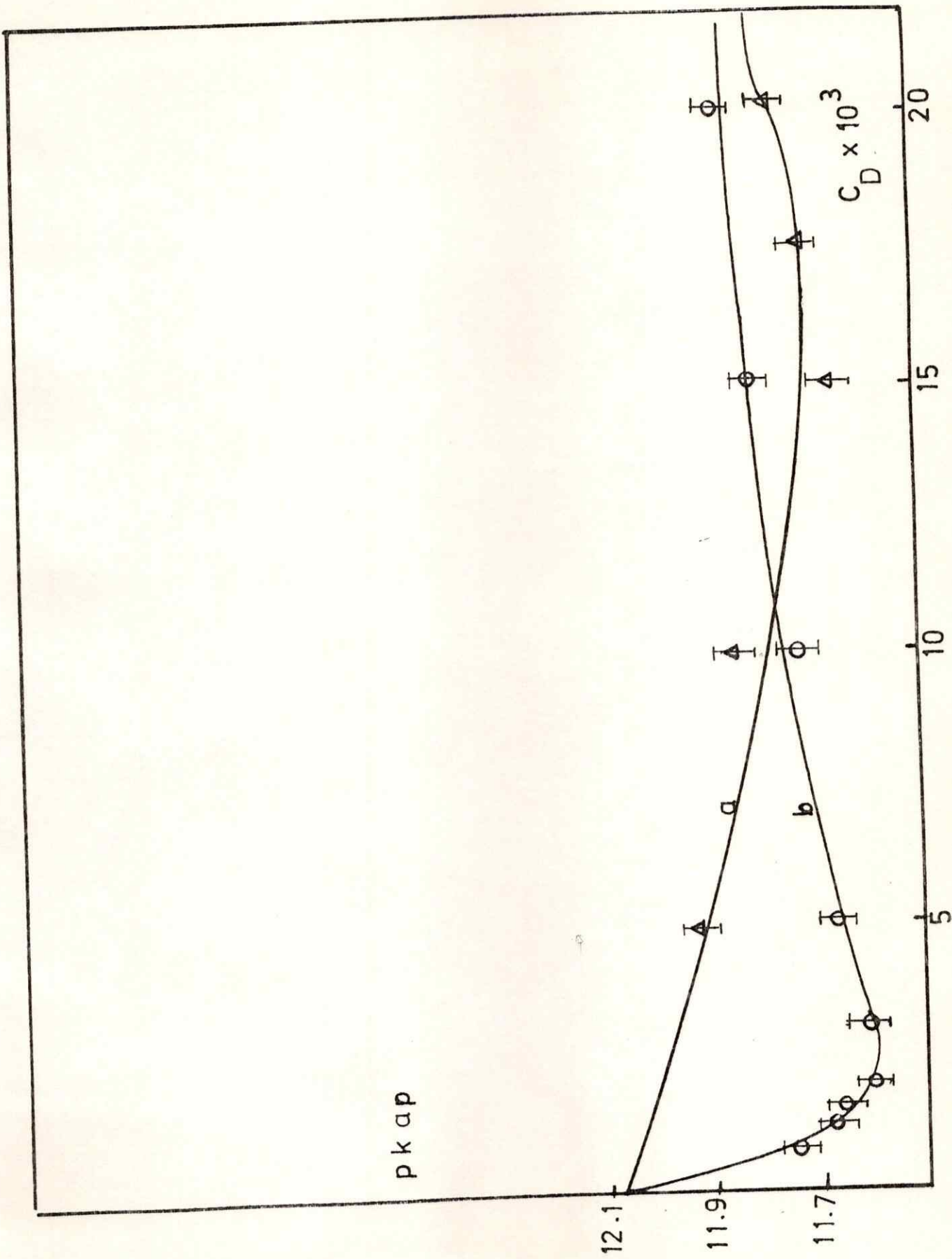
Sustrato	λ_1 nm	λ_2	p Ka ₁	p Ka ₂
Alizarina	460	577	6.7	12,06
Azul de timol	550	-	1.5	8.97*
p - toluidina	285	-	4.6	-

* Dato de la bibliografía 38

Figura 6.- Valores de ρK_{ap} de la alizarina 6×10^{-5} M a pH 12.2
en presencia de CTABr y TTABr.

a. TTABr

b. CTABr



pk ap

$C_D \times 10^3$

a

b

zados existirán en sus formas iónicas y no iónicas, de las cuales la iónica se sorberá preferentemente a micelas de signo opuesto, lo que conduciría a un cambio en el grado de ionización del ácido débil, b) los iones hidróxilo y protones también estarían sorbidos en la fase micelar, ayudando a aumentar o disminuir la disociación ya sea si se trata de micelas catiónicas o aniónicas y c) un último factor que podría también afectar el pK_{ap} . es el pK intrínseco del ácido puede ser diferente en la fase micelar que en la fase acuosa por encontrarse en un entorno diferente.

Todas estas consideraciones conducen a la definición ya antes dada de un pK aparente cuyo significado es enteramente operacional en el sentido de que las concentraciones del ácido, del anión y de los protones involucrados en la disociación del ácido corresponden a la solución como un todo y no a la fase micelar como fuese de desear.

El incremento observado después del mínimo podría explicarse cualitativamente en base a la existencia de un posible intercambio iónico entre el ión Br^- y los iones OH^- y el Br^- con el anión del ácido. Al aumentar la concentración de detergente implicaría no sólo aumentar la concentración micelar sino también la del Br^- , el que empezaría a interactuar y desplazar de la superficie micelar tanto a los iones OH^- como a los iones del ácido, lo que indudablemente haría disminuir el grado de ionización y por ende aumentar el pK_{ap} .

La explicación precedente sólo es posible darla en las condiciones que no impliquen la presencia de contraiones diferentes a los usados en nuestras condiciones, como sería el caso de experiencias hechas en presencia de tampones.

Se conoce que el intercambio iónico entre Br^- y OH^- en micelas de CTA está altamente favorecido hacia Br^- ³³, lo que significa que pequeñas concentraciones de iones Br^- pueden desplazar fácilmente al OH^- desde la superficie micelar^{26, 29, 33}. Por otro lado se podría esperar que dada la naturaleza hidrofóbica de la alizarina dibásica ésta no fuese tan fácilmente desplazada por los iones Br^- tal como se demostrará más adelante. En consecuencia, la contribución principal al mínimo debiera provenir del desplazamiento de los iones OH^- por la concentración creciente de iones Br^- que acompaña al aumento de concentración de detergente.

Cabe señalar que otros sistemas tales como p-alquilfenóxicos también presentan un mínimo en su pK_{ap} al aumentar la concentración micelar²⁶.

Otro aspecto que puede inferirse de la Figura 6, es que el efecto de las micelas de CTABr sobre el pK_{ap} de la alizarina es mayor que en el caso del TTABr. Este hecho podría interpretarse en función de que la alizarina estaría más asociada a las micelas de CTABr que a las de TTABr. Para tratar de comprobar esta hipótesis se midieron las constantes de asociación del sustrato en sus tres formas a micelas de TTABr y CTABr. Los resul-

tados obtenidos fueron de 190, 563 y 1042 (alizarina-TTA) y 672, 5930 y 9780 (alizarina-CTA) para las formas ácidas, mono y dibásicas, respectivamente.

De esta manera se podría concluir que el efecto micelar sobre el equilibrio ácido-base dependería entre otros factores, de la magnitud de la incorporación de los solutos a la fase micelar.

El hecho de conocer las constantes de asociación, nos permite determinar las energías libres de transferencias ($\Delta\mu^\circ$) del sustrato desde la fase acuosa a la micelar, haciendo uso de la expresión 2, 39, 40.

$$\Delta\mu^\circ = \mu_m^\circ - \mu_a^\circ = -R T \ln 55,5 - R T \ln K_i$$

desde la cual se obtienen los valores para $\Delta\mu^\circ$ (Kcal/mol) mostrados en Tabla 2.

Los resultados para los $\Delta\mu^\circ$ muestran en primer término que la alizarina en sus tres formas se ve más favorecida energéticamente en su asociación a las micelas de CTA que las de TTA. Esta mayor interacción entre la alizarina con micelas de CTA que con micelas de TTA estaría explicando el hecho de que el mínimo aparezca a concentraciones mucho más bajas de CTA que de TTA ya que el sustrato necesita mayor concentración de TTA para asociarse totalmente a las micelas.

Otro aspecto que puede inferirse de los valores obteni-

Tabla 2.- Energías libres de transferencia ($\Delta\mu^{\circ}$) de la alizarina desde la fase acuosa a la micelar (Kcal/mol).

	TTABr	CTABr
Alizarina no iónica	- 5.49	- 6.23
Alizarina monoiónica	- 6.12	- 7.57
Alizarina di iónica	- 6.54	- 7.87

dos para las energías libres de transferencias, es que la presencia de una carga (alizarina monobásica) en relación a la especie no iónica, implica que la incorporación de la alizarina desde agua a micelas de CTA y TTA se ve mucho más favorecida energéticamente. Este incremento en la energía libre de transferencia representaría la interacción coulombica entre la carga univalente negativa del sustrato y la carga superficial de las micelas de CTA y TTA. A este respecto es necesario destacar que la diferencia entre la interacción electrostática entre el monoanión y el dianión de la alizarina con las micelas de CTA y TTA difieran muy levemente y en no más de 0,3 Kcal/mol. Este hecho es enteramente nuevo y difícil de explicar e interpretar en base a los modelos conocidos lo que sugiere que el comportamiento de los dianones en la superficie micelar será diferente al que presentan los monoaniones.⁴¹

Por otro lado, la similitud en la contribución electrostática para la transferencia del mono y dianión de la alizarina a las micelas de TTA como de CTA sugiere fuertemente que dichos iones se ubicarían a la misma distancia de la superficie micelar experimentando igual interacción electrostática. Lo anterior también significaría que los potenciales superficiales de micelas de CTA y TTA son muy semejantes lo que estaría de acuerdo con el hecho de que los grados de ionización micelares resulten muy similares, tal como se muestra más adelante. También se puede señalar que la diferencia entre las energías libres de

transferencias de la alizarina iónica y no iónica a micelas de CTA (-1,34 KCal/mol) de valores similares al de los sistemas ácidos benzoicos - benzoatos (-1,13 Kcal/mol), fenoles y fenó_lidos (-1,13 KCal/mol) en micelas de CTABr⁴⁰ sugiriendo que el efecto electrostático en estos sistemas es independiente del soluto sorbido y del tipo de carga de las micelas. Este último hecho sería avalado por el valor obtenido para el sistema formado por anilinas, e iones anilínicos en micelas aniónicas de NaLS (-1,23 Kcal/mol).

El comportamiento anterior es consistente con la sugerencia que uno de los principales factores que juegan en la incorporación de los solutos a las micelas es debido a contribuciones hidrofóbicas.

Una forma experimental de verificar de que el mínimo en las curvas de pK_{ap} versus la concentración de detergente sea debido a la expulsión del OH^- por las cantidades crecientes de iones Br^- es usar un sistema en que el único contraión presente sea el ión OH^- .

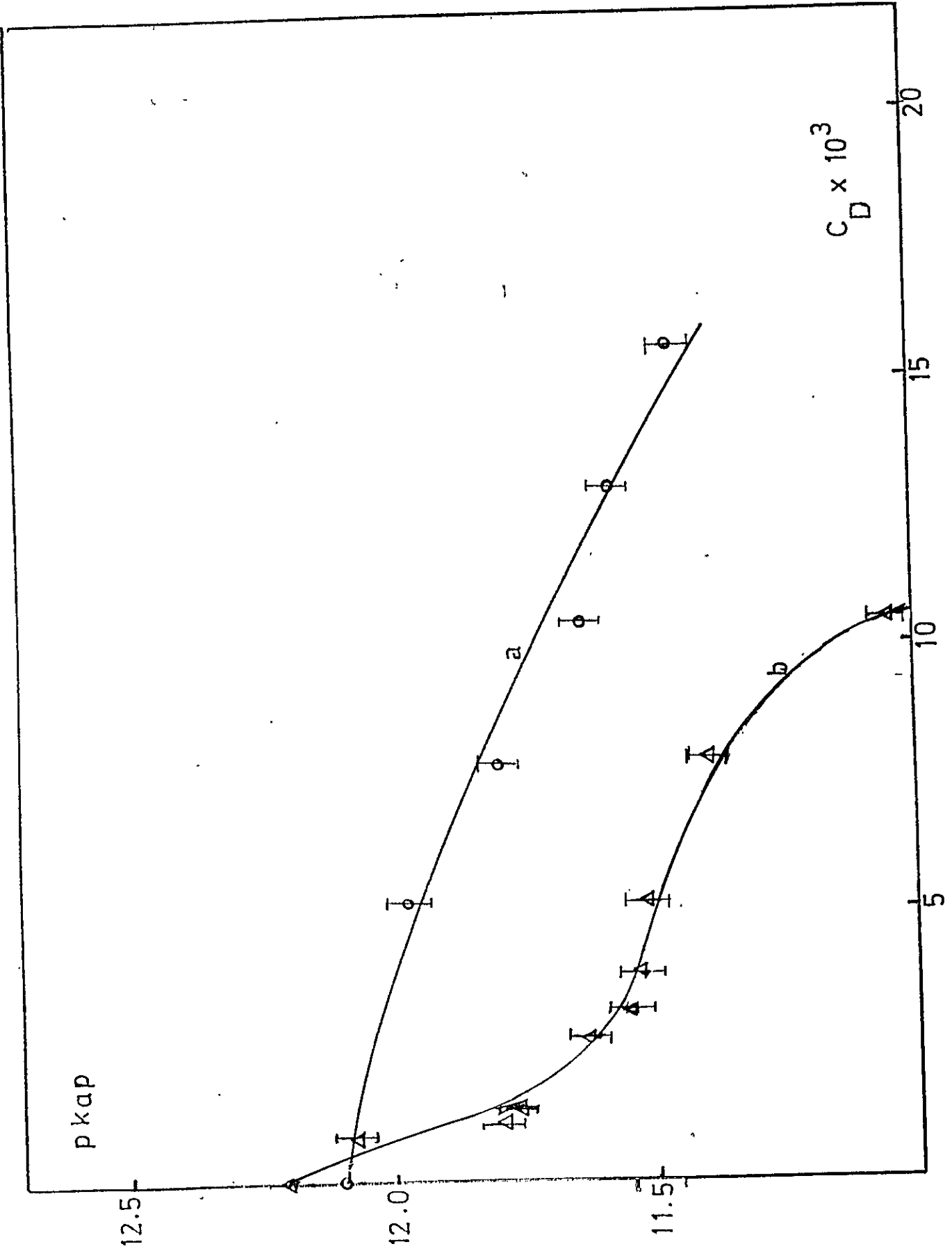
Un sistema que cumple con estas condiciones es el formado por alizarina dibásica con un pK_a de 12,1 (Tabla 1) en presencia de CTAOH o TTAOH.

El efecto de estos detergentes sobre el pK_{ap} de la alizarina a pH 12,2 ajustado con NaOH se muestra en la Figura 7. y Tablas 12 y 13. Los resultados indicarían que los pK_{ap} disminu -

Figura 7.- Valores de pK_{ap} de la alizarina 6×10^{-5} M a pH 12.2 en presencia de TTAOH y CTAOH.

a. TTAOH

b. CTAOH



yen constantemente sin pasar a través de un mínimo aún a concentraciones de CTAOH o TTAOH superiores a 10^{-2} M.

El comportamiento observado en la Figura 7 estaría avalando la aplicabilidad del modelo de intercambio iónico para explicar el mínimo de las curvas pK_{ap} . vs. concentración de CTABr. Al no existir los iones Br^- u otro anión que podría desplazar a los iones OH^- sorbidos en la superficie micelar, el aumento en la concentración de detergente implicaría sólo un aumento en la asociación del sustrato a las micelas hasta llegar a ser totalmente incluido en ellas. En estas condiciones se alcanzaría una constancia en el pK_{ap} . Desgraciadamente tales condiciones no se pudieron obtener experimentalmente debido a que la máxima concentración de tanto CTAOH como TTAOH no pudo ser mayor que aquella necesaria para obtener un pH igual a 12,2. El aumento en la disociación del indicador se explicaría entonces como debidas al incremento en la concentración de iones OH^- en la superficie micelar, y a una mayor incorporación del sustrato a la fase micelar.

Los resultados obtenidos también denotan la presencia de dos efectos adicionales producidos por los detergentes sobre la alizarina. A concentraciones bajas de detergente inferiores a la C.M.C., se producía una disminución en la absorbancia que podría haber sido interpretado como un aumento en el pK_{ap} . Sin embargo, una cuidadosa observación de las soluciones permitió detectar la formación de una turbidez debido probablemente a la

formación de un compuesto poco soluble entre la alizarina y el CTA, el cual se solubilizaría con el aumento de la concentración de detergente, por la presencia de las micelas. Esto estaría en directa relación a lo reportado por diversos autores sobre la interacción entre los detergentes y colorantes especialmente indicadores ácido-base. 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24

Por sobre la C.M.C. el efecto producido correspondería al analizado anteriormente con la ausencia (CTAOH y TTAOH) y presencia (CTABr y TTABr) del valor mínimo en el pK_a.

Con el objeto de verificar la generalidad de los fenómenos observados, es decir si se cumple en ambos extremos de pH y en presencia de las micelas aniónicas, se trabajó con el indicador azul de timol que poseía los mismos requisitos de la alizarina pero ahora con un pK cercano a 2, que de nuevo garantiza hacer ajustes de pH sin recurrir a tampones. Los detergentes usados fueron el CTABr (catiónico) y NaLS (aniónico).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3 y en la Figura 8. En ellas se puede observar que el efecto producido por el detergente aniónico es totalmente opuesto al catiónico. Mientras el aniónico aumenta significativamente el pK_a en casi dos unidades, el catiónico lo disminuye en cerca de 1.5 unidades.

El aumento en el pK_a del azul de timol en presencia de NaLS podría ser explicado en base a que la concentración superficial de protones en micelas aniónicas debiera ser considera-

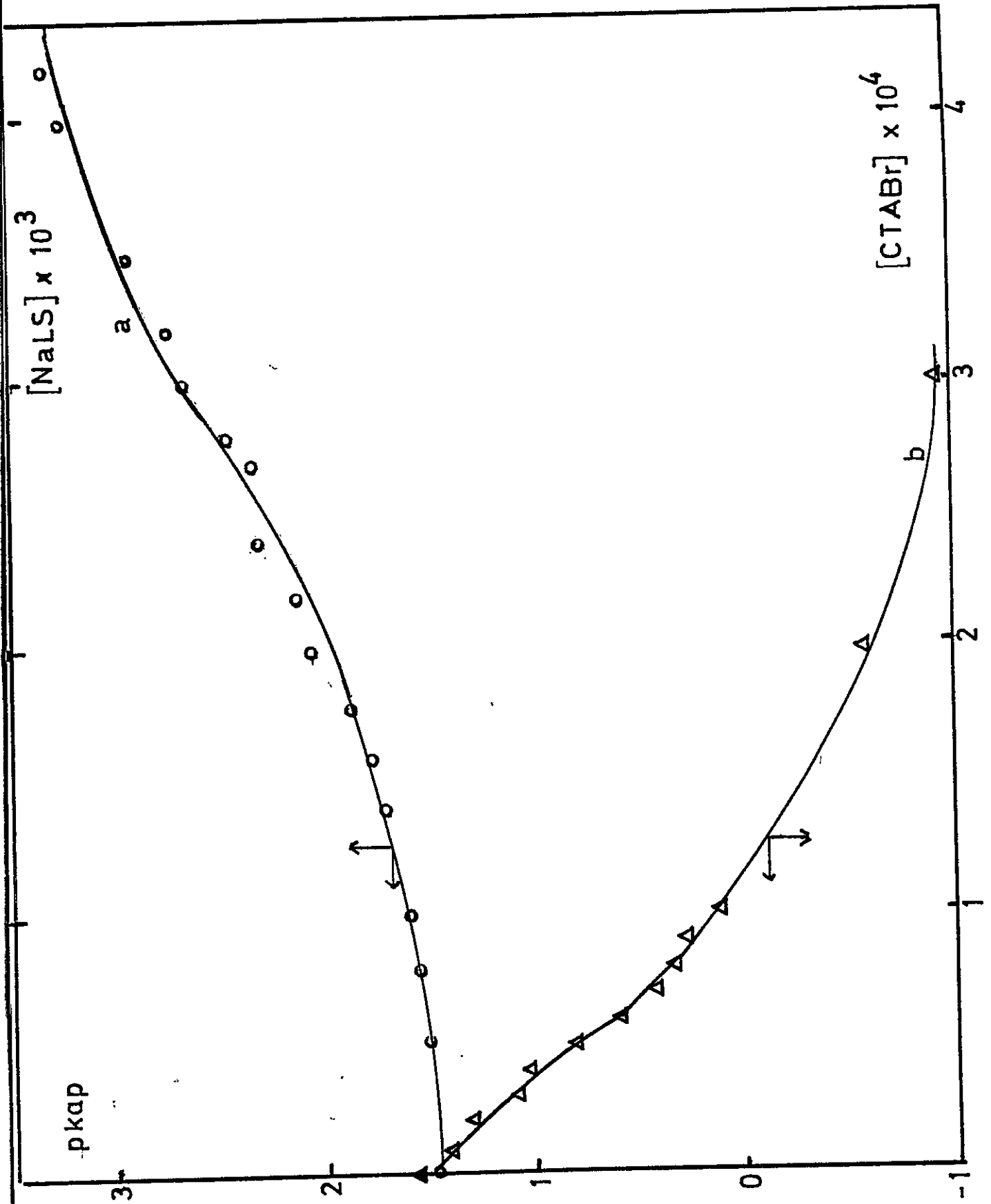
Tabla 3. Constante de ionización aparente del azul de timol en presencia de CTABr y NaLS ($[\text{Azul de Timol}] = 1,67 \times 10^{-5}$ a pH 2 ajustado con solución de HCl).

$[\text{NaLS}] \times 10^3$	A_{550}	pKap	$[\text{CTABr}] \times 10^4$	A_{550}	pKap
0.0	0.163	1.48	0.00	0.367	1.53
0.5	0.168	1.49	0.05	0.354	1.48
0.8	0.171	1.51	0.10	0.332	1.41
1.0	0.201	1.61	0.20	0.295	1.29
1.4	0.238	1.73	0.30	0.237	1.10
			0.40	0.221	1.05
1.8	0.279	1.85	0.50	0.155	0.80
2.0	0.352	2.05	0.60	0.127	0.64
			0.70	0.090	0.43
2.4	0.434	2.29	0.80	0.081	0.36
			0.90	0.075	0.31
2.8	0.485	2.45	1.00	0.060	0.14
			2.00	0.032	- 0.58
3.2	0.550	2.73	3.00	0.028	-
3.5	0.585	2.94	5.00	0.028	-
4.0	0.615	3.23	20.00	0.028	-
4.2	0.622	3.34	40.00	0.028	-
5.0	0.650	-			
10.0	0.650	-			
30.0	0.650	-			
50.0	0.650	-			

Figura 8.- Valores de pK_{ap} del azul de timol en presencia de NaLS
y CTABr.

a. NaLS

b. CTABr

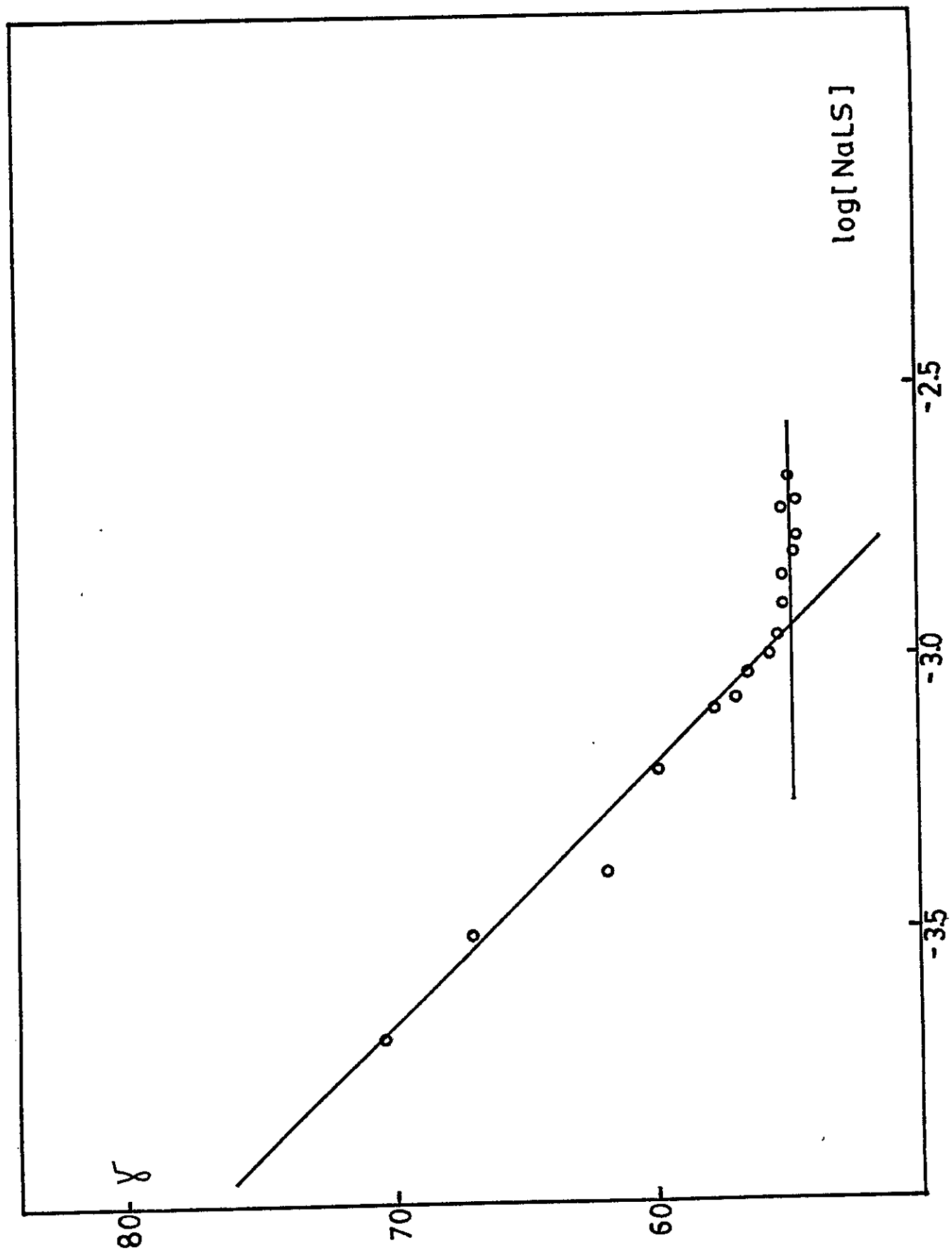


blemente mayor que en el seno de la solución. Por otro lado la especie aniónica del azul de timol será repelida de la superficie micelar en tanto que la especie neutra debiera ser sorbida. De estas dos consideraciones resultaría entonces que las micelas aniónicas estabilizarían la especie neutra conduciendo a una menor disociación y por tanto a un aumento en el pK_{ap} .

Por analogía con respecto al mínimo en el pK_{ap} , observado para la alizarina en presencia de CTABr se podría esperar un máximo en el pK_{ap} del azul de timol en presencia de NaLS. Sin embargo, esto no se observa (Figura 8) y una posible explicación para ello radicaría en el hecho de que los protones compiten tanto o más fuertemente que los iones Na^+ por la superficie de micelas de NaLS.

También se observa en la Figura 8 que el efecto del detergente aniónico sobre el pK_{ap} del azul de timol se mantiene prácticamente constante hasta una concentración relativamente alta de NaLS (aproximadamente 1×10^{-3} M) a partir de la cual el efecto se hace más marcado. Es razonable pensar que esta concentración corresponda a la C.M.C del detergente en las condiciones experimentales usadas, es decir que el efecto sobre el pK_{ap} sea exclusivamente micelar. Con el objeto de probar esta hipótesis se determinó la C.M.C del detergente en iguales condiciones en que se midieron los pK_{ap} mediante el método de tensión superficial. En figura 9 se muestran los resultados y el valor de la C.M.C obtenido de la intersección de las dos rectas de la Figura arroja un valor para la C.M.C de $1,2 \times 10^{-3}$ M, el que es muy simi-

Figura 9 - Valores de χ^A de una solución de azul de timol vs. la concentración de NaLS.



lar a la concentración a la cual el pK_{ap}. comienza a variar en forma más pronunciada.

Es interesante hacer notar que la C.M.C del NaLS en agua es de 8×10^{-3} M lo que implica que la adición de HCl y azul de timol afectan notoriamente a la C.M.C del NaLS.

Con respecto al efecto del CTABr sobre el pK_{ap}. del azul de timol se observa que este comienza a concentración tan baja como 1×10^{-5} M (Figura 8 y Tabla 3) lo que sugiere que el efecto no es micelar sino que de otra naturaleza. En efecto una cuidadosa observación de las soluciones reveló la existencia de un fino precipitado que pudo ser separado mediante filtros Milliporos. Al ser esto así, es indudable que la formación de un compuesto insoluble probablemente de forma CTA-azul de timol monobásico, desplazaría el equilibrio ácido-base hacia una mayor ionización con la consiguiente disminución del pK_{ap}.

La confirmación definitiva de la formación de compuestos poco solubles se obtuvo después de la determinación de los productos de solubilidad del alizarinato-CTA y azul de timol - CTA, basados en la suposición de una relación 1 : 2 y 1 : 1, respectivamente. Los valores obtenidos y calculados de acuerdo a las ecuaciones (29) y (34) fueron de $4,8 \times 10^{-14}$, $2,9 \times 10^{-10}$ y $6,6 \times 10^{-11}$ para los compuestos (CTA)₂ Alizarinato, (CTA) Alizarinato y (CTA) Azul de timol, respectivamente.

Los valores de estos Kps son decisivos en el sentido de que tal como debiera esperarse ellos son en primer lugar muy bajos y en segundo lugar que el Kps del (CTA) Alizarinato es alrededor de diez mil veces menor que los respectivos precipitados formados con los monoaniones tanto de alizarinato como de azul de timol.

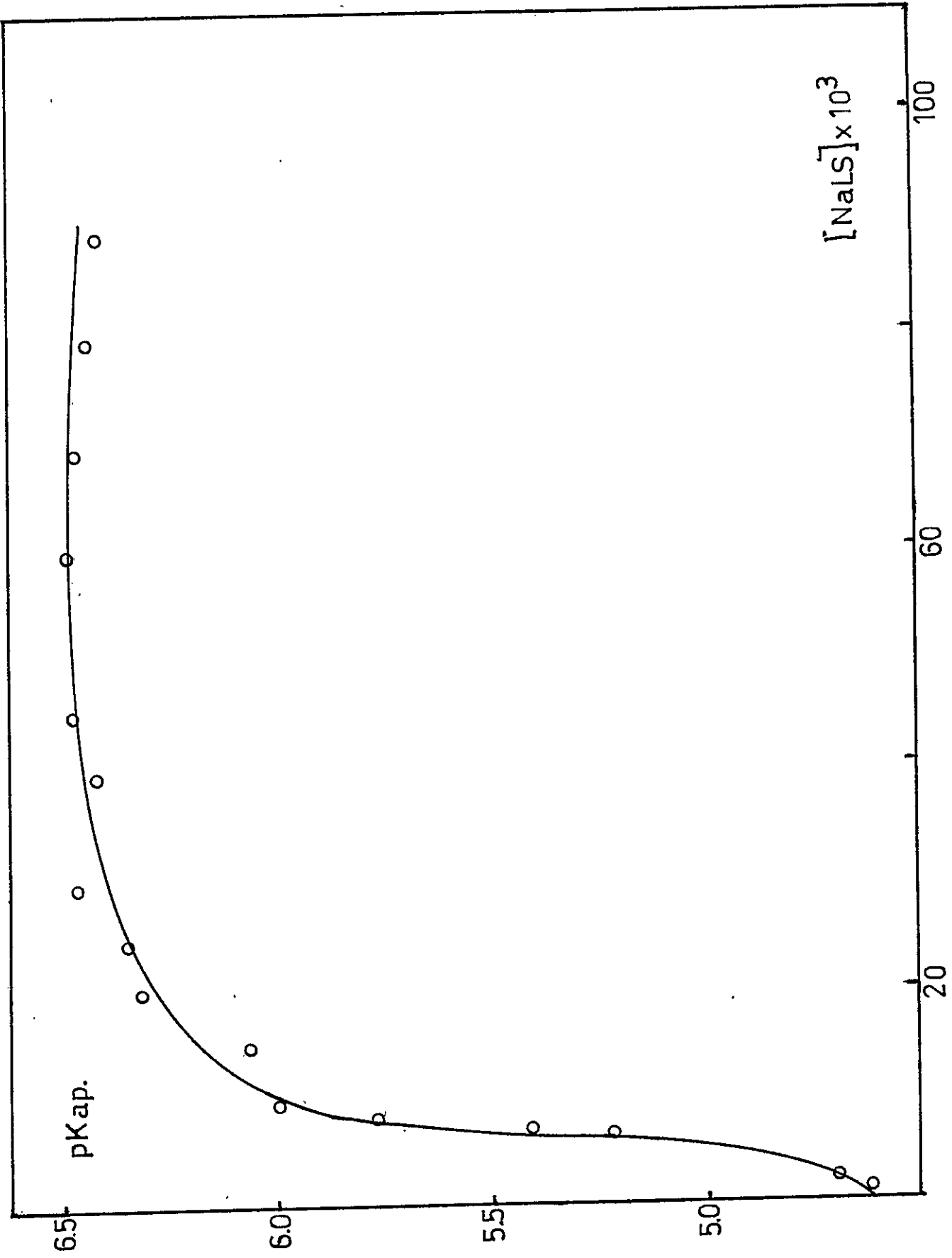
La diferencia en solubilidad sería explicable debido a que el (CTA)₂ Alizarinato contendría dos cadenas hidrofóbicas de 16 átomos de carbono en lugar de una sola que contendrían los dos otros compuestos. En esta forma, quedaría demostrado que el efecto del CTA a bajas concentraciones sobre el pKap. de los indicadores se debería a la formación de compuestos de muy baja solubilidad. A concentraciones sólo mayores que la C.M.C. el efecto puede ser atribuido a la gradual disolución de los precipitados producto de su incorporación en el interior micelar.

Como se mostrara anteriormente el pKap. del azul de timol siempre aumenta con el incremento de la concentración de las micelas aniónicas (Figura 8) hasta posiblemente alcanzar una constancia pero sin mostrar evidencias de pasar por el máximo.

Con el objeto de verificar si este comportamiento es más general se estudió el efecto del NaLS sobre el pKap. de la p-toluidina.

Los resultados se muestran en la Figura 10 en donde se observa que el pKap. aumenta rápidamente a bajas concentraciones de detergente para luego alcanzar un valor prácticamente constan-

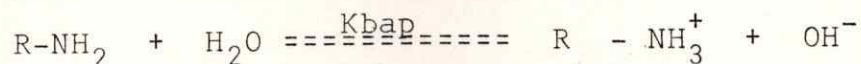
Figura 10.- Valores de pK_{ap} de la p-toluidina 4×10^{-4} M a pH 5.7
en presencia de NaLS.



te sin evidenciar la existencia de un máximo. Este comportamiento es completamente análogo al mostrado por el sistema NaLS-azul de timol. En ambos casos el efecto comienza en la C.M.C. ($1,2 \times 10^{-3}$) y el incremento del pK_{ap} es también de alrededor de dos unidades.

Lo anterior sugiere que este efecto podría también encontrarse en moléculas semejantes a las aquí estudiadas.

El efecto de NaLS sobre el pK_{ap} de la p-toluidina podría ser explicado en base al siguiente equilibrio:



La especie $R-NH_3^+$ sería sorbida por las micelas aniónicas produciendo un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha con el consiguiente aumento tanto en K_{bap} como en el pK_{ap} . El otro factor que estaría favoreciendo la disociación sería la presencia de los protones sorbidos en la superficie micelar.

Hasta aquí los resultados muestran que: a) El mínimo en las curvas pK_{ap} .vs.concentración de detergente sólo se observa cuando existe otra contraión (Br^-) además de los OH^- , (b) El mínimo es más pronunciado mientras más larga es la cadena hidrocarbonada del detergente catiónico (CTABr y TTABr), (c) No se observa un máximo en las curvas de pK_{ap} .vs.concentración de detergente aniónico.

Todo lo anterior podría racionalizarse en base a que los iones OH^- son fácilmente desplazables por los iones Br^- en tanto que los protones no son tan fácilmente removidos de las micelas aniónicas por los iones Na^+ , lo que estaría de acuerdo con la literatura 27,33.

Si esto fuese así, los iones hidróxilos serían probablemente fácilmente desorbidos desde la superficie micelar por otros contraiones tales como Br^- , Cl^- , NO_3^- , etc. Esto último implicaría que si estamos en la presencia de un sistema micelar cuyo contraión fuese el OH^- (caso específico del CTAOH) al agregarle una sal del tipo NaX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{SO}_4$) se debería esperar un desplazamiento del ión hidróxilo sorbido, por el respectivo anión de la sal. Este hecho implicaría por ejemplo, un aumento de la concentración del ión OH^- en la fase acuosa conduciendo a un aumento en el pH de la fase acuosa.

Por esta razón se midió potenciométricamente esta posible variación del pH. Los valores obtenidos se muestran en la Figura 11.

Los resultados muestran que existiría un pequeño desplazamiento del ión hidróxilo, reflejado en un aumento del pH, el cual no es de gran magnitud, aún a una concentración de sal del orden de 5×10^{-2} M.

El posible aumento del ión hidróxilo en la fase acuosa, también podría ser medido por métodos conductimétricos. Para ello se trabajó a una concentración constante de detergente, superior a la C.M.C, y aumentando gradualmente la concentración de sal. La variación en la conductividad podría ser cuantificada en base al siguiente modelo :

$(\text{CTA})_{\text{CMC}}^m$	OH^- libre	X^- inicial
	Na^+	

=====

OH^- liberado
X^- libre final
λ residual

Figura 11.- Valores de $[OH^-]$ libre de una solución de CTAOH 5×10^{-2} M vs. concentración de NaX (X= Cl, Br, NO_3 , SO_4) adicionado.

- a. $NaNO_3$
- b. Na_2SO_4
- c. NaBr
- d. NaCl

$[\Theta H] \times 10^2$
libre

$[\text{NaX}] \times 10^2$

a
b
c
d

5.5

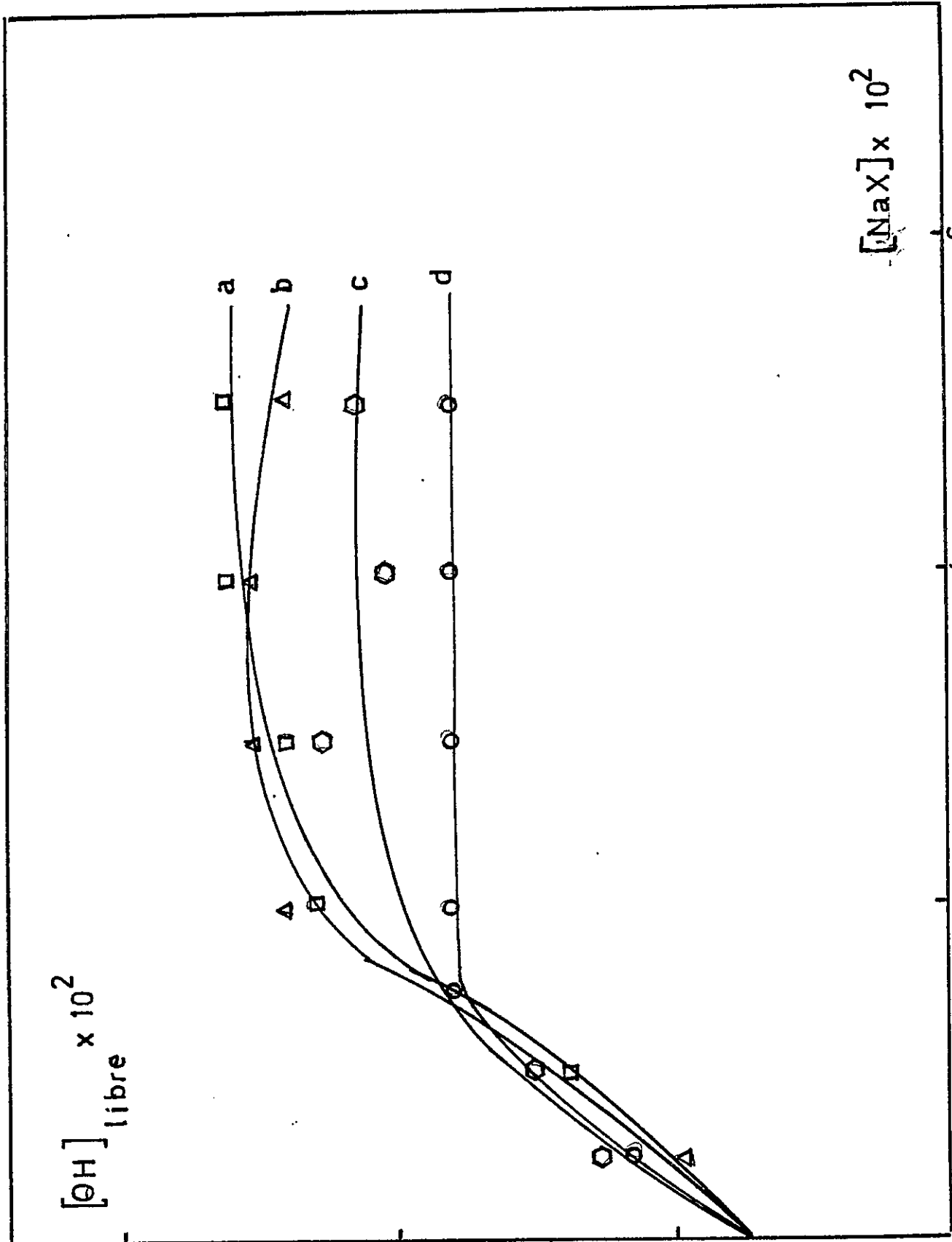
5.0

4.5

2

4

6



En dicho modelo se supone que se parte de una solución separada en dos comportamientos cuya conductividad estaría dado por :

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{inicial}} &= \lambda_{\text{OH}^- \text{ libre}} + \lambda_{\text{X}^- \text{ libre}} + \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{micelar}} + \lambda_{\text{CMC}} = \\ &= \lambda_{\text{CTAOH}} + \lambda_{\text{NaX}} \text{ inicial}\end{aligned}\quad (49)$$

El proceso de intercambio consistiría en permitir la mezcla de ambos comportamientos de manera que la conductividad del estado final con respecto al estado inicial estaría sólo alterada por la liberación de iones hidróxilos producida por la sorción de los aniones X^- . De esta manera λ_{final} estaría dado por :

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{final}} &= \lambda_{\text{m}} + \lambda_{\text{OH}^- \text{ libre}} + \lambda_{\text{CMC}} + \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OM}^- \text{ liberados}} + \\ &\quad \lambda_{\text{X}^- \text{ libre}}\end{aligned}\quad (50)$$

Si denominamos $\lambda_{\text{residual}}$ como :

$$\lambda_{\text{residual}} = \lambda_{\text{m}} + \lambda_{\text{OH}^- \text{ libre}} + \lambda_{\text{CMC}} + \lambda_{\text{Na}^+}$$

y $[\text{X}^-]_{\text{libre final}}$ igual a $[\text{X}^-]_{\text{libre inicial}} - [\text{X}^-]_{\text{sorbido}}$, ecuación (82) queda como :

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{final}} &= \lambda_{\text{residual}} + \frac{[\text{OH}^-]_{\text{liberado}}}{1000} \lambda_{\text{OH}^-} + \\ &\quad \left(\frac{[\text{X}^-]_{\text{libre inicial}} - [\text{X}^-]_{\text{sorbido}}}{1000} \right) \lambda_{\text{X}^-}\end{aligned}\quad (51)$$

y en donde las conductividades específicas han sido cambiadas por las respectivas conductividades equivalentes para los iones OH^- y X^- .

Finalmente definiendo $\Delta\lambda$ como $\lambda_{\text{final}} - \lambda_{\text{inicial}}$ y haciendo la suposición de que el intercambio entre los iones OH^- y X^- es 1 : 1, para que α se mantenga constante, esto es :

$$\left[\text{OH}^- \text{ liberado} \right] = \left[\text{X}^- \text{ sorbido} \right] = \frac{1000 \cdot \Delta\lambda}{\lambda_{\text{OH}^-} - \frac{\lambda_{\text{X}^-}}{\alpha}} \quad (52)$$

expresión en la cual : $\Delta\lambda = \lambda_{\text{mezcla}} - (\lambda_{\text{CTAOH}} + \lambda_{\text{NaX}})$. (53)

Las Tablas 4 y 5 muestran los valores para las conductividades de las mezclas de CTAOH-NaBr y CTAOH-NaF, de las correspondientes soluciones de NaBr y NaF y los valores de $\Delta\lambda$ y $\left[\text{X}^- \text{ sorbido} \right]$ calculados usando las ecuaciones (52) y (53).

En las Tablas se observa que no existe una variación significativa en el OH^- liberado. Esto podría significar de que si existe intercambio no sería detectado por este método, ya que la variación caería dentro del error experimental.

La conclusión que podríamos sacar, es que tanto por el método potenciométrico como conductimétrico sólo se observa una pequeñísima variación. Este comportamiento podría ser explicado en base a que la suposición de que α es constante no sería correcta. En otras palabras, de que por cada OH^- liberado se sorbe más de un contraión X^- lo que conduciría a una disminución

Tabla 4. Conductividades de las soluciones de NaBr y (NaBr+CTAOH)
 ($[CTAOH] = 3,36 \times 10^{-2}$. $\lambda_{CTAOH} = 4.42 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

$[NaBr] \times 10^2$	$\lambda_{NaBr} \times 10^3$	$\lambda_{mezcla} \times 10^3$	$\Delta\lambda \times 10^5$	$[Br^-] \times 10^3$ sorbido
0.04	0.05	4.60	12.5	1.04
0.20	0.24	4.80	14.0	1.16
0.38	0.46	5.00	12.0	0.99
0.74	0.83	5.38	13.0	1.08
1.07	1.20	5.68	6.0	0.50
1.38	1.54	6.10	14.0	1.16
1.67	1.83	6.33	8.0	0.67
1.94	2.13	6.62	7.0	0.58
2.19	2.42	6.89	5.0	0.42
2.42	2.67	7.09	0.0	0.00
2.65	2.90	7.30	-2.0	- 1.66
2.86	3.13	7.58	3.0	0.25
3.24	3.53	7.94	-1.0	- 0.08
3.59	4.22	8.33	-3.1	- 0.26
3.90	4.63	8.62	-4.3	- 0.36
4.19	5.00	9.26	-1.6	- 0.13
4.44	5.32	9.80	6.0	0.50
4.68	5.59	10.20		

Tabla 5. Conductividades de las soluciones de NaF y NaF + CTAOH
 ($[CTAOH] = 3,36 \times 10^{-2} \text{ M}$, $\lambda_{CTAOH} = 4.42 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

$[NaF] \times 10^3$	$\lambda_{NaF} \times 10^3$	$\lambda_{mezcla} \times 10^3$	$\Delta\lambda \times 10^5$	$[Br^-]_{\text{sorbido}} \times 10^3$
0.39	0.04	4.42	15.6	1.29
1.96	0.20	4.50	8.4	0.35
3.85	0.36	4.74	16.0	1.33
7.40	0.66	5.00	12.0	0.99
10.70	0.97	5.21	1.7	0.14
13.80	1.18	5.56	16.0	1.33
16.70	1.43	5.75	10.0	0.83
19.40	1.70	5.99	7.0	0.58
21.90	1.92	6.21	7.0	0.58
24.20	2.11	6.41	8.0	0.67
26.50	2.29	6.67	16.0	1.33
28.60	2.50	6.85	13.0	1.08
32.40	2.78	7.14	14.0	1.16
35.90	3.23	7.52	7.0	0.58
39.00	3.65	8.06	14.0	1.58
41.90	3.98	8.77	59.0	4.91
44.40	4.17	9.09	70.0	5.83
46.80	4.41	9.43		

de la conductividad del sistema, contraponiéndose al aumento producido por la liberación del OH^- micelar. Lo anterior implicaría suponer que el grado de disociación de las micelas de CTAOH o TTAOH es mayor que los correspondientes CTAX y TTAX, de manera que al agregar el anión X^- a las micelas de CTAOH o TTAOH no sólo se liberarían OH^- sino que también se irían neutralizando los sitios libres no ocupados por los iones hidróxilos.

Si la suposición sobre este mayor grado de disociación para las micelas de CTAOH y TTAOH es correcta, debería en razón de su contracción micelar (el ión hidróxilo) poseer un comportamiento, del punto de vista ácido-base, análogo a la de una base fuerte.

Para verificar la hipótesis planteada se midió potenciométricamente el pH de las soluciones de TTAOH y CTAOH a diferentes concentraciones de los detergentes y los valores obtenidos se muestran en las Figuras 12 y 13.

En forma paralela se efectuó la valoración de soluciones de CTAOH y NaOH, de la misma concentración, con una solución de HCl. Los datos se muestran en la Figura 14. En ella podemos observar que ambas soluciones presentan el mismo tipo de comportamiento frente al ácido, siendo el CTAOH una base levemente menos fuerte que el NaOH.

Todas las evidencias anteriores permiten concluir que las soluciones de TTAOH y CTAOH se comportarían en forma similar al NaOH. Este último hecho, significaría que las micelas de CTAOH y TTAOH poseen

Figura 12.- Valores de $[\text{OH}^-]$ libre de una solución de TTAOH vs. la concentración de TTAOH, medidos potenciométricamente.

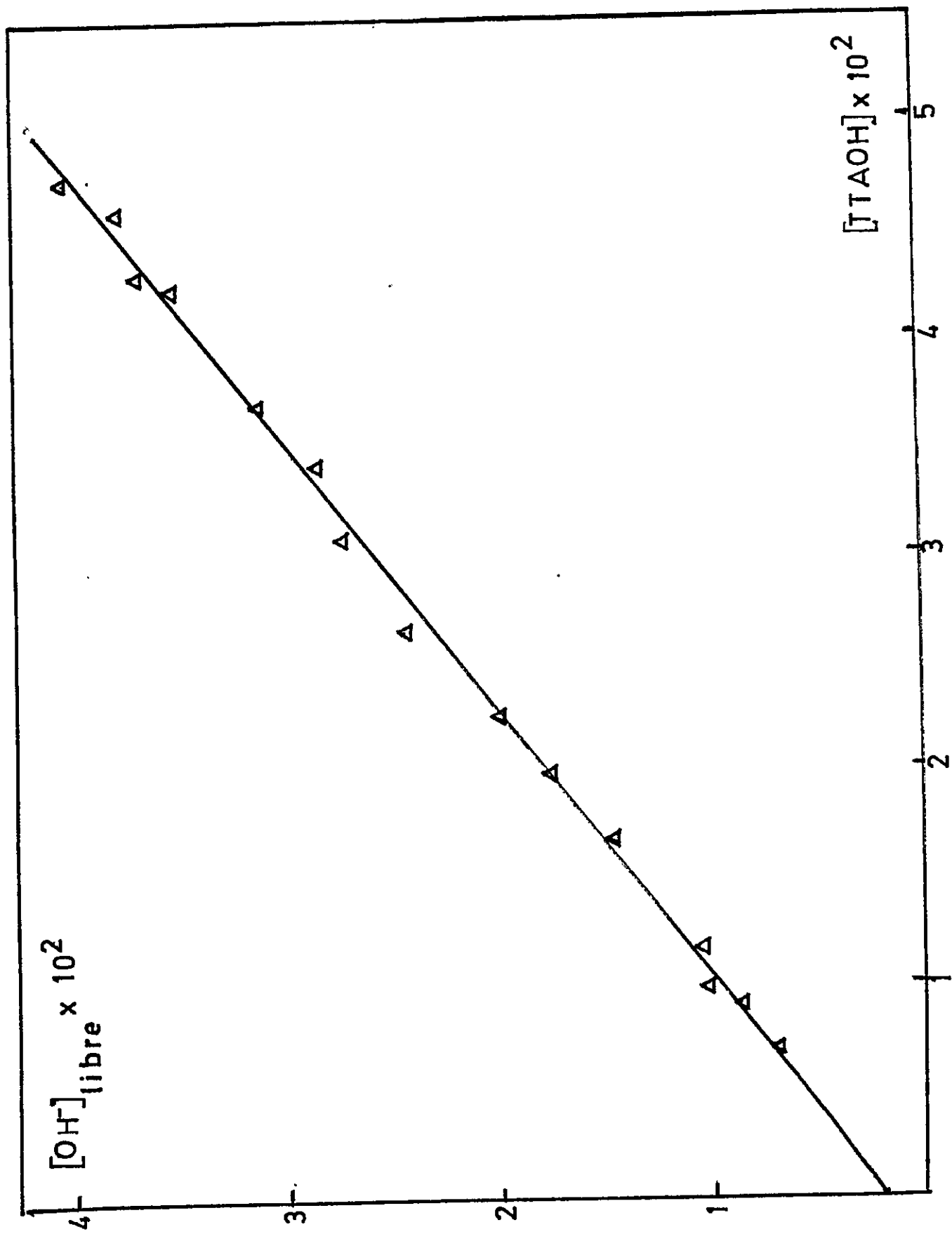


Figura 13.- Valores de $[\text{OH}^-]$ libre de las soluciones de NaOH y CTAOH vs. sus concentraciones.

1. NaOH
2. CTAOH

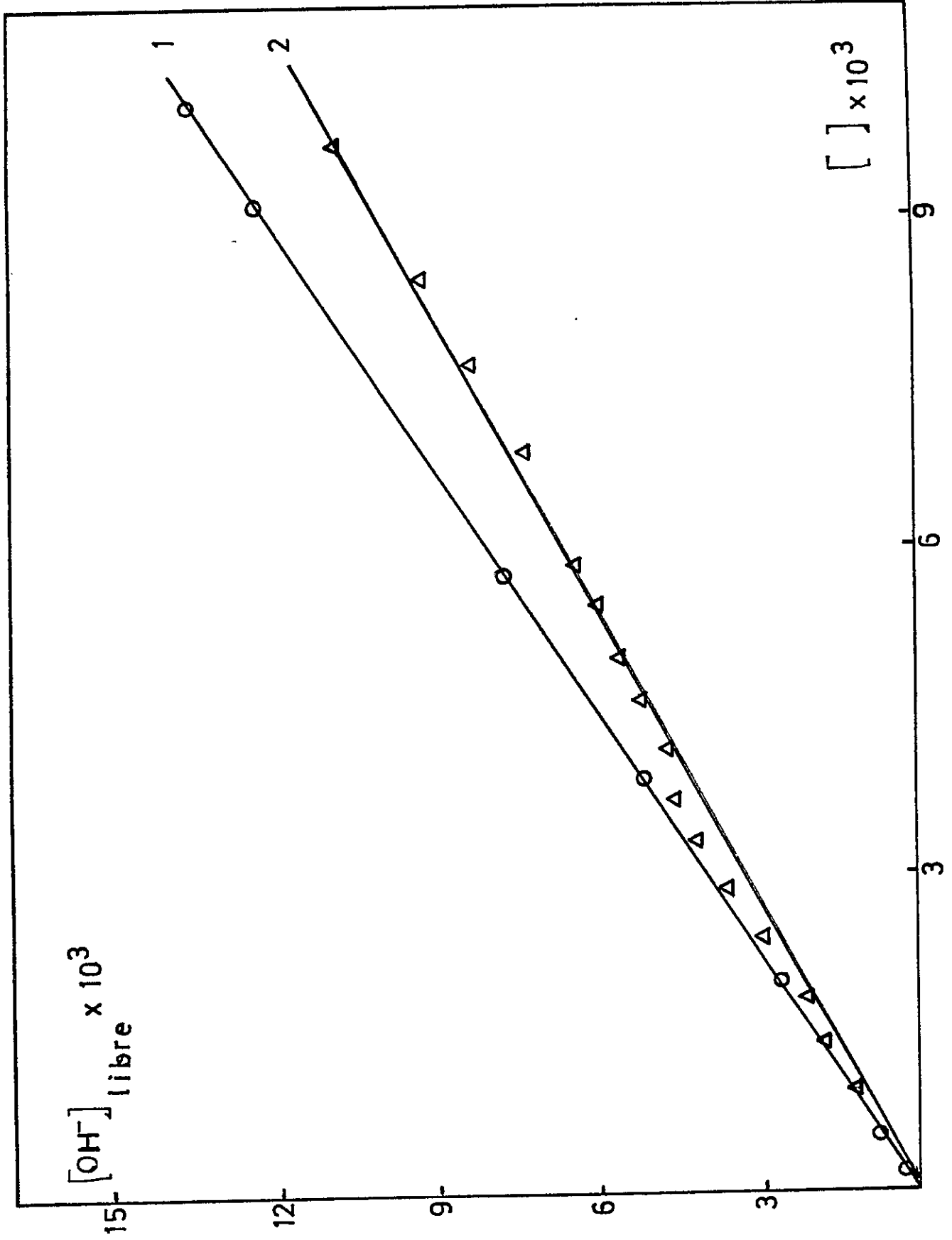
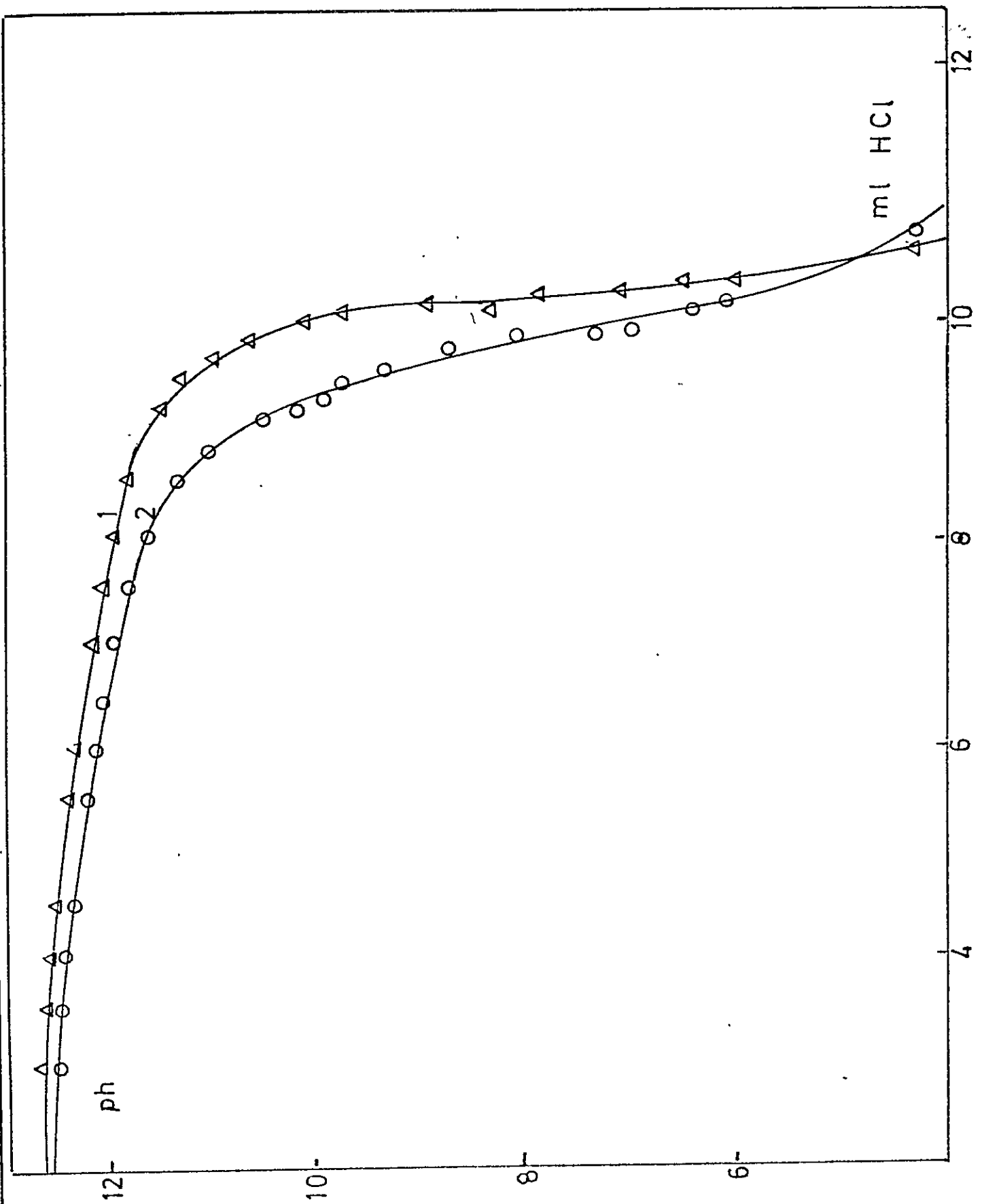


Figura 14.- Valores del pH de las soluciones de CTAOH y NaOH vs. ml del ácido clorhídrico agregados.

1. NaOH
2. CTAOH



un grado de disociación alto, lo cual es corroborado a partir del análisis de los datos de la Figura 12, de acuerdo al modelo micelar planteado en la introducción esto es, si α es el grado de ionización micelar, la concentración de OH^- libre estaría dada por las contribuciones debidas a la C.M.C. y a los OH^- provenientes de la disociación, tal que :

$$\left[\text{OH}^- \right]_{\text{libre}} = \alpha [\text{TTAOH}] + \text{C.M.C.} (1 - \alpha) \quad (54)$$

de modo que la pendiente de un gráfico de OH^- libre vs. TTAOH correspondería a α . En esta forma se obtuvo desde la Figura un valor de 0,75 para α . Dicho valor de α es mucho mayor que los reportados en la literatura para el CRABr avalando de este modo la explicación que dieramos para el pequeño efecto encontrado tanto en las conductividades como en el pH de soluciones de TTAOH al agregar una sal NaX.

Todos estos hechos estarían demostrando que el comportamiento de las micelas dependería de la naturaleza de su contracción. Esto implicaría, por ejemplo que cada detergente CTAX posea distinto grado de disociación micelar, ya que retendría con distinta energía electrostática a su respectivo contracción. De aquí surgió la necesidad de medir α por métodos más directos. Con este objetivo se usaron dos métodos para su determinación, lo que permite a la vez evaluar la confiabilidad de ellos mediante la comparación de los resultados obtenidos por ambos.

El primero de ellos es el reportado por Hoyer, et Col. el cual permitiría medir las movilidades micelares, tal como se

planteó en la sección 3.5. Conocidos esos valores, la determinación de α es posible a través de la expresión (42) la que requiere del conocimiento de A_f y A_i , λ , U_m^+ y $d\lambda/dc$ los que se muestran en Tabla 6, $d\lambda/dc$ fueron obtenidos de las pendientes de las rectas de λ vs. c mostrados en Figuras (15), (16) y (17).

El segundo método semiempírico propuesto por Evans⁴² está basado en la determinación de $d\lambda/dc$ antes y después de la CMC y de asignar un valor arbitrario al número de agregación \underline{n} . Afortunadamente, en este tratamiento el valor de α es muy poco sensible a \underline{n} y en este trabajo hemos tomado a $n = 40$.

La Tabla 7 contiene los valores de S_1 , S_2 y \underline{m} usados para el cálculo de α (ecuación 48, sección 2.4.b.).

La Tabla 8 muestra los valores para el grado de ionización micelar para los diversos detergentes y determinados por los dos métodos.

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que ambos métodos, a pesar de su diferencia, arrojan valores similares para α .

De los métodos, el más accesible de realizar es el propuesto por Evans, el cual sólo requiere de realizar mediciones conductimétricas, a diferencia del método propuesto por Mysels, Hoyer y Stigter, que además de lo anterior, necesita determinar las movilidades micelares con las complicaciones experimentales correspondientes. Sin embargo y debido a esto mismo, el último método es de mayor confiabilidad ya que no precisa de suposicio-

Tabla 6. Determinación del grado de ionización micelar, α , de los detergentes CTAX y TTAX por el método de las movilidades electroforéticas.

Detergente	A_f	A_i	$X \times 10^4$	$U_{M^+} \times 10^4$	$d\lambda/dC$	α
CTABr	0.522	0.650		2.375	0.0245	0.240
	0.647	0.770	6.94	2.100		0.248
CTAOH	0.392	0.625	15.6	8.45	0.136	0.480
	0.508	0.712		7.80		0.490
CTACl	0.370	0.780	8.0	11.60	0.068	0.360
CTANO ₃	0.364	0.698	5.88	5.53	0.045	0.360
	0.419	0.722		4.89		0.376
	0.282	0.500		5.37		0.360
(CTA) ₂ SO ₄	0.483	0.620	4.06	3.24	0.042	0.37
	0.660	0.925		4.60		0.34
	0.508	0.755		5.74		0.31
	0.498	0.807		3.99		0.35
TTABr	0.610	0.685		1.85	0.027	0.27
TTAOH	0.532	0.885	28.3	9.98	0.1375	0.47

Figura 15.- Valores de las conductividades específicas de las soluciones de CTACI y CTANO₃ vs. las concentraciones de los detergentes.

1. CTACI
2. CTANO₃

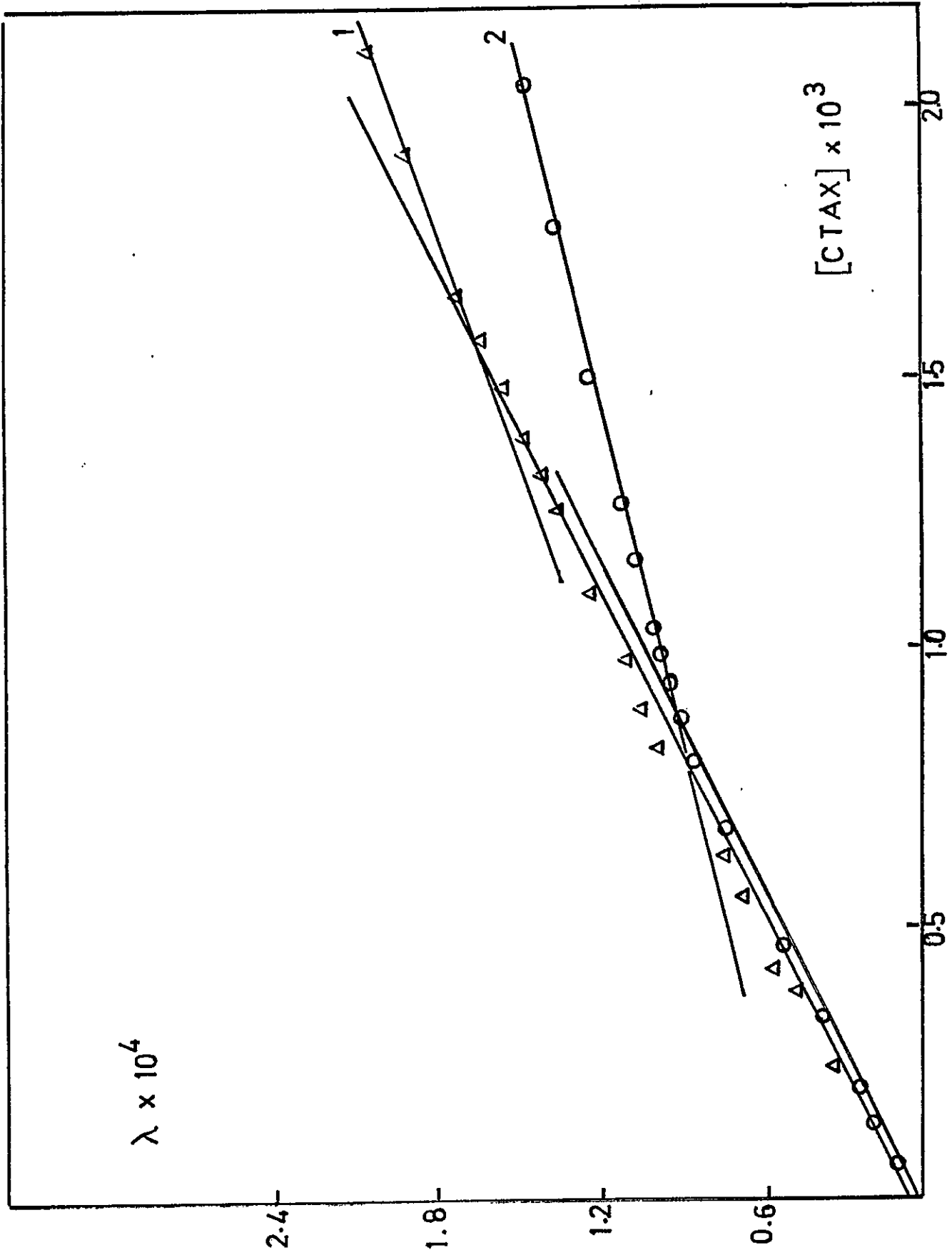


Figura 16.- Valores de las conductividades específicas de la
solución de CaHCO_3 vs. su concentración.

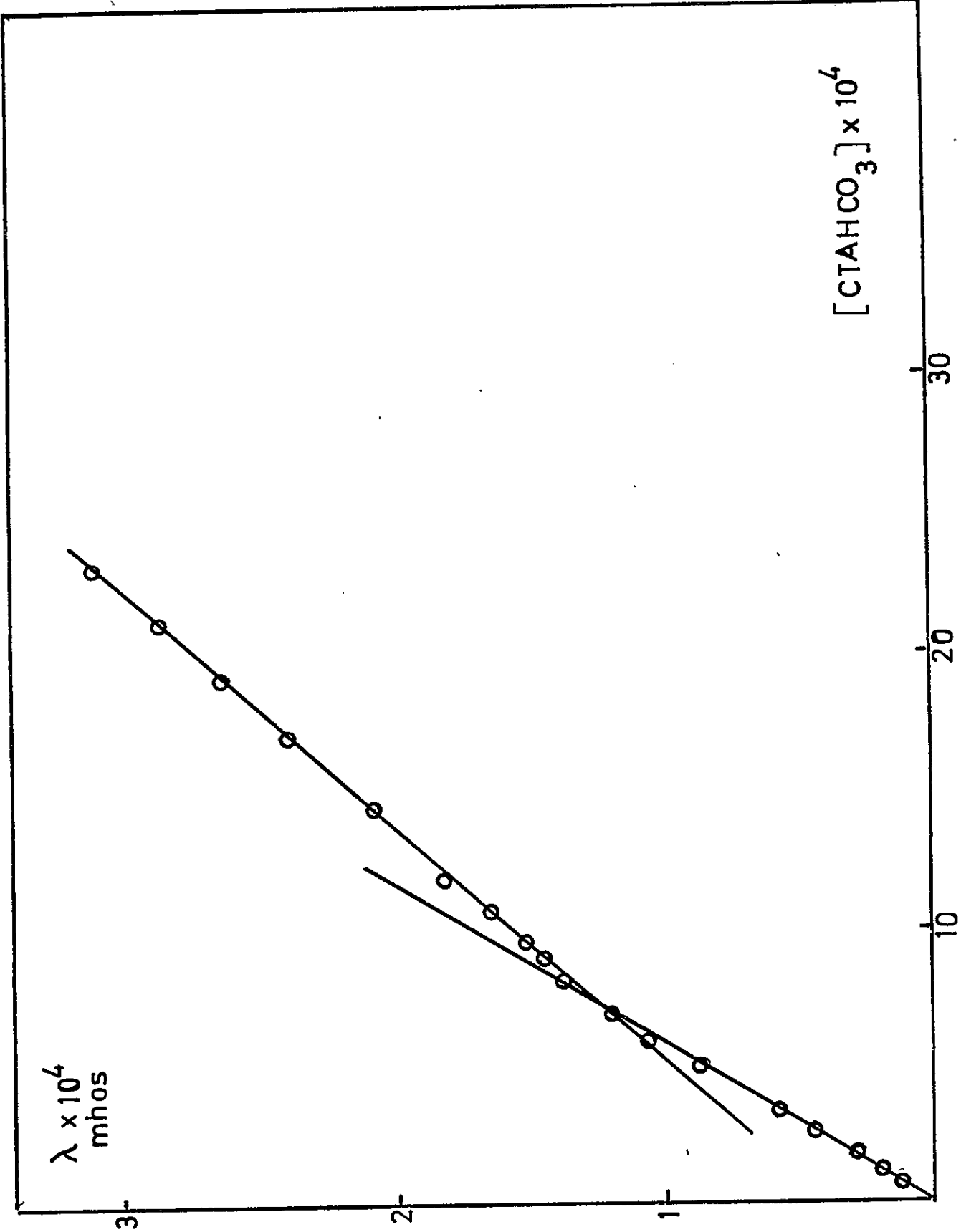


Figura 17.- Valores de las conductividades específicas de la solución de $(\text{CTA})_2\text{SO}_4$ vs. su concentración.

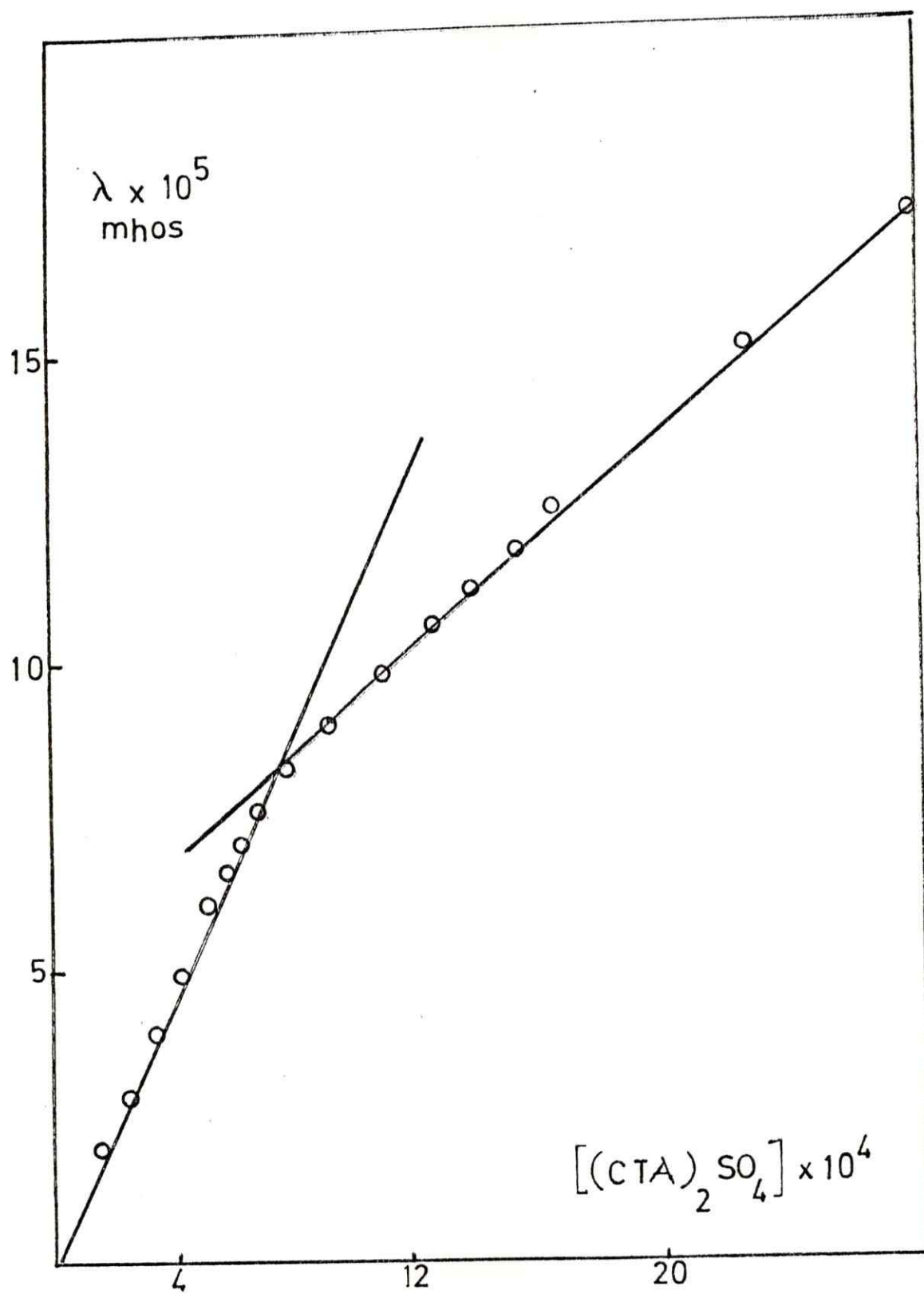


Tabla 7. Determinación del grado de ionización micelar, α , por el método semiempírico de Evans.

Detergente	S_1	S_2	m	α
CTABr	0.091	0.0245	31.2	0.220
CTAOH	0,2105	0,1428	19.2	0,520
CTACl	0,100	0,068	25.2	0,370
(CTA) ₂ SO ₄	0,1057	0,042	29.6	0,260
CTANO ₃	0,0944	0,0446	28.2	0,295
(CTA) ₂ CO ₃	0,166	0,1154	28.4	0,290
(CTA) ₂ HPO ₄	0,177	0,1159	-	-
TTAOH	0,200	0,1375	14.1	0,648
TTABr	0,1057	0,029	32.0	0,200

Tabla 8. Valores de α determinados por los dos métodos.

Detergente	electroforético	Evans
CTABr	0.24 (0.20)*	0.22
CTAOH	0.49	0.52
CTACl	0.36	0.37
(CTA) ₂ SO ₄	0.35	0.26
CTANO ₃	0.36	0.30
CTAHCO ₃	-	0.29
TTABr	0.27	0.20
TTAOH	0.47	0.645

(*) Dato bibliográfico.

nes adicionales.

El problema con el método semiempírico de Evans, es que hay que asignar un valor para el número de agregación, \underline{n} el cual determina el valor de α , a través de la expresión (48). Sin embargo, hay que destacar que la variación de α con \underline{n} , usando este método, no es muy apreciable; así por ejemplo, en el caso del CTABr con valores para S_1 y S_2 de 0.091 y 0.0245 respectivamente y con valores de \underline{n} iguales a 40, 60 y 80 originan los siguientes resultados para :

$$\alpha_{40} = 0.22 \quad \alpha_{60} = 0.21 \quad \alpha_{80} = 0.20$$

En la Tabla 8 se observa que los dos métodos arrojan valores altos, cercanos a 0.5 para el grado de ionización micelar tanto para el CTAOH como para el TTAOH. Este valor estaría dando cuenta de la pequeña variación del pH y de la conductividad, con el agregado de sal NaX a la solución de CTAOH y explicaría el hecho que las soluciones de CTAOH y TTAOH se comporten como bases fuertes, tal como se discutió anteriormente. Además, este valor está en directa relación a lo reportado por Bartet, Gamboa y Sepúlveda³³, quienes a través de las constantes de intercambio iónico encontraron al ión hidróxilo como uno de los menos asociados a las micelas catiónicas.

Los resultados para α mostrados en la Tabla 8 para los diferentes detergentes sugieren que el grado de disociación no es constante cuando varía la composición de la solución. Así,

por ejemplo, si se agregara NaBr a CTAOH, α debería variar desde un valor cercano a 0.5 hasta otro cercano a 0.24. La suposición de que α es constante ha sido usado ampliamente hasta ahora en la interpretación de propiedades micelares (catálisis, intercambio iónico, etc). Nuestros resultados, sin embargo, indicarían que dicha suposición no sería correcta y que los resultados obtenidos al hacer uso de ella debieran ser revisados en especial aquellos que asignan un valor de α igual a 0.2 independientemente del tipo de contraíón.

Otro hecho que podría avalar la no constancia de α , cuando varía la composición, es el efecto de los contraíones, X, en las C.M.C. de los diferentes detergentes (Tabla 9). En ella se observa que tanto para los detergentes CTAX como para los TTAX, las C.M.C. siguen la secuencia OH > Cl > Br > NO₃. Esta misma secuencia ha sido encontrada recientemente para las constantes de intercambio de diferentes aniones en micelas de CTA, las que demuestran que la interacción micela-X aumenta en el mismo sentido que lo hace la disminución de las C.M.C. En otras palabras, mientras más fuertemente unido esté el contraíón X a la micela menor será la C.M.C. Este hecho estaría también sugiriendo que el grado de disociación micelar, α , no sea el mismo en el sentido de que a mayor carga superficial, mayor repulsión entre las cabezas del detergente y mayor impedimento a la formación de micelas, lo que finalmente conduciría a una mayor C.M.C. y probablemente también a un menor número de agregación.

Tabla 9. Concentración micelar crítica de los detergentes CTAX y TTAX (X = OH, Cl, Br, NO₃) determinados por los métodos conductimétricos y de tensión superficial.

Detergente	C.M.C. x 10 ³	CMC x 10 ³
	Conductividad	Tensión superficial
TTAOH	4.5	3.4
CTAOH	2.3	-
CTACl	1.4	-
TTACl	4.3	-
CTABr	0.8 *	-
TTABr	3.5	-
TTANO ₃	2.7	

* Dato literatura.

CONCLUSIONES GENERALES

Es el propósito de este capítulo resumir los resultados y discusiones presentadas anteriormente.

El efecto micelar sobre la disociación de ácidos débiles es general, es decir se cumple en ambos extremos de pH y producido por micelas aniónicas como catiónicas. Las primeras produciendo un aumento en el pK_{ap} , y las segundas una disminución.

El mínimo en el pK_{ap} desaparece cuando las micelas contienen sólo un contraión.

El efecto micelar sobre la disociación de ácidos o bases débiles es mayor mientras mayor sea la asociación de la base conjugada o del ácido conjugado a micelas catiónicas o aniónicas, respectivamente.

Técnicas conductimétricas o pH-métricas no son suficientemente sensibles para determinar el desplazamiento de OH^- micelares por la adición de otros contraiones.

El grado de disociación micelar, α , es altamente dependiente de la naturaleza del contraión implicando que mezclas de contraiones deberían poseer valores de α intermedios entre los correspondientes al de cada contraión por separado, especialmente en aquellos casos en que los valores del grado de disociación micelar, α , sea apreciablemente diferente.

Finalmente, como conclusión general es posible asegurar que el efecto micelar sobre los equilibrios ácido-base en

la mayoría de los aspectos sólo pueden ser analizados cualitativamente y una interpretación cuantitativa aún no se alcanza satisfactoriamente. Sin embargo, creemos que los datos aportados en el presente trabajo ayudarán a alcanzar dicho objetivo.

APENDICE

Tabla 10. Constantes de ionización aparentes (pK_{ap_2}) de la alizarina 6×10^{-5} M en presencia de TTABr.

$[TTABr] \times 10^3$	A_{577}	pK_{ap}
0.00	0.570	12.06
0.50	0.458	12.42
0.75	0.432	12.50
1.00	0.430	12.51
1.25	0.437	12.49
1.50	0.440	12.48
2.00	0.508	12.26
3.00	0.530	12.19
5.00	0.610	11.93
10.00	0.612	11.85
15.00	0.683	11.65
20.00	0.655	11.77
25.00	0.648	11.79
30.00	0.652	11.78

Tabla 11. Constantes de ionización aparentes (pK_{ap2}) de la alizarina en presencia de CTABr.

$[\text{CTABr}] \times 10^3$	A_{517}	pK_{ap2}
0.00	0.553	12.07
0.75	0.640	11.75
1.00	0.635	11.77
1.25	0.657	11.68
1.50	0.660	11.67
2.00	0.672	11.61
3.00	0.670	11.62
5.00	0.660	11.67
10.00	0.648	11.72
15.00	0.625	11.81
20.00	0.610	11.87
30.00	0.587	11.96

Tabla 12. Constante de ionización aparente (pK_{ap2}) de la alizarina en presencia de TTAOH.

$[TTAOH] \times 10^3$	A_{577}	pK_{ap2}
0.00	0.555	12.05
0.26	0.380	12.66
0.52	0.405	12.56
0.78	0.418	12.51
1.04	0.428	12.48
1.30	0.430	12.47
1.56	0.450	12.40
1.82	0.437	12.45
2.60	0.475	12.32
5.20	0.580	11.97
7.80	0.630	11.78
10.40	0.665	11.63
13.00	0.678	11.57
15.60	0.698	11.45

Tabla 13. Constante de ionización aparente (pK_{ap2}) de la alizarina en presencia de CTAOH.

$[CTAOH] \times 10^3$	A_{577}	pK_{ap2}
0.00	0.474	12.20
0.26	0.350	12.70
0.52	0.335	12.80
0.78	0.522	12.07
1.04	0.595	11.78
1.30	0.601	11.76
1.82	0.606	11.73
2.60	0.628	11.63
3.12	0.641	11.55
3.90	0.643	11.53
5.20	0.647	11.52
7.80	0.665	11.34
10.40	0.700	11.04
13.00	0.715	10.75
15.60	0.725	10.36

Tabla 14. Determinación de las constantes de asociación de la alizarina (mono y dianión) a las micelas de TTABr.

Alizarina	$[\text{TTABr}] \times 10^3$	A_i^{355}	$\frac{A_i - A_o}{C_D}$
(pH = 9.2)	0.0	0.301	-
	3.0	0.438	45.7
	3.5	0.449	42.3
	4.0	0.462	40.3
	5.0	0.470	33.8
	7.0	0.487	26.6
	10.0	0.492	19.1
	15.0	0.509	13.9
	20.0	0.508	10.4
	25.0	0.518	8.7
	40.0	0.522	5.5
	45.0	0.527	5.0
Alizarina		A_i^{635}	
(pH = 13.3)	0.0	0.265	-
	1.8	0.483	121.1
	2.0	0.486	110.5
	3.0	0.538	91.0
	4.5	0.557	64.9
	7.0	0.578	44.7
	10.0	0.587	32.2

Tabla 15. Determinación de las constantes de asociación de la alizarina (mono y dianión) a las micelas de CTABr.

Alizarina (pH 9.2)	$[CTABr] \times 10^3$	A_i	$\frac{A_i - A_0}{C_D}$
	0.0	0.283	-
	0.5	0.431	296
	0.6	0.435	253
	0.8	0.440	196
	1.0	0.452	169
	1.5	0.457	116
	2.0	0.462	89.5
	3.0	0.466	61.0

Alizarina (pH 13.3)	A_i^{635}	
	0.0	0.262
	0.5	0.581
	0.7	0.583
	0.8	0.613
	1.0	0.626
	1.2	0.630
	1.4	0.631
	4.0	0.649
	4.5	0.652

Tabla 16. Determinación de las constantes de asociación de la alizarina no iónica (pH 2) a la micela de CTABr ($\epsilon = 4041$) y TTABr ($\epsilon = 4335$).

$[\text{CTABr}] \times 10^3$	A_{380}	$[\text{TTABr}] \times 10^3$	A_{380}
0.0	0.028	0.0	0.037
0.3	0.110	2.0	0.075
0.8	0.168	3.0	0.096
1.0	0.290	4.0	0.176
2.0	0.345	4.5	0.215
3.0	0.396	5.0	0.260
4.0	0.520	5.5	0.375
4.5	0.720	6.0	0.330
5.0	0.800	7.5	0.430
8.0	0.840	10.0	0.548

Tabla 17. Determinación de la concentración micelar crítica del TTAOH
(Método de la tensión superficial).

γ $\frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$	$[\text{TTAOH}] \times 10^3$	$\log [\text{TTAOH}]$
74.9	0.10	- 4.00
72.9	0.16	- 3.80
68.9	0.31	- 3.51
62.2	0.67	- 3.17
57.2	1.20	- 2.93
49.5	2.80	- 2.56
50.2	3.10	- 2.50
50.1	4.20	- 2.37
50.2	5.80	- 2.23
50.2	8.10	- 2.09
50.2	9.90	- 2.00

Tabla 18. Determinación de la concentración micelar crítica del TTAOH
(Método conductimétrico).

R (Ohm)	$\lambda \times 10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$[\text{TTAOH}] \times 10^3$
21600	0.46	0.20
9200	1.09	0.39
6620	1.51	0.59
5290	1.89	0.79
4630	2.16	0.99
3800	2.63	1.19
3440	2.91	1.38
3030	3.30	1.57
2710	3.69	1.77
2400	4.17	1.96
2070	4.83	2.34
1840	5.43	2.72
1630	6.13	3.10
1470	6.80	3.47
1360	7.35	3.85
992	10.00	5.66
800	12.50	7.40
674	14.80	9.09
517	19.30	12.30
472	21.20	13.80

Tabla 19. Determinación de la concentración micelar crítica del CTAOH
(Método conductimétrico).

R (Ohm)	$\lambda \times 10^4 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$[\text{CTAOH}] \times 10^3$
50.000	0.20	0.17
16.700	0.60	0.33
10.500	0.95	0.49
7.520	1.33	0.66
5.950	1.68	0.83
5.310	1.88	0.99
4.260	2.35	1.15
3.860	2.59	1.32
3.280	3.05	1.48
3.099	3.23	1.64
2.419	4.13	2.12
2.020	4.95	2.59
1.631	6.13	3.22
1.194	8.38	4.73
947	10.60	6.19
800	12.50	7.60
694	14.40	8.96
612	16.30	10.27
559	17.90	11.53
510	19.60	12.75

Tabla 20. Determinación de la C.M.C. de los detergentes TTABr, TTACl y TTANO₃ (Método conductimétrico).

$(TTAX) \times 10^3$	$[TTACl] \times 10^4$	$[TTABr] \times 10^4$	$[TTANO_3] \times 10^4$
0.20	0.17	0.16	0.21
0.40	0.40	0.40	0.41
0.60	0.61	0.63	0.60
0.79	0.80	0.80	0.80
0.99	1.00	0.99	1.00
1.18	1.22	1.22	-
1.38	1.48	1.49	1.40
1.57	1.70	1.63	1.60
1.77	1.92	1.88	1.78
1.96	2.13	2.17	1.98
2.72	2.83	-	2.67
2.91	-	3.08	-
3.10	3.21	-	2.91
3.85	3.95	3.66	3.14
4.76	-	3.94	-
5.66	5.24	4.11	3.62
7.40	5.92	-	4.07
9.09	6.54	5.21	4.48
12.30	-	6.06	-
13.80	8.20	-	-

Tabla 21. Conductividades específicas de una solución de
 CTANO_3 .

$[\text{CTANO}_3] \times 10^3$	$R (\Omega)$	$\lambda \times 10^4 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
0.07	84000	0.12
0.19	39000	0.26
0.46	18100	0.55
0.58	15100	0.66
0.64	13810	0.72
0.77	12000	0.83
0.83	11500	0.87
0.95	10570	0.95
1.00	10300	0.97
1.06	9800	1.02
1.29	8800	1.14
1.52	8140	1.23
1.79	7450	1.34
2.30	6400	1.56
2.78	5740	1.74
3.23	5220	1.92
3.65	4830	2.07
4.05	4460	2.24
4.77	3800	2.63

Tabla 22. Conductividades específicas de una solución de
 $(\text{CTA})_2 \text{SO}_4$.

$[(\text{CTA})_2 \text{SO}_4] \times 10^4$	R (Ω)	$\lambda \times 10^5 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
0.59	87000	1.15
0.79	72000	1.39
1.19	55000	1.82
1.57	43000	2.33
1.96	36100	2.77
2.94	25700	3.89
3.85	20300	4.93
4.76	16800	5.95
5.30	15300	6.54
6.54	13400	7.46
7.75	12100	8.26
8.26	11700	8.55
9.09	11300	8.85
10.70	10300	9.71
12.30	9600	10.42
13.80	9000	11.11
16.70	8100	12.35
28.60	5900	16.95
37.50	4900	20.41

Tabla 23. Medición potenciométrica del pH de una solución de TTAOH.

$[\text{TTAOH}] \times 10^2$	pH	$[\text{OH}^-]_{\text{libre}} \times 10^2$
0.30	11.42	0.26
0.50	11.67	0.47
0.69	11.83	0.68
0.89	11.93	0.85
1.29	12.06	1.15
1.68	12.16	1.45
1.92	12.27	1.86
2.30	12.35	2.23
2.65	12.39	2.43
3.07	12.44	2.72
3.44	12.45	2.82
3.70	12.49	3.09
3.93	12.52	3.30
4.29	12.57	3.67
4.61	12.58	3.76
4.74	12.59	3.89
5.00	12.63	4.32
5.24	12.64	4.37
5.45	12.66	4.52

Tabla 24. Medición potenciométrica del pH de una solución de CTAOH.

$[\text{CTAOH}] \times 10^3$	pH	$[\text{OH}^-]_{\text{libre}} \times 10^3$
0.98	11.14	1.36
1.93	11.34	2.19
2.39	11.46	2.88
2.84	11.55	3.55
3.28	11.62	4.17
3.72	11.65	4.46
4.14	11.67	4.67
4.56	11.71	5.13
4.97	11.75	5.62
5.38	11.78	6.02
5.78	11.80	6.33
6.16	11.80	6.33
6.92	11.85	7.09
7.66	11.91	8.06
8.37	11.95	8.93
9.72	12.03	10.80
10.98	12.08	12.05
12.17	12.13	12.51
13.29	12.17	14.71
14.34	12.20	15.87
15.34	12.24	17.24

Tabla 25. Valoración de las soluciones de CTAOH ($5 \times 10^{-2} \text{M}$) y NaOH ($5 \times 10^{-2} \text{M}$) con una solución de HCl (0.1 M).

CTAOH			NaOH	
ml	HCl agreg.	pH	ml HCl agreg.	pH
	0.0	12.695	0.00	12.850
	1.0	12.665	0.26	12.850
	2.0	12.625	0.35	12.850
	4.0	12.530	0.57	12.845
	5.0	12.465	1.00	12.830
	6.0	12.390	2.00	12.790
	7.0	12.290	4.00	12.680
	8.0	12.165	5.50	12.575
	9.0	11.990	6.50	12.500
	10.0	11.685	7.50	12.400
	11.0	10.780	9.50	12.110
	11.5	9.615	11.0	11.670
	11.9	8.150	11.8	10.915
	12.02	7.000	12.04	10.325
	12.30	6.210	12.20	9.635
	12.52	5.690	12.30	8.950
	12.80	3.800	12.45	6.560
	13.00	3.130	12.60	5.650

Tabla 26. Medición potenciométrica de la variación de pH de una solución de CTAOH 5×10^{-2} M al adicionarle una sal NaX (X= Br, SO_4).

	$[\text{Sal}] \times 10^2$	pH	$[\text{OH}^-]_{\text{libre}} \times 10^2$
NaBr	0.0	12.640	4.37
	0.5	12.665	4.62
	1.0	12.675	4.73
	2.0	12.710	5.12
	3.0	12.710	5.12
	4.0	12.700	5.01
	5.0	12.705	5.07
	Na_2SO_4	0.0	12.640
0.5		12.650	4.47
1.0		12.670	4.68
1.5		12.700	5.01
2.0		12.715	5.19
3.0		12.720	5.25
4.0		12.720	5.25
5.0		12.715	5.19

"Tabla 27. Medición potenciométrica de la variación de pH de una solución de CTAOH 5×10^{-2} M al adicionarle una sal NaX (X = Cl, NO₃).

NaCl	0.0	12.640	4.37
	0.5	12.660	4.57
	1.0	12.670	4.68
	1.5	12.690	4.90
	2.0	12.690	4.90
	3.0	12.690	4.90
	4.0	12.690	4.90
	5.0	12.690	4.90
NaNO ₃	0.0	12.640	4.37
	0.5	12.660	4.57
	1.0	12.670	4.68
	1.5	12.700	5.01
	2.0	12.710	5.13
	3.0	12.715	5.19
	4.0	12.725	5.31
	5.0	12.725	5.31

BIBLIOGRAFIA

1. K. SHINODA, T. NAKAGAWA, B. TAMAMUSHI and T. ISEMURA.
"Colloidal Surfactants". Academic Press, New York,
1963.
2. C. TANFORD. "The Hydrophobic Effect". J. Wiley and Sons,
N. York (1973).
3. K. SHINODA. J. Phys. Chem., 28,340 (1955).
4. L. WAN and P. POON. J. Pharm. Scien. 58,1562 (1969)
5. A. REYCHLER. Kolloid Z. 12,277 (1913).
6. N.K. ADAM. J. Phys. Chem. 29,87 (1925).
7. J.W. Mc BAIN. Colloid Science. Heath, Boston. 1950.
8. G.S. HARTLEY. "Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts
Herman et Scien., Paris. 1936.
9. G.S. HARTLEY, B. COLLIE and C.S. SAMIS. Trans Faraday Soc.
32, 795 (1936).
10. P. DEBYE, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51,575 (1949).
11. P. DEBYE and E.W. ANACKER. J. Phys and Colloid Chem.
55,644 (1951).
12. W.D. HARKINS. "Physical Chemistry of Surface Films".
Reinold, N. York. 1952.
13. D. STIGTER. J. Phy. Chem. 68,3603 (1964).
14. G.S. HARTLEY. Trans. Faraday Soc. 30,444 (1934).
15. G.S. HARTLEY and J.W. RAE. Trans. Faraday Soc. 36,101
(1940).

16. H.B. BULL. J. Am. Chem. Soc., 67,10 (1945).
17. M. L. CORRINS and W.D. HARKINS. J. Am. Chem. Soc., 69,679 (1947).
18. C.F. HISKEY and T.A. DOWNEY. J. Phys Chem. 58,835 (1954).
19. P. MUKERJEE and K.J. MYSELS. J. Am. Chem. Soc., 77,2937 (1955).
20. M. HAYASHI. Bull. Chem. Soc. Japan. 34,119 (1965).
21. P. MUKERJEE and K.J. BANERJEE. J. Phys. Chem. 68,3567 (1964).
22. W.U. MALIK and O.P. JHAMB. J. Electroanal. Chem. 27,151 (1970).
23. L.K.J. TONG and M.G. GLEESMANN. J. Om. Chem. Soc. 79,4305 (1977).
24. J.PEREZ-COTAPOS. Comunicación Personal.
25. M.S. FERNANDEZ and P. FROMHERZ. J. Phys Chem. 81,1755 (1977).
26. C.A. BUNTON, L. SEPULVEDA and K. OHMENZETTER. J. Phys. Chem. 81,2000 (1977).
27. C.A. BUNTON, L.S. ROMSTED and L. SEPULVEDA. J. Phys. Chem. 84,2611 (1980).
28. P. HEITMAN. Eier. J. Biochem. 5,305 (1968).
29. N. FANASAKI. J. Phys Chem. 83,1999 (1979).
30. C.A. BUNTON, L. ROBINSON and L. SEPULVEDA. J. Org. Chem. 35,108 (1970).
31. L. SEPULVEDA. J. of. Colloid and Interface Sci., 46,372 (1974).

32. H. CHAIMOVICH, J.B.S. BONILHA, M.J. POLITI and F.H. QUINA. *J. Phys. Chem.* 83,1851 (1979).
33. D. BARTET, C. GAMBOA and L. SEPULVEDA. *J. Phys. Chem.* 84,272 (1980).
34. E. KEH, C. GAVACH et J. GUASTALLA. *C.R. Acad. Sc. Paris* 263 (19 Décembre 1966).
35. R.A. ROBINSON and R.H. STOKES. "Electrolyte Solutions". 2nd. Ed. Butterworths, London, 1959, Appendix.
36. M. HOYER, K.J. MYSELS and D. STIGTER. *J. Phys. Chem.* 58,385 (1954).
37. EVANS. *Chemical Society London Journal.* 579 (1956).
38. *Handbook of Physics and Chemistry.*
39. C.A. BUNTON and L. SEPULVEDA. *J. Phys. Chem.* 83,680 (1979).
40. C. MIROSE and L. SEPULVEDA. *J. Phys. Chem.* 85,3689 (1981).