

**Universidad de Chile**

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Orgánica y Físico Química

**Caracterización Físico Química de Micelas de  
Monoésteres de Sacarosa**

Profesor Patrocinante:

Dr. Germán Günther S.

Directores:

Dr. Germán Günther S.

Dr. Antonio Zanocco L.

**Memoria para optar al Título de Químico**

NATALIA MÓNICA BECERRA PACHECO

**Santiago de Chile**

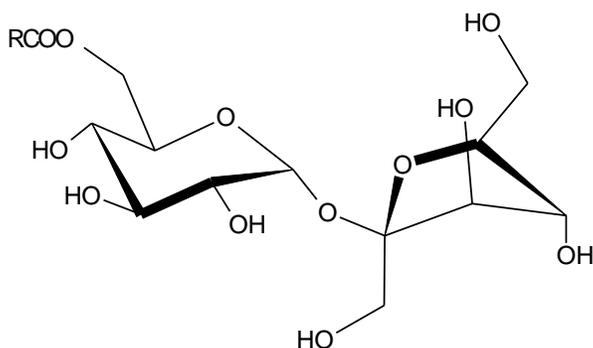
**2005**

# 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la industria de los surfactantes ha reemplazado, en forma gradual y sistemática, las materias primas derivadas de la actividad petroquímica por otros compuestos naturales cuya producción, uso y degradación resultan menos contaminantes. Entre estas especies se encuentran los ésteres de sacarosa, compuestos provenientes de materias primas renovables de muy baja toxicidad, no sensibilizantes, no alergénicos y muy adecuados como emulsificantes, emolientes, humectantes, además de ser biodegradables.<sup>1-4</sup> En la actualidad, a nivel tecnológico, este tipo de surfactantes son utilizados en diversas aplicaciones de la industria farmacéutica y de los alimentos. Entre ellas destacan la extracción y solubilización de lípidos, además del transporte de drogas cuando se encuentran formando vesículas.<sup>5,6</sup> Sin embargo, a pesar del amplio uso que se ha dado a este tipo de surfactantes, los estudios realizados sobre compuestos puros son escasos, como consecuencia de las dificultades que presenta su purificación a partir de la mezcla compleja que suele obtenerse de la síntesis.<sup>7,8</sup>

Con el objetivo de contribuir al conocimiento del comportamiento básico de este tipo de compuestos y sus potenciales aplicaciones, en esta memoria se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de soluciones acuosas de cuatro monoésteres de sacarosa puros, con diferentes largos de cadena alquílica: 6-*O*-laurilsacarosa ( $\beta$ -D-Fructofuranosil 6-*O*-lauril- $\alpha$ -D-glucopiranosido, MLS), 6-*O*-miristilsacarosa ( $\beta$ -D-Fructofuranosil 6-*O*-miristil- $\alpha$ -D-glucopiranosido, MMS), 6-*O*-palmitilsacarosa ( $\beta$ -D-Fructofuranosil 6-*O*-palmitil- $\alpha$ -D-glucopiranosido, MPS), y 6-*O*-estearilsacarosa ( $\beta$ -D-Fructofuranosil 6-*O*-estearil- $\alpha$ -D-glucopiranosido, MES). Los ésteres utilizados se obtuvieron empleando metodologías sintéticas de trans-esterificación, para luego ser purificados por cromatografía en columna de sílice. Ambos procesos fueron realizados en un trabajo

previo a esta tesis.<sup>9</sup> La estructura general de los cuatro surfactantes incluidos en este estudio se muestra en la **Figura 1**.

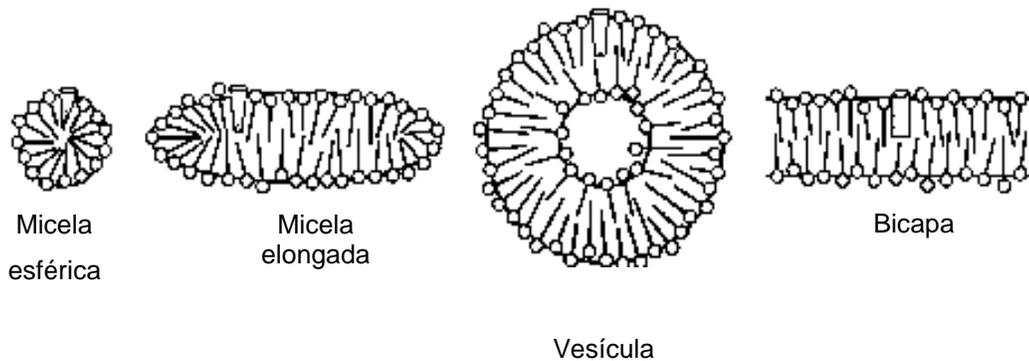


- R = C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> Derivado del ácido láurico
- R = C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> Derivado del ácido mirístico
- R = C<sub>15</sub>H<sub>31</sub> Derivado del ácido palmítico
- R = C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> Derivado del ácido esteárico

**Figura 1.** Estructura general de los monoésteres de sacarosa estudiados.

La actividad superficial que muestran los tensoactivos o surfactantes tiene su origen en la naturaleza dual de su estructura (carácter anfipático), producto de la presencia de dos tipos de grupos con propiedades opuestas. Uno de ellos es de naturaleza hidrofóbica (formado por una o más cadenas hidrocarbonadas), mientras que el otro corresponde a un grupo polar, iónico o neutro. Los ésteres de sacarosa son surfactantes no iónicos cuyo grupo polar corresponde a una molécula de azúcar.

La presencia de este tipo de moléculas en solución implica la existencia de interacciones con el solvente, atractivas para un segmento y repulsivas para el otro, lo que se traduce en la formación espontánea de agregados de tamaño coloidal. En medio acuoso, las moléculas se orientan de modo tal que las cadenas hidrocarbonadas tengan el menor contacto posible con el solvente, quedando las cabezas polares en contacto directo con éste. En la **Figura 2** se muestran algunas de las estructuras que comúnmente adoptan estos microagregados en solución acuosa. Si la morfología de la molécula es apropiada, se formarán espontáneamente microagregados denominados micelas, con 50 a 200 unidades monoméricas organizadas de acuerdo a la polaridad del entorno.



**Figura 2.** Microestructuras comúnmente observadas para surfactantes en solución acuosa.

La existencia y naturaleza de este tipo de estructuras proporciona al sistema un carácter bifásico, estableciéndose en el caso de las micelas un equilibrio dinámico entre la formación del microagregado y su monómero en solución. El fenómeno de micelización corresponde a un proceso reversible, espontáneo y de naturaleza principalmente entrópica.<sup>10</sup>

Una de las propiedades fisicoquímicas más importantes que caracteriza a los sistemas micelares es su concentración micelar crítica (CMC), parámetro que corresponde a la concentración de surfactante a la cual comienza la asociación de moléculas para formar los microagregados. El fenómeno se inicia con la formación de microagregados pequeños (o premicelas), que crecen rápidamente en un rango de concentraciones específico para cada surfactante. La posterior adición de tensoactivo provoca un aumento en el número de microagregados presentes en solución, mientras el tamaño y forma micelar permanecen relativamente inalterados en un rango dado. La CMC no es un valor preciso, corresponde a un rango de concentración y su magnitud experimental depende normalmente de la metodología empleada para evaluarlo. Si el surfactante es una mezcla de especies significativamente diferentes entre si, dicho rango puede llegar a ser relativamente amplio.

Los valores de la CMC dependen tanto de las características del grupo hidrofílico (tipo, tamaño y contracción), como de las del segmento hidrofóbico (longitud y ramificación) del compuesto.<sup>11</sup> Como consecuencia, es posible observar diferencias de hasta 4 órdenes de magnitud entre los valores reportados en la literatura para este parámetro. En general, para detergentes de tipo iónico, los valores de CMC son mayores que los observados para moléculas no iónicas de largo de cadena similar.

El proceso de micelización es el resultado de un balance entre fuerzas repulsivas y atractivas, cuyo inicio trae consigo cambios significativos en el valor de algunas propiedades macroscópicas del sistema. Entre ellas se pueden mencionar: tensión superficial, conductividad, densidad, presión osmótica y dispersión de la luz. Al analizar el comportamiento de estas propiedades en función de la concentración de surfactante se

observa un claro quiebre, a partir del cual es posible la determinación directa y relativamente sencilla de la CMC.

Otra característica importante de los sistemas micelares corresponde al número de moléculas de surfactante que conforman cada microagregado, magnitud definida como número de agregación,  $n_{ag}$ . Este parámetro no sólo contiene información acerca del tamaño y forma micelar, sino que además es importante en la determinación de la estabilidad y posibles aplicaciones prácticas del sistema en estudio.<sup>12</sup> Algunos valores de CMC y números de agregación para surfactantes de uso común se presentan en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Parámetros micelares para algunos surfactantes comunes en solución acuosa a temperatura ambiente.<sup>13</sup>

Surfactante	CMC /M	Número de Agregación
Iónicos		
Cloruro de Dodecilamonio	$1,5 \times 10^{-2}$	52
Dodecilsulfato de Sodio	$8,0 \times 10^{-3}$	62
Bromuro de Cetiltrimetilamonio	$9,2 \times 10^{-4}$	60
No iónicos		
Polioxietileno (6) octanol	$9,9 \times 10^{-3}$	-
Polioxietileno (E9-10) t-octilfenol	$2,6 \times 10^{-4}$	143
Polioxietileno (E23) laurileter	$6,0 \times 10^{-5}$	40
N-dodecil-N,N'-dimetilbetaína	$2,0 \times 10^{-3}$	40

Entre los factores externos que afectan la CMC y el número de agregación de un sistema micelar se encuentran la presencia de aditivos orgánicos, tipo y concentración de electrolitos adicionados, la temperatura, etc.<sup>12</sup> La presencia de alcoholes, por ejemplo, produce generalmente una disminución en la CMC del sistema al cual son agregados, y su influencia depende no sólo de su peso molecular y ramificación sino también de su concentración.<sup>14</sup> En este trabajo se determinará la dependencia de la CMC, la microviscosidad y la micropolaridad de los microagregados con la presencia de alcoholes alifáticos lineales y ramificados de largo de cadena intermedio.

Estudios previos muestran que la relación entre la CMC y la temperatura no es directa ni simple.<sup>15</sup> Cuando ésta aumenta, disminuye la hidratación del grupo hidrofílico, favoreciéndose el proceso de micelización. Un mayor incremento de la temperatura conlleva la desorganización creciente de las moléculas de agua que rodean al grupo apolar, reduciéndose las interacciones repulsivas con el consecuente aumento de la CMC. Se ha reportado que, para surfactantes iónicos el tamaño micelar es relativamente insensible a cambios en la temperatura, mientras que, para micelas no iónicas el número de agregación depende en forma significativa de la temperatura.<sup>11</sup> El proceso de micelización se describe termodinámicamente en términos de la variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{MIC}$ ), la variación de entalpía ( $\Delta H_{MIC}$ ) y la variación de entropía ( $\Delta S_{MIC}$ ). Los cambios de las funciones termodinámicas asociadas al proceso de micelización, se pueden obtener a partir de la dependencia de la CMC con la temperatura.

Para este estudio se emplearon medidas físicas (Tensiómetro de Dü Nouy) y fotofísicas. Estas últimas involucran el uso de pruebas o sondas fluorescentes, cuyo comportamiento en sistemas compartimentalizados permite la determinación de propiedades fisicoquímicas de los microagregados en que se encuentran incorporados. Este método

consiste en introducir una determinada sonda en el microagregado micelar y, a partir de los cambios observados en la emisión y del comportamiento descrito para la sonda en medio homogéneo, trazar un cuadro estático y/o dinámico del microagregado

## 2. MATERIALES

### 2.1 Reactivos

El 6-dodecanoil-2-dimetilaminonaftaleno (Molecular Probes), la benzofenona, el cloruro de hexadecilpiridinio monohidrato y la dibutilanilina (Sigma) fueron utilizados tal como se recibieron, el cloruro de dodecilpiridinio monohidrato (Sigma) fue sometido a ebullición con carbón activo en acetona para luego ser recristalizado tres veces desde etanol.<sup>16</sup> Del mismo modo, el Pireno (Sigma) fue recristalizado tres veces desde etanol. Los solventes utilizados: n-hexanol, n-propanol e isopropanol, fueron de grado cromatográfico o espectroscópico (Merck). El agua empleada, fue purificada con un sistema Milli-Q Plus, Millipore.

Los surfactantes estudiados, 6-O laurilsacarosa (MLS), 6-O miristilsacarosa (MMS), 6-O palmitilsacarosa (MPS) y 6-O estearilsacarosa (MES), fueron obtenidos previamente en el Laboratorio de Cinética y Fotoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile mediante el procedimiento sintético que se detalla más adelante.<sup>9</sup>

## 2.2 Instrumentación

Las medidas de fluorescencia en condiciones de irradiación estacionaria, se realizaron en un espectrofluorímetro Fluorolog-Tau 2 (SPEX, Jobin Yvon) controlado a través de un computador con el software DMF 300 que permite la obtención de espectros de fluorescencia corregidos.

Tensiómetro de Du Noüy K8 KRÜSS, rango de medida 5 – 90 mN/m, precisión  $\pm 0,1$  mN/m, anillo Pt-Ir de diámetro igual a 20 mm y cubeta de vidrio de 50 mm de diámetro.

Las experiencias resueltas en el tiempo involucraron el uso de un láser de Nitrógeno PTI modelo PL2300 con una potencia promedio de 3 mJ y un ancho medio de pulso de 1ns a 337 nm. Luego de seleccionar la longitud de onda con un monocromador 01-001 PTI, la emisión de la muestra se detectó con un fotomultiplicador R928 (Hamamatsu). La adquisición de la señal se realizó mediante un osciloscopio Hewlett Packard modelo 54540A de 1 GSa/s y 500 MHz, acoplado a un computador DTK 486. El análisis de los datos obtenidos y el control de los experimentos se realizó con un programa desarrollado en el Laboratorio de Cinética y Fotoquímica con el software LabView en lenguaje G.

Todas las experiencias se realizaron a temperatura controlada, empleando un baño termorregulado Fisons, HAAKE F3.

## 3. METODOLOGÍA

### 3.1 Síntesis de los monoésteres de sacarosa

La síntesis de los compuestos estudiados se realizó mediante el método de transesterificación de la sacarosa con el éster metílico del ácido graso correspondiente (11, 13, 15 y 17 unidades metilénicas).

La reacción fue llevada a cabo en un solvente polar aprótico (dimetilformamida) en presencia de un catalizador básico ( $K_2CO_3$ ), con agitación y calentamiento a presión reducida durante varias horas. La mezcla de mono, di y triésteres recuperados del crudo de reacción, se recristalizó en acetona varias veces para eliminar la sacarosa remanente. Los monoésteres puros se aislaron empleando cromatografía en columna de sílice con metanol:clorformo 3:1 como mezcla de elución. Los compuestos fueron caracterizados por los métodos tradicionales (Resonancia Magnética Nuclear  $^1H$  y  $^{13}C$ , Cromatografía Gaseosa, Cromatografía Líquida, Espectrometría de Masa y Análisis Elemental).<sup>9</sup>

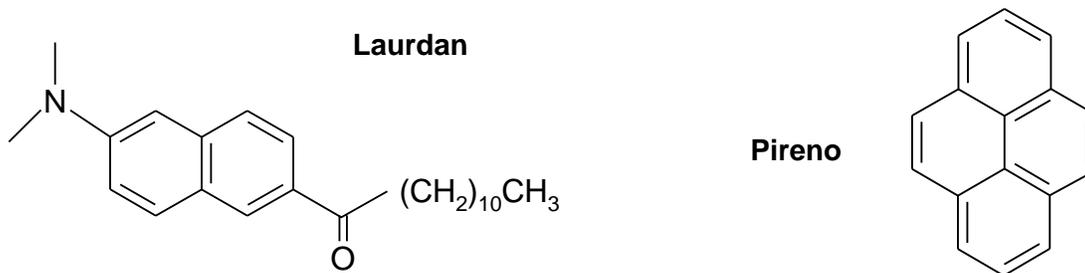
### 3.2 Determinación de la concentración micelar crítica

Como es sabido, el proceso de micelización va acompañado de cambios significativos en muchas de las propiedades fisicoquímicas del sistema. Este hecho ha permitido

desarrollar un gran número de métodos para la determinación experimental de los valores de CMC, entre los que destacan las metodologías de fluorescencia y las mediciones de tensión superficial.

En todas las metodologías de fluorescencia es necesario incorporar al sistema un compuesto capaz de emitir luz, conocido como sonda. Las más adecuadas son aquellas cuya fotofísica se ve fuertemente influenciada por la naturaleza del medio o microambiente en el que se encuentran. Esta dependencia posibilita la caracterización del entorno de la sonda, haciendo de este tipo de técnicas una herramienta ampliamente utilizada en el estudio de sistemas que presentan más de una fase o microfase. La selección de la sonda dependerá de la propiedad que se desea evaluar.

Las sondas seleccionadas para realizar los estudios fueron Laurdan (6-dodecanoil-2-dimetilaminonaftaleno) y Pireno (**Fig. 3**).



**Figura 3.** Estructura de las pruebas fluorescentes utilizadas.

La molécula de Laurdan experimenta interacciones de tipo Van der Waals entre su cadena hidrocarbonada y la porción hidrofóbica de bicapas o micelas, lo que permite un anclaje lo suficientemente fuerte para limitar su intercambio con el medio acuoso. Debido a esto, la sonda se encontrará en muy baja concentración en el agua, y prácticamente la totalidad de su emisión provendrá de zonas hidrofóbicas o cercanas a la interfase de los microagregados. El comportamiento espectroscópico del Laurdan incorporado a microagregados está estrechamente relacionado no sólo con la polaridad sino también con la fluidez de su entorno inmediato.<sup>17</sup> Además, su rendimiento cuántico de fluorescencia es mucho mayor cuando se localiza en un medio apolar que cuando se encuentra en medio acuoso, los máximos de emisión en dodecano, dimetilsulfóxido y metanol, se localizan alrededor de los 380, 460 y 490 nm respectivamente. El origen de este desplazamiento ha sido explicado en base al efecto de relajación dipolar del solvente,<sup>18</sup> fenómeno que implica la reorientación de los dipolos que solvatan a la prueba excitada cuando los tiempos de relajación y de vida de la prueba son del mismo orden. La pérdida de energía asociada a esta difusión rotacional se ve reflejada en un corrimiento de la emisión del Laurdan hacia el rojo. En el caso de bicapas, cuando la estructura de la fase en la que se encuentra es de tipo gel, su emisión se ubica en la región del azul, mientras que en fases líquidas cristalinas ésta se desplaza hacia la zona del verde.<sup>18</sup> El comportamiento experimental descrito para bicapas es equivalente al observado en sistemas micelares, una variación en la viscosidad del entorno de la prueba se ve reflejada en su espectro de emisión.

La separación de los componentes espectrales del Laurdan y la posibilidad de excitar selectivamente moléculas de sonda en diferentes entornos, han sido utilizados para desarrollar el concepto de polarización generalizada GP,<sup>17</sup> definido como:

$$GP = \frac{I_A - I_B}{I_A + I_B} \quad (1)$$

donde  $I_A$  y  $I_B$  corresponden a las intensidades de la emisión a 440 (A) y 490 nm (B), longitudes de onda de máxima emisión del Laurdan en fases gel y líquido-cristalina de bicapas, respectivamente. De esta forma, el valor de GP permite determinar cuantitativamente la proporción de moléculas de Laurdan que se encuentran rodeadas principalmente por fases líquido-cristalina o gel en sistemas fosfolipídicos.<sup>17</sup>

Otro compuesto ampliamente utilizado como sonda fluorescente es el Pireno. Este hidrocarburo aromático policíclico ha sido extensamente empleado para sensor polaridad local o micropolaridad. Al encontrarse como monómero en solución, esta molécula presenta cinco bandas vibrónicas principales en su espectro de emisión de fluorescencia. La primera banda (I), localizada alrededor de los 373 nm es intensa (asociada a una transición permitida) y su magnitud muestra escasa dependencia con la polaridad del solvente. La intensidad de la tercera (III), ubicada a alrededor de los 384 nm, muestra un significativo aumento en solventes polares. Las intensidades relativas de estas bandas están determinadas por la magnitud del acoplamiento vibrónico entre el primer y segundo estado singulete excitado.<sup>19</sup> El comportamiento descrito para estas dos transiciones, permitió desarrollar por primera vez hace más de 20 años una escala de polaridades en función de la razón de ambas intensidades (I/III), denominada escala Py.<sup>20</sup>

El carácter hidrofóbico del Pireno ha permitido el uso de la razón I/III para la determinación de la CMC. La naturaleza apolar de este compuesto se traduce en su solubilización preferente en el interior micelar, dando como resultado una fuerte variación de la polaridad sensada por la prueba luego de la formación de los primeros microagregados. El valor experimentalmente determinado para esta razón dependerá de una serie de características propias del surfactante, tales como la longitud de la cadena hidrocarbonada, la naturaleza del contraión en el caso de detergentes iónicos y principalmente de la naturaleza del grupo polar. De acuerdo con lo anterior, ambas sondas se emplearon para evaluar la CMC.

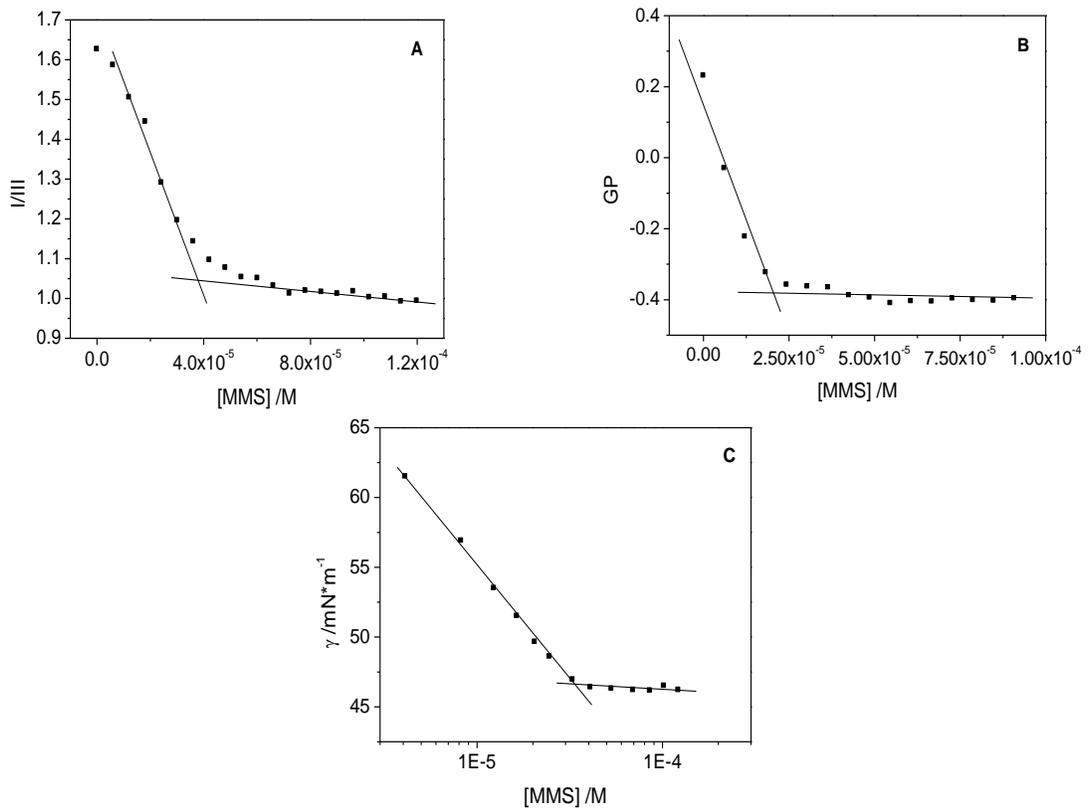
Para el Laurdan la concentración de trabajo en cubeta fue de 2  $\mu\text{M}$  y la longitud de onda de excitación 364 nm, valor que corresponde aproximadamente al máximo de emisión de la sonda en el medio. Se registraron espectros de emisión desde 380 nm a 600 nm con un tiempo de integración de 0,5 s y un incremento de 1 nm. A partir de estos espectros se evaluó el parámetro GP de acuerdo a la ecuación (1), en función de la concentración creciente de cada monoéster de sacarosa.

El procedimiento utilizado para el Pireno fue análogo, empleando una concentración de 0,1  $\mu\text{M}$  para evitar la formación de excímero. Excitando a 337 nm, el barrido se realizó entre 350 nm y 500 nm. A partir de las intensidades de emisión de las bandas I y III, se obtuvo el valor de la razón I/III en función de la concentración de surfactante.

Paralelamente, se realizó la determinación de la CMC de los monoésteres utilizando un método físico. Se evaluó la dependencia de la tensión superficial del sistema con la concentración de surfactante mediante un tensiómetro de Du Noüy, hasta observar un valor independiente de posteriores adiciones de monoéster. La temperatura fue

controlada a la décima de grado en todas las experiencias realizadas, tanto en el estudio fotofísico como en las medidas de tensión superficial.

En la **Figura 4** se muestran resultados de la determinación de la CMC empleando los procedimientos previamente descritos. El punto de intersección entre las tendencias observadas antes y después de la zona de quiebre corresponde a la CMC.



**Figura 4.** Determinación de la CMC de MMS utilizando metodologías física y fotofísicas. **(A)** Gráfico de la razón I/III en función de la concentración de MMS a 15°C, CMC= $3,83 \times 10^{-5}$  M. **(B)** Gráfico de GP en función de la concentración de MMS a 35°C, CMC= $1,97 \times 10^{-5}$  M. **(C)** Gráfico de tensión superficial versus el logaritmo de la concentración de MMS a 45°C, CMC= $3,37 \times 10^{-5}$  M.

### 3.3 Números de agregación

#### 3.3.1 Determinación por desactivación de fluorescencia en estado estacionario (SSFQ)

Este método se basa en la iluminación continua del sistema y el posterior registro de la intensidad de emisión de una prueba fluorescente totalmente incorporada a las micelas, mediante un espectrofluorímetro. Las medidas se realizan en ausencia y en presencia de concentraciones crecientes de un desactivador o apagador hidrofóbico. La utilización de esta metodología requiere satisfacer ciertas condiciones que restringen los números de agregación que pueden ser evaluados con ella. Entre estas condiciones se pueden mencionar: (i) la razón cinética  $k_q / k_0$  (donde  $k_q$  es la constante de velocidad de desactivación intramicelar y  $k_0$  es la constante de velocidad de decaimiento de la sonda) debe ser suficientemente grande de modo que cualquier micela que contenga una molécula de sonda fluorescente y una o más moléculas de desactivador no emita luz, (ii) la desactivación debe ser de naturaleza estrictamente dinámica y (iii) no debe existir migración intermicelar de moléculas de sonda o desactivador durante la escala de tiempo del experimento.<sup>12</sup> Cumpliéndose estas condiciones y, suponiendo que la distribución de moléculas de sonda y desactivador obedece la estadística de Poisson, se encuentra que:

$$\frac{I_o}{I_Q} = e^{\left(\frac{[Q]}{[Micela]}\right)} \quad (2)$$

donde  $I_0/I_Q$  corresponde a la razón de intensidades de emisión en ausencia ( $I_0$ ) y en presencia de apagador ( $I_Q$ ),  $[Q]$  es la concentración de desactivador y  $[Micela]$  es la concentración micelar.

Graficando el logaritmo natural de la razón de intensidades  $I_0/I_Q$  evaluadas a concentración constante de surfactante, versus la concentración de desactivador  $[Q]$ , es posible obtener el número de agregación promedio  $n_{ag}$ , según:

$$n_{ag} = \frac{C - CMC}{[Micela]} \quad (3)$$

donde  $C$  es la concentración total de surfactante y  $CMC$  la concentración micelar crítica.

Para estas experiencias se utilizó Pireno como sonda fluorescente en concentración igual a  $0,1 \mu\text{M}$ . Los desactivadores seleccionados fueron: benzofenona, cloruro de hexadecilpiridinio, cloruro de dodecilpiridinio y dibutilanilina. Las concentraciones crecientes de desactivador se obtuvieron por adición directa de solución concentrada del compuesto. La razón entre las concentraciones de desactivador y micela se mantuvo entre 0 y 2. El Pireno se excitó con luz de longitud de onda igual a  $337 \text{ nm}$  y su emisión se observó a  $373 \text{ nm}$ .

### **3.3.2 Determinación por desactivación de fluorescencia resuelta en el tiempo (TRFQ)**

Este método se basa en la excitación de la sonda incorporada a las micelas con un pulso de luz muy corto. La intensidad de emisión es registrada en función del tiempo. En ausencia de desactivador, la prueba excitada decae en forma monoexponencial con una constante de velocidad  $k_0$ :

$$k_0 = \frac{1}{\tau_0} \quad (4)$$

donde  $\tau_0$  corresponde al tiempo de vida de la sonda en el entorno micelar. La presencia de un desactivador afecta las curvas de decaimiento de modo que éstas dejan de ser monoexponenciales y se ajustan a la ecuación:

$$I = I_0 e^{\left\{ -\frac{t}{\tau_0} - R \left[ 1 - e^{(-k_0 t)} \right] \right\}} \quad (5)$$

donde  $I(t)$  e  $I(0)$  son las intensidades de fluorescencia a los tiempos  $t=t$  y  $t=0$  medidas luego del pulso de luz, y  $R$  corresponde a la relación:

$$R = \frac{[Q]}{[Micela]} \quad (6)$$

El valor del número de agregación puede obtenerse a través de la expresión:

$$n_{ag} = R \frac{(C - CMC)}{[Q]} \quad (7)$$

donde C es la concentración total de surfactante, CMC corresponde a la concentración micelar crítica y [Q] a la concentración de desactivador. Cuando se usa Pireno como sonda, una de las restricciones de este método es que la razón molar entre las concentraciones de sonda y micelas debe ser menor que 0,05 para prevenir la formación de excímero. Además, el valor de R debe mantenerse cercano a 1, pues la presencia de concentraciones mayores de desactivador puede afectar la estructura micelar.

A tiempos largos,  $t \gg 1/k_Q$ , la ecuación (5) se reduce a la expresión:

$$\ln \left( \frac{I(t)}{I(0)} \right)_{t \rightarrow \infty} = -\frac{t}{\tau_0} - R \quad (9)$$

Como consecuencia, a tiempos largos en una representación semilogarítmica las curvas de decaimiento exhiben un comportamiento lineal con pendiente  $-1/\tau_0$  e intercepto R.

La sonda y desactivantes empleados fueron los mismos que para las experiencias en estado estacionario.

### **3.4 Efecto de la adición de alcoholes sobre algunas propiedades de los sistemas micelares**

#### **3.4.1 Concentración micelar crítica**

El procedimiento para evaluar la CMC en presencia de alcohol es el mismo que se utilizó para su determinación en agua pura. Se registró la variación de la razón I/III de Pireno 0,1  $\mu\text{M}$  en agua con diferentes concentraciones de n-hexanol, en función de la concentración de monoéster. Los experimentos se realizaron utilizando tres concentraciones de alcohol: 13,10 mM, 26,16 mM y 39,18 mM. Las concentraciones crecientes de surfactante se obtuvieron adicionando alícuotas de solución concentrada de detergente directamente a la cubeta, siendo despreciables los cambios en la concentración de alcohol. La temperatura de los experimentos se mantuvo constante en  $25\pm 1^\circ\text{C}$  mediante un baño termostatzado.

#### **3.4.2 Microviscosidad y micropolaridad**

Para determinar los cambios que sufren los microagregados con la presencia de alcohol, se evaluó la razón I/III del Pireno y la polarización generalizada (GP) del Laurdan en presencia de concentraciones crecientes de los mismos. Como se mencionó previamente, estos valores dan cuenta de la polaridad y fluidez del entorno de la sonda, respectivamente. Ambas propiedades se evaluaron utilizando razones alcohol/surfactante micelizado entre 0 y 60 para n-hexanol y entre 0 y 150 para n-propanol e isopropanol. Todos los experimentos se realizaron a  $25\pm 1^\circ\text{C}$ .

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Evaluación de la concentración micelar crítica

De acuerdo a la metodología detallada en la sección previa, la variación de la razón I/III del Pireno y la dependencia de la tensión superficial con la concentración de surfactante permiten la determinación gráfica de la CMC. En la **Tabla 2** se resumen los valores de CMC determinados mediante medidas de fluorescencia para los cuatro compuestos y por medidas de tensión superficial para tres de ellos. En ambos casos las determinaciones se realizaron a varias temperaturas.

La caracterización de MES a través del método físico no fue posible ya que los valores de tensión superficial medidos a cada concentración de surfactante resultaron irreproducibles, impidiendo la determinación de la CMC.

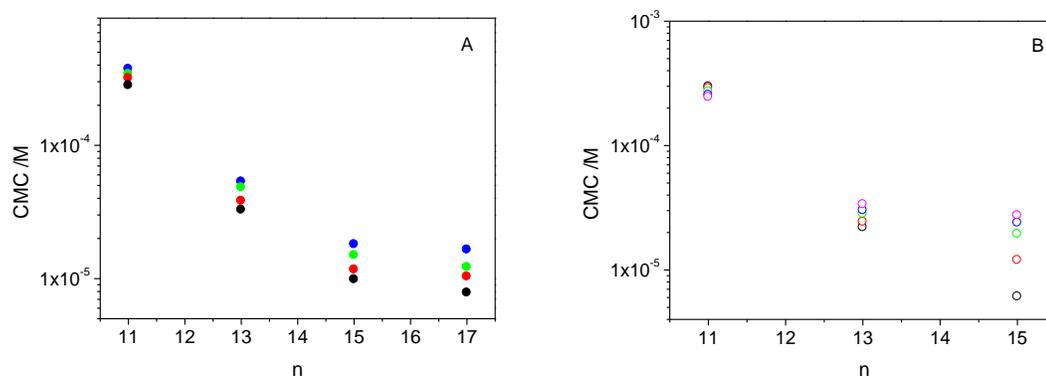
Adicionalmente, se determinó la CMC de los cuatro monoésteres utilizando la polarización generalizada del Laurdan, en función de la temperatura. Los resultados obtenidos en estas condiciones presentaron una tendencia en apariencia anómala; para MLS la dependencia de la CMC con la temperatura resultó ser directa, para MPS es inversa, mientras que para MMS y MES resultó ser prácticamente independiente. De acuerdo con las observaciones mencionadas, los resultados obtenidos con esta metodología no fueron empleados para determinar los cambios en las funciones termodinámicas asociadas al proceso de micelización.

**Tabla 2.** Concentración micelar crítica de los monoésteres estudiados. Valores obtenidos mediante la razón I/III del Pireno (**CMC<sub>Py</sub>**) y medidas de tensión superficial (**CMC  $\gamma$** ) a diferentes temperaturas.

Surfactante	T /°C	CMC <sub>Py</sub> / 10 <sup>-5</sup> M	CMC $\gamma$ / 10 <sup>-5</sup> M
MLS	5	28,21	29,84
	15	32,00	28,97
	25	34,27	27,26
	35	37,47	25,56
	45	-	24,60
MMS	5	3,28	2,20
	15	3,83	2,44
	25	4,84	2,83
	35	5,34	3,02
	45	-	3,37
MPS	5	0,99	0,61
	15	1,17	1,20
	25	1,50	1,95
	35	1,81	2,40
	45	-	2,75
MES	5	0,78	-
	15	1,04	-
	25	1,22	-
	35	1,65	-
	45	-	-

Los valores obtenidos mediante medidas de tensión superficial resultaron muy similares a los reportados en la literatura<sup>21</sup> para 6-*O*-laurilsacarosa y 6-*O*-palmitilsacarosa sintetizados enzimáticamente: 25 y  $2,8 \times 10^{-5}$  M, respectivamente (valores obtenidos mediante el mismo método a 25 °C).

Los resultados obtenidos por fluorescencia con Pireno como sonda y a partir de medidas de tensión superficial, indican que el valor de la CMC es inversamente proporcional al largo de cadena del surfactante; un mayor número de unidades metilénicas en la cadena hidrocarbonada implica una menor solubilidad en solventes de carácter polar, traduciéndose en la formación de microagregados a una menor concentración. Al estudiar la dependencia de la CMC con el largo de la cadena hidrocarbonada, se observa que la relación no es lineal, véase **Figura 5**. Si bien la CMC para el MES no pudo ser determinada mediante el tensiómetro de Du Noüy, se aprecia que los resultados obtenidos con ambos métodos presentan la misma tendencia. Por otra parte, los datos experimentales no se ajustan a la ecuación empírica de Klevens<sup>22</sup>, que predice una dependencia lineal del logaritmo de la CMC con el número de unidades metilénicas de la cadena hidrocarbonada, para surfactantes polioxietilénicos. Este comportamiento no lineal puede observarse también al analizar datos de CMC informados en la literatura para distintos ésteres de hidratos de carbono (obtenidos mediante tensión superficial). Si visualizamos el proceso de micelización como un balance entre el efecto de la cabeza hidrofílica y el de la cadena apolar, estos resultados indicarían que la variación de energía libre está determinada principalmente por la alta hidratación de la sacarosa y su efecto en el proceso de asociación.



**Figura 5.** Gráficos de CMC obtenida mediante fluorescencia (A) y tensión superficial (B) en función del número de átomos de carbono de la cadena hidrofóbica. (●) 5, (●) 15, (●) 25, (●) 35 y (●) 45°C.

## 4.2 Evaluación de las propiedades termodinámicas del proceso de micelización

Como se mostrará en la sección 4.5, los surfactantes estudiados forman micelas con números de agregación menores que 100, hecho que permite utilizar el modelo de acción de masas para determinar los parámetros termodinámicos asociados al sistema.<sup>23</sup> Para detergentes iónicos, graficando el logaritmo natural de la CMC en función de la temperatura (Fig. 6), es posible evaluar los parámetros termodinámicos del proceso de micelización haciendo uso de las ecuaciones (10) y (11):

$$\Delta H_M = -RT^2 \left( 1 + \frac{m}{n} \right) \left( \frac{\partial \ln CMC}{\partial T} \right)_P \quad (10)$$

$$\Delta G_M = RT \left( 1 + \frac{m}{n} \right) \ln CMC \quad (11)$$

donde  $\Delta H_M$  corresponde al cambio de entalpía y  $\Delta G_M$  a la variación de energía libre de Gibbs del proceso de micelización. Las variables  $n$  y  $m$  corresponden al número de agregación y al número de contraiones respectivamente, mientras que  $R$  es la constante de los gases y  $T$  la temperatura del proceso en grados Kelvin. La ausencia de contraiones en el caso de micelas no iónicas, hace  $m$  igual a 0, por lo que ambas expresiones se reducen a:

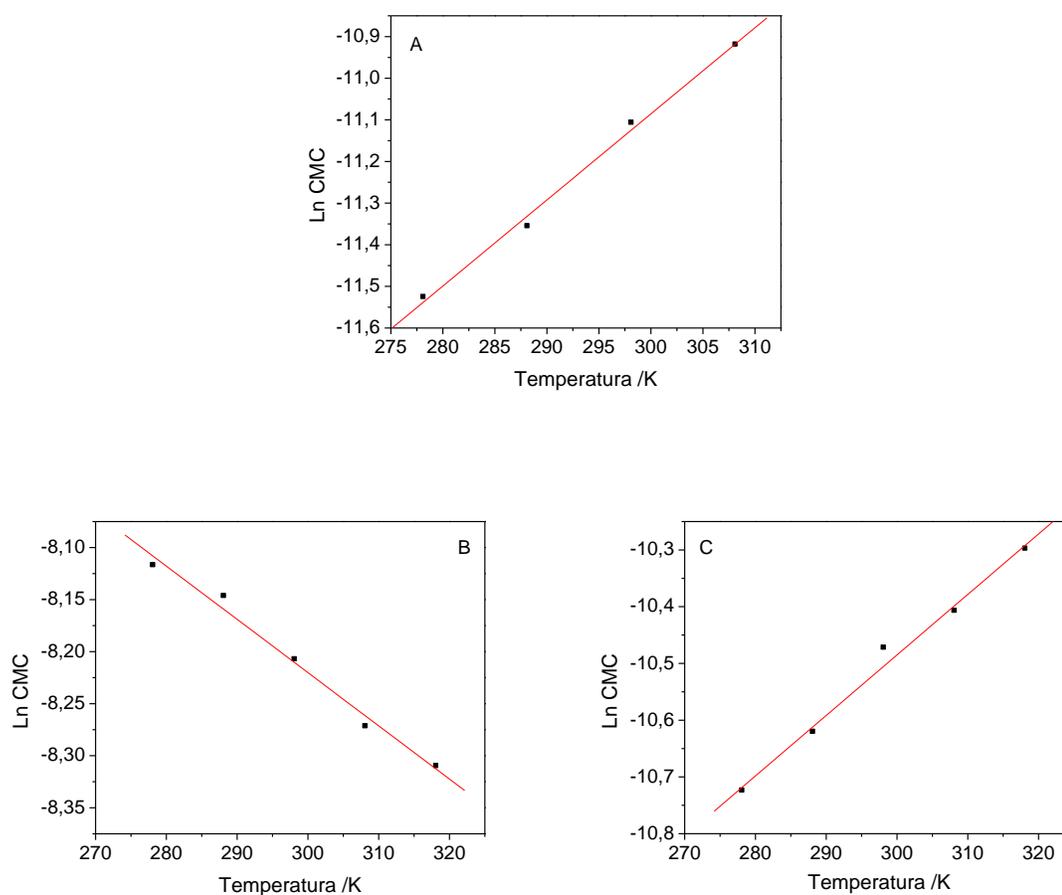
$$\Delta H_M = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln CMC}{\partial T} \right)_P \quad (12)$$

$$\Delta G_M = RT \ln CMC \quad (13)$$

Una vez determinados  $\Delta G_M$  y  $\Delta H_M$ , es posible calcular la variación de entropía del sistema según la relación:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (14)$$

Los parámetros termodinámicos calculados para los cuatro monoésteres a las diferentes temperaturas, se muestran en la **Tabla 3**.



**Figura 6.** Gráficos del logaritmo natural de la CMC en función de la temperatura utilizando medidas de fluorescencia para: **(A)** Palmitilsacarosa y medidas de tensión superficial para: **(B)** Laurilsacarosa y **(C)** Miristilsacarosa.

**Tabla 3.** Parámetros termodinámicos obtenidos para los cuatro monoésteres en estudio utilizando Pireno como sonda fluorescente (**F**) y medidas de tensión superficial (**TS**), a las temperaturas de trabajo.

Surfactante	T /°C	$\Delta H_{mic}$ /kJ mol <sup>-1</sup>		$\Delta G_{mic}$ /kJ mol <sup>-1</sup>		$T\Delta S_{mic}$ /kJ mol <sup>-1</sup>	
		F	TS	F	TS	F	TS
MLS	5	-5,92	+3,29	-18,90	-18,77	+12,98	+22,06
	15	-6,35	+3,53	-19,28	-19,52	+12,93	+23,05
	25	-6,80	+3,78	-19,78	-20,34	+12,98	+24,11
	35	-7,26	+4,03	-20,21	-21,19	+12,95	+25,23
	45	-	+4,30	-	-21,98	-	+26,28
MMS	5	-10,91	-6,86	-23,88	-24,80	+12,97	+17,94
	15	-11,71	-7,36	-24,36	-25,44	+12,65	+18,08
	25	-12,53	-7,88	-24,63	-25,96	+12,10	+18,08
	35	-13,39	-8,42	-25,20	-26,66	+11,81	+18,24
	45	-	-8,97	-	-27,24	-	+18,27
MPS	5	-13,30	-11,06*	-26,65	-27,76	+13,35	+16,70
	15	-14,28	-11,87*	-27,20	-27,14	+12,92	+15,27
	25	-15,28	-12,70*	-27,53	-26,88	+12,24	+14,18
	35	-16,33	-13,57*	-27,98	-27,25	+11,65	+13,68
	45	-	-14,47*	-	-27,78	-	+13,31
MES	5	-15,40	n.d.	-27,19	n.d.	+11,78	n.d.
	15	-16,53	n.d.	-27,49	n.d.	+10,96	n.d.
	25	-17,70	n.d.	-28,04	n.d.	+10,34	n.d.
	35	-18,91	n.d.	-28,21	n.d.	+9,30	n.d.
	45	-	n.d.	-	n.d.	-	n.d.

n.d.= no detectado

\* = valores calculados considerando los datos de CMC obtenidos entre 25-45°C

Diversos estudios reportan que, para un gran número de surfactantes iónicos y no iónicos, la curva de CMC versus temperatura presenta un mínimo<sup>15</sup>. La disminución inicial de la CMC es consecuencia directa de la disminución en la hidratación del grupo hidrofílico, efecto que predomina por sobre el de la cadena hidrocarbonada en cierto rango de temperaturas. Este fenómeno es provocado por la menor posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo polar y las moléculas de agua que lo rodean, al aumentar la temperatura. Debido a esto, la estabilidad de los monómeros en solución disminuye, favoreciéndose la formación de micelas a menores concentraciones. En contraste, el aumento de la temperatura causa además la ruptura de la estructura ordenada del agua alrededor de la cadena hidrocarbonada, disminuyendo el aumento en la entropía del sistema al comenzar la micelización. Consecuentemente, a mayores temperaturas, la micelización se verá desfavorecida. Así, a medida que aumenta la temperatura, el efecto de los grupos hidrofóbicos comienza a ejercer mayor influencia y finalmente predomina al alcanzar la temperatura de cambio de pendiente. Un posterior incremento en la temperatura provoca un aumento en la CMC. La existencia de una temperatura a la cual la dependencia se invierte es resultado de un balance entre estos dos fenómenos opuestos. Estudios realizados sobre surfactantes polioxietilénicos, muestran que existe una dependencia inversa entre la temperatura a la cual se alcanza el valor mínimo de la CMC y el largo de la cadena hidrofóbica. Cadenas de 10, 12 y 14 unidades metilénicas presentan temperaturas de cambio de pendiente de 61, 52 y 46°C respectivamente.<sup>15</sup>

Al emplear metodologías fluorescentes, con Pireno como sonda, todos los monoésteres presentan dependencia directa de la CMC con la temperatura, lo que no implica la

ausencia de un mínimo o cambio de signo de la pendiente fuera del rango estudiado. Sin embargo, las determinaciones realizadas a través de medidas de tensión superficial muestran que, la CMC de los monoésteres con largo de cadena de 13 y 15 átomos de carbono, depende de forma directa con la temperatura, mientras que el surfactante de 12 átomos de carbono exhibe una tendencia inversa (Fig. 6). Este comportamiento puede atribuirse a que el rango de temperatura de trabajo es inferior a la temperatura de cambio de pendiente para este compuesto, posiblemente debido a que el efecto de la cadena hidrofóbica no es lo suficientemente importante para que prevalezca sobre el de la sacarosa a las temperaturas estudiadas. Aunque ambos métodos son útiles para determinar la CMC, los fenómenos frente a los cuales son sensibles son diferentes. Mediante las medidas de tensión superficial es posible detectar la saturación de la interfase, fenómeno que da lugar al comienzo de la formación de microagregados, mientras que los experimentos realizados con medidas de fluorescencia son sensibles a los cambios que presenta el Pireno en su emisión, cuando se encuentra asociado a los microagregados. De acuerdo con lo anterior, las medidas de tensión superficial podrían detectar antes el comienzo de la formación de micelas, ya que al comienzo del proceso, la emisión del Pireno podría provenir mayoritariamente del medio acuoso como consecuencia del reducido número de agregados formados. Por otra parte, la posible presencia de pequeñas fracciones de di o poliésteres podría traducirse en una mayor tendencia a ocupar la interfase, lo que traería consigo valores de CMC menores. En el caso del Pireno, una posible formación de pre-agregados, como pequeños trozos de bicapas o incluso la presencia de una bicapa en la interfase, podrían dar lugar a la asociación temprana de la sonda a ambientes apolares.

Si bien la dependencia de la CMC con la temperatura es ampliamente utilizada para estimar del cambio de entalpía en procesos de micelización, se han reportado algunas dificultades en su uso. El número de agregación podría variar con la temperatura, lo que se traduciría en valores de entalpía que contienen un término originado a partir de

cambios del tamaño micelar. Además, el proceso de micelización va acompañado de cambios importantes en la capacidad calorífica, lo que significa una importante dependencia de la entalpía con la temperatura. Como consecuencia, no se observaría linealidad en gráficos del logaritmo de la CMC en función del inverso de la temperatura. Este tipo de análisis normalmente muestra dependencias lineales, cuyo origen podría deberse a la imprecisión en la medida de los valores de CMC o a que el rango de temperaturas cubierto no es lo suficientemente amplio.<sup>24</sup>

A temperatura ambiente, las fuerzas responsables de la micelización son principalmente interacciones de tipo hidrofóbico. Al comenzar la micelización, éstas provocan un aumento importante en la entropía del sistema producto de la liberación de moléculas de agua contenidas en la esfera de solvatación de las cadenas hidrofóbicas del surfactante, lo que se traduce en valores de  $\Delta S_{MIC}$  positivos.<sup>25</sup> Este aumento en la entropía del sistema contribuye de manera importante al cambio de energía libre, prevaleciendo incluso sobre los términos entálpicos desfavorables observados en algunos sistemas.<sup>26</sup> Los valores de  $\Delta G_{MIC}$  calculados para los sistemas estudiados en este trabajo, son similares a los descritos en la literatura para ésteres de sacarosa comerciales. Para el derivado del ácido palmítico (mezcla de 70% de monoéster y 30% de diéster) se ha reportado un  $\Delta G_{MIC}$   $-38.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>27</sup>

Existe evidencia de que la mayor contribución al aumento de la entropía al comenzar el proceso de micelización corresponde a la transferencia de cadenas hidrocarbonadas desde el medio acuoso hacia el interior micelar.<sup>24</sup> Durante el proceso, el grupo polar sólo sufriría cambios menores y prácticamente independientes de la temperatura en su solvatación. No obstante, existen antecedentes<sup>28</sup> que muestran que para la sacarosa, el alto grado de hidratación del grupo polar provocado por el número de grupos hidroxilo

presentes, trae como resultado un cambio menos favorable en la entalpía asociada al proceso que el reportado para surfactantes derivados de monosacáridos.

En cuanto al efecto del segmento hidrofóbico de los compuestos estudiados, los resultados muestran que a medida que aumenta el largo de la cadena, el cambio de entropía del sistema disminuye, sin embargo el  $\Delta H_{MIC}$  también decrece y lo hace en mayor medida que el término entrópico. Por ello, para los surfactantes con cadena de 15 y 17 átomos de carbono, el término predominante es el entálpico a diferencia de lo observado en los compuestos de cadena más corta. El balance de ambos términos trae como resultado una disminución en el  $\Delta G_{MIC}$  y por lo tanto un aumento en la espontaneidad del proceso de micelización a medida que la hidrofobicidad del surfactante aumenta. Un comportamiento similar ha sido reportado para haluros de 1-metil-4-alkilpiridinio, surfactantes iónicos cuyo proceso de micelización ha resultado ser más exotérmico a medida que aumenta el largo de cadena.<sup>29</sup> Se ha observado también, que en soluciones de alcoholes alifáticos con largo de cadena de cuatro carbonos o más, donde la influencia del grupo hidroxilo es reducida, más de dos tercios de la energía libre de disolución corresponden a factores entálpicos, a diferencia del predominio del término entrópico observado en soluciones de alcoholes de cadena corta. Esta tendencia ha sido descrita también para series de óxidos de dimetil-n-alkilamino con largo de cadena entre 8 y 12 átomos de carbono los cuales presentan valores de  $\Delta S_{MIC}$  prácticamente constantes.<sup>30</sup> La disminución en los valores de  $\Delta G_{MIC}$  con el aumento del largo de cadena hidrofóbica está estrechamente ligada con la disminución en el cambio de entalpía del proceso. Los antecedentes recopilados y el comportamiento observado indican que, termodinámicamente, el cambio de entropía es lo que impulsaría el proceso de micelización en sistemas de compuestos con largo de cadena pequeño, mientras que el término entálpico es el que predominaría en sistemas de surfactantes de mayor largo de cadena.

Los valores de  $\Delta H_{MIC}$  calculados a partir de los experimentos realizados con Pireno resultaron de signo negativo para los cuatro monoésteres estudiados en todo el rango de temperaturas, mientras que utilizando medidas de tensión superficial este parámetro resultó positivo para el MLS a todas las temperaturas de trabajo. Dado que los valores de CMC determinados por tensión superficial coinciden con los reportados en la literatura,<sup>21</sup> es complejo dar cuenta de la diferencia de signo para la entalpía de micelización determinada mediante ambos métodos. A pesar de las diferencias mencionadas, la dependencia de este parámetro con la temperatura es semejante para los dos métodos. Un aumento en la temperatura provoca una disminución en ambos parámetros,  $\Delta H_{MIC}$  y  $\Delta S_{MIC}$ , sin embargo la disminución en el término entálpico es más marcada que la correspondiente al término entrópico, lo que se traduce en valores de  $\Delta G_{MIC}$  levemente menores a medida que la temperatura se incrementa. Se ha observado además, que la formación de micelas a temperaturas altas se debe principalmente a factores entálpicos altamente favorables, mientras que a temperatura ambiente es el aumento de entropía la principal contribución al valor negativo del  $\Delta G_{MIC}$ .<sup>25</sup> El rango de temperaturas estudiado en esta tesis no es suficiente para llegar a apreciar un posible predominio del término entálpico.

### **4.3 Polaridad y microviscosidad de las micelas**

Como es bien sabido, la razón entre las intensidades de las bandas I y III del Pireno es sensible a la polaridad su entorno. Esta dependencia permitió el desarrollo de la escala Py de polaridades,<sup>20</sup> ya descrita en la sección 3.2.

Por otra parte, como se indicó previamente, el parámetro GP del Laurdan da cuenta de la microviscosidad y fluidez de su entorno. Como consecuencia de su estructura, la molécula de Laurdan se ancla preferentemente en zonas hidrofóbicas o cercanas a la interfase de los microagregados.<sup>17</sup>

Se evaluó la razón I/III y el parámetro GP en la CMC y en la zona del plateau. Los valores obtenidos se resumen en la **Tabla 4**.

Los valores determinados para la razón I/III no muestran una dependencia clara con la temperatura ni con el largo de cadena, sugiriendo que el Pireno sensa ambientes parecidos en todos los casos. Este comportamiento puede deberse a que los microagregados formados proporcionan microambientes similares o porque existe una migración de la sonda hacia ambientes con características semejantes. Utilizando la escala Py como referencia, se advierte que el entorno sentido por el Pireno sería similar a aquel percibido por la prueba en n-octanol puro. En todos los casos se observa una leve disminución de la razón I/III con el aumento en la concentración de micelas.

**Tabla 4.** Razón I/III del Pireno y GP del Laurdan para los cuatro monoésteres estudiados a las temperaturas de trabajo. Valores registrados a la CMC y en el plateau.

Surfactante	T /°C	I/III		GP	
		CMC	Plateau	CMC	Plateau
MLS	5	0,96	0,95	-0,040	-0,076
	15	1,10	0,92	-0,181	-0,205
	25	1,07	0,92	-0,325	-0,341
	35	1,07	0,89	-0,419	-0,427
MMS	5	1,07	1,04	-0,041	-0,069
	15	1,05	0,93	-0,158	-0,147
	25	1,00	0,98	-0,326	-0,343
	35	1,06	0,91	-0,368	-0,400
MPS	5	1,07	1,07	0,182	n.d.
	15	1,06	1,02	0,058	-0,035
	25	1,08	0,93	-0,371	-0,367
	35	1,09	0,91	-0,432	-0,404
MES	5	1,07	0,73	n.d.	n.d.
	15	1,21	0,91	n.d.	n.d.
	25	1,18	0,90	-0,216	-0,215
	35	1,14	0,95	-0,435	-0,375

n.d. = no detectado

El Laurdan resultó ser una sonda inadecuada para la determinación de los parámetros termodinámicos de los microagregados, sin embargo es útil para dar cuenta de las características de su entorno. Las experiencias realizadas sobre los compuestos de cadena más corta, MLS y MMS, dieron como resultado curvas con un quiebre claro a todas las temperaturas, sin embargo, MPS y MES no pudieron ser caracterizados a bajas temperaturas debido a la imposibilidad de determinar la CMC: no existe quiebre ni zona de plateau. Valores altos de GP implican una baja accesibilidad del agua al sitio de solubilización de la sonda y por lo tanto una menor fluidez del entorno. Los valores de GP evaluados en la CMC y el plateau, no presentan una variación significativa para un mismo surfactante, indicando que las características del ambiente sentido por la prueba son independientes de la concentración de micelas presentes en el sistema. A mayor largo de cadena hidrofóbica, se observa un leve aumento en los valores de GP del plateau, indicando una posible diferencia en la distribución de las moléculas de sacarosa de acuerdo con el radio de la micela. La accesibilidad del agua estaría principalmente limitada por la presencia de las cabezas voluminosas con gran número de grupos hidroxilo. La diferencia en el largo de cadena de los microagregados no es suficiente para modificar de manera significativa esta accesibilidad. Se observa además que al aumentar la temperatura, el valor límite de GP decrece de forma sistemática, indicando una mayor posibilidad de acceso del agua producido probablemente por la mayor agitación térmica de las moléculas de surfactante.

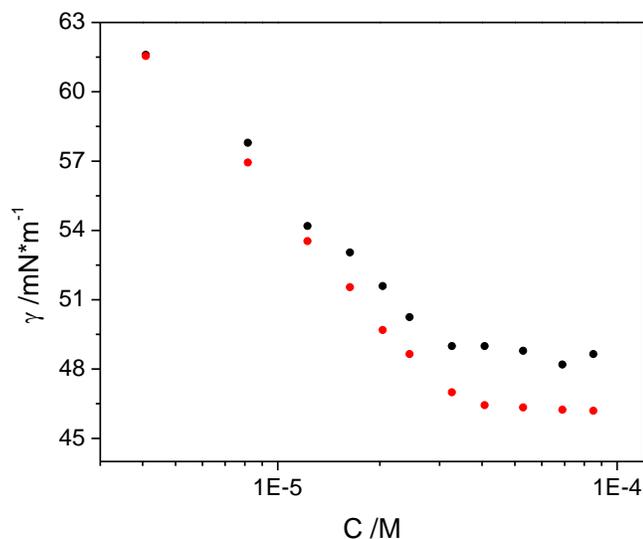
## 4.4 Actividad superficial de los monoésteres

Las medidas de tensión superficial permiten calcular una serie de parámetros propios de cada compuesto. Graficando la tensión superficial del sistema en función del logaritmo natural de la concentración de detergente, y suponiendo que la adsorción de moléculas de surfactante en la interfase es descrita por la isoterma de adsorción de Gibbs, es posible calcular el exceso superficial,  $\Gamma$ , y el área ocupada por molécula,  $A$ , según las siguientes expresiones:

$$\Gamma = -\left(\frac{1}{RT}\right)\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln C}\right)_{T,P} \quad (15)$$

$$A = \frac{1}{N_A\Gamma} \quad (16)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  la temperatura absoluta y  $N_A$  el número de Avogadro. Los perfiles de las curvas obtenidas para MMS se muestran en la **Figura 7**.



**Figura 7.** Curvas de tensión superficial en función de la concentración para los MMS a (●) 25°C y (●) 45°C.

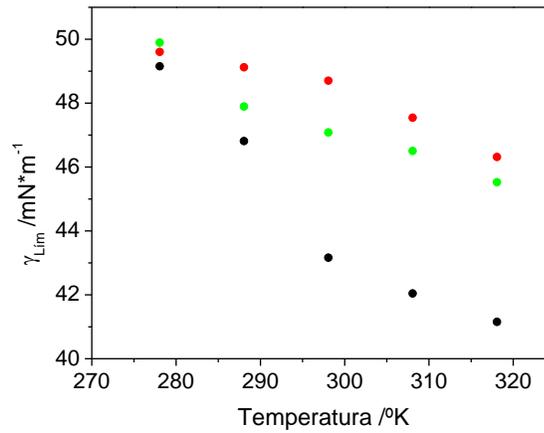
El exceso superficial se determinó en la zona inmediatamente anterior a la CMC, donde la dependencia entre la tensión superficial y el logaritmo de la concentración es lineal. Los valores de exceso superficial calculados a 15, 25 y 45°C muestran que este parámetro depende de forma inversa con el largo de cadena hidrocarbonada y es independiente de la temperatura. Las curvas de tensión superficial en función de la concentración muestran comportamientos distintos para cada compuesto.

La ecuación (16) predice una dependencia inversa del área ocupada por molécula en la superficie,  $A$ , con el exceso superficial, por lo tanto los valores de área calculados para todos los compuestos resultaron directamente proporcionales al largo de la cadena hidrofóbica. Utilizando los valores calculados a 15, 25 y 45°C, se observa que para los tres surfactantes estudiados el área presenta poca dependencia con la temperatura, sin embargo si se considera el valor obtenido a 5°C, a bajas temperaturas si habría

dependencia para el MPS. Los valores evaluados para este parámetro se muestran en la **Tabla 5**. De acuerdo con lo mencionado, el valor de A depende no sólo de las dimensiones moleculares del grupo hidrofílico del surfactante incluyendo una posible esfera de solvatación, sino también de la estereoquímica y el empaquetamiento de la estructura completa.<sup>31</sup>

Adicionalmente, a partir de las curvas de tensión superficial, **Fig. 7**, es posible determinar la tensión superficial límite ( $\gamma_{Lím}$ ) para cada monoéster. Este parámetro constituye una medida de la capacidad de un compuesto para disminuir la tensión superficial del sistema al cual es agregado y por lo tanto de su capacidad como surfactante. Los resultados obtenidos muestran una disminución de la  $\gamma_{Lím}$  con el aumento de la temperatura para los tres monoésteres estudiados, **Fig. 8**. Este comportamiento es análogo a la dependencia de la tensión superficial con la temperatura para líquidos puros, sin embargo, los resultados observados en las soluciones micelares muestran una leve desviación del comportamiento lineal observado en soluciones homogéneas. Estas desviaciones de la linealidad pueden estar relacionadas con las interacciones tipo puente de hidrógeno que tienen lugar entre las moléculas de surfactante y las de agua, que además de estar presentes en un alto grado, son sensibles a la temperatura. Este tipo de interacciones son las responsables de la solubilidad de los monoésteres en agua.<sup>32</sup> La pendiente observada resulta mucho más marcada en el caso del MLS, disminuyendo la tensión superficial del agua en alrededor de  $5 \text{ mN m}^{-1}$  más que los otros surfactantes a  $45^\circ\text{C}$ . Los experimentos realizados revelan que, a temperaturas menores que la ambiente, la  $\gamma_{Lím}$  depende levemente del largo de la cadena hidrocarbonada. A mayores temperaturas, la diferencia entre las  $\gamma_{Lím}$  alcanzadas por MMS y MPS continúa siendo leve, mientras que para el MLS esta diferencia se hace cada vez mayor. Los valores de  $\gamma_{Lím}$  determinados para los cuatro monoésteres, levemente superiores a los reportados en la literatura,<sup>31</sup> muestran que estos presentan

características adecuadas como tensoactivos. Los valores de CMC medidos, la tensión superficial límite ( $\gamma_{Lím}$ ) y los parámetros  $\Gamma$  y  $A$  calculados para los surfactantes a cada temperatura, se resumen en la **Tabla 5**.



**Figura 8.** Dependencia de la tensión superficial límite  $\gamma_{Lím}$  con la temperatura para tres de los surfactantes estudiados. (●) MLS, (●) MMS, (●) MPS.

**Tabla 5.** Valores de exceso superficial ( $\Gamma$ ), área ocupada por molécula ( $A$ ) y tensión superficial límite ( $\gamma_{Lím}$ ) obtenidos a partir de medidas de tensión superficial para tres de los surfactantes estudiados.

Surfactante	T /°C	$\Gamma$ / 10 <sup>-10</sup> mol cm <sup>-2</sup>	A /Å <sup>2</sup> molec <sup>-1</sup>	$\gamma_{Lím}$ /mN m <sup>-1</sup>
MLS	5	2,94	56,5	49,13
	15	3,03	54,8	46,79
	25	3,64	45,6	43,14
	45	3,54	46,9	41,13
MMS	5	3,06	54,3	49,58
	15	2,73	60,8	49,10
	25	2,51	66,2	48,68
	45	2,72	61,0	46,29
MPS	5	5,62	29,5	49,87
	15	1,39	119,4	47,87
	25	1,57	105,8	47,06
	45	1,24	133,9	45,50

Los valores calculados de área por molécula son muy similares a los reportados en la literatura para 6-*O*-laurilsacarosa y 6-*O*-palmitilsacarosa obtenidos mediante metodologías de transesterificación enzimática: 44 y 91 Å<sup>2</sup> respectivamente (25°C).<sup>21</sup> Además, valores reportados para mezclas de mono y di-ésteres de sacarosa a 32°C, son también del orden de los obtenidos en este trabajo (para las mezclas de miristil sacarosa, el valor es de 57 Å<sup>2</sup> por molécula y de 53 para mezclas de palmitil sacarosa).<sup>31</sup>

El valor evaluado para el área ocupada por molécula,  $A$ , permite realizar una estimación teórica de la geometría de los microagregados formados, aplicando el Parámetro de Empaquetamiento Crítico, **C<sub>pp</sub>**, definido por Söderberg:<sup>33</sup>

$$C_{pp} = \frac{v}{a_o l_c} \quad (17)$$

donde  $v$  corresponde al volumen de la cadena hidrocarbonada,  $a_o$  al área del grupo polar y  $l_c$  al largo promedio de la cadena hidrofóbica.

Para el caso de cadenas hidrocarbonadas saturadas se han desarrollado las siguientes relaciones:<sup>33</sup>

$$v = 27.4 + 26.9n \quad (\text{en } \text{Å}^3) \quad (18)$$

$$l_c \leq l_{max} = 1.5 + 1.265n \quad (\text{en } \text{Å}) \quad (19)$$

donde  $n$  es el número de átomos de la cadena. Dado que las ecuaciones (18) y (19) están definidas para hidrocarburos saturados, el largo efectivo de cadena de los ácidos grasos

podría calcularse de manera aproximada usando  $n = n_c - 1$ , donde  $n_c$  es el número de átomos de carbono del ácido graso. Según su magnitud, el Cpp predice formas esféricas, cilíndricas, bicapas y estructuras inversas.

Si suponemos  $a_o = A$ , es posible predecir el tipo de microagregado formado para cada surfactante a las temperaturas de trabajo (**Tabla 6**). La forma de los microagregados predicha por este método es sólo una estimación basada en consideraciones geométricas simples, y no proporciona información acerca de la polidispersidad de los microagregados presentes en el sistema.

**Tabla 6.** Parámetro de empaquetamiento crítico y posible geometría de los microagregados en estudio.

<b>C<sub>pp</sub></b>		<b>Geometría</b>
< 0,33		Esférica
0,33 – 0,50		Cilíndrica
0,50 - 1		Bicapas
> 1		Estructuras inversas

<b>Surfactante</b>	<b>T /°C</b>	<b>C<sub>pp</sub></b>
MLS	5	0,37
	15	0,38
	25	0,45
	45	0,44
MMS	5	0,38
	15	0,34
	25	0,32
	45	0,34
MPS	5	0,70
	15	0,18
	25	0,20
	45	0,16

De acuerdo con los valores obtenidos para este parámetro, se observa que los monoésteres de cadena corta formarían micelas de geometría cilíndrica, mientras que los microagregados formados por MPS tendrían forma esférica.

## 4.5 Números de agregación

El número de agregación es un parámetro muy importante en la caracterización de sistemas micelares y, como se mencionó anteriormente, ha sido obtenido mediante numerosos métodos.<sup>12</sup> Entre las diferentes técnicas empleadas para su obtención, las más frecuentemente utilizadas son aquellas basadas en la fluorescencia, debido a que la propiedad medida es independiente de factores como la forma de los microagregados y las interacciones intermicelares, además de la amplia disponibilidad de los instrumentos requeridos. Debido a que este método no se basa en propiedades difusionales, una de las mayores ventajas de esta técnica radica en que el número de agregación puede ser determinado incluso cuando los microagregados interactúan con interfases o polímeros en solución. Por otra parte, como en todos los métodos invasivos, el efecto provocado por la presencia de la prueba y/o el desactivador sobre el sistema debe ser mantenido lo más bajo posible.<sup>34</sup>

La determinación del número de agregación por métodos fotofísicos se basa en la desactivación de la fluorescencia de una sonda totalmente incorporada a la micela con un desactivador hidrofóbico. El número discreto de microagregados influye en la distribución de las moléculas de apagador entre las micelas, de esta forma, variando la concentración de surfactante es posible promover o inhibir totalmente las reacciones bimoleculares de la sonda excitada (en el caso del Pireno, impidiendo o favoreciendo la formación de excímero). Los métodos fluorescentes pueden ser clasificados en dos tipos

de acuerdo al modo de excitación y detección de la emisión: desactivación de fluorescencia en estado estacionario (SSFQ) y desactivación de fluorescencia resuelta en el tiempo (TRFQ), **Fig. 9**. Ambas técnicas fueron descritas en las secciones 3.3.1 y 3.3.2 respectivamente.

Las medidas en estado estacionario son mucho más fáciles de realizar y analizar que las resueltas en el tiempo, sin embargo existen ciertas restricciones en su uso que reducen el rango de números de agregación que es posible estudiar. Una de las principales limitantes para el uso de SSFQ es que la constante de velocidad de desactivación  $k_Q$  debe ser mucho mayor que la constante de decaimiento de la sonda en ausencia de desactivador,  $k_0$ . Los datos experimentales<sup>12</sup> muestran que cuando la razón  $k_Q/k_0$  decrece, los valores de  $n_{ag}$  obtenidos son cada vez menores, produciéndose un error por defecto. Por otra parte, el método de SSFQ requiere que sólo opere el mecanismo de desactivación dinámica y no exista desactivación de tipo estática. La desactivación estática se produce cuando la sonda en su estado basal forma un complejo con el desactivador que no emite. Cuando ambos mecanismos operan simultáneamente, es posible que el error por defecto (observado cuando el valor de la razón  $k_Q/k_0$  no es lo suficientemente alto), sea compensado parcialmente o incluso superado, obteniéndose  $n_{ag}$  mayores que los reales.

Los experimentos de TRFQ no presentan las limitaciones debidas a la magnitud relativa de las constantes y el hecho de que exista desactivación estática en conjunto con la dinámica sólo afecta los valores de la intensidad de emisión inicial de la prueba, no los valores del número de agregación ni de  $k_Q$ . La principal dificultad de este método se presenta cuando el valor de la razón  $k_Q/k_0$  es cercano a 1. En este caso, el comportamiento límite lineal esperado para los decaimientos de la sonda se alcanza sólo a tiempos muy largos, lo que requiere necesariamente el uso de un contador de fotones y

tiempos de acumulación prolongados. Si esta condición no es satisfecha, es posible que los ajustes de las curvas de decaimiento originen valores del tiempo de vida de la prueba menores en presencia de desactivador que en ausencia de él, sugiriendo erróneamente migración de la sonda y/o desactivador en la escala de tiempo de la fluorescencia. Debido a que los  $n_{ag}$  son determinados a partir de estos parámetros de ajuste, los valores obtenidos serán también erróneos. Las razones cinéticas  $k_Q/k_0$  de los sistemas estudiados varían entre 0,75 y 9 por lo que se espera que los números de agregación obtenidos mediante TRFQ sean confiables.

A diferencia del método resuelto en el tiempo, los experimentos realizados en estado estacionario requieren que ambos, sonda y desactivador, posean un tiempo de vida menor que el tiempo de residencia en el microagregado. Empleando números de ocupación mucho menores que uno, sondas hidrofóbicas como el Pireno exhiben un decaimiento monoexponencial y un tiempo de vida mucho mayor que el observado en agua, sugiriendo su total asociación a los microagregados. Dado que la constante de desactivación  $k_Q$  depende del entorno donde se encuentra el desactivador y la prueba, la migración de ésta en la escala de tiempo del experimento puede hacer que incluso cuando los gráficos de  $I_0/I_Q$  versus concentración de desactivador son lineales, los números de agregación obtenidos a partir de ellos resulten erróneos.

En este trabajo se determinó el número de agregación de sistemas micelares de diferente concentración de los cuatro monoésteres en estudio mediante SSFQ y TRFQ. Las soluciones micelares de cada surfactante fueron preparadas con una concentración por lo menos 3 veces mayor que la CMC determinada para el compuesto a la temperatura de trabajo. El comportamiento observado indica que el número de agregación es independiente de la concentración de surfactante, por lo que los valores informados

corresponden a un promedio. Los resultados obtenidos utilizando Pireno como sonda fluorescente y diferentes desactivadores, se resumen en la **Tabla 7**.

**Tabla 7.** Números de agregación de sistemas micelares de los cuatro monoésteres estudiados. Valores obtenidos a partir de la desactivación de fluorescencia del Pireno en estado estacionario (**n<sub>EE</sub>**) y resuelta en el tiempo (**n<sub>RT</sub>**) mediante diferentes sustratos. Se incluyen además los valores de tiempo de vida del Pireno  $\tau_0$  y la constante de desactivación **k<sub>Q</sub>** para cada compuesto.

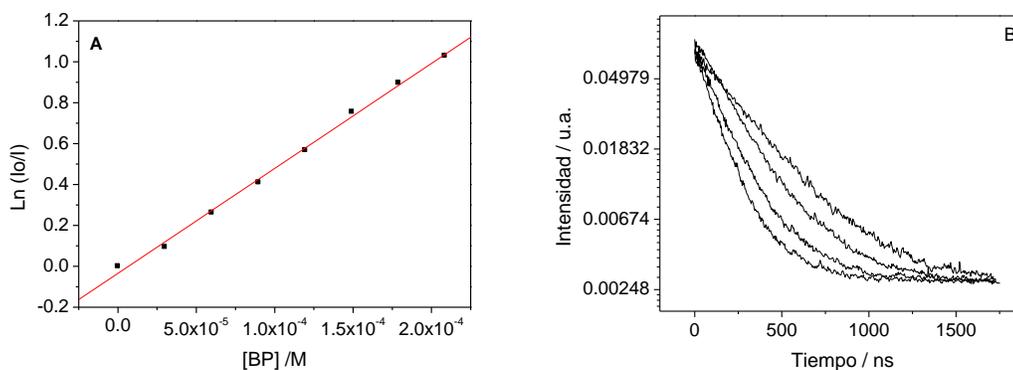
<b>Surfactante</b>	<b>Desactivador</b>	<b>n<sub>EE</sub></b>	<b>n<sub>RT</sub></b>	<b><math>\tau_0 / 10^{-7}</math> s</b>	<b>k<sub>Q</sub> / 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup></b>
MLS	BP	52,9	57	3,20	0,26
	HDPC	72,1	70,1		24,1
	DDPC	52	75		0,40
	DBA		50		26,0
MMS	BP	51	50	3,30	0,26
	HDPC	62,1	67,1		45,4
	DDPC	55	70,7		0,60
	DBA	55	90		9,0
MPS	BP	41,7	72,6	3,23	37,1
	HDPC	54,9			
	DDPC				
	DBA	95			
MES	BP	14,3	46	3,26	0,23
	HDPC	32,8	45		0,26
	DDPC				
	DBA	n.d.			n.d.

n.d. = no detectado

**BP:** benzofenona, **HDPC:** cloruro de hexadecilpiridinio, **DDPC:** cloruro de dodecilpiridinio y **DBA:** dibutilanilina.

Como puede observarse, el tiempo de vida de la sonda no muestra diferencias para los cuatro sistemas micelares estudiados. Los  $n_{EE}$  muestran diferencias significativas según el desactivante empleado; de acuerdo con las restricciones mencionadas ( $k_Q/k_0 > 1$ ), los desactivantes adecuados serían HDPC y DBA. La sal de piridinio arrojó valores mayores que los demás desactivantes, excepto en el caso del MPS, mostrando una disminución sostenida al aumentar el largo de cadena. Este resultado indicaría que probablemente son las interacciones entre las cabezas de sacarosa las que regulan el tamaño de la micela.

Los  $n_{RT}$  son en general similares o levemente superiores a los  $n_{EE}$  correspondientes. Estos valores muestran poca dependencia con el largo de cadena, a diferencia de lo observado mediante técnicas estacionarias. Luego, a igual número de monómeros, un mayor largo de cadena se traducirá en mayores distancias entre las sacarosas ubicadas en la superficie. Esta conclusión es consistente con los resultados obtenidos al incorporar alcoholes al sistema, como se verá en la sección 4.6.



**Figura 9.** Determinación de números de agregación mediante SSFQ y TRFQ. Gráficos de (A) logaritmo de la razón  $I_0/I$  de la primera banda del Pireno ( $0,1 \mu\text{M}$ ) en función de la concentración de desactivador.  $[\text{MMS}] = 9,99 \text{ mM}$ , desactivador: BP,  $n_{EE} = 51$  y (B) decaimiento de la intensidad del Pireno ( $1 \mu\text{M}$ ) en función del tiempo a concentraciones crecientes de desactivador.  $[\text{MES}] = 0,46 \text{ mM}$ , desactivador: DDPC,  $n_{RT} = 45$ .

Los valores de número de agregación reportados en la literatura para surfactantes con azúcares como grupo hidrofílico son escasos. Medidas resueltas en el tiempo realizadas a 25°C sobre compuestos cuyo grupo polar corresponde a un monosacárido, han arrojado  $n_{ag}$  de 92 y 76 para octilglucósido y Hecameg, respectivamente.<sup>35</sup> Asimismo, estudios resueltos en el tiempo para el n-dodecil- $\beta$ -D-maltósido, (cuya área ocupada por molécula, entre 50 y 60 Å<sup>2</sup>, es similar a la determinada en este trabajo para los monoésteres de sacarosa), han dado como resultado un  $n_{ag}$  de 82.<sup>36</sup> Aunque un poco menores, los valores de  $n_{ag}$  obtenidos en este trabajo son del orden de los reportados en la literatura para surfactantes no iónicos de características similares a los estudiados.

## **4.6 Efecto de la adición de alcoholes sobre algunas propiedades de los sistemas micelares**

Se estudió el efecto de la presencia de concentraciones crecientes de n-hexanol, n-propanol e isopropanol sobre el entorno de Pireno y Laurdan asociados a sistemas micelares.

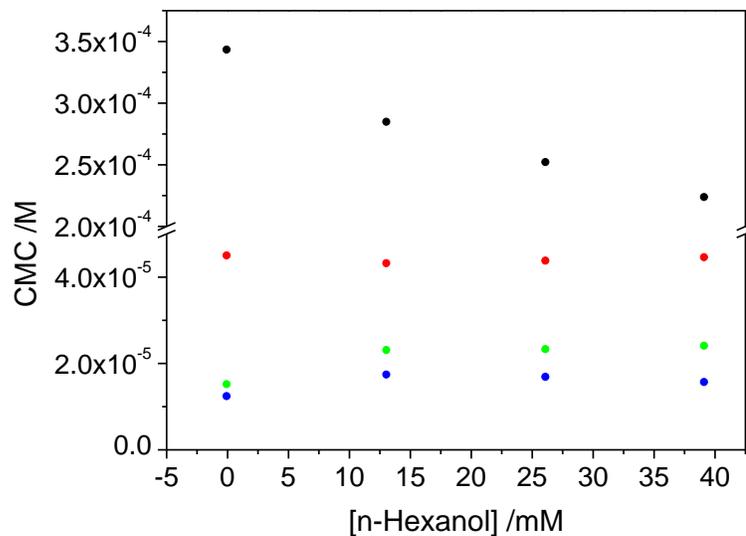
### **4.6.1 Concentración micelar crítica**

Se evaluó el efecto de la adición de n-hexanol sobre la CMC utilizando tres concentraciones de alcohol: 13,10 mM, 26,16 mM y 39,18 mM. Los experimentos fueron realizados a 25°C, utilizando Pireno como sonda fluorescente en concentración igual a 0,1  $\mu$ M. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Efecto de la adición de diferentes concentraciones de n-hexanol sobre la CMC de los cuatro monoésteres estudiados a 25 °C.

Surfactante	CMC /10 <sup>-5</sup> M			
	Sin Alcohol	[n-hexanol] 13,10 mM	[n-hexanol] 26,16 mM	[n-hexanol] 39,18 mM
MLS	34,27	28,41	25,14	22,30
MMS	4,84	4,30	4,36	4,44
MPS	1,50	2,29	2,31	2,39
MES	1,22	1,72	1,67	1,55

A partir de los resultados obtenidos se observa que el aumento de la concentración de n-hexanol en el sistema provoca una disminución sistemática en la CMC del surfactante de cadena más corta, MLS. A diferencia de lo anterior, la CMC del MMS no varía de manera significativa en el rango de concentraciones de alcohol estudiado, mientras que los dos surfactantes de mayor largo de cadena, MPS y MES, presentan un pequeño aumento en este parámetro. La dependencia descrita puede observarse en la **Fig. 10**.

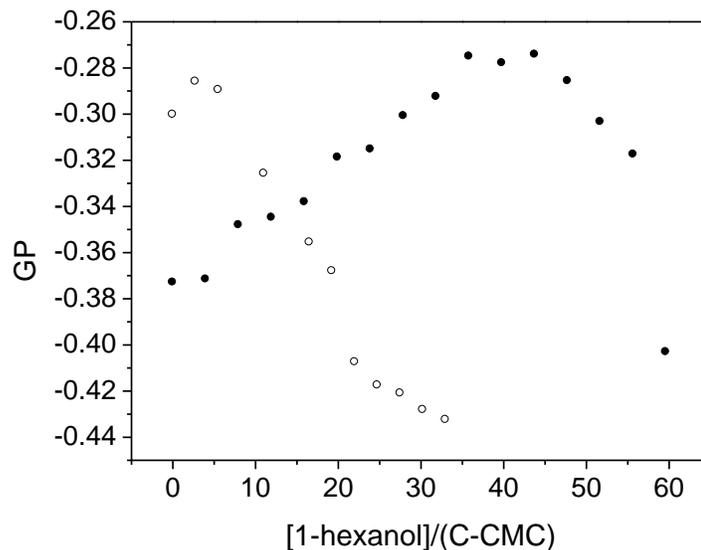


**Figura 10.** Dependencia de la concentración micelar crítica con el agregado de n-hexanol. (●) MLS, (●) MMS, (●) MPS y (●) MES.

#### 4.6.2 Microviscosidad

Se analizó la variación del parámetro adimensional GP con la concentración de n-propanol, isopropanol y n-hexanol en soluciones micelares de los cuatro monoésteres; la concentración máxima de alcohol utilizada fue determinada por la opalescencia de las soluciones estudiadas. Con el fin de comparar el efecto de los diferentes alcoholes sobre los sistemas micelares, se estudió un rango de razón alcohol/detergente micelizado entre 0 y 60. En el caso de los alcoholes de cadena corta, fue posible estudiar el efecto de mayores concentraciones, por lo que se alcanzaron razones de hasta 150 aproximadamente. La temperatura de trabajo fue de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

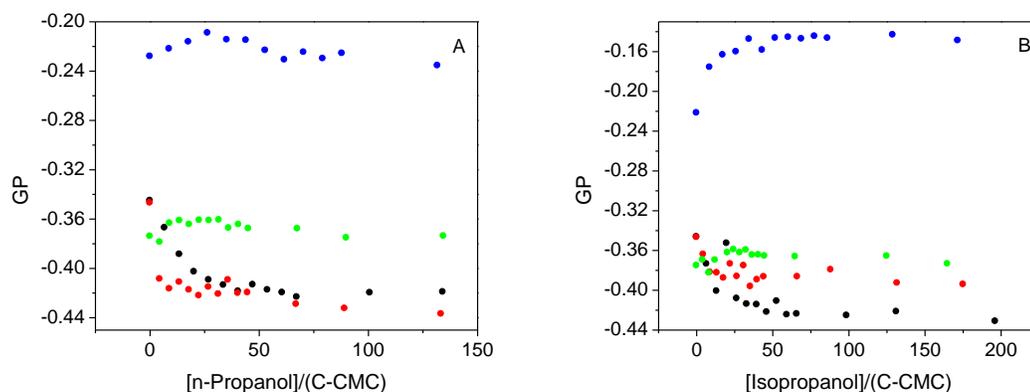
Para todos los surfactantes, se observa que concentraciones crecientes de n-hexanol provocan un aumento en el GP (menor fluidez) hasta llegar un máximo, para luego producir una disminución en este parámetro (fluidización). El máximo observado en las curvas se localiza a concentraciones menores de alcohol a medida que el largo de cadena hidrofóbica del surfactante aumenta (**Fig. 11**). El aumento inicial de GP se debe a un posible bloqueo de la entrada del agua al sitio de solubilización del Laurdan a medida que aumenta la concentración de alcohol. Posteriormente se produce una disminución drástica del GP hasta alcanzar un plateau, donde el valor del parámetro es similar para todos los surfactantes e independiente de un aumento en la concentración de alcohol. Este comportamiento podría tener su origen en la desestabilización de las estructuras micelares que facilitaría el acceso de agua a las cercanías de la sonda.



**Figura 11.** Dependencia del parámetro GP con la razón [n-hexanol]/[detergente micelizado]. (●) MLS, (○) MMS.

Un efecto distinto se observó con la adición de n-propanol e isopropanol. A concentraciones bajas de alcohol, las micelas de surfactantes de cadena más corta, MLS y MMS, presentan una disminución del GP para luego, a mayores concentraciones, llegar a un plateau. A diferencia de lo anterior, MPS y MES presentan un leve aumento inicial del GP para luego estabilizarse a razones alcohol/surfactante micelizado similares a las observadas en los surfactantes de cadena corta.

El efecto de n-propanol sobre MLS y MMS es muy parecido, llegándose a valores de GP en el plateau similares para ambos monoésteres. La adición de isopropanol, en cambio, provoca una disminución levemente mayor en el GP de las micelas de MMS. El MPS sufre variaciones mucho más leves que los demás surfactantes, el aumento inicial de GP provocado por la adición de alcohol es pequeño y similar para ambos compuestos, los valores de GP finales son aproximadamente iguales. En el caso del MES, el valor de GP inicial es mayor que el observado para los demás surfactantes. La adición de ambos alcoholes provoca un incremento del GP, sin embargo el efecto de isopropanol es más marcado que el del alcohol lineal, **Fig. 12**. Este efecto se debe posiblemente que el alcohol ramificado produce un mayor bloqueo de la entrada de agua al sitio de anclaje del Laurdan, disminuyendo la fluidez del entorno sentido por la prueba. El comportamiento observado es consistente con los resultados obtenidos mediante medidas de tensión superficial, que predicen una mayor área ocupada por molécula a medida que el largo de cadena aumenta, lo que indicaría una mayor posibilidad de movimiento para las cabezas de sacarosa. Este hecho debería traducirse en una mayor facilidad de ubicación del alcohol entre las cabezas de sacarosa, con el consiguiente aumento de GP en el rango de concentraciones estudiado.



**Figura 12.** Variación del GP del Laurdan en micelas de (●) MLS, (●) MMS, (●) MPS y (●) MES con (A) n-propanol y (B) isopropanol.

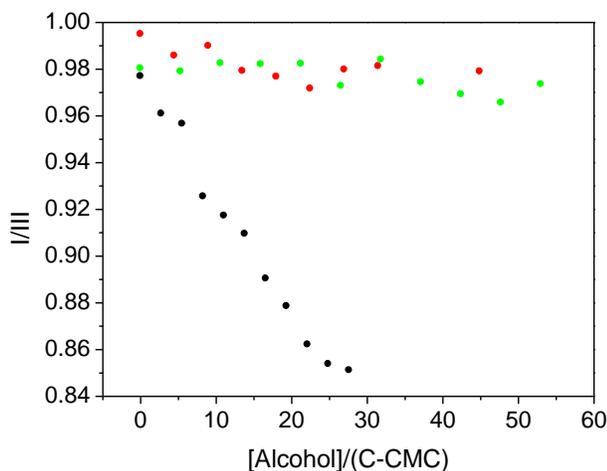
### 4.6.3 Micropolaridad

Como se describió en la sección Metodología, la razón entre las bandas I y III del espectro de emisión del Pireno permiten estimar la polaridad sensed por la prueba. Utilizando el mismo rango de razones alcohol/surfactante micelizado para los tres alcoholes, se estudió la variación de la razón I/III para cada monoéster.

A partir de los gráficos obtenidos, se observa una tendencia similar para los cuatro monoésteres, demostrando que el efecto de los alcoholes no depende del largo de cadena hidrocarbonada del surfactante. Comparando el efecto de la adición de n-propanol e isopropanol sobre las soluciones micelares, se observa una tendencia muy similar en todos los monoésteres, a excepción del MPS. Este compuesto muestra una disminución más marcada con la adición de n-propanol, sin embargo el MES presenta el mismo comportamiento que los surfactantes de menor largo de cadena, lo que no permite establecer que los resultados obtenidos para el MPS sean consecuencia del largo de

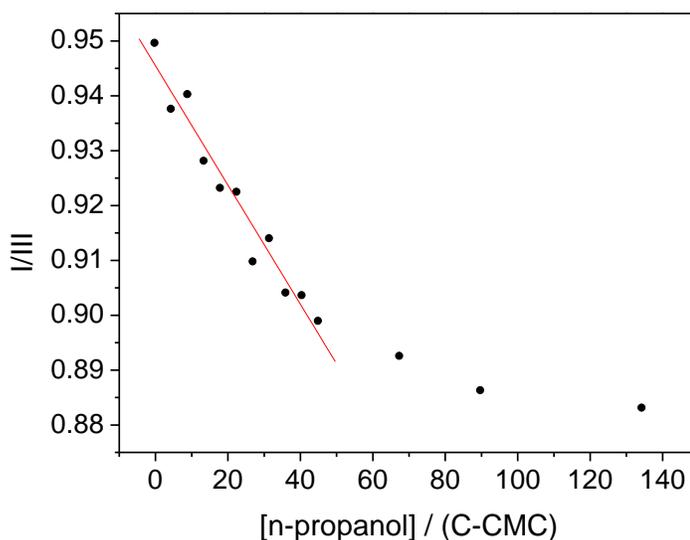
cadena. Para todos los sistemas, la razón I/III en la zona de plateau es menor que 1,09, valor reportado por Dong y Winnik para n-propanol e isopropanol puros, indicando que aún existen estructuras en las que participan los ésteres de sacarosa. Al calcular la disminución en la razón I/III producida por los dos alcoholes para cada monoéster, se observa que el efecto provocado por n-propanol es mucho mayor que el producido por isopropanol a las mismas razones alcohol/surfactante micelizado.

Por otra parte, al comparar el efecto de n-propanol e n-hexanol, se advierte que un mayor largo de cadena del alcohol provoca una disminución considerablemente más rápida de la polaridad del entorno sentido por el Pireno a medida que la razón alcohol/surfactante micelizado aumenta, **Fig. 13**. El comportamiento observado en el rango de concentraciones de alcohol utilizado, indica que la ramificación de alcoholes de cadena corta influye en su accesibilidad al sitio de solubilización del Pireno en micelas de los surfactantes estudiados. Además, una disminución en la polaridad del alcohol promueve o facilita su aproximación al entorno de la sonda.



**Figura 13.** Variación de la razón I/III del Pireno con la razón alcohol/surfactante micelizado para MMS. (●)n-hexanol, (●)n-propanol, (●)Isopropanol.

Los alcoholes de cadena corta permitieron estudiar el efecto de razones alcohol/surfactante micelizado mayores que las alcanzadas con n-hexanol. En todos los compuestos estudiados se observa que la razón I/III alcanza un plateau a razones alcohol/detergente micelizado mayores de 90 (**Fig. 14**).



**Figura 14.** Variación de la razón I/III del Pireno con la razón n-propanol/surfactante micelizado para MPS.

Los resultados obtenidos en presencia de los distintos alcoholes, apoyado por los resultados de números de agregación resueltos en el tiempo, sugieren que el largo de cadena afecta el área superficial de los microagregados permitiendo o forzando diferentes disposiciones de las cabezas de sacarosa, que serán más o menos permeables al ingreso o incorporación de los distintos alcoholes.

## 5. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos mediante medidas de tensión superficial y metodologías fotofísicas indican que la magnitud de la concentración micelar crítica (CMC) es inversamente proporcional al largo de la cadena hidrocarbonada de los monoésteres.
- La dependencia del logaritmo de la CMC con el número de unidades metilénicas de la cadena hidrofóbica no es lineal (El  $\Delta G_{MIC}$  por unidad metilénica no es constante).
- A partir de la dependencia de la CMC con la temperatura fueron calculados los cambios en las funciones termodinámicas,  $\Delta H_{MIC}$ ,  $\Delta G_{MIC}$  y  $\Delta S_{MIC}$ , de los cuatro sistemas en estudio, obteniéndose valores del orden de los reportados en la literatura para ésteres de sacarosa comerciales. Los valores de  $\Delta H_{MIC}$  obtenidos para MLS mediante metodologías fotofísica y física resultaron de signo opuesto.
- La espontaneidad del proceso de micelización de todos los surfactantes estudiados aumenta con el largo de cadena.
- La micropolaridad de los microagregados formados resultó similar e independiente de la concentración de micelas y de la temperatura en el rango estudiado.
- La microviscosidad de las micelas aumenta levemente con el largo de cadena y depende inversamente con la temperatura.
- Los valores de exceso superficial,  $\Gamma$ , muestran una dependencia inversa con el largo de cadena. No se observó dependencia de este parámetro con la temperatura en el rango estudiado.
- El área ocupada por molécula,  $A$ , depende de forma directa con el largo de cadena. Los valores obtenidos para este parámetro son del orden de los reportados en la literatura para mezclas de mono y diésteres de sacarosa.

- La tensión superficial límite,  $\gamma_{LÍM}$ , depende de forma inversa con la temperatura. El valor para MMS y MPS es similar en el rango de temperaturas estudiado, sin embargo, para el MLS, disminuye en mayor medida.
- El parámetro de empaquetamiento crítico,  $C_{pp}$ , predice micelas cilíndricas para MLS y MMS. La geometría predicha para las estructuras micelares formadas por MPS es de tipo esférica.
- Los números de agregación evaluados muestran dependencias distintas con el largo de cadena de acuerdo con la técnica empleada. Las medidas resueltas en el tiempo arrojan resultados consistentes con el comportamiento general observado, mostrando valores similares para todos los ésteres.
- La adición de n-hexanol provoca una disminución sistemática de la CMC del MLS con el aumento de la concentración de alcohol. La CMC de MMS no se ve afectada por la presencia de este alcohol, mientras que la de MPS y MES aumenta levemente con la concentración de n-hexanol.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Hill, K.; Rhode, O. *Fett-Lipid* **1999**, *101*, 25-33.
- <sup>2</sup> Rybinski, W. v. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 146-147.
- <sup>3</sup> Holmberg, K. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 148-159.
- <sup>4</sup> Garcia, M. T.; Ribosa, I.; Campos, E.; Leal, J. S. *Chemosphere* **1997**, *35*, 545-556.
- <sup>5</sup> Stradner, A.; Mayer, B.; Sottmann, T.; Hermetter, A.; Glatter, O. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6680-6689.
- <sup>6</sup> Uchegbu, I. F.; Vyas, S. P. *Int. J. Pharm.* **1998**, *172*, 33-70.
- <sup>7</sup> Thevenet, S.; Wernicke, A.; Belniak, S.; Descotes, G.; Bouchu, A.; Queneau, Y. *Carbohydr. Res.* **1999**, *318*, 52-66.
- <sup>8</sup> Liu, X.; Gong, L.; Xin, M.; Liu, J. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1999**, *147*, 37-40.
- <sup>9</sup> De la Nuez, L. R., Trabajo de Tesis Doctoral no publicado, **2004**.
- <sup>10</sup> Wishnia, A. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2079-2082.
- <sup>11</sup> Salager, J. L., Surfactantes en solución acuosa, **1993**.
- <sup>12</sup> Alargova, R. G.; Kochijashky, I. I.; Sierra, M. L.; Zana, R. *Langmuir* **1998**, *14*, 5412-5418.
- <sup>13</sup> Kalyanasundaram, K. *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*; Academic Press Inc., Orlando, 1987.
- <sup>14</sup> Abuin, E. A.; Lissi, E. A. *J. Colloid Interf. Sci.* **1983**, *95*, 198-203.

- <sup>15</sup> Chen, L.-J.; Lin, S.-Y.; Huang, C.-C. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4350-4356.
- <sup>16</sup> Chu, D. Y.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6270-6276.
- <sup>17</sup> Parassasi, T.; Krasnowska, E. K.; Bagatolli, L.; Gratton, E. *J. Fluoresc.* **1998**, *8*, 365-373.
- <sup>18</sup> Viard, M.; Gallay, J.; Vincent, M.; Paternostre, M. *Biophys. J.* **2001**, *80*, 347-359.
- <sup>19</sup> Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3951-3958.
- <sup>20</sup> Dong, D. C.; Winnik, M. A. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2560-2565.
- <sup>21</sup> Ferrer, M.; Cosmelles, F.; Plou, F. J.; Cruces, M. A.; Fuentes, G.; Parra, J. L.; Ballesteros, A. *Langmuir* **2002**, *18*, 667-673.
- <sup>22</sup> Kratzat, K.; Finkelmann, H. *Langmuir* **1996**, *12*, 1765-1770.
- <sup>23</sup> Shinoda, K.; Hutchinson, E. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 577-582.
- <sup>24</sup> Olofsson, G. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4000-4004.
- <sup>25</sup> Paula, S.; Süss, W.; Tuchtenhagen, J.; Blume, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11742-11751.
- <sup>26</sup> Benjamin, L. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3575-3581.
- <sup>27</sup> Soultani, S.; Ognier, S.; Engasser, J.-M.; Ghoul, M. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *227*, 35-44.
- <sup>28</sup> Pestman, J. M.; Kevelam, J.; Blandamer, M. J.; Doren, H. A. v.; Kellogg, R. M.; Engberts, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 2009-2014.

- <sup>29</sup> Zajac, J.; C.Chorro; Lindheimer, M.; Partyka, S. *Langmuir* **1997**, *13*, 1486-1495.
- <sup>30</sup> Bijma, K.; Engberts, J. *Langmuir* **1994**, *10*, 2578-2582.
- <sup>31</sup> Garofalakis, G.; Murray, B. S.; Sarney, D. B. *J. Colloid Interf. Sci.* **2000**, *229*, 391–398.
- <sup>32</sup> Crook, E. H.; Trebbi, G. F.; Fordyce, D. B. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3592-3599.
- <sup>33</sup> Söderberg, I.; Drummond, C. J.; Furlong, D. N.; S.Godkin; B.Matthews *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1995**, *102*, 91-97.
- <sup>34</sup> Ghosh, S. K.; Khatua, P. K.; Bhattacharya, S. C. *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, *275*, 623-631.
- <sup>35</sup> Frindi, M.; Michels, B.; Zana, R. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8137-8141.
- <sup>36</sup> Kjellin, M.; Reimer, J.; Hansson, P. *J. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *262*, 506-515.