

UCH-FC
LIC-Q
P438
c1



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas

ENERGIAS LIBRES DE TRANSFERENCIA DE ALQUIL XANTATOS

DESDE AGUA AL SOLIDO Y A MICELAS DE CETILTRIMETILAMONIO

Director de Tesis :

Dr. LUIS SEPULVEDA ARANEDA

Tesis para optar al grado de
Licenciado en Ciencias con
mención en Química

JORGE PEREZ-COTAPOS LARRAIN

SANTIAGO - CHILE

1982

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

27 ENE. 1983

BIBLIOTECA

a Mara

a mis Padres

a mis Hermanos

Mis mas sinceros agradecimientos :

al Doctor Luis Sepúlveda Araneda,
por la valiosa ayuda, orientación y apoyo
que me ha brindado durante el desarrollo
de este trabajo,

a todas las personas que forman o que
han formado parte del grupo
de Fisico-Química de la facultad
de Ciencias Básicas y Farmacéuticas de
la Universidad de Chile,
quienes me han dado su valiosa amistad,
importantes sugerencias y una
constante colaboración y apoyo,

a mi familia por su indispensable
ayuda moral y económica,

y

a DIOS.

RESUMEN

Se presenta una revisión bibliográfica de la hidrofobicidad, formación micelar, interacciones micela-sustrato e interacciones iónicas entre iones orgánicos de cadena larga, en relación a la contribución a la energía libre de transferencia de cada parte de la molécula de sustrato. Mediante técnicas espectrofotométricas y un modelo matemático que incluye asociación, precipitación e intercambio iónico, se cuantificaron las energías libres de transferencia desde agua a micelas de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) para el metil, etil, n-propil, n-butil y n-amil xantato de potasio y desde agua al correspondiente xantato de CTA sólido incluyendo además al n-hexil xantato de CTA.

Las cadenas alquílicas representan la mayor contribución a la energía libre de transferencia desde agua al sólido (-414 cal/mol por cada grupo $-\text{CH}_2$ o $-\text{CH}_3$ y -171 cal/mol correspondientes a la parte iónica). El grupo xantato (OCSS^-) representa la mayor contribución a la energía libre de transferencia desde agua a la micela (entre -6400 cal/mol y -5244 cal/mol para el grupo xantato y entre -907 cal/mol y -496 cal/mol para cada grupo $-\text{CH}_2$ o $-\text{CH}_3$ determinadas por las constantes de asociación y de intercambio iónico respectivamente).

La comparación de la contribución de un grupo $-\text{CH}_2$ a la energía libre de transferencia desde agua al sólido para los xantatos de CTA (-414 cal/mol) con las informadas para los sistemas benziltrifenilfosfonio con alquil sulfatos (-380 cal/mol) muestra que esta no depende del tipo de cristal.

Comparando la contribución de un grupo $-\text{CH}_2$ a la energía libre de transferencia desde agua a micelas de CTA obtenido de las constantes de asociación (-907 cal/mol) con los informados para la transferencia de n-alcenos desde agua al propio alcano líquido (-913 cal/mol) indica que los átomos terminales de las cadenas alquílicas de n-butyl y n-amil xantatos de potasio se encuentran en una región cercana al corazón micelar.

La contribución del grupo xantato (OCS^-) a la energía libre de transferencia desde agua a micelas de CTA obtenido de las constantes de intercambio (-5244 cal/mol) comparado con la contribución de un ión simple como el Br^- (-4140 cal/mol) muestra que existe algún tipo de interacción específica entre los xantatos y la superficie micelar.

Finalmente, los resultados se proyectan hacia la interpretación de la acción colectorá de los xantatos en la flotación de minerales y hacia la explicación de los efectos inhibitorios que tiene el CTA en la descomposición de xantatos.

INDICE

I.- INTRODUCCION	1
I.1.- EFECTO HIDROFOBICO	2
I.2.- MICELIZACION	7
I.3.- INTERACCION MICELA-SUSTRATO	15
I.4.- INTERACCIONES IONICAS	23
I.5.- LOS XANTATOS Y SUS PROPIEDADES	25
I.6.- OBJETIVOS DEL TRABAJO	27
II.- MODELOS Y METODOS	31
II.1.- Modelo de interacción sustrato-detergente	31
II.1.1.- Precipitación	32
II.1.2.- Asociación de sustrato a micela	33
II.2.- Modelo de intercambio iónico	36
II.3.- Obtención de la fracción de sustrato asociado (f)	39
II.4.- Relación lineal entre $\ln CMC'$ y \ln de la concentración de sal agregada	41
III.- PARTE EXPERIMENTAL	42
III.1.- REACTIVOS	42
III.2.- PROCEDIMIENTO	45
III.2.1.- Determinación de la Absorbttividad molar en agua (ϵ_{tr})	45
III.2.2.- Determinación de la Absorbttividad molar en micelas de CTABr (ϵ_{m})	46
III.2.3.- Determinación del producto de solubilidad (K_{ps})	46

III.2.4.- Determinación de la CMC de CTABr en presencia de xantatos	47
III.2.5.- Determinación de la constante de asociación de xantatos a micelas de CTA (K_u)	48
III.2.6.- Relación entre la CMC' del CTABr y la concentración de sal agregada (KBr)	49
III.2.7.- Determinación de la constante de intercambio iónico ($K_i^{c/s}$) entre xantatos de potasio y KBr en micelas de CTA	49
IV.- RESULTADOS Y DISCUSION	51
V.- CONCLUSIONES	105
VI.- BIBLIOGRAFIA	108

INDICE DE TABLAS

TABLA I : Parámetros termodinámicos para la transferencia de hidrocarburos desde solventes orgánicos a agua	5
TABLA II : Concentraciones micelares críticas seleccionadas a 25°C	11
TABLA III : Energías libres molares de transferencia de n-alcános desde agua: (a) al propio alcáno líquido y (b) a micelas de dodecilsulfato de sodio	17
TABLA IV : Constantes de intercambio iónico ($K_i^{c/s}$) de aniones relativas a cada otro	22
TABLA V : Efecto del número total de átomos de carbono del anión y catión sobre la constante de formación de par iónico (K_p) en agua a 25°C	24
TABLA VI : Absorbttividades molares (ϵ , mol ⁻¹ cm ⁻¹) de xantatos en agua a 301 y 226 nm.	25
TABLA VII : Absorbttividades molares y solubilidades en agua (S) para diferentes alquil xantatos (C _n TA-C ₉ X) y sus compuestos relacionados.	53
TABLA VIII: Diferentes parámetros obtenidos para cada sistema CTABr - Xantato de Potasio. (o CTAXantato en el caso del K_{ps} y $\mu_s^o - \mu_{ac}^o$) (a 25°C)	64

INDICE DE FIGURAS

- FIGURA 1 : Variación de algunas propiedades físicas en los sistemas micelares 9
- FIGURA 2 : Variación de las concentraciones de monómeros (iones libres no micelizados) y de micelas en una solución acuosa de detergente 10
- FIGURA 3 : Modelo de Stern aplicado a una micela de lauril sulfato de sodio 14
- FIGURA 4 : Posibles sitios de ubicación de un sustrato en una micela catiónica 16
- FIGURA 5 : Espectros UV del Metil y n-Propil Xantatos de Potasio en agua 43
- FIGURA 6 : Espectros UV del nonilxantato de potasio (KC_9X) en agua, nonil dixantogeno ($(C_9X)_2$) en etanol, nonil xantato de dodeciltrimetilamonio ($C_{12}TA-C_9X$) en etanol y bromuro de dodeciltrimetilamonio ($C_{12}TAB$) en agua 52
- FIGURA 7 : Absorbancias molares del Metil Xantato de Potasio entre 280 y 320 nm: en agua (ϵ_a) y asociado a micelas de CTABr (ϵ_m) 54
- FIGURA 8 : Absorbancias molares del Etil Xantato de Potasio entre 280 y 320 nm: en agua (ϵ_a) y asociado a micelas de CTABr (ϵ_m) 55

- FIGURA 9 : Absorbktividades molares del n-Propil Xantato de Potasio entre 280 y 320 nm: en agua (ϵ_a) y asociado a micelas de CTABr (ϵ_m) 56
- FIGURA 10: Absorbktividades molares del n-Butil Xantato *de Potasio entre 280 y 320 nm: en agua (ϵ_a) y asociado a micelas de CTABr (ϵ_m)* 57
- FIGURA 11: Absorbktividades molares del n-Amil Xantato de Potasio entre 280 y 320 nm: en agua (ϵ_a) y asociado a micelas de CTABr (ϵ_m) 58
- FIGURA 12: Absorbktividades molares del n-Hexil Xantato de Potasio entre 280 y 320 nm: en agua (ϵ_a) y asociado a micelas de CTABr (ϵ_m) 59
- FIGURA 13: Espectros UV del n-Butil Xantato de Potasio en: agua y en soluciones acuosas de CTABr $1,5 \times 10^{-5} M$, $1,5 \times 10^{-4} M$ y $1,5 \times 10^{-3} M$ 60
- FIGURA 14: Variación de la absorbancia de una solución de n-Butil Xantato de Potasio en función de la concentración de CTABr 62
- FIGURA 15: Relación entre el producto de solubilidad y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica (n_c) del: alquil xantato en el CTA-Xantato y alquil sulfato en el alquil sulfato de benzil-trifenilfosfonio 67
- FIGURA 16: Relación entre la energía libre molar de transferencia desde agua al sólido y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del xantato (n_c) en los diferentes CTA-Xantatos 70

- FIGURA 17: Determinación conductimétrica de la CMC del n-Propil Xantato de CTA 72
- FIGURA 18: Gráfico de $f/1-f$ vs. $((D_t) - f(S_t))$ para calcular la constante de asociación del Metil Xantato a micelas de CTABr a partir de la pendiente, mediante una relación lineal. 74
- FIGURA 19: Gráfico de A vs. (D_t) para calcular la constante de asociación del Etil Xantato a micelas de CTABr a partir de la pendiente, mediante una relación lineal 75
- FIGURA 20: Gráfico de A vs. (D_t) para calcular la constante de asociación del n-Propil Xantato a micelas de CTABr a partir de la pendiente, mediante una relación lineal 76
- FIGURA 21: Gráfico de A vs. (D_t) para calcular la constante de asociación del n-Butil Xantato a micelas de CTABr a partir de la pendiente, mediante una relación lineal 77
- FIGURA 22: Gráfico de A vs. (D_t) para calcular la constante de asociación del n-Amil Xantato a micelas de CTABr a partir de la pendiente, mediante una relación lineal 78
- FIGURA 23: Relación entre la energía libre molar de transferencia desde agua a micelas calculadas a partir de las constantes de asociación y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del xantato de potasio (n_c) 80

FIGURA 24:	Relación lineal entre $\ln(KBr)$ y $\ln CMC'$ del CTABr en presencia de Metil Xantato de Potasio	85
FIGURA 25:	Relación lineal entre $\ln(KBr)$ y $\ln CMC'$ del CTABr en presencia de Etil Xantato de Potasio	86
FIGURA 26:	Relación lineal entre $\ln(KBr)$ y $\ln CMC'$ del CTABr en presencia de n-Propil Xantato de Potasio	87
FIGURA 27:	Relación lineal entre $\ln(KBr)$ y $\ln CMC'$ del CTABr en presencia de n-Butil Xantato de Potasio	88
FIGURA 28:	Relación lineal entre $\ln(KBr)$ y $\ln CMC'$ del CTABr en presencia de n-Amil Xantato de Potasio	89
FIGURA 29:	Determinación de la constante de intercambio iónico entre Metil Xantato de Potasio y KBr en micelas de CTA desde la pendiente, mediante una relación lineal	91
FIGURA 30:	Determinación de la constante de intercambio iónico entre Etil Xantato de Potasio y KBr en micelas de CTA desde la pendiente, mediante una relación lineal	92
FIGURA 31:	Determinación de la constante de intercambio iónico entre n-Propil Xantato de Potasio y KBr en micelas de CTA desde la pendiente, mediante una relación lineal	93
FIGURA 32:	Determinación de la constante de intercambio iónico entre n-Butil Xantato de Potasio y KBr en micelas de CTA desde la pendiente, mediante una relación lineal	94

FIGURA 33: Determinación de la constante de intercambio iónico entre n-Amil Xantato de Potasio y KBr en micelas de CTA desde la pendiente, mediante una relación lineal

95

FIGURA 34: Relación entre la energía libre molar de transferencia desde agua a micelas calculadas a partir de las constantes de intercambio iónico y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del xantato de potasio (n_c)

97

I.- INTRODUCCION.

Las interacciones de los xantatos con los deter-
gentes ca un tema de mucho interés, tanto científico como tecno-
lógico. Científico, porque se sabe que su descomposición en
medio ácido es inhibida por la presencia de micelas de detergen-
tes catiónicos, y el tipo de interacción xantato-micela aún no
está claro, puesto que se ha estudiado la descomposición, toman-
do a la micela como un simple medio de reacción⁽³⁶⁾. Por otro
lado, la caracterización termodinámica de las interacciones entre
iones orgánicos y micelas es un problema de reciente actualidad
y de trascendental importancia para entender el comportamiento
de las micelas en presencia de dichos iones (precipitación de
pares iónicos del tipo sustrato-detergente, solubilización del
sustrato en la micela, asociación del sustrato a la micela,...
como se especificará más adelante). De ahí que, además, los
xantatos por sus características espectrales y por que es muy
fácil obtener series homólogas, resultan ser apropiados para este
tipo de estudio. Y tecnológico, por la gran importancia que estos
compuestos tienen en la industria extractiva de minerales y en
la industria de la celulosa⁽¹⁾.

En la presente introducción se intentará resumir
los aspectos teóricos y experimentales más importantes de la
micelización, de las interacciones entre detergentes y iones
orgánicos y algunas características de los xantatos.

I.1.- EFECTO HIDROFÓBICO.

Para definir y cuantificar el efecto hidrofóbico será útil hacer un análisis termodinámico de la solubilidad de hidrocarburos en agua, de donde se podrían obtener algunos parámetros del proceso de transferencia de hidrocarburos desde agua a un solvente orgánico.

Para un hidrocarburo disuelto en agua, el potencial químico (el cual en todo este trabajo estará expresado en cal/mol excepto cuando se indique expresamente que esté en Kcal/mol) está dado por⁽²⁾:

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln X_a + RT \ln f_a \quad (1)$$

donde X_a es la concentración de soluto en unidades de fracción molar (el subíndice "a" indica acuoso), f_a es el coeficiente de actividad a esa concentración, μ^0 es el potencial químico estandar en la escala unitaria, esto es, que el soluto sigue la ley de Henry desde $X = 0$ a $X = 1$ y que $f_a \rightarrow 1$ cuando $X_a \rightarrow 0$. El estado de referencia es un estado a dilución infinita en agua. Esto implica que todas las interacciones entre moléculas de soluto y solvente están incluídas en el término μ_a^0 y $RT \ln f_a$ representa sólo aquella parte del potencial químico de exceso que resulta de las interacciones entre las moléculas de soluto.

La ventaja de usar fracción molar es que $RT \ln X$ es la expresión correcta en soluciones muy diluídas para la parte "Crática" del potencial químico, que es la contribución

estadística al potencial químico y que proviene de la entropía de mezcla de soluto y solvente⁽²⁾.

Si el soluto se encuentra distribuido entre agua y un solvente hidrocarbonado, el potencial químico del soluto en la fase hidrocarbonada estaría representado por:

$$\mu_{\text{HC}} = \mu_{\text{HC}}^{\circ} + RT \ln X_{\text{HC}} + RT \ln f_{\text{HC}} \quad (2)$$

donde X_{HC} es la fracción molar del soluto en la fase hidrocarbonada y μ_{HC}° es el potencial químico estándar en la escala unitaria referido a un estado a dilución infinita en el solvente hidrocarbonado en que el soluto sigue la ley de Henry desde $X_{\text{HC}} = 0$ a $X_{\text{HC}} = 1$.

En el equilibrio cuando $\mu_{\text{HC}} = \mu_{\text{a}}$, la combinación de las ecuaciones (1) y (2) lleva a :

$$\mu_{\text{HC}}^{\circ} - \mu_{\text{a}}^{\circ} = RT \ln X_{\text{a}}/X_{\text{HC}} + RT \ln f_{\text{a}}/f_{\text{HC}} \quad (3)$$

donde $\mu_{\text{HC}}^{\circ} - \mu_{\text{a}}^{\circ}$ representa la diferencia de energías libres molares que tiene el soluto en los dos solventes debida solamente a las interacciones soluto-solvente y no a las interacciones soluto-soluto ni a las contribuciones cráticas. En esta forma $\mu_{\text{HC}}^{\circ} - \mu_{\text{a}}^{\circ}$ representaría la energía libre molar de transferencia del soluto desde agua a un solvente hidrocarbonado y pasaría a ser el parámetro más indicado para describir el comportamiento de las interacciones entre agua y solutos orgánicos poco solubles en ella.

La ecuación (2) puede ser aplicada a una solución de hidrocarburo en sí mismo, en la que $X_{\text{HC}} = 1$ y $f_{\text{HC}} = 1$, por lo que la ecuación (2) se reduciría a :

$$\mu_{\text{HC}} = \mu_{\text{HC}}^{\circ}$$

Por lo tanto, la expresión para la energía libre molar de transferencia de un hidrocarburo desde agua a un solvente hidrocarbonado sería :

$$\mu_{\text{HC}}^{\circ} - \mu_{\text{a}}^{\circ} = RT \ln X_{\text{a}} \quad (4)$$

En principio, μ_{HC}° tiene un valor diferente si se usan diferentes solventes orgánicos. Sin embargo, para una serie homóloga de solventes orgánicos tales como los n-alcanos, los μ_{HC}° serán parecidos si se los compara con μ_{a}° . Haciendo uso de la ecuación (4) y basándose en datos de solubilidad de hidrocarburos en agua de Mc. Aulife⁽³⁾, Tanford⁽²⁾ calculó los potenciales químicos de transferencia desde agua al solvente hidrocarbonado puro y de ellos encontró que existe una linealidad entre $\mu_{\text{HC}}^{\circ} - \mu_{\text{a}}^{\circ}$ y el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada, llegando a la siguiente relación empírica para los n-alcanos :

$$\mu_{\text{HC}}^{\circ} - \mu_{\text{a}}^{\circ} = - 884 n_{\text{c}} - 2436 \quad (5)$$

Esta disminución de la energía libre molar de transferencia por cada átomo de carbono se debería a una tendencia de los hidrocarburos a escapar del agua. A esta tendencia se la denomina hidrofobicidad.

Tanford⁽²⁾, tratando de arrojar mas lices acerca del mecanismo por el cual un hidrocarburo tiende a escapar del agua calculó las entalpías y entropías molares de transferencia desde hidrocarburo a agua (Tabla I), basandose en datos de solubilidades relativas de etano gaseoso en agua y dos solventes orgánicos, benceno y tetracloruro de carbono⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

TABLA I : Parámetros termodinamicos para la transferencia de hidrocarburos desde solventes orgánicos a agua.

	$\mu_a^{\circ} - \mu_{org}^{\circ}$ (cal/mol)	$H_a^{\circ} - H_{org}^{\circ}$ (cal/mol)	$S_a^{\circ} - S_{org}^{\circ}$ (cal/mol ^o K)
Desde CCl ₄ a agua :			
C ₂ H ₆	3800	- 1800	- 19
Desde C ₆ H ₆ a agua :			
C ₂ H ₆	3600	- 2200	- 20
Desde el propio hidrocarburo al agua :			
C ₂ H ₆	3900	- 2500	- 21
C ₃ H ₈	4900	- 1700	- 22
C ₄ H ₁₀	5900	- 800	- 23

En la Tabla I se observa en todos los casos que el cambio de entalpía es menor que cero (exotérmica). Esto significaría que la transferencia de un hidrocarburo desde un solvente orgánico a agua es energéticamente favorable. El valor positivo de $\mu_a^{\circ} - \mu_{org}^{\circ}$, resultaría entonces de un gran cambio de entropía negativo en el proceso de transferencia.

La posible explicación del fenomeno fué dada por Frank y Evans⁽⁶⁾ y posteriormente por Némethy y Scheraga⁽⁷⁾.

De acuerdo con estos autores, las moléculas de agua en la superficie de la cavidad creada por una molécula no polar, deben ser capaces de reordenarse entre ellas con el fin de regenerar los enlaces de hidrogeno que se han roto. El cambio negativo de entalpía indicaría que los nuevos enlaces formados son más fuertes que los que se destruyeron, y estos nuevos enlaces estarían en un volumen menor que el volumen que ocupaban en agua pura. Esto crea un mayor grado de ordenamiento local, produciendo una disminución en la entropía.

Resumiendo, podemos decir que la disminución de la entropía en el proceso de solubilización de un hidrocarburo en agua, no compensada con el cambio de entalpía, hacen que las moléculas de hidrocarburo, o, en general moléculas apolares tiendan a escapar del agua. A esta tendencia como se dijo antes, se la denomina hidrofobicidad.

I.2.- MICELIZACION.

Las moléculas que están formadas por una cadena hidrocarbonada larga y finalizan en un grupo polar, son denominadas anfifílicas, anfipáticas o detergentes.

Las soluciones de detergentes poseen características muy especiales. La solubilidad de un detergente iónico en agua, por ejemplo, crece lentamente con el aumento de la temperatura, hasta alcanzar un punto, temperatura que es característica para cada detergente, y sobre la cual la solubilidad crece rápidamente. ("Krafft Point")

Si a una temperatura superior al Krafft Point, se aumenta gradualmente el número de moléculas de detergente en la solución, éstas primero existirán como un soluto cualquiera pero dada la hidrofobicidad que les confiere su cadena hidrocarbonada, su solubilidad como monómero (iones libres) debiera ser muy limitada y pronto la solución se encontraría saturada, si no mediara otra posibilidad de que el sistema siga disminuyendo su energía libre aún estando en solución. Esta posibilidad consiste en suponer que sobre una dada concentración de moléculas monoméricas, llamada concentración micelar crítica (CMC), se producen agregados en que las cadenas hidrocarbonadas del detergente escapan del contacto con el agua agrupandose entre sí y dejando en contacto con el agua sólo la parte polar que es hidrofílica. A estos agregados de moléculas de detergente se les conoce como MICELAS. Un gran número de observaciones

experimentales evidencian la formación de micelas^{(8)a(12)}. Algunas de ellas se muestran en la Figura 1 en donde se observa que las propiedades físicas de las soluciones de detergentes muestran cambios abruptos cuando la concentración alcanza la CMC.

Las teorías actualmente existentes postulan que por sobre la CMC existiría un equilibrio entre los agregados micelares y monómeros cuya concentración sería igual a la CMC. Dicho de otro modo, una vez alcanzada la CMC, la concentración de monómeros se mantendría constante y sólo crecería la concentración de micelas. (Figura 2).

Esto ha sido demostrado experimentalmente para el cloruro de cetilpiridinium usando el método de ultrafiltración⁽¹³⁾, el que permite una medición directa de los monómeros en equilibrio con sus micelas. Las evidencias existentes hasta ahora eran indirectas y teóricas.

Para un detergente puro, el valor de la CMC como se desprende de la Tabla II depende del largo de la cadena hidrocarbonada, de la naturaleza del grupo polar y de la naturaleza del contraión, entre otros factores.

En la Tabla II se presentan algunos valores para la CMC de detergentes aniónicos, catiónicos y no iónicos.

Otro factor que afecta a la CMC es la fuerza iónica de la solución. Si a un detergente iónico en solución se le agrega una sal simple que contenga el mismo ión que se encuentra como contraión de la micela, se obtiene una relación empírica del tipo log-log entre la CMC y la concentración total de contraiones

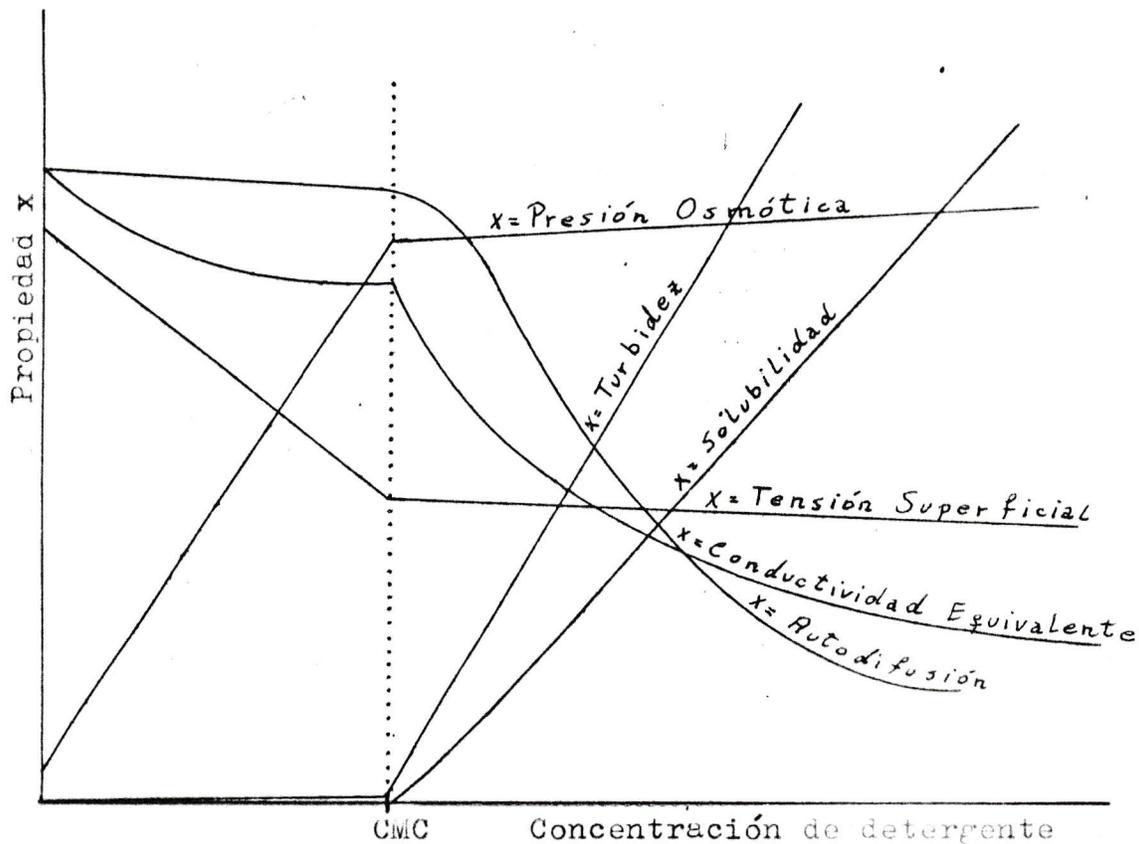


FIGURA 1 : Variación de algunas propiedades físicas en los sistemas micelares. La línea punteada indica la CMC (Concentración Micelar Crítica) donde se observan los cambios bruscos en las propiedades. (Tomado de referencia 12)

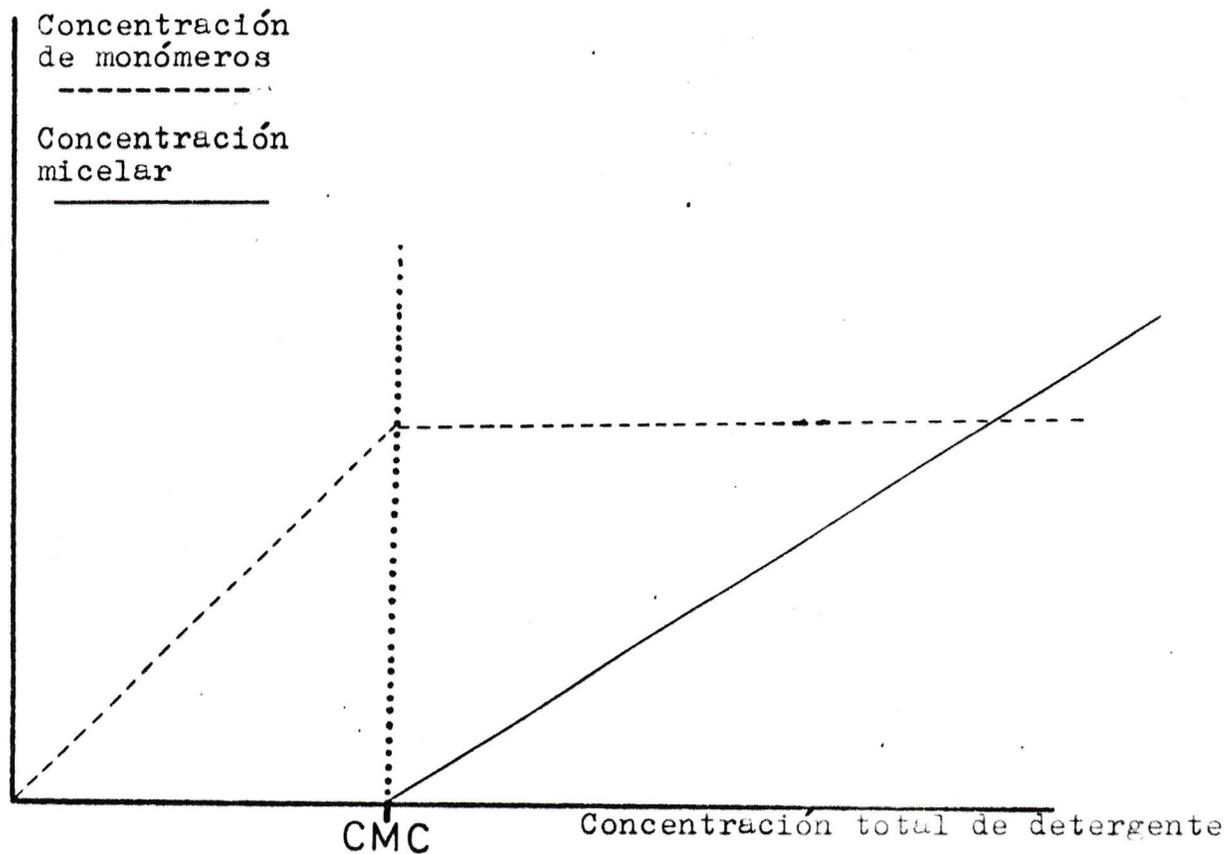


FIGURA 2 : Variación de la concentración de monómeros (-----) (iones libres no micelizados) y de micelas (————) en una solución acuosa de detergente. (La línea punteada indica la CMC).

TABLA II : Concentraciones micelares críticas seleccionadas a 25°C.

DETERGENTE	CMC [#] (M)	Ref.
<u>ANIONICOS :</u>		
Tetradecilsulfato de Sodio	$2,1 \times 10^{-3}$	14
Dodecilsulfato de Sodio	$8,3 \times 10^{-3}$	14
Decilsulfato de Sodio	$3,3 \times 10^{-2}$	14
Octilsulfato de Sodio	$1,3 \times 10^{-1}$	14
<u>CATIONICOS :</u>		
Cloruro de Dodeciltrimetilamonio	$2,0 \times 10^{-2}$	14
Bromuro de Dodeciltrimetilamonio	$1,6 \times 10^{-2}$	14
Bromuro de Deciltrimetilamonio	$6,3 \times 10^{-2}$	15
Acetato de Deciltrimetilamonio	$6,4 \times 10^{-2}$	15
Butirato de Deciltrimetilamonio	$5,4 \times 10^{-2}$	15
Hexanoato de Deciltrimetilamonio	$3,3 \times 10^{-2}$	15
Octanoato de Deciltrimetilamonio	$1,5 \times 10^{-2}$	15
Nonanoato de Deciltrimetilamonio	$8,6 \times 10^{-3}$	15
Decanoato de Deciltrimetilamonio	$4,5 \times 10^{-3}$	15
Undecanoato de Deciltrimetilamonio	$2,4 \times 10^{-3}$	15
<u>NO IONICO :</u>		
Polioxietilen (6) decil eter	9×10^{-4}	14
Polioxietilen (9) decil eter	$1,3 \times 10^{-3}$	14
Polioxietilen (6) dodecil eter	$8,7 \times 10^{-5}$	14
Polioxietilen (6) fenil octil eter	$2,1 \times 10^{-4}$	14

#) M indica concentración en moles/litro.

presentes en la solución tal como describe la ecuación (6)⁽¹⁶⁾.

$$\log \text{CMC}' = a \log (C) + b \quad (6)$$

donde CMC' es la concentración micelar crítica del detergente en presencia de sal agregada, (C) corresponde a la concentración total de contraiones presentes en la solución y "a" y "b" son constantes características de cada sistema.

Existen varios modelos para explicar las propiedades de las soluciones micelares, de éstos, uno de los más aceptados es el de una micela esférica, aunque existen divergencias. Debye y Anacker⁽¹⁷⁾ mostraron que las micelas iónicas eran relativamente pequeñas en soluciones de baja fuerza iónica, y grandes en soluciones de alta fuerza iónica. Al mismo tiempo, Harkins⁽¹⁸⁾ proponía además de la micela esférica, una cilíndrica si el número de moléculas de detergente en ella se hace tan grande que ya no pudieran ser acomodados en una esfera.

Con el fin de dar una interpretación más consistente con los resultados experimentales, Stigter⁽¹⁹⁾ propuso un modelo para micelas iónicas, en el cual la micela está constituida por un corazón esférico, hidrocarbonado, con un radio igual al largo de la cadena parafínica extendida, y una capa hacia el agua, la capa de Stern que contiene tanto a las cabezas polares de las moléculas de detergente micelizado como una fracción de los contraiones de dicho detergente. A la fracción de contraiones del detergente libres, no asociados a la micela, se le designa como α y de acuerdo al modelo descrito (como una aproximación

por la dificultad de su determinación) se le supone constante e independiente de la composición iónica de la solución micelar, para un dado detergente con un dado contraión. Esta suposición está avalada por diferentes resultados experimentales que han sido resumidos muy bien por Ronsted⁽²⁰⁾. (Aunque esta aproximación ha sido bastante cuestionada, su uso es necesario).

Fuera de la capa de Stern se ubicaría la doble capa difusa de Guy-Chapman en donde se encontrarían los contraiones restantes. El modelo de Stern aplicado a una micela de laurilsulfato de sodio es mostrado en la Figura 3.

Cuando el número de monómeros en la micela crece por sobre un valor crítico, el corazón de la micela tomaría una forma elipsoide, con el largo de la semiabscisa menor igual al radio del corazón original⁽¹⁹⁾.

Los cambios de energía asociados con el proceso de micelización, son generalmente estudiados por dos modelos. El primero, supone una separación de fases que comienza en la CMC y en el cual las micelas constituyen una nueva fase. El segundo considera la ley de acción de masas en un equilibrio dinámico entre las micelas y las moléculas de detergente no micelizado⁽²⁾.

Aunque ambos modelos son totalmente diferentes desde el punto de vista teórico, en la práctica son indistinguibles ya que la aplicación de uno u otro conduce a los mismos resultados y ya que es común que la elección de alguno de ellos para la interpretación cuantitativa de propiedades micelares dependa de cual de ellos permita el tratamiento mas simple.

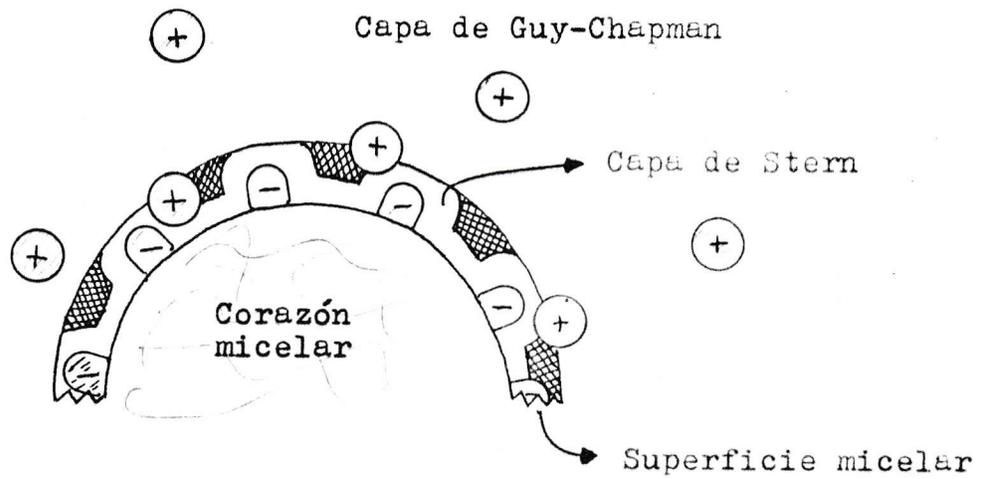


FIGURA 3 : Modelo de Stern aplicado a una micela de Lauril sulfato de sodio.
(Tomado de referencia 19):

I.3.- INTERACCIONES MICELA SUSTRATO.

El hecho de que los detergentes sean tan usados a nivel comercial y doméstico se debe fundamentalmente a la capacidad de las micelas para solubilizar compuestos orgánicos insolubles o poco solubles en agua. Se piensa que la solubilización de un sustrato en soluciones acuosas de micelas está muy relacionado con las propiedades hidrofóbicas, electrostáticas y/o de polaridad del soluto. La ubicación del soluto en la micela también dependería de estas propiedades como se esquematiza en la Figura 4, donde se muestran los posibles sitios en que se ubicarían en la micela los diferentes tipos de sustratos que podrían interactuar con ella. Se piensa que el equilibrio 1 (Figura 4) se da para solutos orgánicos no polares, en los cuales no se encuentran presentes fuerzas de atracción electrostáticas con la micela. Una forma de afirmar esta suposición es comparar la energía libre de transferencia de moléculas altamente hidrofóbicas desde agua a micelas ($\mu_m^o - \mu_a^o$) con su respectiva energía libre de transferencia desde agua a un solvente hidrocarbonado ($\mu_{HC}^o - \mu_a^o$) puesto que se postula en los modelos, que el corazón de la micela es similar a un hidrocarburo líquido. En la Tabla III se muestran valores de energías libres de transferencia de n-alcenos obtenidos por A. Wishnia⁽²¹⁾ de medidas de presión de vapor.

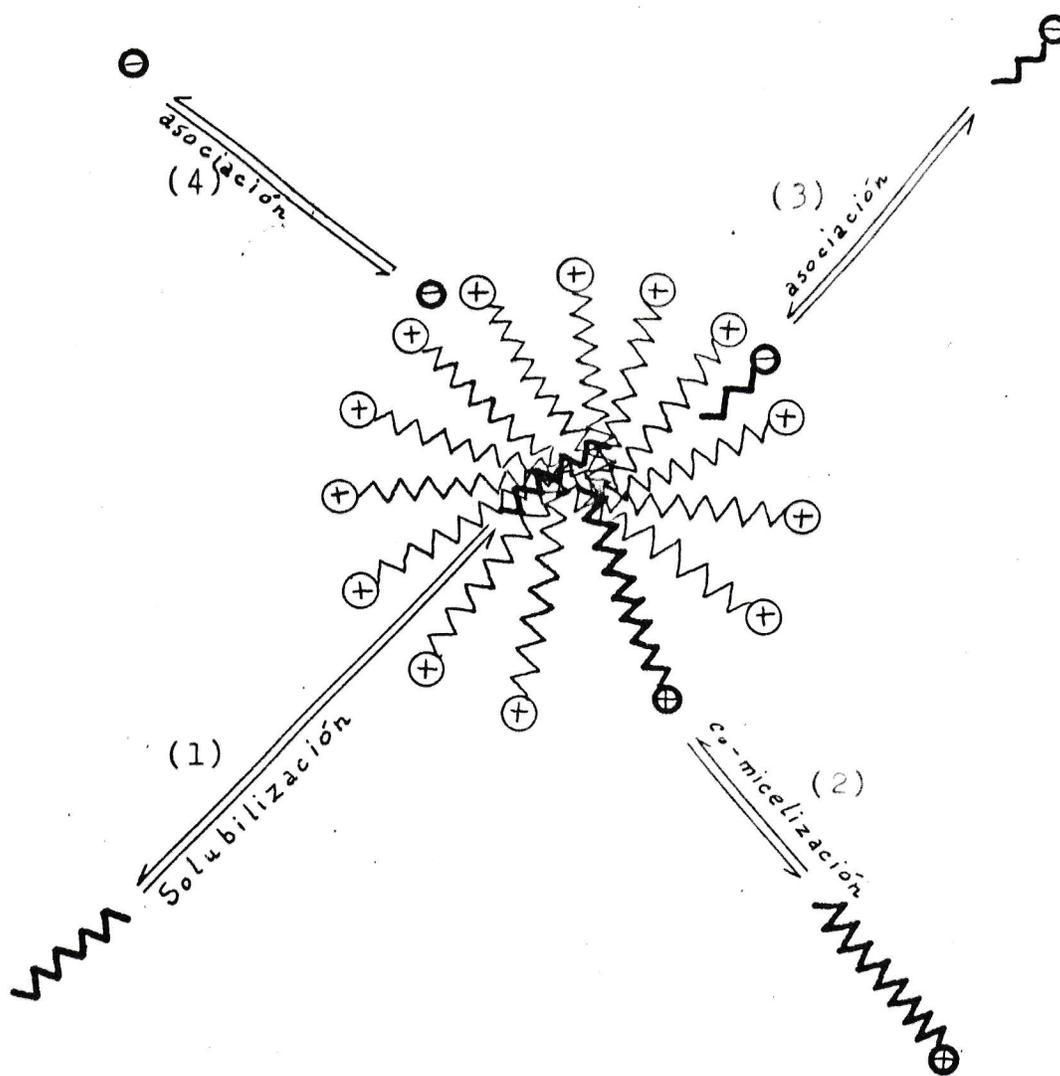


FIGURA 4 : Posibles sitios de ubicación de un sustrato en una micela catiónica.

TABLA III : Energía libre de transferencia de n-alcenos desde agua : (a) al propio alcano líquido y (b) a micelas de dodecilsulfato de sodio. (Energías libres en base a fracción molar) (Tomadas de referencia 21)

ALCANO	(a) $\mu_{HC}^{\circ} - \mu_a^{\circ}$ (cal/mol)	(b) $\mu_m^{\circ} - \mu_a^{\circ}$ (cal/mol)
Etano	- 3900	- 3450
Propano	- 4850	- 4230
Butano	- 5820	- 5130
Pentano	- 6620	- 5720

De estos datos se encuentra que las energías libres de transferencia son linealmente dependientes del número de átomos de carbono (n_c) del alcano, correspondiendo esta dependencia a las siguientes expresiones :

$$\mu_{HC}^{\circ} - \mu_a^{\circ} = - 913 n_c - 2102 \quad (7)$$

$$\mu_m^{\circ} - \mu_a^{\circ} = - 771 n_c - 1934 \quad (8)$$

y estos resultados se pueden comparar con los dados en la ecuación (5).

Se observa de estas ecuaciones, que la contribución de cada grupo $-CH_2$ a la energía libre molar de transferencia

desde agua al hidrocarburo puro para los n-alcanos es muy similar a la correspondiente energía libre de transferencia desde agua a micelas. Esto comprueba (dentro del error experimental) el concepto de solubilización de un sustrato apolar en una micela en la forma del equilibrio 1 de la figura 4.

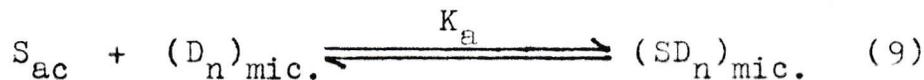
Luego, si tenemos un ión orgánico de cadena larga que posee la misma carga que los monómeros de la micela, podrá existir una co-micelización si la cadena hidrocarbonada del ión es suficientemente larga como para que su hidrofobicidad compense la repulsión electrostática entre las cargas de igual signo. Si se dan estas condiciones, el ión pasaría a comportarse como un monómero de la micela como lo indica el equilibrio 2 de la figura 4.

Si el sustrato es un ión de carga opuesta a la micela, puede darse el fenómeno llamado asociación (equilibrios 3 y 4 de la figura 4). Este consiste en la atracción electrostática entre el ión y la superficie micelar la que conduce a una asociación que puede estar acompañada de la solubilización de una parte del ión, si es que éste tiene una cadena hidrocarbonada saturada (como se muestra en el equilibrio 3 de la figura 4).

En la literatura se encuentran estudios de las interacciones de distintos aniones, de moléculas orgánicas y de iones orgánicos con micelas. En estos trabajos se encuentra que además de la hidrofobicidad de la molécula, existe una importante contribución electrostática a la energía libre de transferencia de dichos sustratos desde agua a micelas. Entre

estos trabajos se encuentra un estudio de las interacciones hidrofóbicas y coulombicas en la asociación micelar de fenoles e iones fenóxicos sustituidos de Bunton y Sepúlveda⁽²²⁾. Ellos encuentran que la energía libre de transferencia a micelas de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) por grupo metilénico es de aproximadamente -310 cal/mol, mientras que el fenol y el ión fenóxico es de -5720 y -6870 cal/mol respectivamente. Esto nos muestra que la interacción de los electrones del sistema π con la carga positiva de la superficie micelar es mas fuerte que el efecto hidrofóbico. Por otro lado, Fendler y Patterson⁽²³⁾ creen que la localización del benceno varía con el detergente : en el interior de la micela para el dodecilsulfato de sodio (SDS) y en la superficie micelar para CTABr. Esto nos dá la idea que los electrones del sistema π del benceno son atraídos electrostáticamente por las cabezas positivas de los iones de CTA^+ micelizados y no por las cabezas negativas de los iones DS^- micelizados. Finalmente, Gamboa, Sepúlveda y Soto⁽²⁴⁾ dan cuenta de energías libres de transferencia para aniones que van desde -2290 cal/mol para el F^- hasta -4100 cal/mol para el NO_3^- lo que estaría indicando la importante contribución electrostática a la interacción contraíón-micela.

En líneas generales, la asociación puede ser descrita por el siguiente equilibrio:



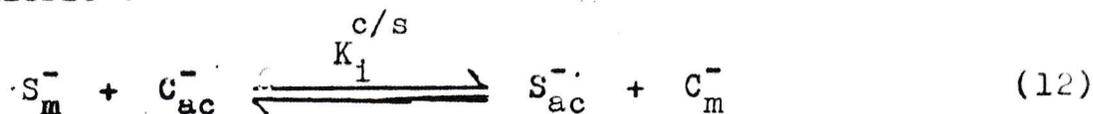
donde :

$$K_a = \frac{((SD_n)_{mic.})}{(S_{ac})(D_n)_{mic.}} \quad (10)$$

en que $((SD_n)_{mic.})$ es la concentración de sustrato asociado a la micela, (S_{ac}) es la concentración de sustrato en la fase acuosa y $((D_n)_{mic.})$ es la concentración de detergente libre micelizado. La constante de equilibrio (K_a) se denomina constante de asociación. De aquí, la energía libre de asociación estará dada por la siguiente ecuación :

$$\Delta\mu^0 = -RT \ln K_a \quad (11)$$

De los datos de energía libre molar de transferencia de aniones simples e hidrofóbicos desde agua a micelas, obtenidos por Sepúlveda y colaboradores ⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾, se concluye que los distintos iones tienen distintas energías libres de asociación, esto es, que se unen con mayor o menor energía a la micela. Por lo tanto, si en la solución se encuentran dos iones diferentes, estos entran a competir por unirse a la micela. La competencia puede ser representada por el siguiente equilibrio :



donde S^- y C^- son dos iones diferentes y los subíndices "m" y "ac" indican que la especie (S^- o C^-) está en la fase micelar (m) o en la fase acuosa (ac). La constante de equilibrio ($K_i^{c/s}$) es denominada constante de intercambio, y está definida por la ecuación :

$$K_i^{c/s} = \frac{(S_{ac}^-)(C_m^-)}{(C_{ac}^-)(S_m^-)} \quad (13)$$

Existen varios antecedentes que confirman esta

competencia de iones por la micela. Por ejemplo, se ha mostrado que la catálisis micelar puede ser disminuída o prácticamente suprimida por la adición de sales a la solución micelar, mientras la misma concentración de sal tiene muy poco o ningún efecto sobre esta velocidad de descomposición si es que en la solución no se encuentran presentes micelas⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾. Bunton y colaboradores⁽²⁶⁾ muestran que esta disminución en la catalisis micelar puede ser explicada satisfactoriamente en términos de que el sustrato originalmente asociado a la micela sería desplazado de ella por efecto de agregar sales. Bartet, Gamboa y Sepúlveda⁽²⁷⁾ han informado cambios de absorbancia de soluciones de p-Toluen-sulfonato (TOS) y benzensulfonato (BS) en presencia de micelas de CTABr al agregar sales, lo que nos indicaría que el TOS o BS estarían siendo desplazados de la micela al agua por la sal.

Como ejemplo, en la Tabla IV se presentan los valores de las constantes de intercambio ($K_i^{c/s}$) para algunos aniones en solución acuosa de CTABr. En esta tabla se observa que los valores de constantes de intercambio varían considerablemente entre un ión y otro, lo que nos indica que la interacción entre un ión y la micela depende de varios factores y no solamente de la carga del ión.

Las constantes de intercambio de la Tabla IV están definidas por la ecuación (13).

TABLA IV : Constantes de intercambio ($K_i^{c/s}$) de aniones relativas a cada otro y basadas en las constantes de intercambio $K_i^{BS/c}$ (Tomado de referencia 27).

S^- / C^-	NO_3^-	F^-	OH^-	CO_3^{2-}	AcO^-	HPO_4^{2-}	$B_4O_7^{2-}$	Cl^-	SO_4^{2-}
NO_3^-	---								
F^-	25								
OH^-	23	0,98							
CO_3^{2-}	12	0,47	0,52						
AcO^-	11	0,44	0,49	0,94					
HPO_4^{2-}	7,2	0,28	0,31	0,60	0,64				
$B_4O_7^{2-}$	7,1	0,28	0,31	0,59	0,63	0,99			
Cl^-	5,6	0,22	0,24	0,47	0,50	0,78	0,79		
SO_4^{2-}	1,8	0,070	0,077	0,15	0,16	0,25	0,25	0,32	
Br^-	1,1	0,044	0,048	0,092	0,098	0,15	0,16	0,20	0,62

Estos dos modelos (el de asociación y el de intercambio iónico) estudian la misma interacción micela-sustrato pero en distinta forma, es decir, el modelo de asociación solo nos dice si el sustrato interactúa con la micela o no, mientras que el modelo de intercambio iónico aclara en qué consiste esta interacción, si es que este sustrato se solubiliza en la micela o si queda en la superficie micelar como contracción, y la aplicación de ambos, si una parte de la molécula queda en la superficie y otra parte de ella en el interior.

I.4.- INTERACCIONES IONICAS.

Si en una solución se encuentran presentes dos iones de carga opuesta, es posible que se formen nuevas entidades (pares iónicos) que corresponden a ambos iones unidos solamente por fuerzas electrostáticas.

Cuando entre dos iones orgánicos de cadena larga se forma un par iónico, es posible que este sea insoluble o poco soluble en agua, debido a la gran hidrofobicidad que le conceden ambas cadenas hidrocarbonadas.

Se ha mostrado que iones orgánicos univalentes de cadena larga en solución acuosa, producen un cambio de la "estructura" del agua circundante⁽⁶⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾. Además, también se ha mostrado⁽²⁸⁾ que el agua se estructura alrededor de iones monovalentes de cadena larga y que este efecto de estructuración se acentúa cuando existen dos iones de esta naturaleza y de carga opuesta formando un par iónico.

En la Tabla V se presentan algunos valores de constantes de formación de pares iónicos informados en la literatura. Allí se observa que la constante de formación de par iónico depende mucho del tipo de iones que interactúan y del número de átomos de carbono de éstos, encontrándose constantes de formación bajas para iones pequeños.

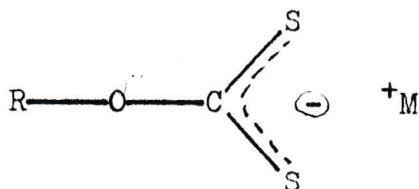
TABLA V : Efecto del número total de átomos de carbono del anión y catión sobre la constante de formación de par iónico (K_f) en agua a 25°C .

CATION	ANION	K_f	N_c (a)	Ref.
$C_{10}H_{21}Me_3N^+$	$C_6H_5SO_3^-$	7,14	19	30
$C_6H_{13}Me_3N^+$	$C_{10}H_7O_2SO_3^-$	9,70	19	30
$C_4H_9Me_3N^+$	$C_{12}H_9N_2SO_3^-$	5,49	19	30
$C_8H_{17}Me_3N^+$	$C_{10}H_7SO_3^-$	7,14	21	30
$C_6H_{13}Me_3N^+$	$C_{12}H_9N_2SO_3^-$	19,60	21	30
$C_8H_{17}Me_3N^+$	$C_{10}H_7O_2SO_3^-$	25,0	21	30
$C_{10}H_{21}Me_3N^+$	$C_{10}H_7SO_3^-$	20,4	23	30
$C_8H_{17}Me_3N^+$	$C_{12}H_9N_2SO_3^-$	102,04	23	30
$C_{10}H_{21}Me_3N^+$	$C_{10}H_7O_2SO_3^-$	263,15	23	30
$C_{10}H_{21}Me_3N^+$	$C_{12}H_9N_2SO_3^-$	4166,7	25	30
$C_{10}H_{21}Me_3N^+$	$C_{12}H_{25}SO_4^-$	71800	25	31
$C_6H_{13}Me_3N^+$	$C_{16}H_{33}SO_4^-$	208000	25	31
$C_6H_{13}Me_3N^+$	$C_{18}H_{37}SO_4^-$	983000	27	31
$C_8H_{17}Me_3N^+$	$C_{16}H_{33}SO_4^-$	1530000	27	31
$C_{16}H_{33}Me_3N^+$	$C_8H_{17}SO_4^-$	889000	27	31

(a) N_c corresponde al número total de átomos de carbono del par iónico, los del anión mas los del catión.

I.5.- LOS XANTATOS Y SUS PROPIEDADES.

Los xantatos son compuestos químicos de estructura:



donde M^+ es el ión de un metal alcalino, y R es un radical alquilo que puede variar desde 1 hasta 16 a más átomos de carbono.

Se conoce el espectro de absorción de los xantatos en la región del ultravioleta, y se ha encontrado que posee dos máximos de absorción⁽³²⁾ a ⁽³⁴⁾. El principal se ubica en 301 nm y el otro en 226 nm. En la Tabla VI se resumen algunos valores de absorbtividades molares de algunos xantatos.

TABLA VI : Absorbtividades molares (ϵ , $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de xantatos en solución acuosa a 301 nm y 226 nm.

XANTATO ^(a)	(301)	(226)	Ref.
C_9X^-	15980	9100	27
C_1X a C_8X	17500	--	25
iso- C_3X^- a C_5X^-	---	8500-9500	25
iso- C_3X^-	16900	--	26

(a) C_nX^- indica el compuesto de formula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCSS}^-$.

Las soluciones acuosas de xantatos obedecen la ley de Lambert-Beer⁽³³⁾⁽³⁴⁾ (en el rango de concentraciones usadas en este trabajo), por lo que sus concentraciones pueden ser determinadas por métodos espectrofotométricos.

En la literatura se encuentra que los xantatos se descomponen en medio ácido⁽³⁵⁾ dando como productos el alcohol y disulfuro de carbono. Bunton, Salamé y Sepúlveda⁽³⁶⁾ informan que ésta descomposición ácida está inhibida en presencia de micelas de CTABr, atribuyendo este cambio a variaciones en la constante de acidez del ácido xántico y a que el sustrato se incorpora a la micela, aunque ésta incorporación no está completamente clara.

Por otro lado, en el estudio de interacciones entre detergentes aniónicos y catiónicos, Scowen y Leja⁽³⁴⁾ encuentran que mezclas de soluciones de nonilxantato y $C_{18}TAB$ o $C_{12}TAB$ (Bromuros de alquiltrimetilamonio), presentan la inmediata formación de un fino precipitado, el cual puede flocular en un período de algunas horas. Ellos estudiaron el precipitado por medio de análisis elemental y por espectroscopía infrarroja. Como resultado encontraron que este contiene iones de C_nTA^+ ($n= 18$ ó 12) y iones nonilxantato, en relación de 1:1. El estudio del espectro infrarrojo señala que la interacción entre el C_nTA^+ y el ión xantato en el sólido es esencialmente de naturaleza electrostática.

I.6.- OBJETIVOS DEL TRABAJO.

En el estudio de las interacciones de solutos con micelas, se han tomado principalmente los extremos : de solubilización de moléculas orgánicas altamente hidrofóbicas y el de asociación de iones que no poseen características hidrofóbicas. Sin embargo las situaciones intermedias de iones orgánicos solubles en agua y con cierto grado de caracter hidrofóbico estan muy poco estudiados, y los que existen de éste tipo de moléculas se han realizado principalmente con hidrocarburos aromáticos⁽²⁵⁾.

Hasta ahora, se ha logrado medir energías libres de transferencia de hidrocarburos cíclicos, alifáticos, ácidos carboxílicos y alcoholes desde agua a solventes orgánicos⁽²⁾, de moléculas aromáticas p-alkil sustituidas desde agua a micelas de CTABr y a micelas de laurilsulfato de sodio⁽²⁵⁾, de alcanos desde agua a micelas de laurilsulfato de sodio⁽²¹⁾, y de monómeros de detergente a micelas del mismo detergente⁽²⁾. De esta forma ha sido posible conocer la contribución a la energía libre de transferencia desde agua a la fase micelar debida a cada parte de la molécula que se transfiere.

En este trabajo se pretende medir las contribuciones hidrofóbicas y electrostáticas que constituyen las interacciones entre micelas de CTABr y aniones hidrofóbicos cuya hidrofobicidad sea enteramente debida a una cadena alquílica normal saturada. La serie de aniones que mejor cumple con estas condiciones son los n-alkil xantatos que pueden ser fácilmente sintetizados desde el metil hasta el hexadecil o más. Además presentan la gran ventaja de poseer una alta absorbtividad que permite su determinación espectrofotométrica a concentraciones tan bajas como 10^{-5} molar.

Con esto se pretende aportar mayores antecedentes para comprender mejor el fenómeno de la micelización y el de solubilización de compuestos orgánicos en micelas, lo que es fundamental para la aplicación de los detergentes como agentes de limpieza.

La comparación de los resultados obtenidos por un método nuevo y original propuesto aquí, con otros existentes en la literatura, permitirá hacer un análisis crítico de la validez de los valores reportados para las energías libres de transferencia de iones hidrofóbicos desde agua a hidrocarburos y desde agua a micelas.

Hasta el momento, el modelo de intercambio iónico ha sido aplicado principalmente para moléculas que no poseen carácter hidrofóbico⁽²⁷⁾, las cuales pueden ser consideradas como simples contraiones. Por esta razón en este trabajo también se intentará aplicar este modelo para la serie de los xantatos, lo que tiene mucha importancia para la comprensión

del comportamiento y propiedades de las soluciones micelares, y para dar mayores luces sobre la ubicación de este tipo de sustratos en la micela.

Indudablemente en todo estudio termodinámico se quisiera evaluar independientemente las contribuciones entálpicas a la energía libre involucrada en el proceso en cuestión, pero eso no siempre es posible.

El efecto de la temperatura sobre la energía libre de cualquier proceso permite en principio determinar separadamente tales contribuciones. Desafortunadamente, cambios en la temperatura en nuestro sistema no sólo afectará la magnitud de la asociación sustrato-micela, sino que también a la forma, tamaño, grado de disociación, etc. de las micelas, de tal modo que no es posible discernir entre las contribuciones entálpicas y entrópicas debidas a la asociación sustrato-micela, y las debidas a los otros factores mencionados.

Como se dijo antes en esta introducción, la descomposición de los xantatos en medio ácido es inhibida por la presencia de micelas de CTABr. Se intentará además dar luces sobre el tipo de asociación xantato-micela, para ayudar a aclarar el mecanismo de esta inhibición y de otras similares, dada su importancia en el control de la descomposición de estas moléculas por simple adición de CTA^+ .

Por último se intentará estudiar las interacciones de los monómeros de detergente con las moléculas de los diferentes xantatos y para ello se estudiará la solubilidad de los posibles precipitados de $\text{CTA-C}_n\text{X}$, que se esperan considerando

lo informado para el nonil xantato⁽³⁴⁾. El estudio de solubilidad de estas especies es de mucha significación a nivel práctico, por la importancia de los xantatos en diversas aplicaciones industriales, como por ejemplo, controlar su concentración efectiva en procesos de flotación u otros por simple adición de CTABr, lo que podría hacer mas específico el efecto de xantato en la flotación de minerales mezclados. Por otro lado, puede tener aplicación en la determinación cuantitativa de CTA⁺ o moléculas similares por precipitación con xantato.

El estudio de estas interacciones, además podría ayudar a la comprensión del mecanismo por el cual los xantatos se asocian tan específicamente a algunas superficies y no a otras.

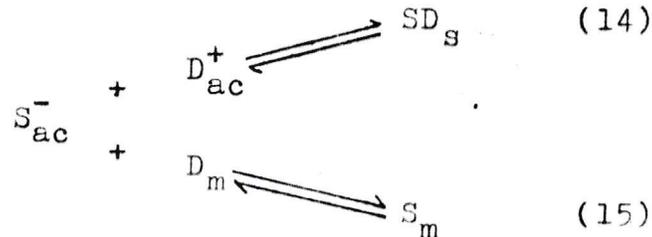
En resumen, se intentará cuantificar la asociación xantato-micela, y a partir de ello la energía libre de transferencia de las cadenas alifáticas desde agua a micelas, cuantificar el intercambio iónico en estos sistemas y por último estudiar la influencia de cada grupo $-CH_2$ de la cadena alifática del xantato en la solubilidad de las especies CTA-C_nX.

II.- MODELOS Y METODOS

En todo el tratamiento que viene a continuación se considerará que la actividad es igual a la concentración debido a que las bajas concentraciones usadas en este trabajo permiten suponer sin mayor error que el coeficiente de actividad de las especies involucradas es igual a la unidad.

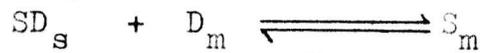
II.1.- Modelo de interacción sustrato-detergente.

La interacción sustrato-detergente en este sistema micelar puede ser representado por los siguientes equilibrios: (16)(22)



en donde S_{ac}^- , D_{ac}^+ , SD_s , D_m y S_m representan al sustrato libre en agua, al detergente libre no micelizado, al precipitado de sustrato-detergente, al detergente libre en forma micelar y al sustrato asociado a la micela respectivamente.

También podría incluirse el equilibrio :



pero dado que éste sólo representa otro camino para que S_{ac}^- llegue a S_m no se le incluyó considerando que termodinámicamente solamente importan los estados finales.

Para mayor claridad, analizaremos cada uno de estos equilibrios en forma separada.

II.1.1.- Precipitación.

La precipitación está representada (en este sistema) por el equilibrio (14) en el cual la constante de equilibrio está dada por el inverso del producto de solubilidad ($K_p=1/K_{ps}$) donde:

$$K_{ps} = (S_{ac}^-)(D_{ac}^+) \quad (16)$$

El K_{ps} estará relacionado con el cambio de energía libre estándar del proceso de precipitación por la relación:

$$\Delta G_{pp}^{\circ'} = RT \ln K_{ps} \quad (17)$$

Si se elige como estado de referencia el sistema unitario en una solución infinitamente diluída, el ΔG_{pp}° , en términos de valores experimentales quedaría como :

$$\Delta G_{pp}^{\circ} = - RT \ln \frac{X_s}{X_a} \quad (18)$$

Donde X_s y X_a son las fracciones molares de la molécula en el sólido y en agua respectivamente. Como se dijo en la discusión sobre hidrofobicidad (sección I.1) la fracción molar es la forma adecuada de expresar las concentraciones para calcular ΔG° . Debido a que en el sólido la fracción molar es igual a la unidad, $X_s = 1$, la ecuación (18) se reduce a :

$$\Delta G_{pp}^{\circ} = RT \ln X_a \quad (19)$$

X_a en términos de la solubilidad molar (P_{ac}) estará dado por :

$$X_a = \frac{(P_{ac})}{(P_{ac}) + 55,5} \quad (20)$$

En las condiciones experimentales usadas, $55,5 \gg (P_{ac})$, de donde resulta que :

$$X_a = \frac{(P_{ac})}{55,5} \quad (21)$$

Finalmente, usando la ecuación (16), donde $(S_{ac}^-)(D_{ac}^+) = (P_{ac})^2$, tenemos que :

$$X_a = \frac{K_{ps}^{1/2}}{55,5} \quad (22)$$

de modo que la energía libre molar de precipitación quedaría :

$$\Delta G_{pp}^0 = - RT \ln 55,5 + 1/2 RT \ln K_{ps} \quad (23)$$

Conociendo entonces la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) es posible obtener directamente los cambios de energía libre de transferencia desde agua al sólido. La constante K_{ps} puede obtenerse experimentalmente como se describirá en la sección III.2.3 y la ecuación (16).

II.1.2.- Asociación de sustrato a la micela.

La asociación a la micela está representada (en este sistema y para una molécula de sustrato por micela) por el equilibrio (15), en el cual la constante de equilibrio está dada por :

$$K_a = \frac{(S_m)}{(D_m)(S_{ac})} \quad (24)$$

K_a estará relacionada con el cambio de energía libre estándar del proceso de asociación del sustrato a la

micela por la relación :

$$\Delta G_a^{0'} = - RT \ln K_a \quad (25)$$

y si se elige como estado de referencia el sistema unitario en una solución infinitamente diluída en agua y en micela, quedaría :

$$\Delta G_a^0 = RT \ln \frac{X_a}{X_m} \quad (26)$$

en donde las fracciones molares X_a y X_m están dadas por :

$$X_a = \frac{(S_{ac})}{(S_{ac}) + 55,5 + CMC} \quad (27)$$

$$X_m = \frac{(S_m)}{(D_m) + (S_m)} \quad (28)$$

en donde S_{ac} y S_m son las molaridades del sustrato en la fase acuosa y micelar expresadas por litro de solución total y D_m es la molaridad del detergente micelizado no asociado al sustrato expresado también por litro de solución total. La molaridad del detergente no micelizado en solución se considera igual a la CMC (ver sección I.2).

En las condiciones experimentales usadas, $55,5 \gg (S_{ac}) + CMC$ y $(D_m) \gg (S_m)$ de donde resulta que :

$$\frac{X_a}{X_m} = \frac{(S_{ac})(D_m)}{(S_m)} \times \frac{1}{55,5} = \frac{1}{K_a} \times \frac{1}{55,5} \quad (29)$$

de modo que la energía libre de asociación quedaría :

$$\Delta G_a^0 = - RT \ln 55,5 - RT \ln K_a \quad (30)$$

Entonces, conociendo la constante de asociación K_a es posible obtener directamente los cambios de energía libre de transferencia desde el agua a la micela. La constante K_a puede obtenerse experimentalmente a partir de diferentes consideraciones, que dependen de si en las condiciones experimentales se produce precipitación o si no se produce. Dichas consideraciones serían las siguientes :

i) En ausencia de precipitado : Estableciendo los correspondientes balances de masas :

$$(S_t) = (S_{ac}) + (S_m) \quad (31)$$

$$(D_t) = (S_m) + (D_m) + CMC \quad (32)$$

en los que (S_t) y (D_t) corresponden a las concentraciones en moles por litro de sustrato total y de detergente total respectivamente. (D_m) ya fué definida en ecuación (28).

Definiendo la fracción "f" de sustrato asociado a la micela como :

$$f = \frac{(S_m)}{(S_t)} \quad (33)$$

y combinando las ecuaciones (24), (31), (32) y (33) se llega a la siguiente expresión :

$$\frac{f}{1-f} = K_a \left\{ (D_t) - (S_t)f \right\} - K_a CMC \quad (34)$$

de forma que un gráfico de $f/1-f$ vs. $\left\{ (D_t) - (S_t)f \right\}$ debiera corresponder a una línea recta de cuya pendiente K_a es fácilmente obtenible.

La forma de obtener "f" se muestra en la sección III.3.

ii) En presencia de precipitado : Estableciendo los correspondientes balances de masas :

$$(S_t) = (S_{ac}) + (S_m) + (SD_s) \quad (35)$$

$$(D_t) = (S_m) + (D_m) + CMC + (SD_s) \quad (36)$$

donde (SD_s) corresponde a la concentración de sustrato que ha precipitado.

Definiendo la fracción "f" como en la ecuación (33) y combinando las ecuaciones (16), (24), (33), (35) y (36) se llega a la siguiente expresión :

$$f = \frac{K_a K_{ps}}{CMC(S_t)} \times (D_t) + \frac{K_a K_{ps}}{CMC(S_t)} \times \left\{ \frac{K_{ps}}{CMC} - CMC - (S_t) \right\} \quad (37)$$

La obtención de K_a desde los resultados experimentales será discutida mas adelante en la sección III.3.

Obviamente, en las ecuaciones (34) y (37) las variables experimentales involucradas son (D_t) y (S_t) conocidas por la preparación de las soluciones, (en las condiciones de estos experimentos, se mantuvo constante la (S_t)). En definitiva, el problema experimental fundamental para la obtención de K_a , se reduce a la medición de "f" y para ello se empleó el método de absorbancias, como se especificará en la sección II.3.

II.2.- Modelo de intercambio iónico.

Como se mostró en la sección I.3, el intercambio iónico puede ser representado por el equilibrio que muestran

las ecuaciones 12 y 13 (24),(27).

K_i estará relacionada con el cambio de energía libre estándar del proceso por la relación⁽²⁴⁾ :

$$\Delta G_i^{\circ} = - RT \ln K_i$$

La constante de intercambio iónico K_i puede ser conocida experimentalmente a partir de las siguientes consideraciones :

a) Estableciendo los correspondientes balances de masas :

$$(S_t) = (S_{ac}) + (S_m) \quad (38)$$

$$(C_t) = (C_{ac}) + (C_m) \quad (39)$$

$$(D_t) = (M) + CMC \quad (40)$$

donde (M) corresponde a la concentración de detergente micelizado expresado en moles por litro de solución total.

Cuando se adiciona KBr, sal que contiene el mismo contraión que el CTABr, la ecuación (39) se convierte en :

$$(C_t) = (D_t) + (C_{ad}) \quad (41)$$

donde S y C son las molaridades de los iones de carga opuesta a la micela, D la de los iones de detergente y los subíndices t, ac, m y ad indican si la concentración se refiere a la total de la especie, a la especie en agua (no asociada), a la especie asociada a la micela, y a la sal agregada respectivamente (KBr en este caso).

b) Considerando el grado de disociación micelar total (α) constante, tenemos que :

$$(S_m) + (C_m) = (1-\alpha)(M) \quad (42)$$

c) Teniendo en cuenta la relación empírica⁽¹⁶⁾ (ecuación 6)

$$\ln CMC' = a \ln (C_{ad}) + b$$

donde las constantes "a" y "b" deben ser conocidas experimentalmente.

d) Definiendo la fracción "f" de sustrato asociado a la micela como en la ecuación (33) y combinando las ecuaciones (13), (33), (38), (40), (41) y (42) se llega a la siguiente expresión :

$$\frac{(1-f)}{f} \left\{ (1-\alpha) [(D_t) - CMC'] - f(S_t) \right\} = K_i \left\{ (C_{ad}) + (1-\alpha) CMC' + f(S_t) \right\} + K_i (D_t) \quad (43)$$

en donde la CMC' está determinada por la ecuación (6). De modo que un gráfico de $\frac{(1-f)}{f} \left\{ (1-\alpha) [(D_t) - CMC'] - f(S_t) \right\}$ vs. $\left\{ (C_{ad}) + (1-\alpha) CMC' + f(S_t) \right\}$ debiera corresponder a una línea recta de cuya pendiente K_i es fácilmente obtenible.

Es claro que las variables experimentales involucradas son (D_t) , (C_{ad}) y (S_t) conocidas por la preparación de las soluciones (en las condiciones experimentales usadas, se mantienen constantes (D_t) y (S_t)), el valor de la CMC' a cada concentración de C_{ad} , y la fracción "f" de S asociado. En definitiva, nuevamente el problema experimental para determinar K_i se reduce a la obtención de f (sección II.3) y de las constantes "a" y "b" de la ecuación (6) (sección II.4).

II.3.- Obtención de la fracción de sustrato asociado (f).

La absorbtividad molar de los xantatos en agua a 313 nm cambia considerablemente cuando están en presencia de micelas de CTABr.

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 absorbtividad es debido a la asociación o inclusión del sustrato a la micela, en donde posee una absorbtividad ϵ_m diferente a la que tiene en agua ϵ_a (39).

Se encontró que para los xantatos la máxima diferencia entre ϵ_a y ϵ_m correspondió a la longitud de onda de 313 nm. A esta longitud de onda de máxima diferencia, la absorbtividad total (A_t) de una solución que contiene al xantato en presencia de detergente (micelizado), será :

$$A_t = \epsilon_a(S_a) + \epsilon_m(S_m) \quad (44)$$

De las ecuaciones (31) y (44) se obtiene :

$$(S_m) = \frac{A_t - \epsilon_a(S_t)}{(\epsilon_m - \epsilon_a)} \quad (45)$$

y la fracción "f" obtenida por este método y para condiciones de concentración en las cuales no se presente precipitación viene dada por :

$$f = \frac{A_t - A_a}{A_m - A_a} \quad (46)$$

en que A_a y A_m son las absorbancias del sustrato en agua ($\epsilon_a(S_t)$) y cuando está totalmente asociado a las micelas ($\epsilon_m(S_t)$) respectivamente.

En las condiciones experimentales en que sí se presenta precipitación, obtenemos f combinando las ecuaciones (16), (33) y (44) de donde resulta que :

$$f = \frac{A_t - \left\{ \frac{\epsilon_a K_{ps}}{CMC} \right\}}{\epsilon_m(S_t)} \quad (47)$$

Esta expresión de f puede ser usada en la ecuación (37) de donde resulta :

$$\frac{A_t - \left\{ \frac{\epsilon_a K_{ps}}{CMC} \right\}}{\epsilon_m(S_t)} = \frac{K_a K_{ps}}{CMC(S_t)} \times (D_t) + \frac{K_a K_{ps}}{CMC(S_t)} \times \left\{ \frac{K_{ps}}{CMC} - CMC - (S_t) \right\} \quad (48)$$

y reordenando queda :

$$A_t = \frac{K_a K_{ps} \epsilon_m}{CMC} \times (D_t) + \frac{K_a K_{ps} \epsilon_m}{CMC} \times \left\{ \frac{K_{ps}}{CMC} - CMC - (S_t) \right\} + \frac{\epsilon_a K_{ps}}{CMC} \quad (49)$$

Esta modificación fué hecha para disminuir el error debido al cálculo y permitir la obtención de K_a directamente desde los resultados experimentales.

Para obtener f experimentalmente, se conocen primero ϵ_a y ϵ_m (ver secciones III.2.1 y III.2.2), luego se toma una serie de soluciones con igual concentración de xantato (S_t) y se varía la concentración de detergente con lo cual varía gradualmente la relación $(S_m)/(S_t) = f$ y se calcula éste para cada concentración de detergente total.

II.4.- Relación lineal entre $\ln CMC'$ y \ln de la concentración de sal agregada.

Como se dijo en la introducción, la CMC varía con la fuerza iónica de la solución de acuerdo con la ecuación 6.

Para obtener las constantes "a" y "b", se midieron las CMC' del CTABr en presencia de cada xantato a diferentes concentraciones de KBr agregada, como se especificará en la sección III.2.6. Luego para cada xantato se graficaron los valores de $\ln CMC'$ vs. $\ln (C_{ad})$ y de la regresión lineal se obtiene como pendiente el valor de "a" y como intercepto el valor de "b".

III.- PARTE EXPERIMENTAL

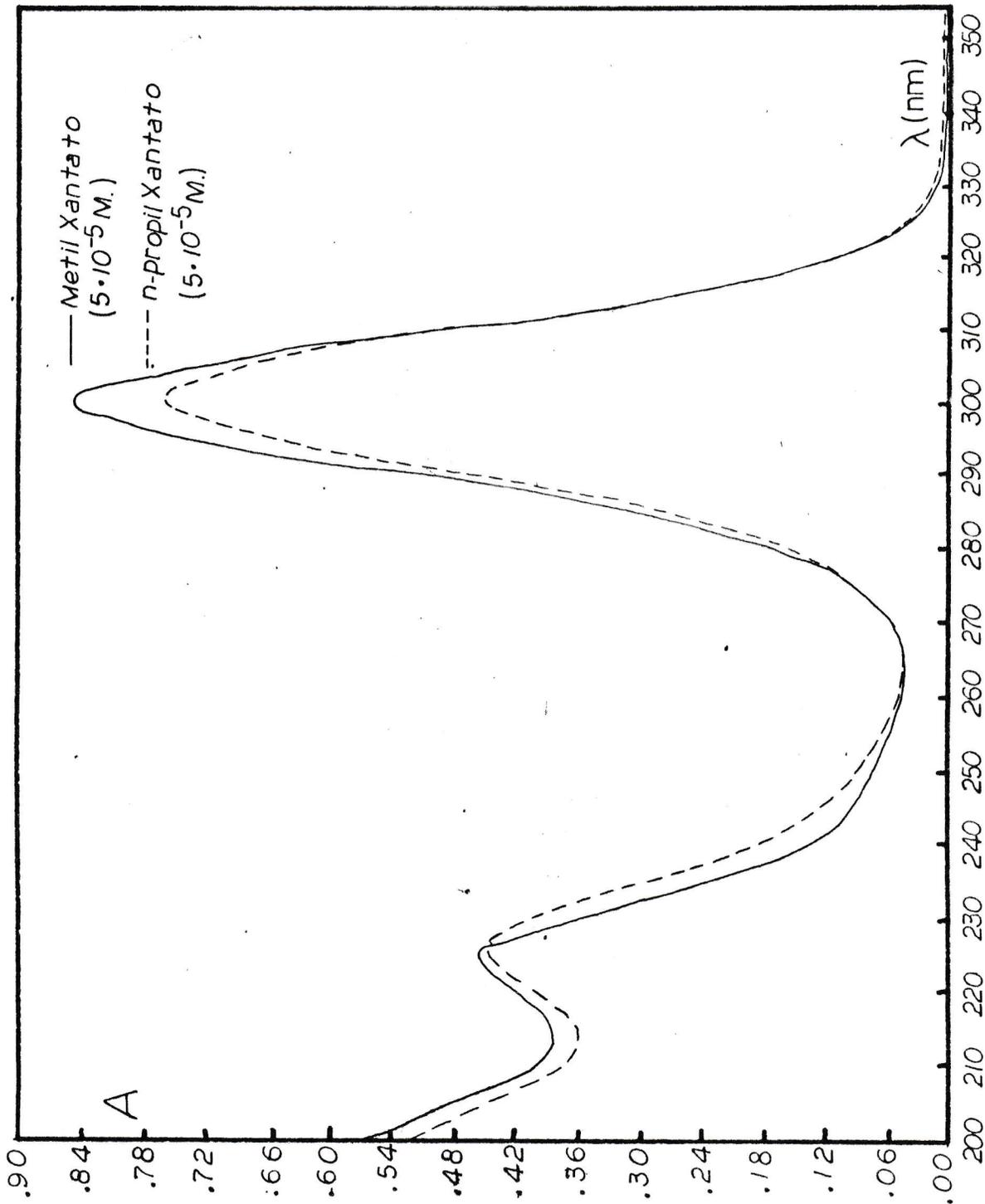
III.1.- REACTIVOS.

Metil Xantato de Potasio (MX): Se preparó de la siguiente manera: en un matraz con tapa esmerilada de 250 ml se calentó a reflujo por 1 hora una mezcla de 4 gr de hidróxido de potasio (Merck p.a.) y 100 ml de metanol (Riedel puro). Luego de enfriado el líquido se le agregó lentamente 5,4 gr de disulfuro de carbono (Merck p.a.) agitando continuamente y en baño de hielo. Este producto enfriado se filtró en una frita porosa y se lavó con dos porciones de 25 ml de éter etílico (Merck para síntesis). El producto así obtenido fué recristalizado desde mezclas acetona-éter, para lo cual se disolvió en la menor cantidad posible de acetona (Merck p.a.) caliente y luego se filtró, se enfrió en hielo y precipitó agregando éter. Por último se filtró por frita porosa y se secó a presión reducida y 30°C por un día. El espectro ultravioleta obtenido para este producto en agua se muestra en la Figura 5, donde se observan los dos peaks típicos correspondientes al xantato en agua, a 301 y 226 nm⁽³⁴⁾.

n-Propil Xantato de Potasio (PX): Fué sintetizado en forma similar al metil xantato, usando n-propanol (Merck p.a.) en lugar de metanol. Su espectro UV se muestra en la Figura 5.

FIGURA 5

Espectros UV
del Metil y
n-Propil
Xantatos de
Potasio.



Etil (EX), n-Butil (BX), n-Amil (AX) y n-Hexil (HX)

Xantatos de Potasio: Fueron productos comerciales Hoechts grado técnico, los que antes de ser usados fueron recristalizados de igual manera que el metil xantato de potasio.

Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTABr): Se usó el producto comercial de Matherson Coleman and Bell, grado técnico, recristalizado dos veces en mezclas etanol-éter.

Bromuro de Potasio (KBr): Se usó el producto comercial de Riedel de pureza p.a.

Hidróxido de Sodio (NaOH): Se usó el producto comercial Merck de pureza p.a.

En todas las experiencias se usó agua destilada, excepto en aquellos casos en que se indica expresamente el empleo de agua tridestilada.

III.2.- PROCEDIMIENTO.

Para todas las determinaciones de absorbancia, se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-150-02 y una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

Para el filtrado de todas las soluciones se usaron microporos Gelman de tamaño de poro de $0,20\mu$, excepto en aquellos casos en que se indica expresamente el empleo de papel filtro.

III.2.1.- Determinación de la Absorbividad molar en agua (ϵ_a).

Para el MX, EX, PX, y BX se preparó 500ml de solución $1,50 \times 10^{-3}$ M de cada xantato y de ésta solución se hicieron las siguientes diluciones:

10 ml ($1,50 \times 10^{-3}$ M) a 250 ml ($6,00 \times 10^{-5}$ M)
15 ml ($1,50 \times 10^{-3}$ M) a 250 ml ($9,00 \times 10^{-5}$ M)
5 ml ($1,50 \times 10^{-3}$ M) a 100 ml ($7,50 \times 10^{-5}$ M)

A todas estas soluciones se les agregó NaOH para llevarlas a $\text{pH} \sim 9$ y así evitar la descomposición⁽³⁶⁾.

Luego a cada una de éstas diluciones se les registró su absorbancia entre 280 y 320 nm y se calcularon las absorbividades molares usando la ecuación de Lambert-Beer. Finalmente se promediaron los valores de absorbividades obtenidos de las distintas diluciones a cada longitud de onda para cada xantato.

Para el AX y HX, se procedió de igual forma que para los xantatos anteriores, con la diferencia que para éstos

se prepararon 500 ml de solución $1,00 \times 10^{-3}$ M y las diluciones fueron las siguientes :

15 ml ($1,00 \times 10^{-3}$ M) a 250 ml ($6,00 \times 10^{-5}$ M)

20 ml ($1,00 \times 10^{-3}$ M) a 250 ml ($8,00 \times 10^{-5}$ M)

50 ml ($1,00 \times 10^{-3}$ M) a 500 ml ($1,00 \times 10^{-4}$ M)

III.2.2.- Determinación de la absorbtividad molar, en micelas (ϵ_m).

Para el MX, EX, PX, y BX se preparó una solución acuosa de cada uno de ellos y luego de esta se hicieron dos diluciones de igual concentración de xantato, una en agua y la otra en una solución de CTABr de concentración final $9,6 \times 10^{-2}$ M. (En estas condiciones todo el xantato se encuentra asociado a la micela).

Luego se procedió a medir la absorbancia de la dilución en agua, a una longitud de onda de 301 nm, para conocer la concentración de xantato, seguidamente se midió la absorbancia de la dilución que contiene CTABr ($9,6 \times 10^{-2}$ M) entre 280 y 320 nm usando como blanco una solución de CTABr de igual concentración.

Para el AX y HX se procedió en igual forma que para los anteriores xantatos, con la diferencia que para éstos la solución de CTABr fué de concentración igual a 5×10^{-2} M.

III.2.3.- Determinación del producto de solubilidad (K_{ps}).

Para determinar el producto de solubilidad de las especies CTA-MX, CTA-EX, CTA-BX y CTA-HX, se preparó el sólido agregando pequeñas alicuotas de solución de CTABr a soluciones concentradas de xantato, se filtró por papel y se lavó el

sólido con bastante agua. Luego se recristalizaron en agua y para esto, se disolvió el sólido en la menor cantidad posible de agua moderadamente caliente, luego se enfrió en hielo, se filtró por papel y se lavó con bastante agua. Posteriormente, se colocó el sólido en un matraz con tapa esmerilada y se agregaron 25 ml de agua, se dejó por tres horas en un baño termoregulado a 30°C, luego se trasladó a un baño a 25°C y se dejó allí por 1 hora. Se filtró y se determinó su absorbancia a 301 nm. Se repitió este procedimiento de solubilización (a 25°C finales) varias veces y se promediaron los valores de solubilidad obtenidos para cada xantato de CTA.

III.2.4.- Determinación de la CMC de CTABr en presencia de xantatos.

Debido a que la CMC es afectada por la presencia de moléculas diferentes al detergente, fué necesario medir el valor de esta en las condiciones en que se midieron las constantes de asociación, debido a que en estas condiciones se tendrá una micela con contraiones mixtos, Br⁻ y xantato, lo que afectará su CMC. Las CMC en presencia de los diferentes xantatos de potasio fueron determinadas por absorbancia, y para comparar, se determinó también por conductividad la CMC del CTA-PX.

a) Por absorbancia : Se prepararon series de soluciones con concentración igual de xantato de potasio (en torno a 1×10^{-4} M determinada en cada caso por absorbancia en agua a 301 nm) y diferentes concentraciones de CTABr en torno a la

CMC, (en las soluciones en que se encontró precipitación fueron filtradas). Luego se leyó la absorbancia de cada solución a 313 nm.

La CMC obtenida por este método corresponde a la intersección de las rectas que resultan al graficar las absorbancias vs. la concentración de CTABr. Las rectas poseen diferentes pendientes debido a que ϵ_a es diferente a ϵ_m .

b) Por conductividad: Para el PX, se preparó el sólido de CTA-PX en hielo, y fué recristalizado en forma análoga a la descrita en la sección III.2.3. Luego se disolvió el sólido en agua tridestilada y se determinó su concentración diluyendo una porción de esta solución hasta una concentración bajo la CMC y leyendo su absorbancia a 301 nm., luego se midió la conductividad de la solución original a varias diluciones entre $9,75 \times 10^{-4} M$ y $8,30 \times 10^{-5} M$. Igual que antes, la CMC corresponde a la intersección de las rectas resultantes al graficar la conductividad específica (K) vs. la concentración de CTA-PX.

III.2.5.- Determinación de la constante de asociación de xantatos a micelas de CTA (K_a).

Se prepararon series de soluciones con igual concentración de xantato (determinada por absorbancia a 301 nm en agua) y diferentes concentraciones de CTABr, desde valores menores que la CMC hasta concentraciones superiores a la CMC. (aquí no se especifican las concentraciones, porque fueron diferentes para cada xantato, pero estan claramente especificadas en los resultados). En los casos en que se observa

precipitación, las soluciones fueron filtradas.

Luego se midió la absorbancia de cada una de las soluciones a una longitud de onda de 313 nm. Para calcular la constante de asociación (K_a) a partir de estos resultados, se usó el método descrito en la sección II.1.2.

III.2.6.- Relación entre la CMC' del CTABr y la concentración de sal agregada (KBr).

Se prepararon 4 series de soluciones con igual concentración de xantato de potasio, alrededor de $1,2 \times 10^{-4}$ M. Cada serie con una concentración constante de KBr entre 1×10^{-3} M y 2×10^{-1} M, y concentraciones diferentes de CTABr, en torno a la CMC'. Las soluciones en que se observó precipitación, fueron filtradas. Luego se midió la absorbancia de cada solución a 313 nm.

Se repitió esta operación para cada xantato. Para determinar la relación entre la CMC' y la concentración de sal agregada a partir de estos resultados, se utilizó el método descrito en la sección II.4.

III.2.7.- Determinación de la constante de intercambio iónico ($K_i^{c/s}$) entre xantatos de potasio y KBr en micelas de CTA.

Se prepararon series de soluciones con una concentración constante de xantato, cercana a $1,2 \times 10^{-4}$ M (determinada por absorbancia en agua a 301 nm), con una concentración constante de CTABr (2×10^{-3} M ó 3×10^{-4} M) y una concentración variable de KBr ($(KBr)_{ad}$) entre 3×10^{-1} M y 6×10^{-3} M (como se mostrará en

forma explícita en los resultados). Luego se midió la absorbancia de cada solución a 313 nm.

Para obtener la constante de intercambio iónico ($K_i^{c/s}$) se utilizaron sólo los datos de absorbancia de las soluciones que no presentaron precipitación, con el objeto de simplificar las ecuaciones con que se interpretaron estos resultados. El método usado es el descrito en la sección II.2.

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION.

Los espectros ultravioleta de los xantatos en agua y totalmente asociados a micelas de CTABr se muestran en las Figuras (7) a (12). Si se comparan éstos espectros con los de la Figura 6, se observa que los xantatos usados estan libres de productos de descomposición, por la correspondencia en la longitud de onda del máximo de absorción y porque no se encuentra absorción de los posibles productos de descomposición como el dixantógeno. Para comparar los valores de absorbtividades de las Figuras (7) a (12), en la Tabla VII se muestran los encontrados por Scowen y Leja⁽³⁴⁾ para el nonil xantato de C_nTA (alquiltrimetilamonio) y sus compuestos relacionados en agua.

En las Figuras (7) a (12) se observa que la banda de absorción de los xantatos en agua, que está ubicada a 301 nm, se desplaza a 306 nm al estar asociados a micelas de CTABr, y que la máxima diferencia entre las absorbtividades molares en agua y en micelas se encuentra en 313 nm.

Los cambios espectrales para el BX en presencia de diferentes concentraciones de CTABr se muestra en Figura 13. En ella se observa que a bajas concentraciones de detergente (bajo la CMC) existe una banda de absorción igual que la del xantato en agua pero con una intensidad menor, y que luego a altas concentraciones de CTABr, (en estas condiciones todo el xantato estaría asociado) se observa la banda correspondiente al xantato asociado a la micela. Esto indicaría que no es una

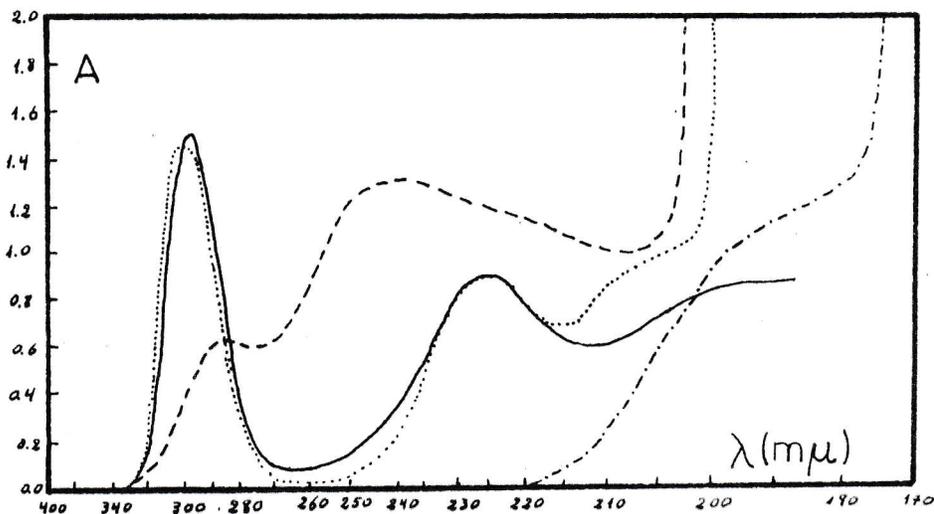


FIGURA 6 : Espectros del nonil xantato de potasio (KC_9X)(—) ($10^{-4}M$ en agua), nonil dixantogeno ($(C_9X)_2$ (-----) ($8 \times 10^{-4}M$ en etanol), nonil xantato de dodeciltrimetilamonio ($C_{12}TAC_9X$) (.....) ($10^{-4}M$ en etanol) y bromuro de dodeciltrimetilamonio ($C_{12}TAB$)(-.-.-.-) ($10^{-4}M$ en agua). (Tomado de referencia 34).

TABLA VII : Absorbttividades molares y solubilidades en agua (S) para diferentes alquil xantatos (C_nTA-C_9X)^(a) y sus compuestos relacionados (Tomado de referencia 34).

Especie	Longitud de onda (nm)		Absorbttividad molar ($mol^{-1}cm^{-1}$)		Solubilidad en agua (S) (mol/l)
	λ_1	λ_2	ϵ_1	ϵ_2	
C_9X^-	226	301	9100	15980	-----
$C_{12}TA^+$	194	---	11560	---	-----
$C_{18}TA^+$	194	---	10970	---	-----
$C_{12}TA^+C_9X^-$	226	303	8830	15600	$2,5 \times 10^{-5}$
$C_{18}TA^+C_9X^-$	226	303	9010	15890	$2,0 \times 10^{-6}$
$(C_9X)_2$	286	242	7870	17260	$6,5 \times 10^{-6}$

(a) C_nTA^+ indica el compuesto $C_nH_{2n+1}(N(CH_3)_3)^+$

C_9X^- indica el compuesto $C_9H_{19}OCSS^-$ (nonil xantato).

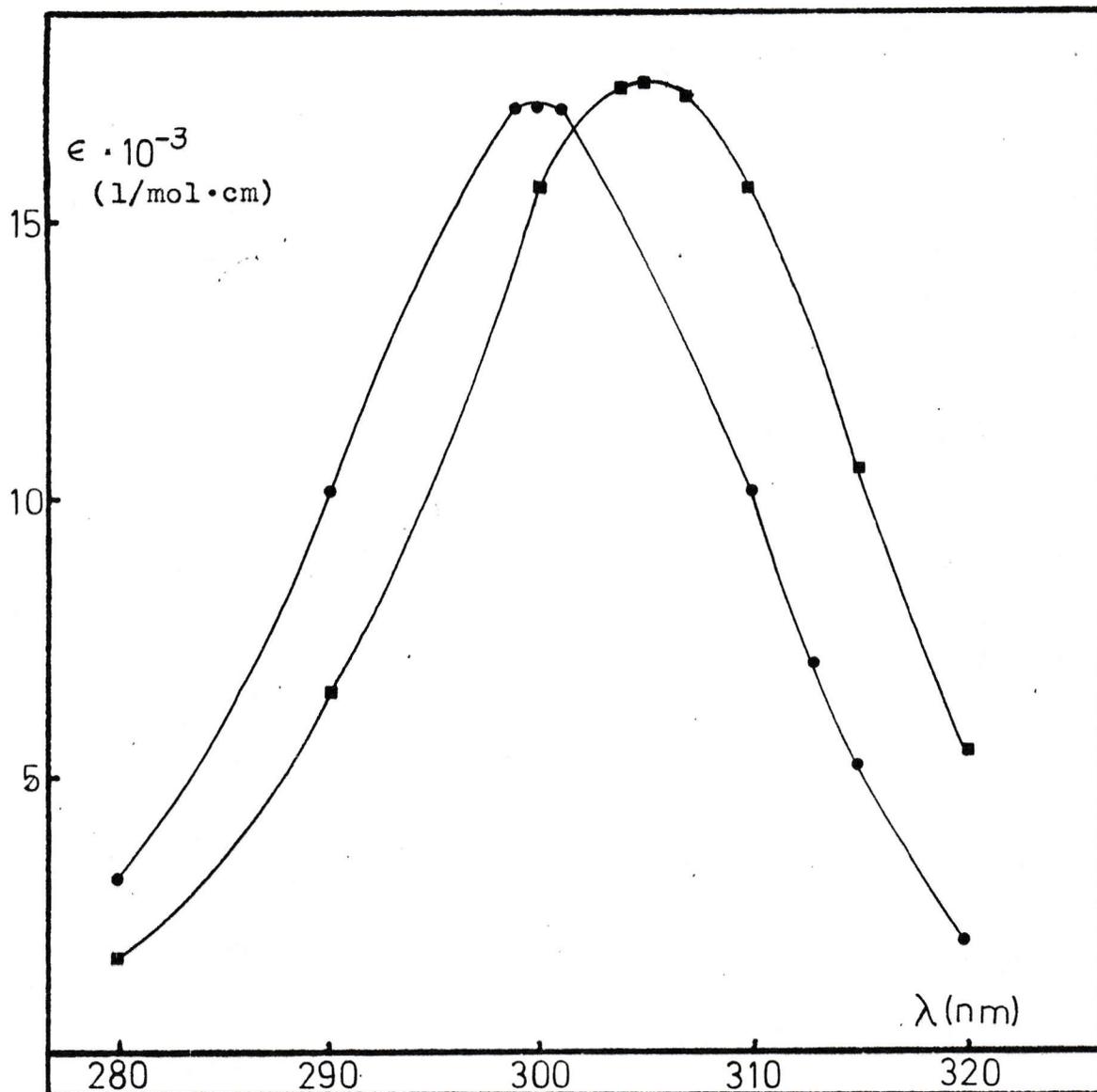


FIGURA 7

Absorbttividades molâres del Metil Xantato de Potasio entre 280 y 320 nm. en:

• Agua (ϵ_a)

■ Asociado a micelas de CTABr (ϵ_m).

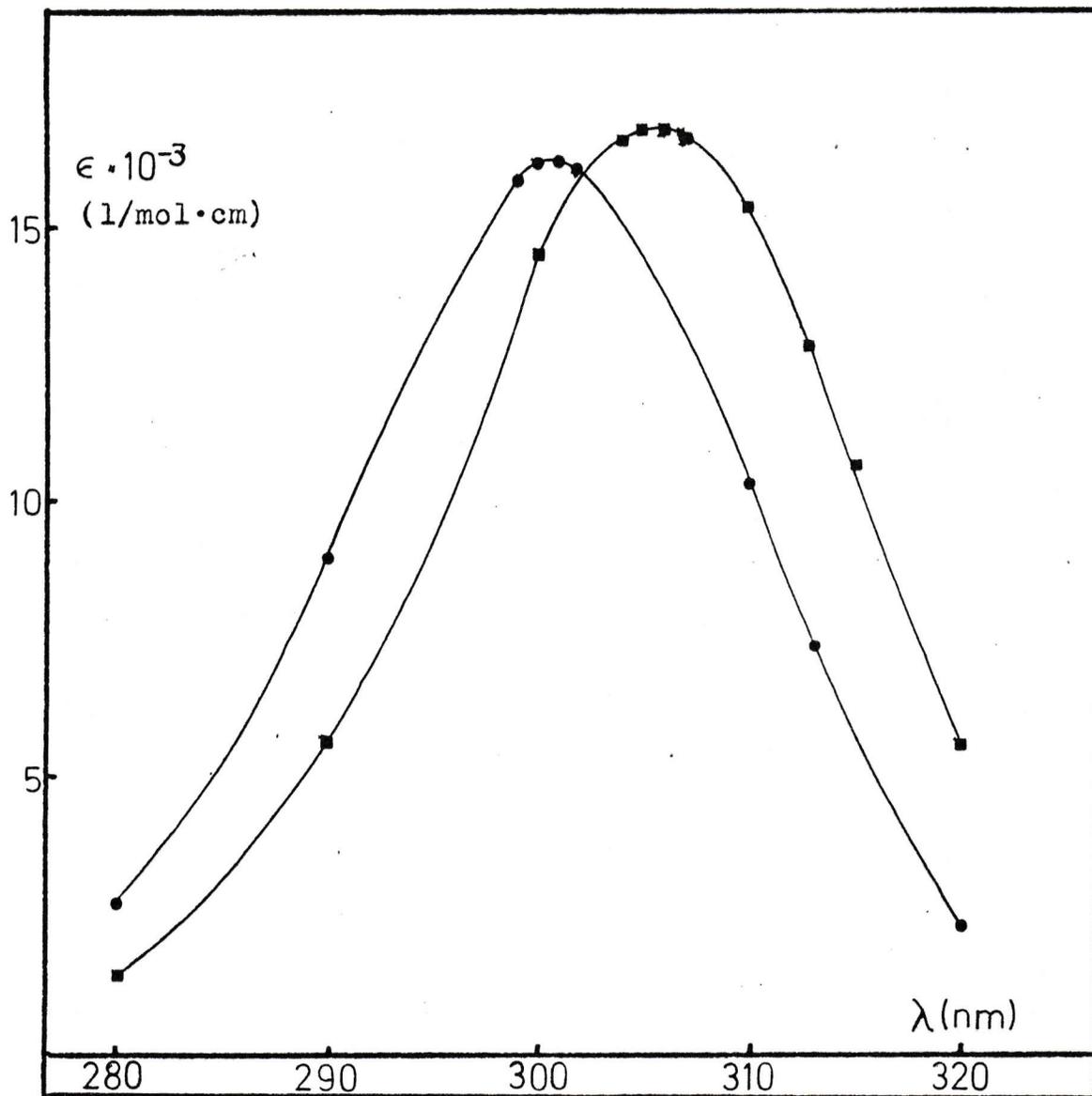


FIGURA 8

Absortividades molares del Etil Xantato de Potasio entre 280 y 320 nm. en :

• Agua (ϵ_a)

■ Asociado a micelas de CTABr (ϵ_m).

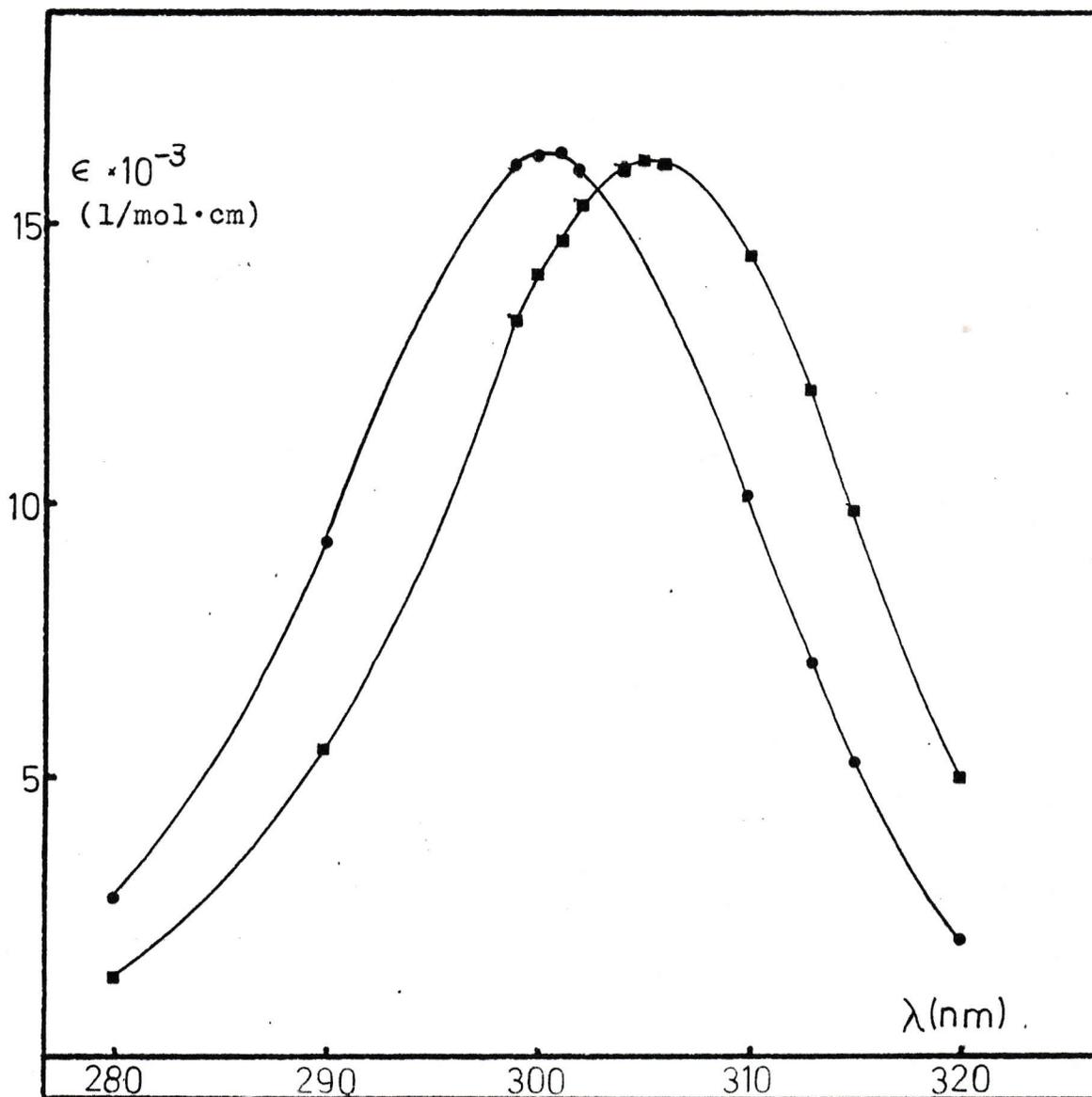


FIGURA 9

Absorbtividades molares del n-Propil Xantato de Potasio entre 280 y 320 nm. en:

- Agua (ϵ_a)
- Asociado a micelas de CTABr (ϵ_m).

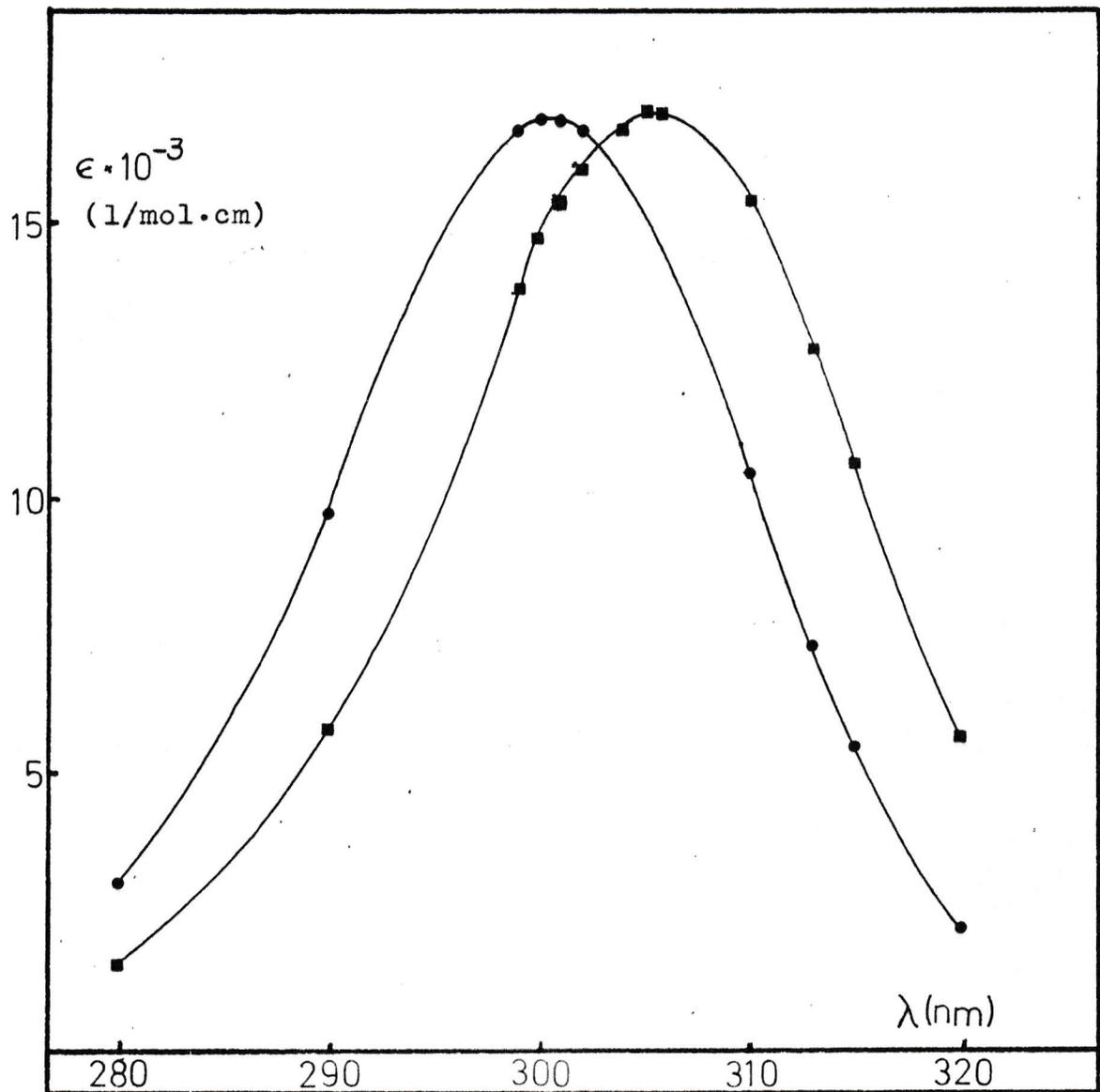


FIGURA 10

Absorbttividades molares del n-Butil Xantato de Potasio entre 280 y 320 nm. en :

● Agua (ϵ_a)

■ Asociado a micelas de CTABr (ϵ_m).

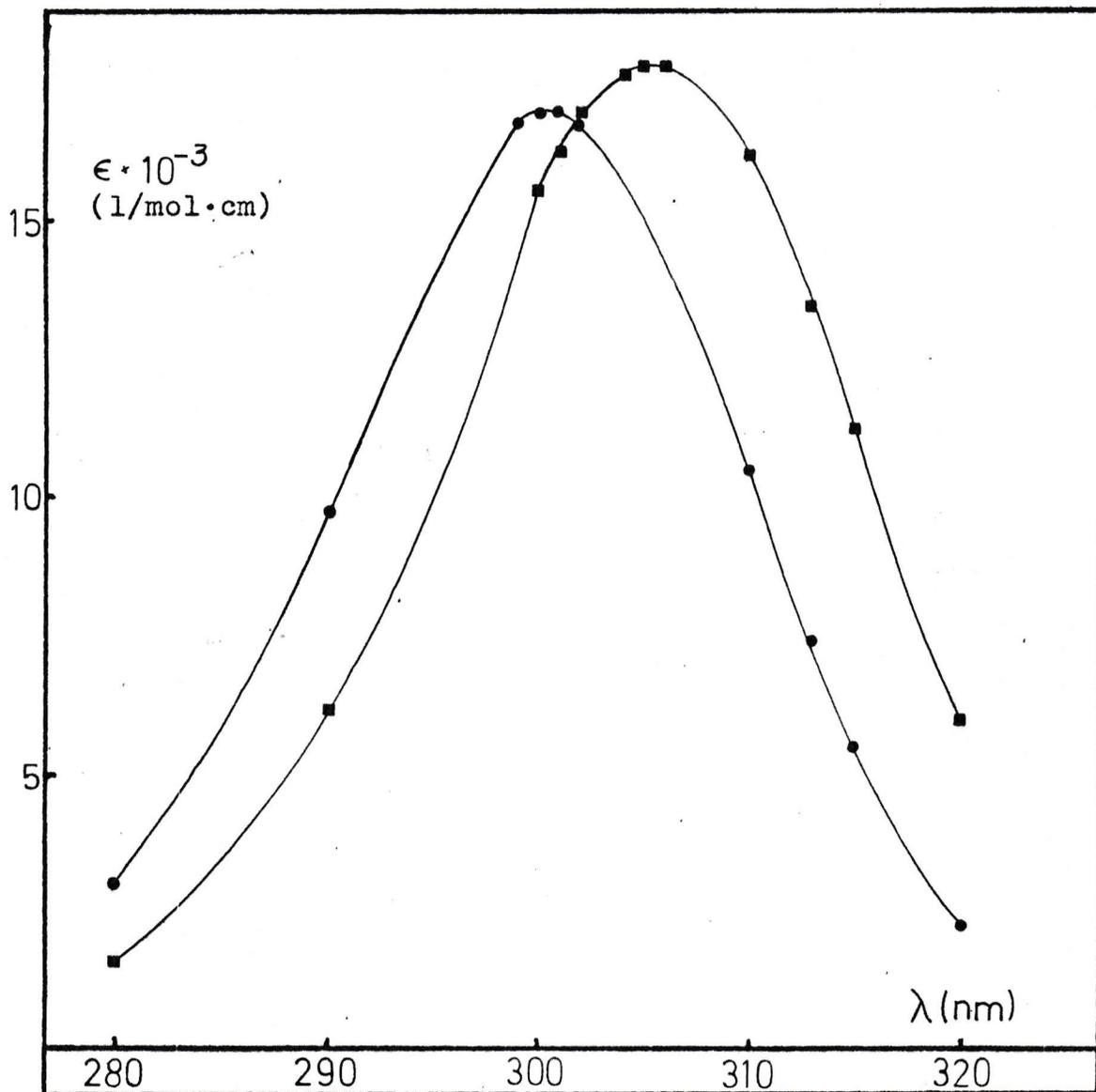


FIGURA 11

Absorbttividades molares del n-Amil Xantato de Potasio entre 280 y 320 nm. en :

• Agua (ϵ_a)

■ Asociado a micelas de CTABr (ϵ_m).

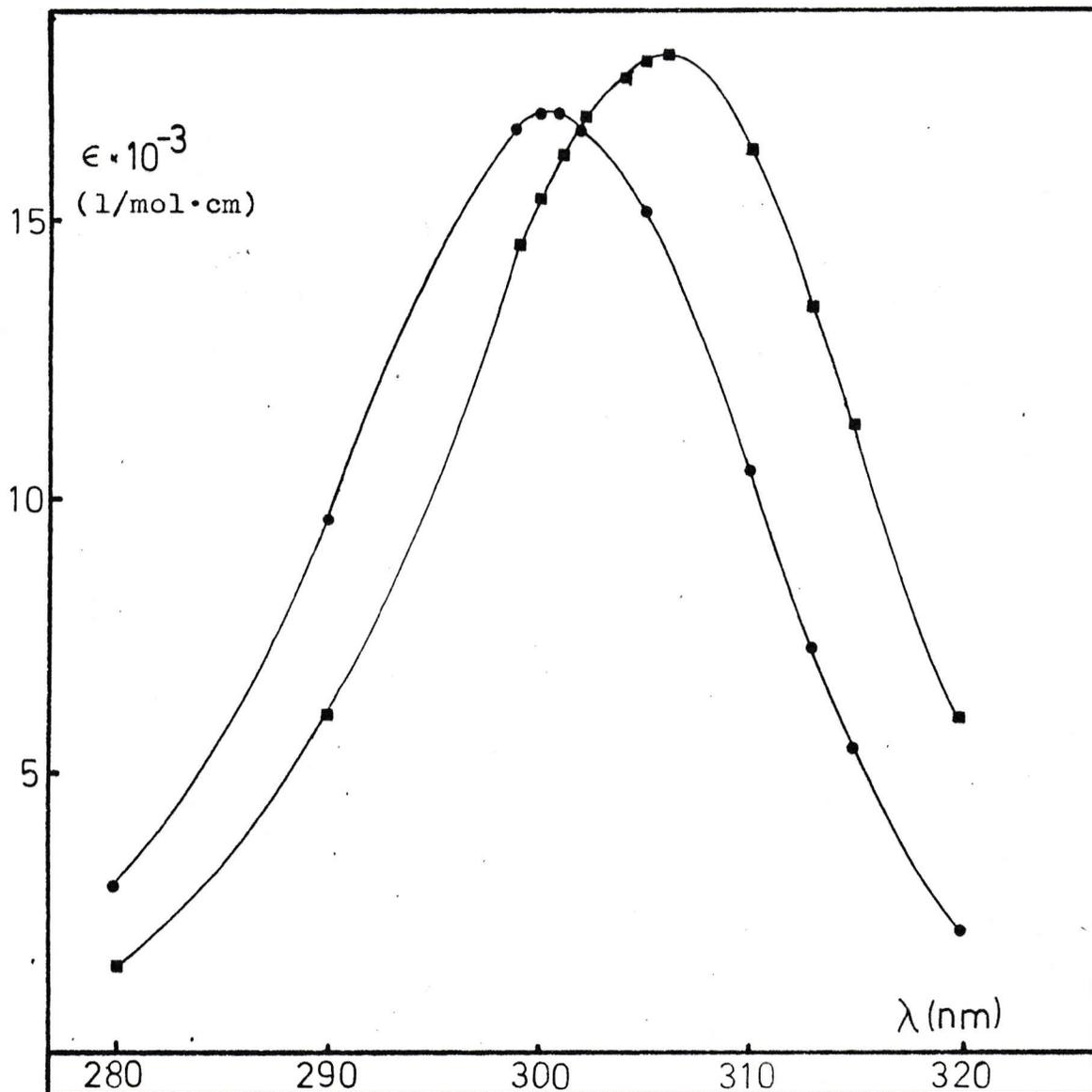


FIGURA 12

Absorbtividades molares del n-Hexil Xantato de Potasio entre 280 y 320 nm. en :

• Agua (ϵ_a)

■ Asociado a micelas de CTABr (ϵ_m).

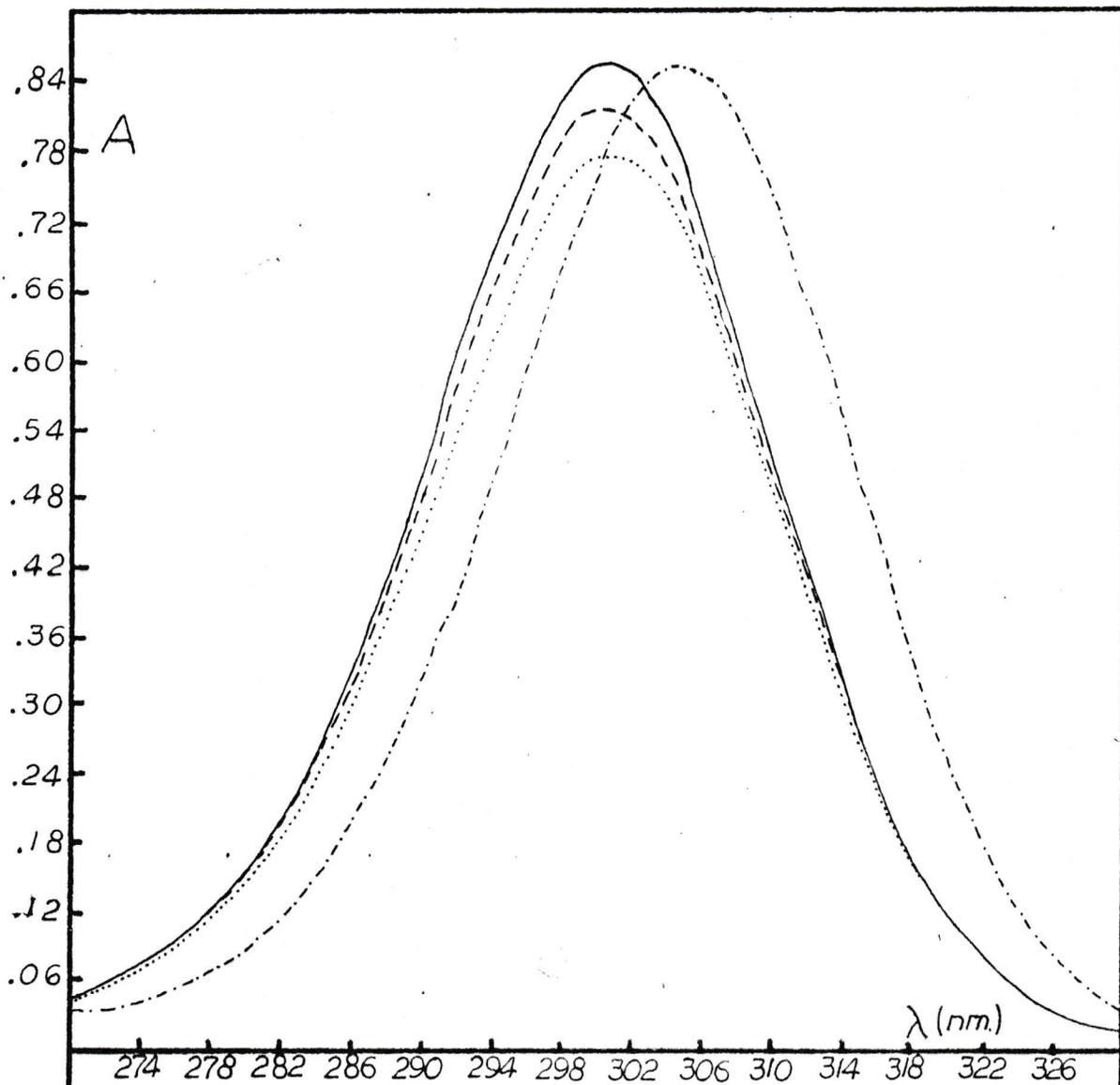


FIGURA :13 Espectros UV del n-Butil Xantato de Potasio en :

- Agua.
- Solución acuosa de CTABr $1,5 \cdot 10^{-5}$ M.
- Solución acuosa de CTABr $1,5 \cdot 10^{-4}$ M.
- · - · - Solución acuosa de CTABr $1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

[n-Butil Xantato] = $5 \cdot 10^{-5}$ M.

banda que se desplaza gradualmente con la concentración de detergente, sino que serían dos bandas diferentes, una del xantato en agua (cuando no hay micelas a 301 nm) y otra cuando está todo asociado a micelas (a 306 nm). Cuando tenemos situaciones intermedias, es decir, cuando la concentración de CTA es baja, pero mayor que la CMC, una fracción del xantato se encontraría asociado a micelas y el resto en la fase acuosa, y el espectro de esta solución correspondería a la combinación de ambas bandas (la con máximo en 301 nm para el xantato en agua y la ubicada en 306 nm para el xantato asociado a micelas). Para conocer mejor la dependencia de la absorbancia con la concentración de detergente, se eligió una longitud de onda de máxima diferencia entre ϵ_a y ϵ_m (313 nm) y se fué variando gradualmente la concentración de CTABr encontrándose los resultados que se muestran en la Figura 14, en donde a bajas concentraciones de detergente se observa una disminución de la absorbancia, y luego de un mínimo, ésta sube rápidamente hasta un punto en que la pendiente se hace mucho menor para llegar finalmente a una constancia a altas concentraciones de CTABr. La Figura 14 tipifica el comportamiento de todo el resto de los xantatos en presencia de CTABr con la excepción del MX que no presenta la disminución de absorbancia a bajas concentraciones de CTABr. La interpretación que proponemos para esta curva (que será discutida por partes mas adelante) sería que la disminución en la absorbancia a bajas concentraciones de CTA se debería a la precipitación de un par iónico formado por una molécula de CTA y una de xantato, luego el mínimo correspondería a la CMC del CTABr en presencia del xantato, el brusco

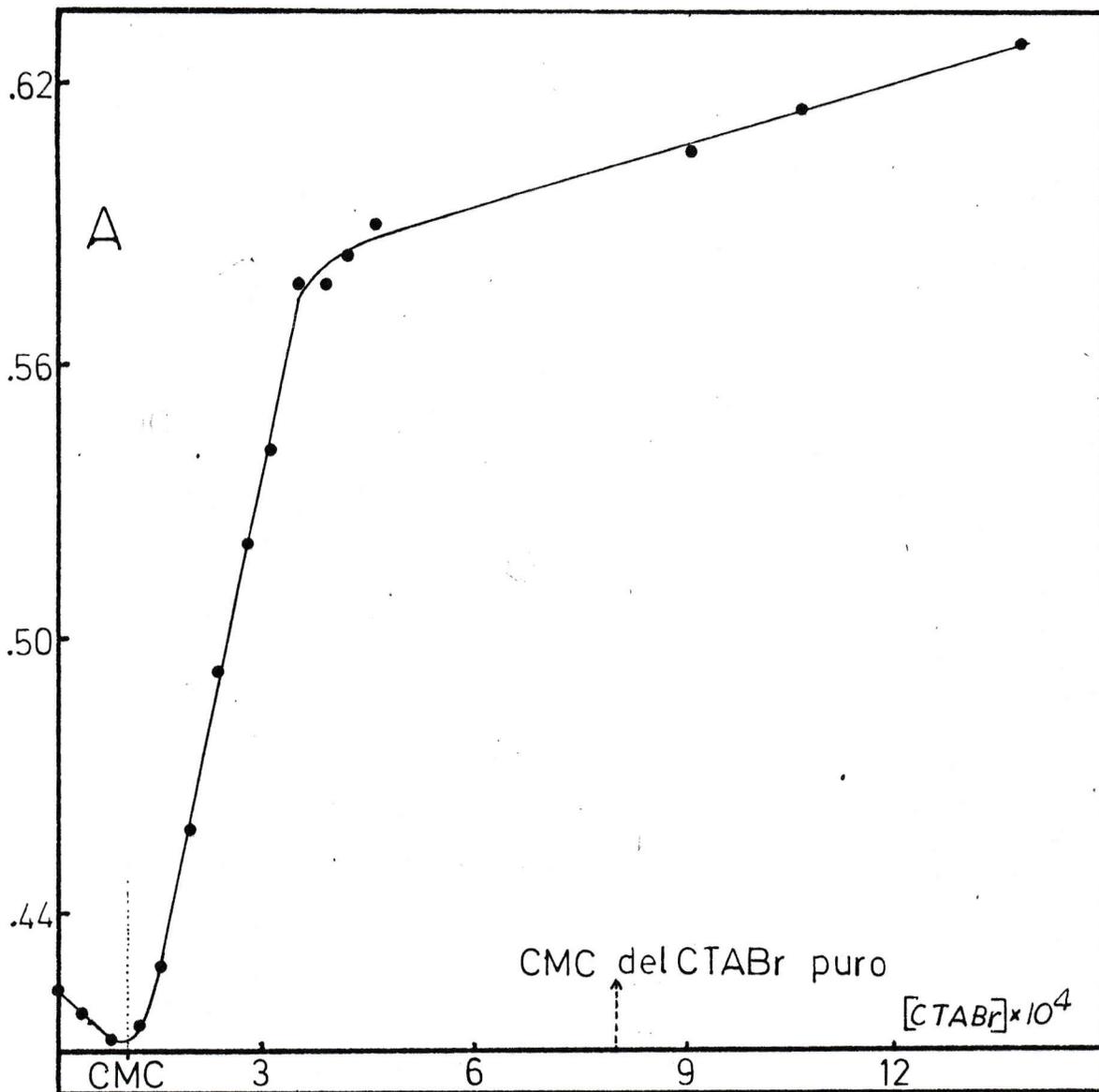


FIGURA 14

Variación de la absorbancia de una solución acuosa de n-Butil Xantato de Potasio en función de la concentración de CTABr.

$$\lambda = 313 \text{ nm}$$

aumento en la absorbancia se interpretó por medio de un modelo de asociación de sustrato a micelas unido al proceso de solubilización gradual del precipitado de CTA-X y por último el cambio de pendiente se debería a que se disolvió todo el precipitado y en estas condiciones al asociarse mas xantato, la concentración de éste en agua disminuiría con lo cual se necesitaría mas CTA para desplazar el equilibrio hacia la asociación. El analisis de cada parte del gráfico por separado es el que se presenta a continuación.

El hecho que los cambios mas importantes de absorbancia ocurran a concentraciones de CTABr menores que su CMC cuando está puro ($CMC=8 \times 10^{-4} M$) y estando en antecedentes de que la CMC se vé alterada al agregar sales, fué necesario medir los valores de la CMC para el CTABr en presencia de cada xantato, procediendo como se especificó en la sección III.2.4, y obteniéndose los resultados mostrados en la segunda columna de la Tabla VIII.

Comparando los valores de CMC de la Tabla VIII con los valores de CMC resumidos en la Tabla II para los carboxilatos de deciltrimetilamonio, se observa en ambos casos que al aumentar el largo de la cadena del contraión la CMC disminuye. Este efecto sería de esperar en virtud de que al aumentar el largo de la cadena, la hidrofobicidad aumentaría en forma proporcional y por lo tanto la tendencia de las moléculas a escapar del agua y micelizarse ocurriría a concentraciones cada vez menores.

TABLA VIII : Diferentes parámetros obtenidos para cada sistema CTABr-Xantato de Potasio (o CTAXantato en el caso del K_{ps} y $\mu_s^\circ - \mu_{ac}^\circ$)(a 25°C)

XANTATO	$CMC \times 10^4$ (mol/l)	$K_{ps} \times 10^8$ (mol/l) ²	$\mu_s^\circ - \mu_{ac}^\circ$ (Kcal/mol)	K_a (mol/l) ⁻¹	(a) $(\mu_m^\circ - \mu_{ac}^\circ)$ (Kcal/mol)	$K_i^c / s \times 10^2$	(b) $(\mu_s^m - \mu_{sa}^\circ)$ (Kcal/mol)	"a"	"b"
								(Ecuación 6)	
MX	4,5	7,8	- 7,2	768	- 6,3	5,9	- 5,82	-0,37	-10,6
EX	3,8	1,9	- 7,6	675	- 6,2	3,1	- 6,20	-0,35	-10,7
PX	2,0	---	---	904	- 6,4	1,6	- 6,59	-0,50	-11,4
BX	1,1	0,16	- 8,4	4108	- 7,3	0,46	- 7,33	-0,43	-12,1
AX	0,40	---	---	19318	- 8,2	0,23	- 7,74	-0,16	-10,8
HX	----	0,0066	- 9,2	---	---	---	---	---	---
Error estimado en no mas de :		30%	2%	20%	2%	10%	1,5%	20%	20%

(a) $\Delta\mu^\circ$ calculados a partir de K_a .
 (b) $\Delta\mu^\circ$ calculados a partir de K_i^c / s .

Teniendo en cuenta el valor de la CMC encontrado para el CTABr en presencia de BX, se observa en la Figura 14 que la disminución de la absorbancia ocurre a concentraciones de detergente menores que su CMC en éstas condiciones. Estas observaciones y los antecedentes de que se disponen para iones orgánicos de cadena larga (sección I.4) nos llevaron a pensar en la posible formación de un par iónico en solución entre iones xantatos y CTA^+ . Su existencia se intentó probar por métodos conductimétricos y espectrofotométricos, pero no fué posible obtener pruebas claras de ello, por lo que se consideró que si existiese en solución, su concentración es tan pequeña que no es detectable por los métodos disponibles para este trabajo, y que la disminución de absorbancia en la Figura 8 se debería a otro fenómeno.

Los antecedentes que se tienen para el nonil xantato⁽³⁴⁾ sugerían la posible formación de un par iónico insoluble, y su existencia fué demostrada cuando se mezcló una solución de CTABr de concentración menor que la CMC con otra solución de xantato concentrado, observándose la inmediata formación de precipitado. Esto nos condujo a intentar la determinación de la solubilidad de éstos compuestos procediendo como se especificó en la sección III.2.3, pero fué posible sólo para el MX, EX, BX y HX debido a que para el PX y AX al colocar el sólido en agua a 25°C , éste se disuelve completamente formando soluciones altamente viscosas (esto se discutirá mas adelante).

Los valores del producto de solubilidad obtenidos para los diferentes xantatos de CTA son mostrados en la tercera columna de la Tabla VIII.

De los resultados de la Tabla VIII se encuentra que $\ln K_{ps}$ es linealmente dependiente del número de átomos de carbono (n_c) de la cadena alquílica del xantato (ver Figura 15), y siguen la siguiente relación :

$$\ln K_{ps} = - 1,4 n_c - 14,9 \quad (50)$$

G.I.Mukhayer y S.S.Davis⁽³⁷⁾ midieron los K_{ps} de los benziltrifenilfosfonio con alquil sulfatos y de acuerdo a sus resultados hemos encontrado también una relación entre $\ln K_{ps}$ y el número de átomos de carbono de dichos compuestos (Figura 15) la que se ajusta a la siguiente ecuación :

$$\ln K_{ps} = - 1,3 n_c - 0,8 \quad (51)$$

La concordancia en las pendientes en la ecuaciones (50) y (51) es buena, por lo que podría pensarse que la contribución a la energía libre de precipitación debida a cada grupo $-CH_2$ sería independiente de la naturaleza del cristal o sólido. Sin embargo en el intercepto se encuentra bastante diferencia, lo que sería de esperar dado que él nos daría cuenta del tipo de interacción iónica en el cristal, la cual no tendría por que ser igual en ambos sistemas.

Usando los valores de K_{ps} de la Tabla VIII en la ecuación (23) se puede conocer el cambio de las energías libres asociado al proceso de precipitación, los cuales en términos de energías libres molares de transferencia al pasar de la fase

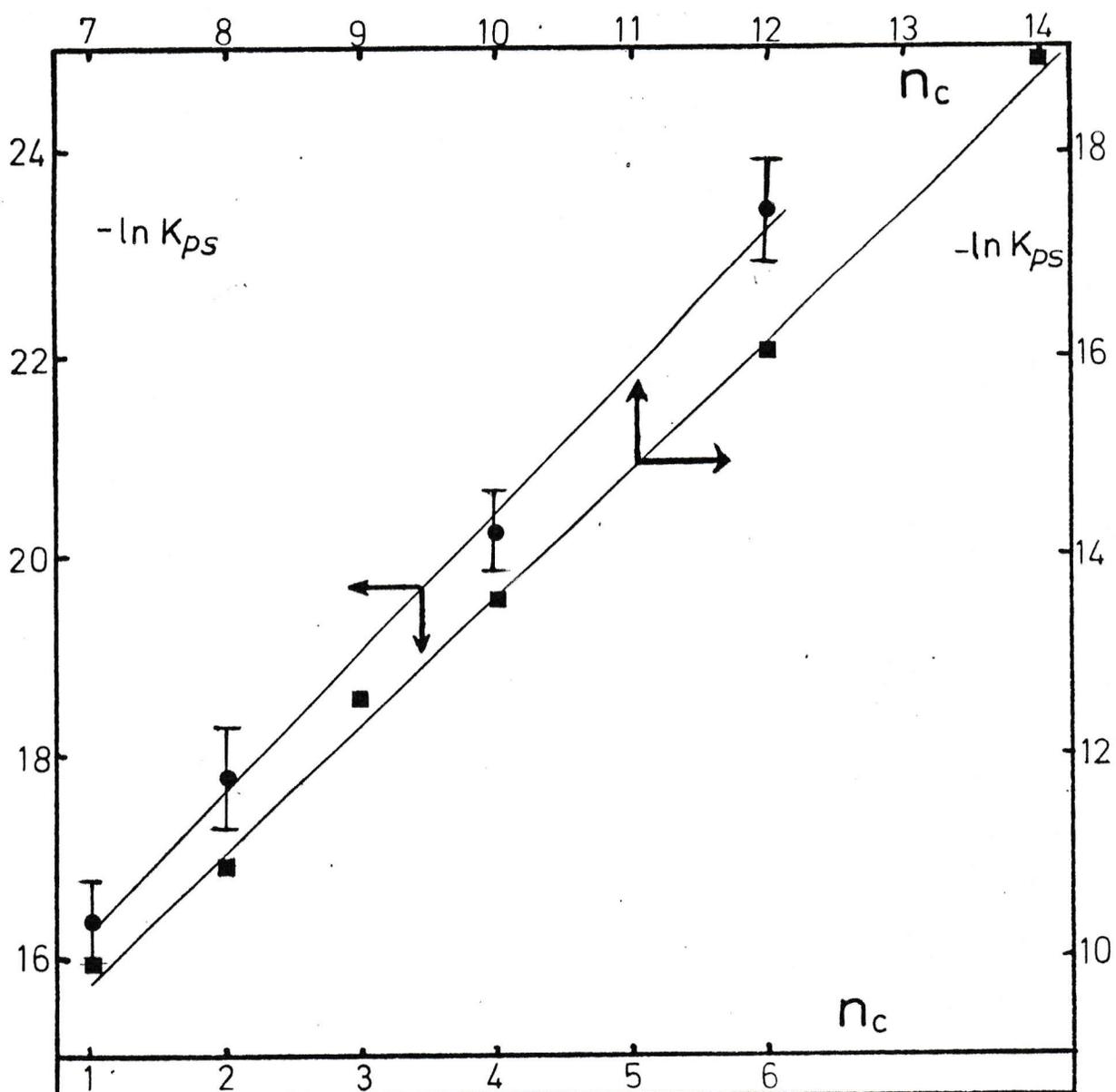


FIGURA 15

Relación entre el producto de solubilidad y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica (n_c) del : (●) alquil xantato en el CTA-Xantato y (■) alquil sulfato en el alquil sulfato de benziltrifenilfosfonio (Tomados de Referencia 37).

(●) $r = 0,998$.

(■) $r = 0,999$.

acuosa a la sólida, esto es ($\mu_s^o - \mu_{ac}^o$), se muestran en la cuarta columna de la Tabla VIII.

Los datos de $\mu_s^o - \mu_{ac}^o$ presentados en Tabla VIII pueden ser analizados en base a las siguientes consideraciones:

Todos los xantatos de CTA usados pueden ser agrupados bajo la fórmula común :



donde C_n^X representa al radical alquilo proveniente del xantato y C_n^D representa a la cadena alquílica del CTA formadas por (n-1) grupos $-CH_2$ mas un grupo $-CH_3$, y X^- representa al grupo $OCSS^-$. Tanford⁽²⁾ en un estudio de la solubilidad de moléculas anfifílicas (que estan constituidas por una parte hidrofóbica y otra hidrofílica) en agua y en solventes orgánicos encontró que la contribución de las partes hidrofóbicas e hidrofílicas de una molécula anfifílica a la energía libre de interacción con el solvente son aproximadamente independientes, por lo cual sería posible (como lo hace Tanford) separar las contribuciones de la cada parte a la energía libre de transferencia de este tipo de moléculas (anfifílicas) desde agua a solventes orgánicos o a micelas o al sólido, como una aproximación, la cual es avalada por los resultados experimentales. Haciendo uso de esta aditividad de la energía libre, es posible separar las contribuciones de cada parte de la molécula al cambio de energía libre total de precipitación (ΔG_{pp}^o) del sustrato. De modo que :

$$\Delta G_{pp}^o = \Delta G_{pp}^o(C_n^X) + \Delta G_{pp}^o(X^- + ^+N(CH_3)_3) + \Delta G_{pp}^o(C_n^D) \quad (52)$$

en que $\Delta G_{pp}^{\circ}(C_n^x)$ es la contribución a la energía libre de precipitación debida a la parte alquílica del xantato, $\Delta G_{pp}^{\circ}(C_n^D)$ la correspondiente a la parte alquílica del CTA y

$\Delta G_{pp}^{\circ}(X^- + {}^+N(CH_3)_3)$ la debida a la parte polar e iónica de la molécula.

Si suponemos ahora que cada grupo $-CH_2$ del C_n^x contribuye de la misma forma y con un valor $\Delta G_{ppC_1}^{\circ}$ a $\Delta G_{ppC_n}^{\circ}$ la ecuación (52) quedaría como :

$$\Delta G_{pp}^{\circ} = n_c \Delta G_{ppC_1}^{\circ} + \Delta G_{pp}^{\circ}(X^- + {}^+N(CH_3)_3) + \Delta G_{ppC_n}^{\circ} \quad (53)$$

transformando la ecuación (53) en términos de las energías libres molares, tendríamos :

$$(\mu_s^{\circ} - \mu_{ac}^{\circ}) = n_c (\mu_{sC_1}^{\circ} - \mu_{acC_1}^{\circ}) + (\mu_{s(X^- + {}^+N(CH_3)_3)}^{\circ} - \mu_{ac(X^- + {}^+N(CH_3)_3)}^{\circ}) + (\mu_{sC_n^D}^{\circ} - \mu_{acC_n^D}^{\circ}) \quad (54)$$

Ecuación (54) predice que $(\mu_s^{\circ} - \mu_{ac}^{\circ})$ debiera ser una función lineal de n_c con pendiente igual a $(\mu_{sC_1}^{\circ} - \mu_{acC_1}^{\circ})$ dado que las contribuciones a la energía libre molar de precipitación debidas a X^- , ${}^+N(CH_3)_3$ y C_n^D (últimos dos términos de la ecuación (54)) se mantienen constantes mientras sólo varía la contribución debida a los grupos $-CH_2$ provenientes del xantato. En Figura 16 se muestra que la linealidad se cumple y la recta obedece a la ecuación :

$$\mu_s^{\circ} - \mu_{ac}^{\circ} = - 414 n_c - 6795 \quad (55)$$

y considerando que los grupos $-CH_2$ del CTA contribuyen en la misma forma que los del xantato la ecuación (55) quedaría como:

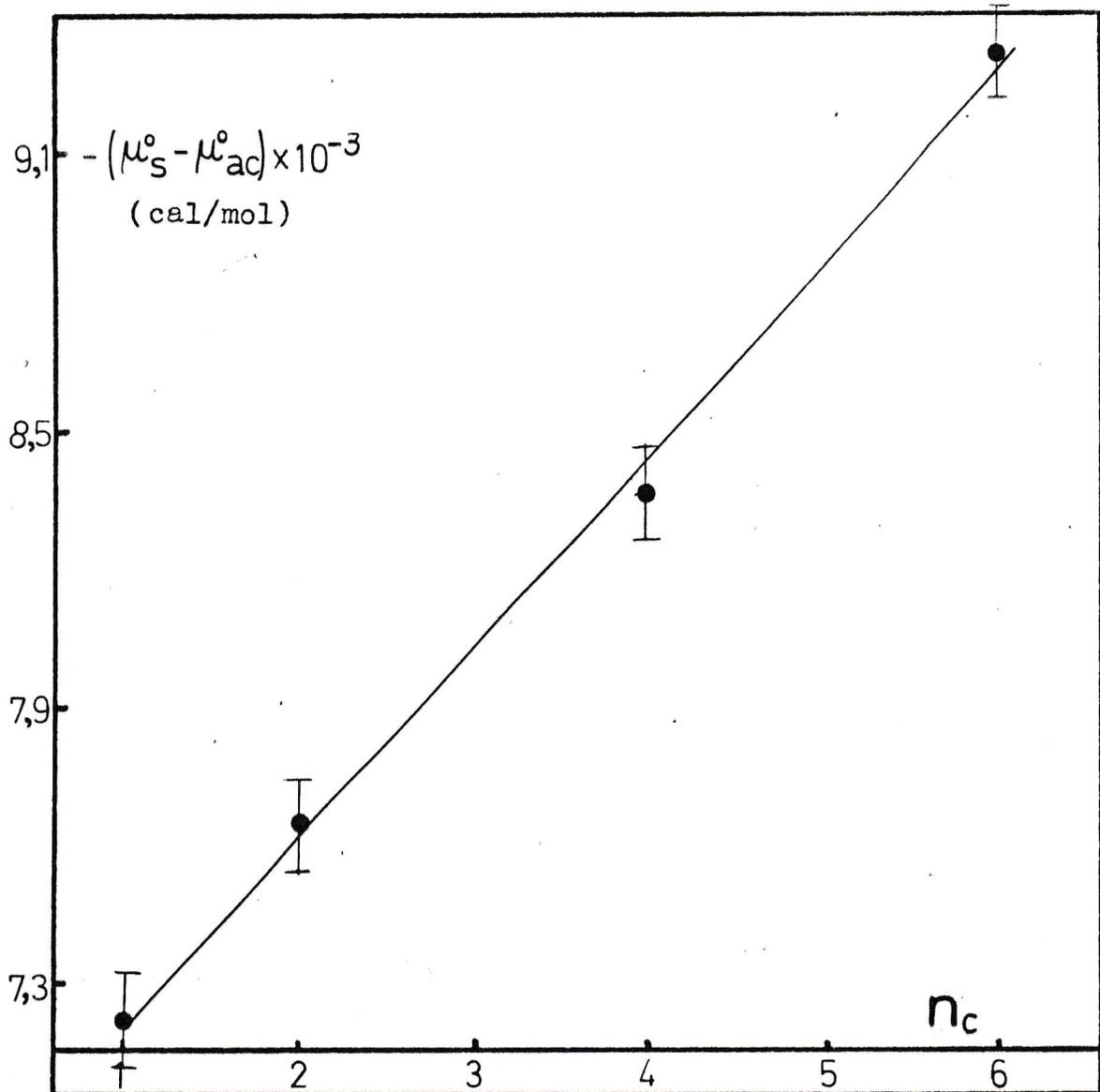


FIGURA 16

Relación entre la energía libre molar de transferencia desde agua al sólido y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del Xantato (n_c) en los diferentes CTA-Xantatos. (Ecuación 54).

$r = 0,998$

$$\mu_s^{\circ} - \mu_{ac}^{\circ} = -414 n_c - 414 \times 16 - 171 \quad (56)$$

lo cual indica que cada grupo $-\text{CH}_2$ o $-\text{CH}_3$ contribuye con -414 cal/mol a la energía libre de precipitación y que la contribución de los $-\text{CH}_2$ del CTA sería -6624 cal/mol suponiendo que contribuyen en la misma magnitud que los grupos $-\text{CH}_2$ que provienen del xantato. Los -171 cal/mol restantes serían atribuibles al paso de los grupos iónicos trimetilamonio y xantato desde el agua al sólido. Su bajo valor podría interpretarse como debido a la pérdida de agua de solvatación de los grupos iónicos que contribuiría positivamente a $\Delta\mu_{pp}^{\circ}$ y contrarestaría a la contribución negativa debida a la unión electrostática de los iones de signo opuesto al formar el cristal. Este resultado sería importante ya que indicaría que la fuerza impulsora a la formación del cristal sería fundamentalmente hidrofóbica y no electrostática como habitualmente se piensa; además permitiría racionalizar el hecho de que la solubilidad de compuestos de cadena hidrocarbonada larga disminuya tan drásticamente al aumentar el largo de la cadena.

Para el CTA-PX y CTA-AX no fué posible medir sus K_{ps} por la producción de soluciones viscosas y los valores usados para ellos fueron interpolados del gráfico de la Figura 15.

Para interpretar éste comportamiento se pensó que puede tratarse de un detergente que tiene un Krafft Point bajo los 25°C y para probar esto se intentó determinar conductimétricamente la CMC del CTA-PX (como se describe en la sección III.2.4). El resultado de esta determinación se muestra en la Figura 17, en la que se observa que sí tiene una CMC igual a

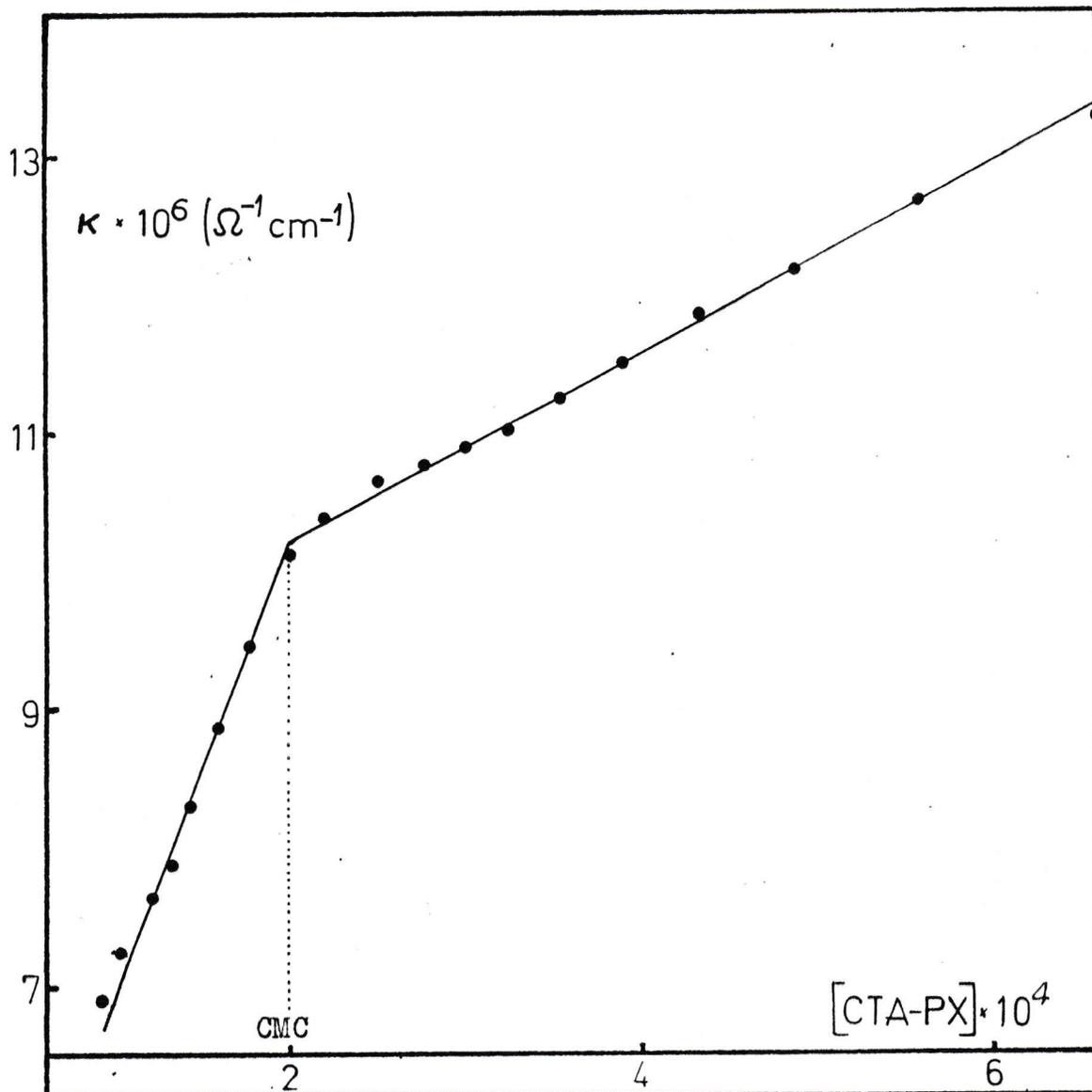


FIGURA 17

Determinación conductimétrica de la CMC del n-Propil Xantato de CTA.

$$\text{CMC} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

$2,0 \times 10^{-4}$ M. Allí también se observa que las micelas de CTA-PX poseen una conductividad medible, lo que indica que corresponden a micelas de un detergente iónico con un determinado grado de disociación α . Aplicando el método de Evans⁽³⁸⁾ a los resultados se encontró que el valor de α es de aproximadamente 0,15, el cual es menor que el informado para CTABr (aproximadamente 0,20). El hecho que este valor sea menor explicaría la formación de soluciones viscosas, por que al tener un valor más pequeño de α la micela tiene menor carga, lo que hace que la repulsión entre las cabezas polares de los monómeros de CTA⁺ en la micela sea menor, por lo que la micela podría tomar una forma cilíndrica, las cuales se piensa son las causantes de soluciones viscosas⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾.

Para interpretar el aumento en la absorbancia que se observa en Figura 14 cuando la concentración de CTABr está sobre la CMC, se usó el modelo de asociación a micelas descrito en la sección II.1.2. Con ese modelo se determinaron los valores de las constantes de asociación usando las ecuaciones (34) ó (49) según corresponda.

La aplicación de las ecuaciones (34) y (49) a los resultados experimentales se muestran en las Figuras 18 a 22. La linealidad que se observa en dichas figuras indicaría que el modelo usado para interpretar los resultados sería adecuado.

De los resultados de Figuras 18 a 22 se obtienen los valores de las constantes de asociación (K_a) mostrados en la quinta columna de la Tabla VIII.

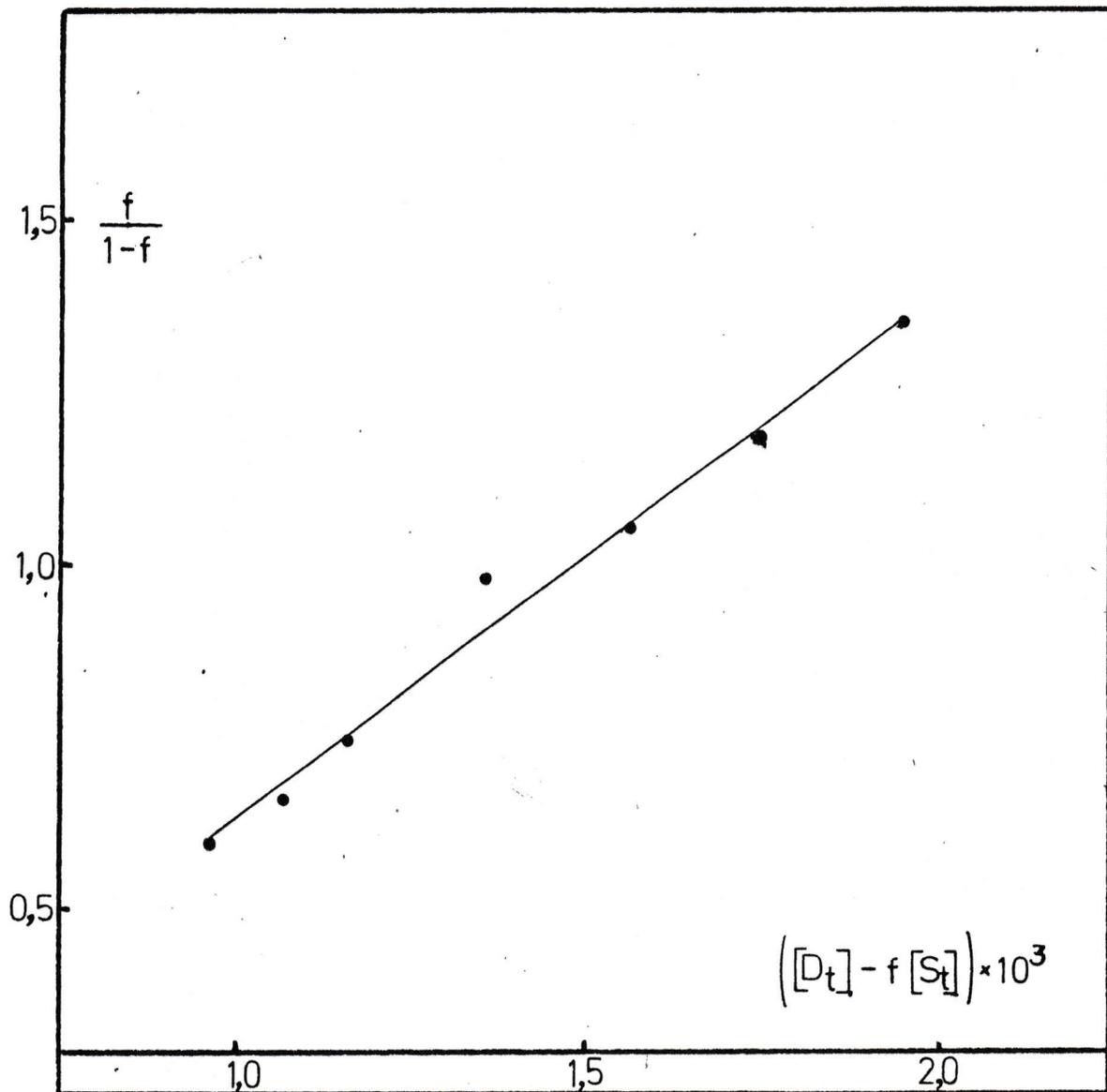


FIGURA 18

Gráfico de $f/1-f$ vs. $([D_t] - f[S_t])$ para calcular la constante de asociación del Metil Xantato a micelas de CTABr a partir de la pendiente, mediante una relación lineal.

$$[S_t] = 8,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$r = 0,993$$

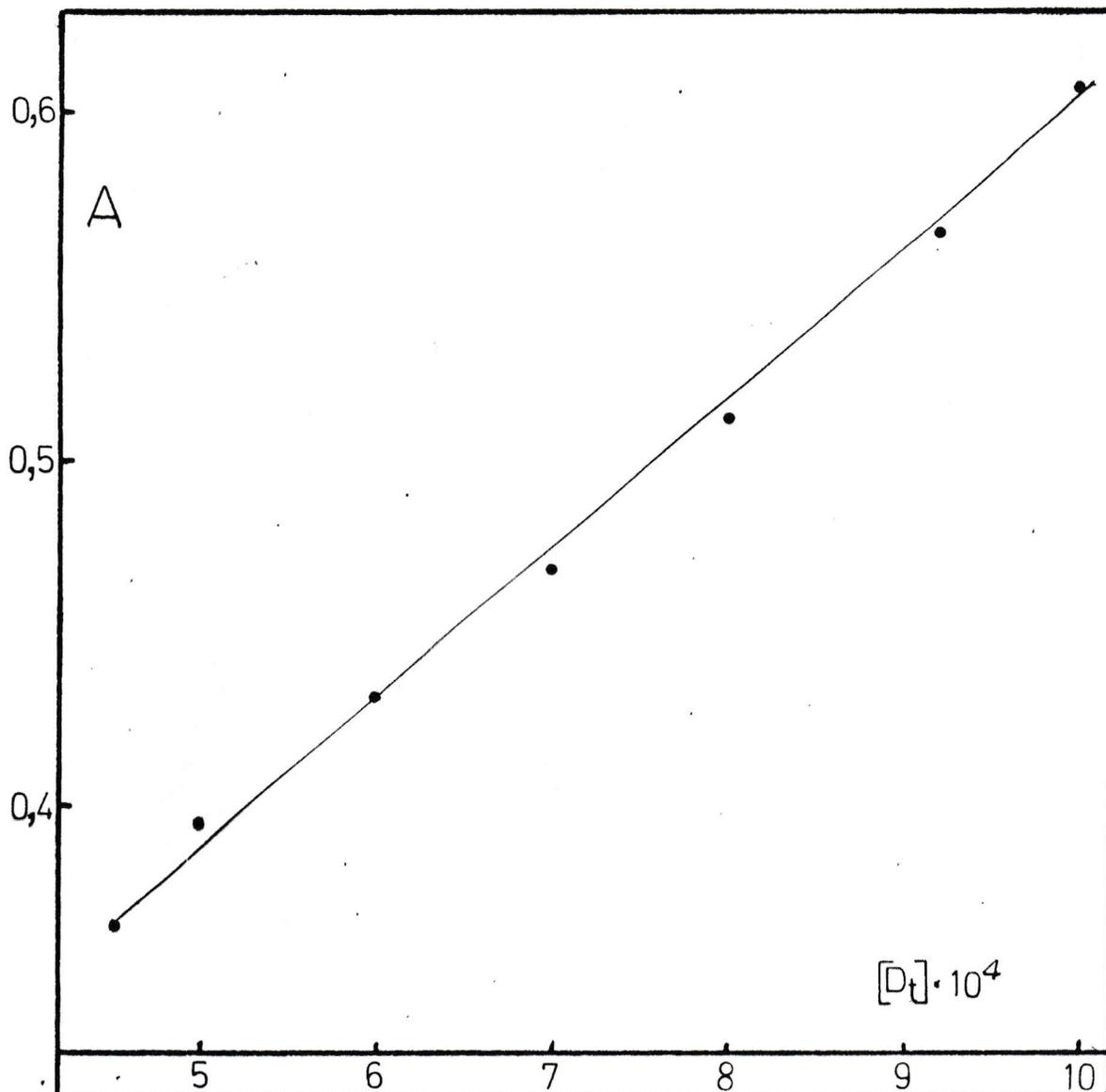


FIGURA 19

Gráfico de A vs. (D_t) para calcular la constante de asociación del Etil Xantato a micelas de CTABr a partir de la pendiente, mediante una relación lineal.

$$[S_t] = 5,6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$r = 0,998$$

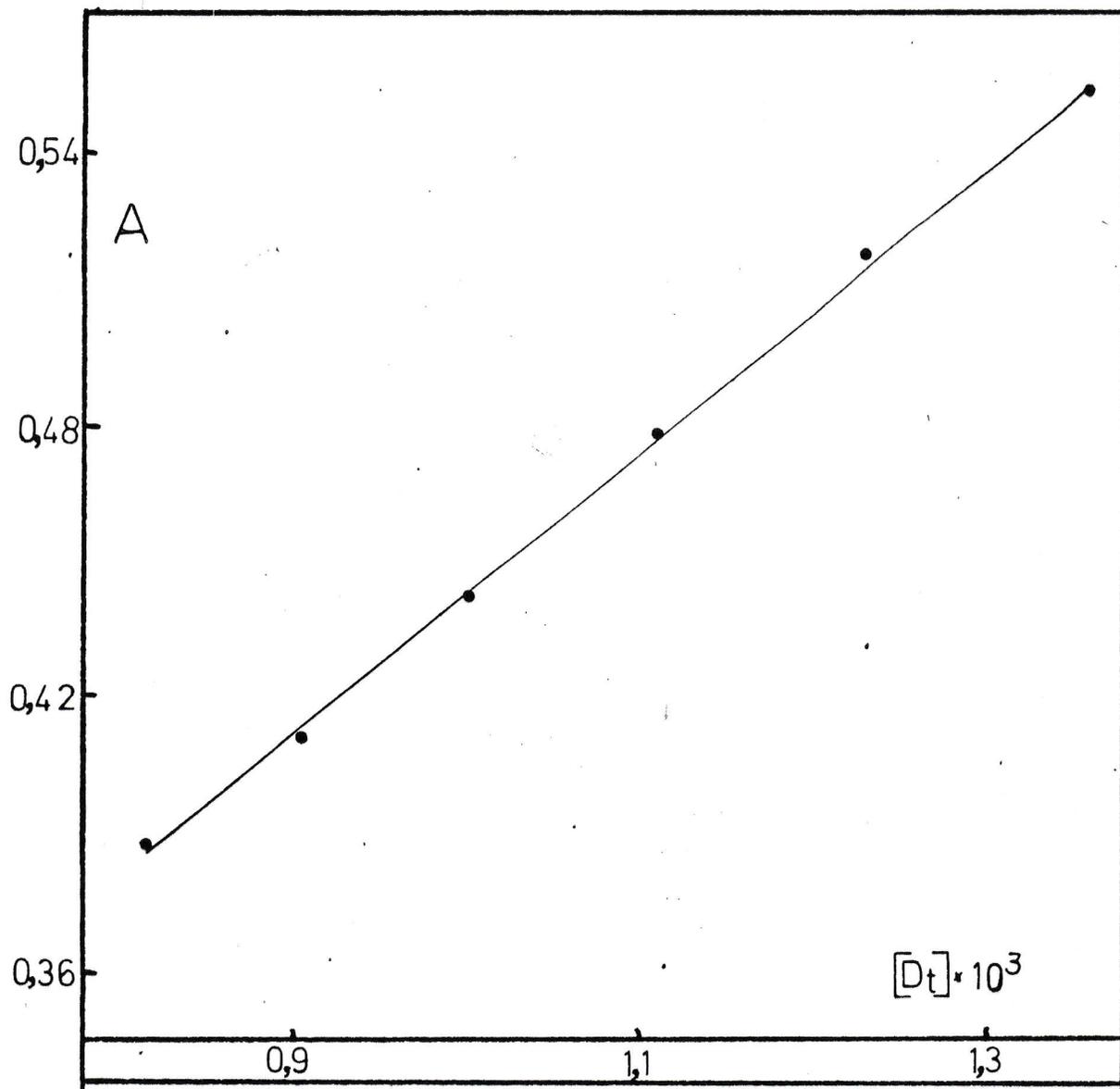


FIGURA 20

Gráfico de A vs. (D_t) para calcular la constante de asociación del n-Propil Xantato a micelas de CTABr a partir de la pendiente, mediante una relación lineal.

$$[S_t] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$r = 0,999$$

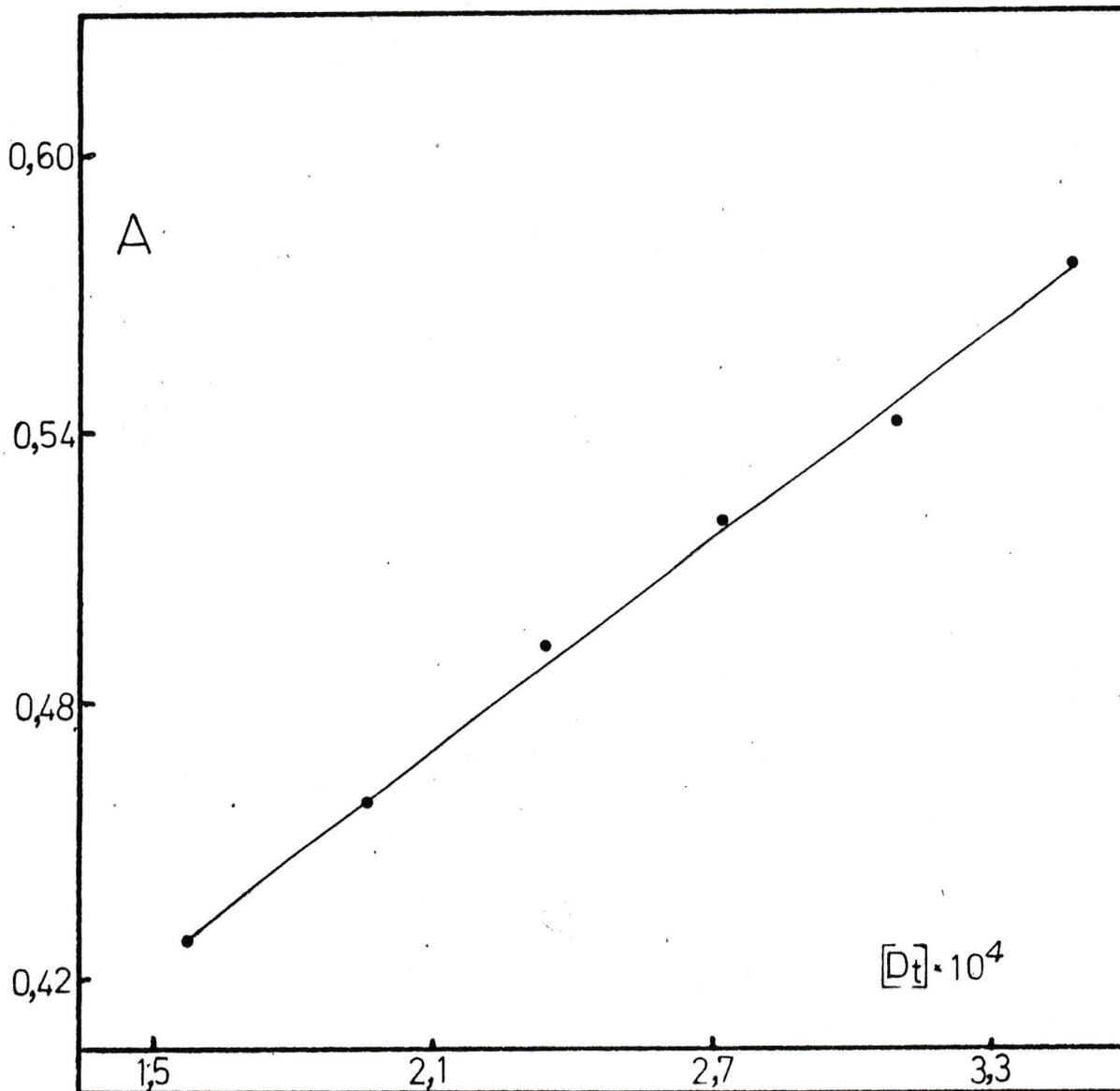


FIGURA 21

Gráfico de A vs, (D_t) para calcular la constante de asociación del n-Butil Xantato a micelas de CTABr a partir de la pendiente, mediante una relación lineal.

$$[S_t] = 5,8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$r = 0,998$$

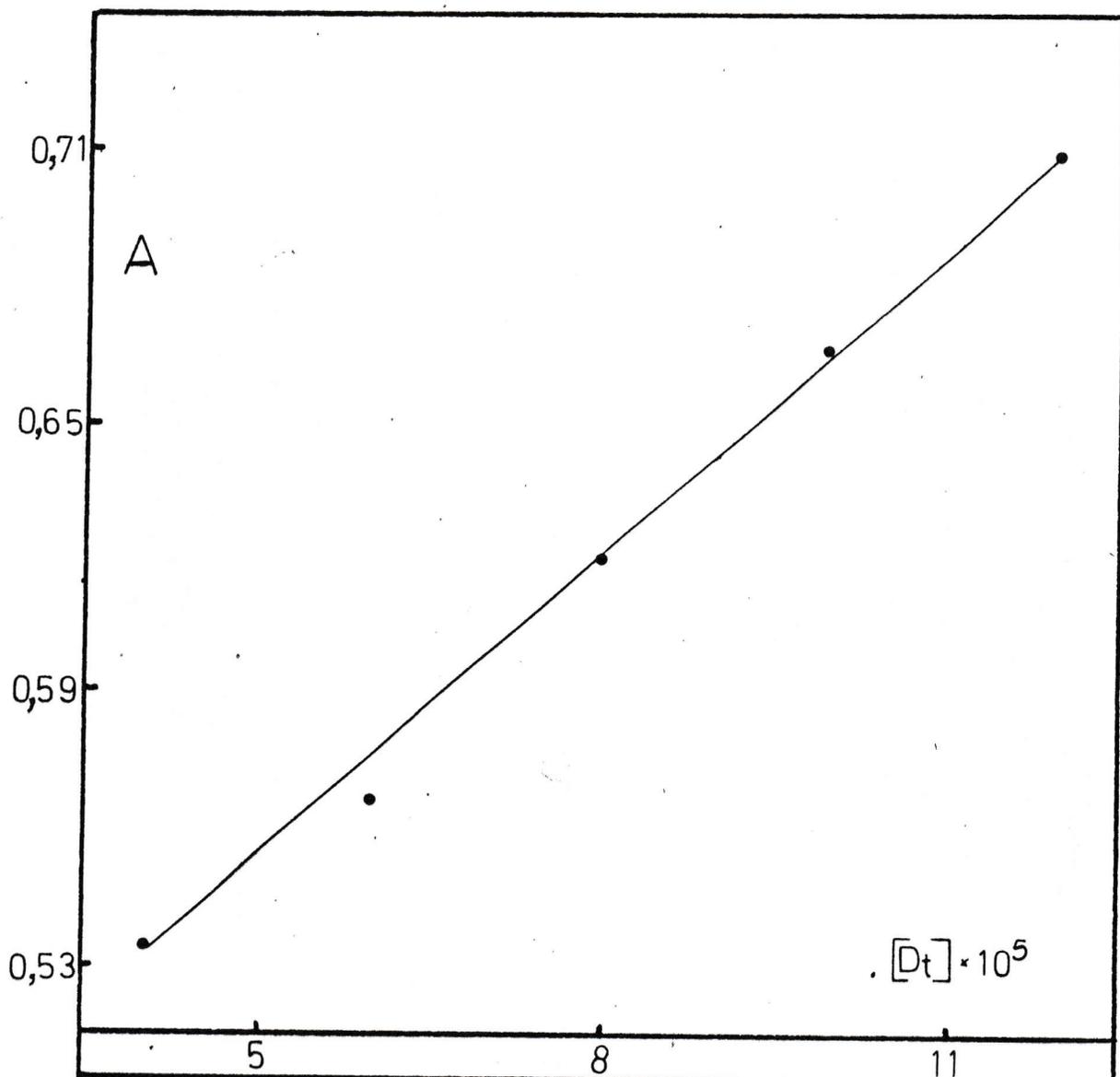


FIGURA 22

Gráfico de A vs. (D_t) para calcular la constante de asociación del n-Amil Xantato a micelas de CTABr a partir de la pendiente, mediante una relación lineal.

$$[S_t] = 7,2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$r = 0,998$$

Para el HX no fué posible medir su constante de asociación por lo poco soluble que es el CTA-HX.

Aplicando la ecuación (30) a las constantes de asociación de la Tabla VIII, se obtienen los valores de la energía libre de asociación, que en términos de energías libres molares de transferencia desde agua a micelas de CTABr se muestran en la sexta columna de la Tabla VIII.

Graficando estos valores de las energías libres molares de transferencia en función de " n_c " (número de átomos de carbono de la cadena alquílica del xantato) se obtiene la curva de la Figura 23 en donde se observa un máximo en $\Delta\mu^0$.

Esto podría ser interpretado (en forma tentativa) por medio de un análisis termodinámico del proceso de transferencia de una molécula de xantato desde agua a la micela. Consideremos la siguiente ecuación clásica :

$$\Delta G_t^0 = \Delta H_t^0 - T \Delta S_t^0$$

Es lícito suponer para el MX y EX que ΔH_t^0 será negativo debido a la interacción electrostática entre el xantato y el potencial superficial de la micela, aunque como se desprende del estudio del efecto hidrofóbico (Tabla I), el paso de una cadena hidrocarbonada desde agua a un solvente orgánico está acompañado de un ΔH^0 positivo. Pero las cadenas hidrocarbonadas del MX y EX son tan pequeñas que esta contribución positiva al ΔH_t^0 no sería capaz de alterar el signo de

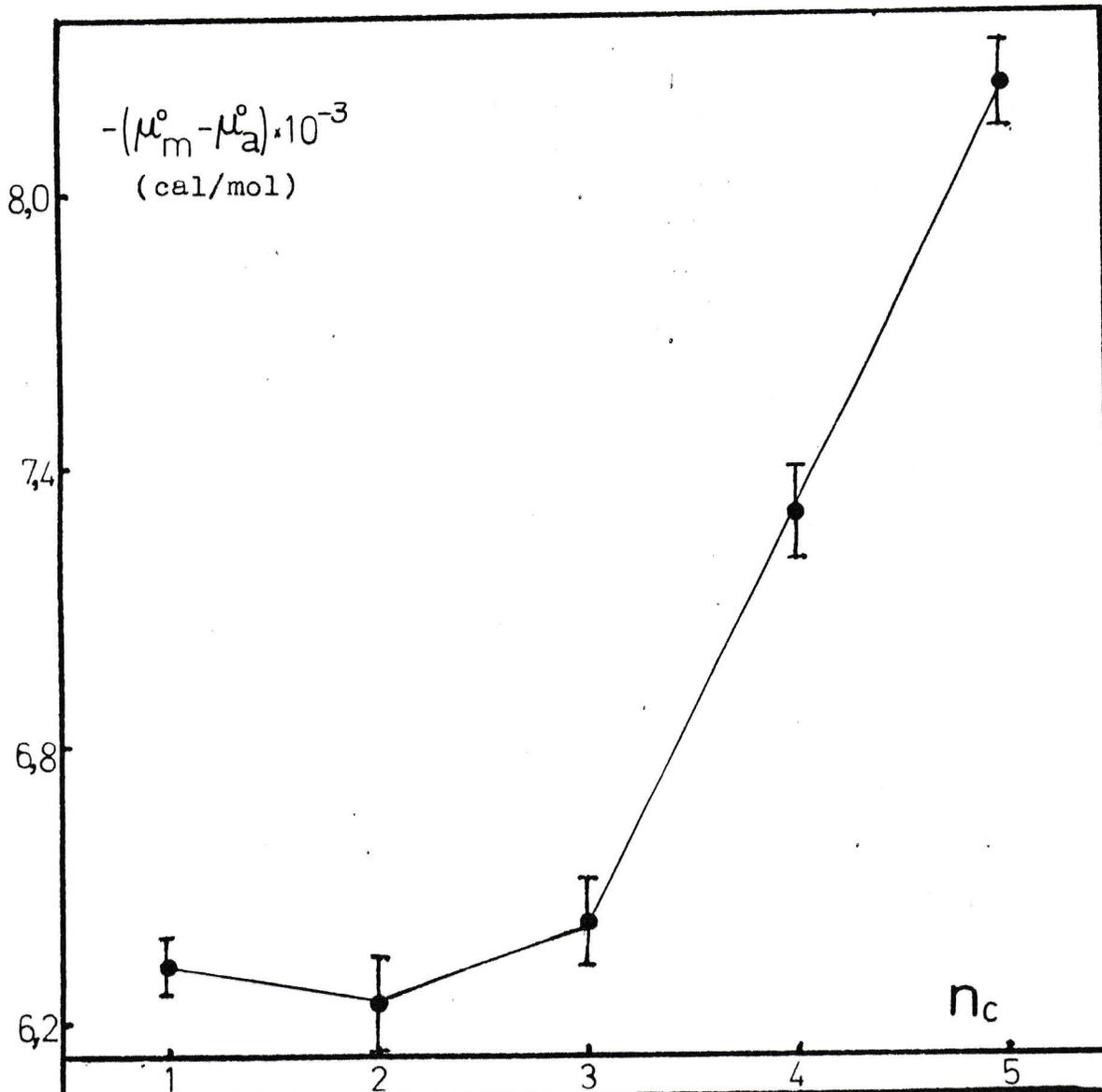


FIGURA 23

Relación entre la energía libre molar de transferencia desde agua a micelas calculadas a partir de las constantes de asociación y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del Xantato (n_c). (Ecuación 59).

este último. Sin embargo, si pensamos que el MX y EX se ubican en la capa de Stern de la micela sin perder gran cantidad de su agua de hidratación pero perdiendo grados de libertad al no poder moverse tan libremente en la superficie micelar como fuera de ella. Esta situación conduciría a que la entropía de transferencia fuera negativa para el MX y más aún para el EX el que por tener un mayor tamaño y menor simetría le sería más difícil rotar que al MX. En definitiva, todo lo anterior conduciría a un ΔG_t° más positivo para el EX que para el MX. Por otro lado, el PX, BX y AX por tener una cadena hidrocarbonada más larga, posibilitaría la introducción de esta cadena hacia el interior de la micela, lo que resultaría en la pérdida de agua de hidratación existente alrededor de la cadena alquílica, lo cual sería una importante contribución positiva al ΔS_t° el que sería capaz de contrarrestar la contribución negativa a este ΔS_t° debida a la pérdida de grados de libertad de la molécula de xantato. Esta contribución positiva al ΔS_t° junto con la interacción electrostática del grupo xantato (OCS^-) con el potencial superficial de la micela serían capaces de compensar la contribución positiva al ΔH_t° debida al paso de la cadena hidrocarbonada desde agua a la fase micelar. De esta forma, la transferencia del EX, PX y BX y AX desde agua a la micela iría acompañada de un ΔH_t° negativo y un ΔS_t° cada vez más positivo lo que haría que el ΔG_t° se haga a su vez más negativo en la misma secuencia tal como se observa en la Figura 23.

Finalmente, si suponemos que el último átomo de carbono de la cadena alquílica del PX se ubicase en una región de la micela donde la concentración de agua es muy pequeña, y que el BX y AX ubicarían el átomo de carbono terminal de su cadena hidrocarbonada cerca del corazón micelar que como se dijo antes sería similar a un hidrocarburo puro, podríamos comparar el ΔG_t° de cada grupo $-\text{CH}_2$ de los xantatos desde agua a la micela con los ΔG_t° por grupo $-\text{CH}_2$ para el paso de n-alcanos desde agua al alcano líquido (Tabla III).

Se puede considerar que todos los xantatos usados pueden ser agrupados bajo la fórmula común :



donde C_n representa al radical alquilo formado por (n-1) grupos $-\text{CH}_2$ mas un grupo $-\text{CH}_3$ y X^- representa al grupo OCSS^- . Igual que antes podemos hacer uso de la aditividad de la energía libre para separar las contribuciones de cada parte de la molécula al cambio de energía libre de transferencia (ΔG_a°) del sustrato desde agua a la fase micelar. De este modo la contribución a ΔG_a° debido a la cadena alquílica ($\Delta G_{a\text{C}_n}^{\circ}$) y la debida al grupo xantato ($\Delta G_{a\text{X}^-}^{\circ}$) estará dado por :

$$\Delta G_a^{\circ} = \Delta G_{a\text{C}_n}^{\circ} + \Delta G_{a\text{X}^-}^{\circ} \quad (57)$$

Si suponemos igual que antes que cada grupo $-\text{CH}_2$ contribuye de la misma forma y con un valor $\Delta G_{a\text{C}_1}^{\circ}$ a ΔG_a° , la ecuación (57) quedaría como :

$$\Delta G_a^{\circ} = n_c \Delta G_{aC_1}^{\circ} + \Delta G_{aX}^{\circ} \quad (58)$$

transformando la ecuación (58) en términos de las energías libres molares de transferencia desde agua a micelas, tendríamos :

$$(\mu_m^{\circ} - \mu_a^{\circ}) = n_c (\mu_{mC_1}^{\circ} - \mu_{aC_1}^{\circ}) + (\mu_{mX}^{\circ} - \mu_{aX}^{\circ}) \quad (59)$$

Por la ecuación (59) podemos obtener de la Figura 23, la contribución de cada átomo de carbono de la cadena alquílica del xantato a la disminución de la energía libre molar de transferencia desde agua a micelas. Esto se puede obtener con la pendiente de la línea recta que se obtiene entre el PX, BX y AX en la Figura 23, de esta recta se obtiene la siguiente relación :

$$\mu_m^{\circ} - \mu_a^{\circ} = -907 n_c - 3686 \quad (60)$$

Este resultado lo podemos comparar con la ecuación (7) presentada en la introducción para la energía libre de transferencia de n-alcanos desde agua al propio alcano líquido:

$$\mu_{HC}^{\circ} - \mu_a^{\circ} = -913 n_c - 2102$$

De ésta comparación se vé que la contribución a la energía libre de transferencia por cada grupo $-CH_2$ es prácticamente igual, lo que estaría apoyando las suposiciones hechas para interpretar la curva de la Figura 23 y además indicaría que desde el propil xantato hacia arriba ubicarían en una

zona micelar hidrofóbica sus átomos de carbono terminales.

Por último para conocer mejor el tipo de asociación que tiene el xantato con la micela, se probó el intercambio iónico resultante al agregar KBr cuyo anión Br^- debiera competir con los xantatos para ocupar los sitios micelares superficiales.

Para poder aplicar el modelo de intercambio iónico fué necesario conocer primero la dependencia de la CMC con la concentración de KBr adicionado y en presencia de xantato, como se especificó en la sección III.2.6. Dicha correlación fué primero encontrada empíricamente por Corrin y Harkins⁽¹⁶⁾ y posteriormente confirmada teóricamente por Shinoda y colaboradores⁽⁴¹⁾. Ella consiste en una relación lineal del tipo log-log (Ecuación 6).

Es interesante constatar que en los sistemas aquí estudiados, mucho más complejos que un simple detergente, la relación de Corrin también es válida tal como se muestra en las Figuras 24 a 28 en donde se observa una clara linealidad entre el $\ln \text{CMC}'$ y el $\ln (\text{KBr})$ de acuerdo con la ecuación (6), esto es :

$$\ln \text{CMC}' = a \ln (\text{Br}^-) + b$$

Los valores de las constantes "a" y "b" así obtenidos se muestran en la novena y decima columnas de la Tabla VIII.

Con estos valores de las constantes de la ecuación (6) ("a" y "b") y con datos obtenidos por el procedimiento

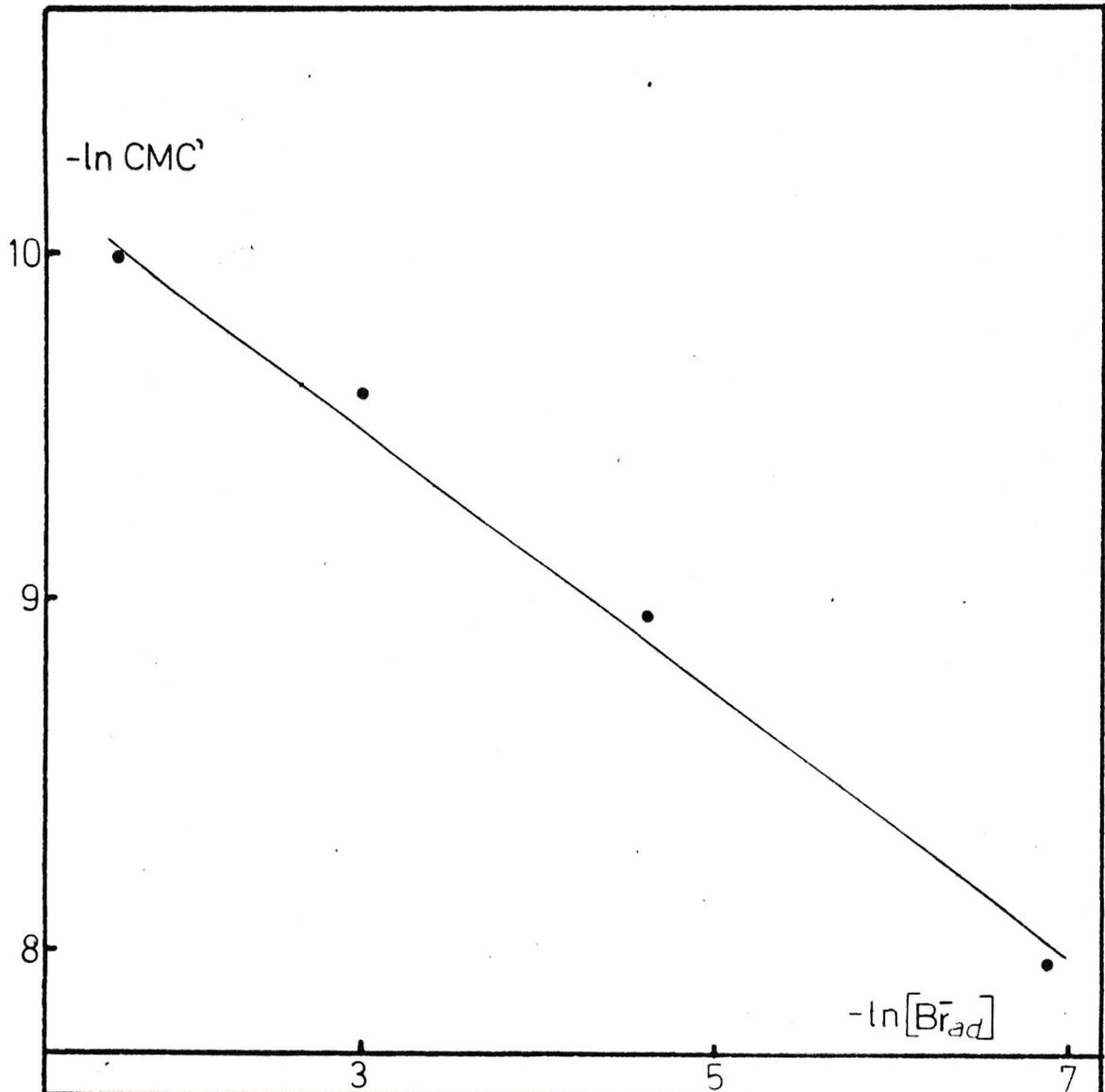


FIGURA 24

Relación lineal entre $\ln (\text{KBr})$ y $\ln \text{CMC}'$ del CTABr en presencia de Metil Xantato de Potasio.

$$r = 0,993$$

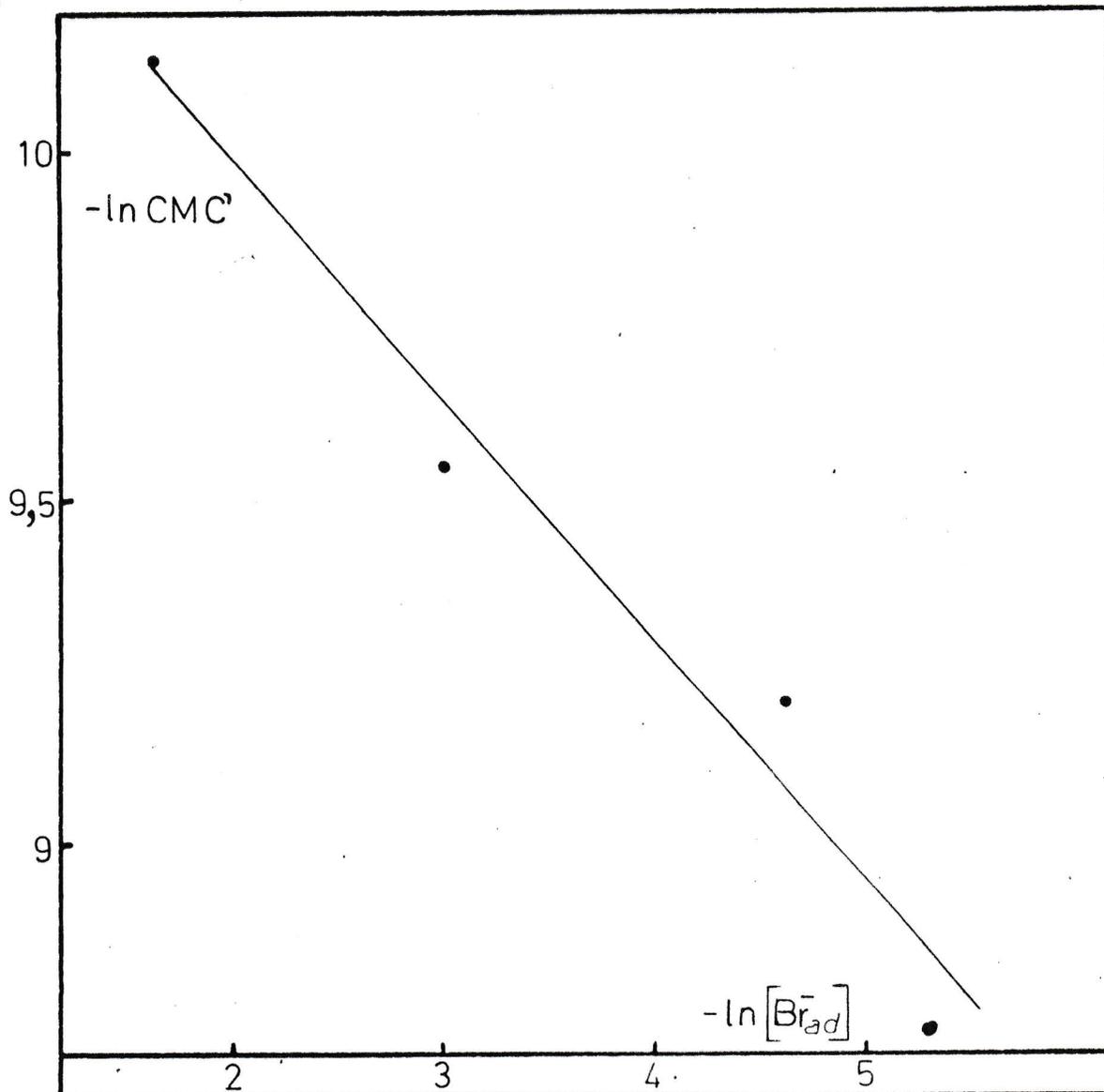


FIGURA 25

Relación lineal entre $\ln (KBr)$ y $\ln CMC'$ del CTABr en presencia de Etil Xantato de Potasio.

$$r = 0,983$$

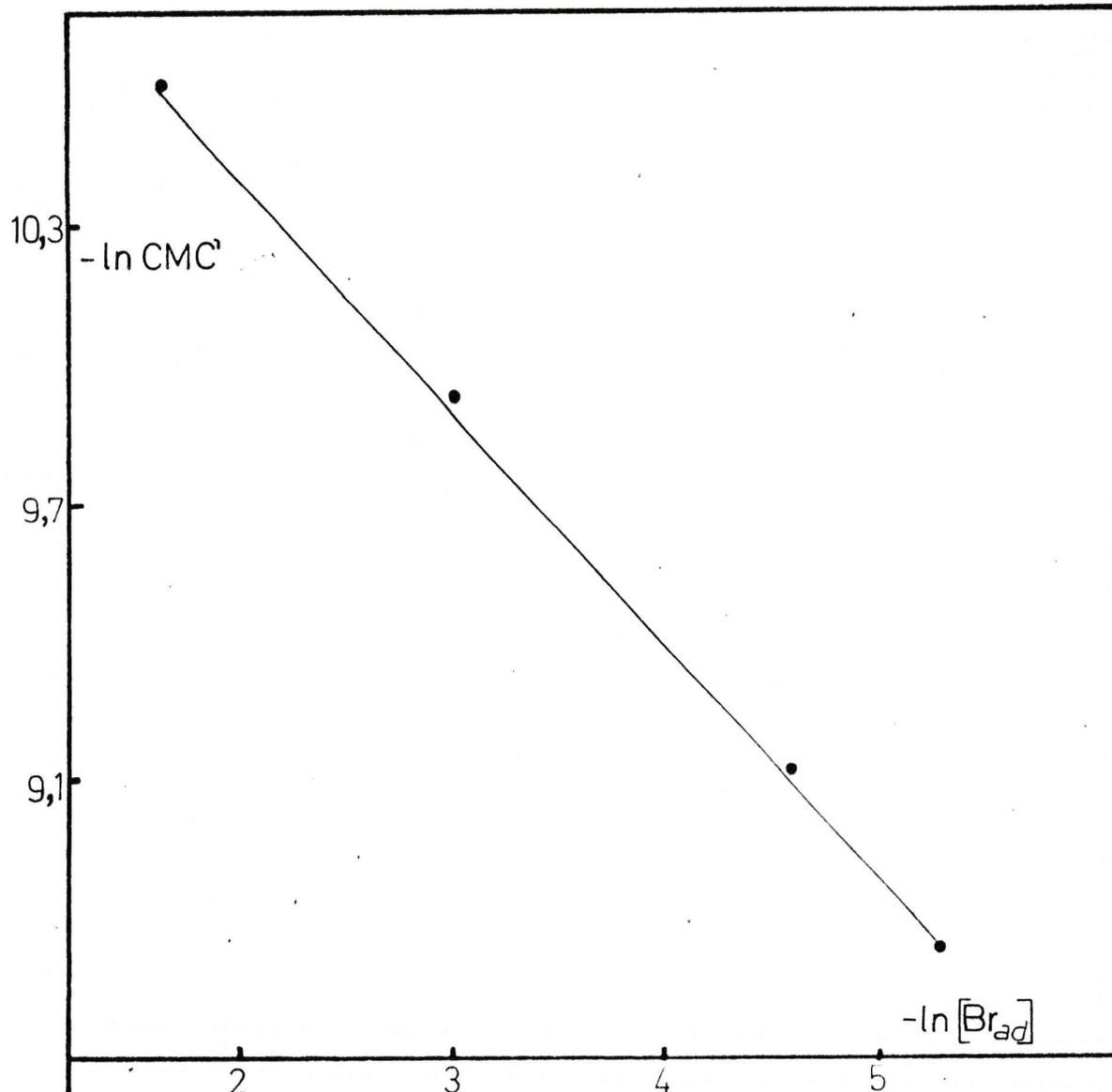


FIGURA 26

Relación lineal entre $\ln (KBr)$ y $\ln CMC'$ del CTABr en presencia de n-Propil Xantato de Potasio.

$r = 0,999$

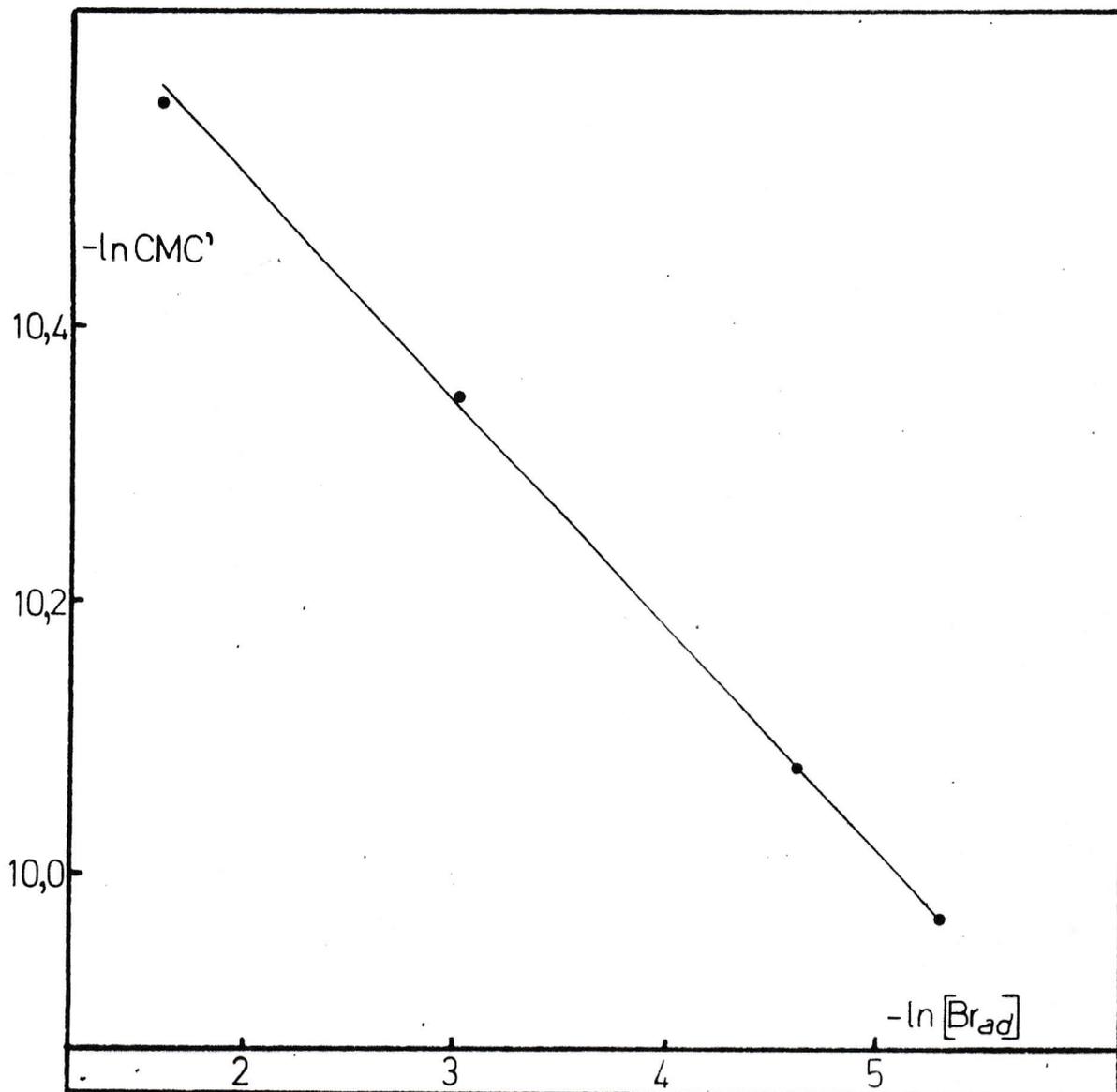


FIGURA 28

Relación lineal entre $\ln (KBr)$ y $\ln CMC'$ del CTABr en presencia de n-Amil Xantato de Potasio.

$r = 0,999$

descrito para la obtención de la constante de intercambio iónico (sección III.2.7), aplicados al modelo de intercambio iónico (sección II.2) y por medio de las ecuaciones (4b) y (43), fué posible obtener las rectas de las Figuras 29 a 33 de donde se obtuvieron los valores para las constantes de intercambio iónico resumidos en la séptima columna de la Tabla VIII.

De estos valores de $K_i^{c/s}$ se puede ver que los xantatos se unen a la micela con mucho mayor energía que el bromuro, y si se los compara con los valores presentados en la Tabla IV se puede notar que los xantatos se unen más fuertemente a la micela que cualquier otro ión de los informados en esa Tabla.

El hecho de que se obtuvo una disminución en la absorbancia del xantato en soluciones micelares de CTA al agregar KBr y que esta disminución pudo ser interpretada satisfactoriamente por un modelo de intercambio iónico (es decir, que al aplicarle el modelo, se obtuvieron buenas rectas), nos muestra que los xantatos estarían actuando como contraiones de la micela y que tienen que competir con iones simples como es el bromuro por ocupar los sitios de la superficie micelar. Y este modelo nos confirma lo encontrado ya por el modelo de asociación, es decir, que las cadenas alquílicas de los xantatos se ubicarían hacia el interior de la micela.

Para obtener la energía libre de transferencia por mol desde agua a micelas a partir de los valores de las constantes de intercambio iónico se utilizó el desarrollo dado por Gamboa, Sepúlveda y Soto⁽²⁴⁾ el cual llega a lo siguiente :

$$\mu_{S_m}^0 - \mu_{S_a}^0 = \mu_{C_m}^0 - \mu_{C_a}^0 + RT \ln K_i^{c/s} \quad (61)$$

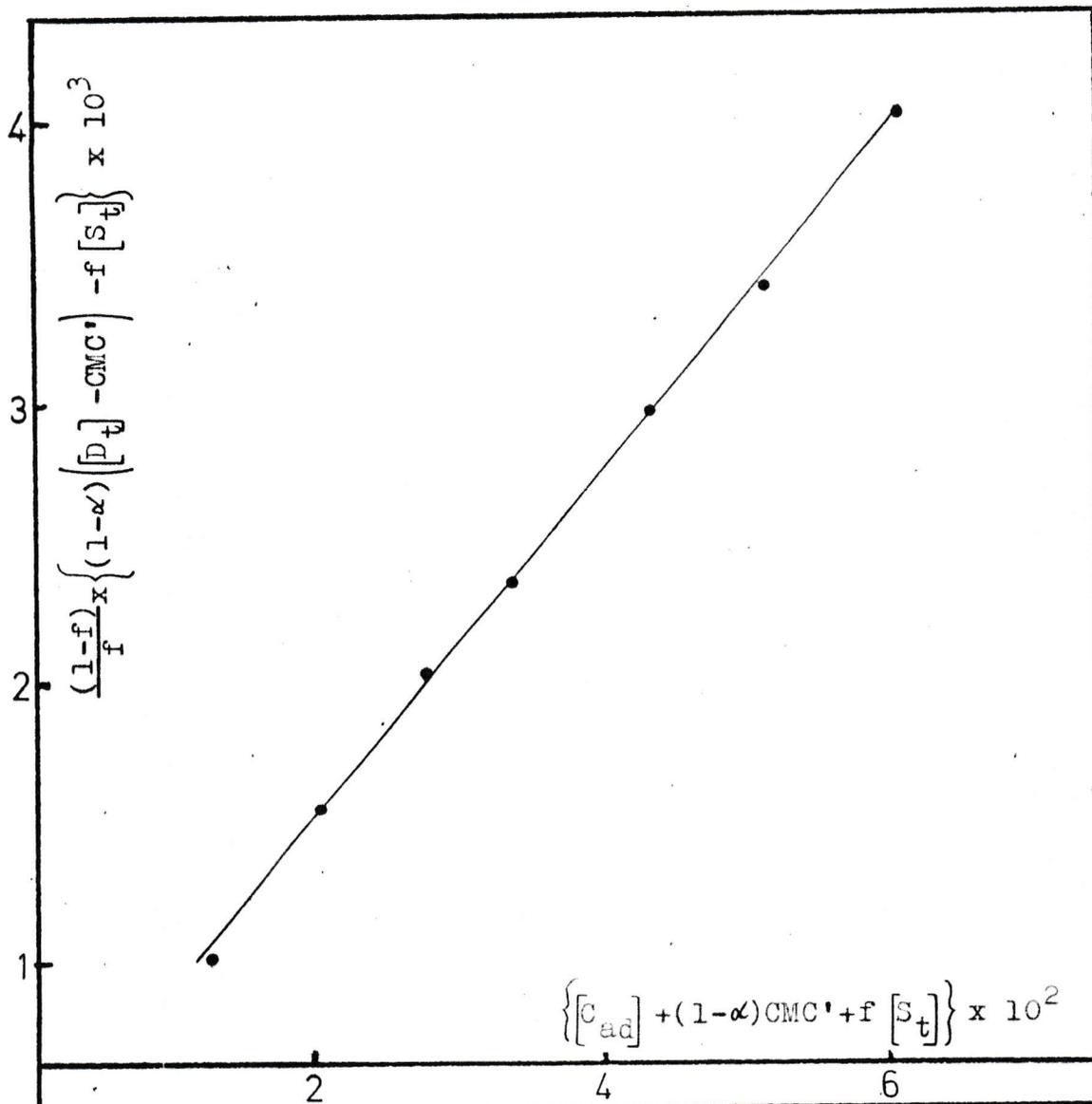


FIGURA 29

Determinación de la constante de intercambio iónico entre Metil Xantato de Potasio y KBr en micelas de CTA desde la pendiente, mediante una relación lineal.

$$\begin{aligned} [D_t] &= 2 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [S_t] &= 1,2 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= 0,2 \\ r &= 0,999 \end{aligned}$$

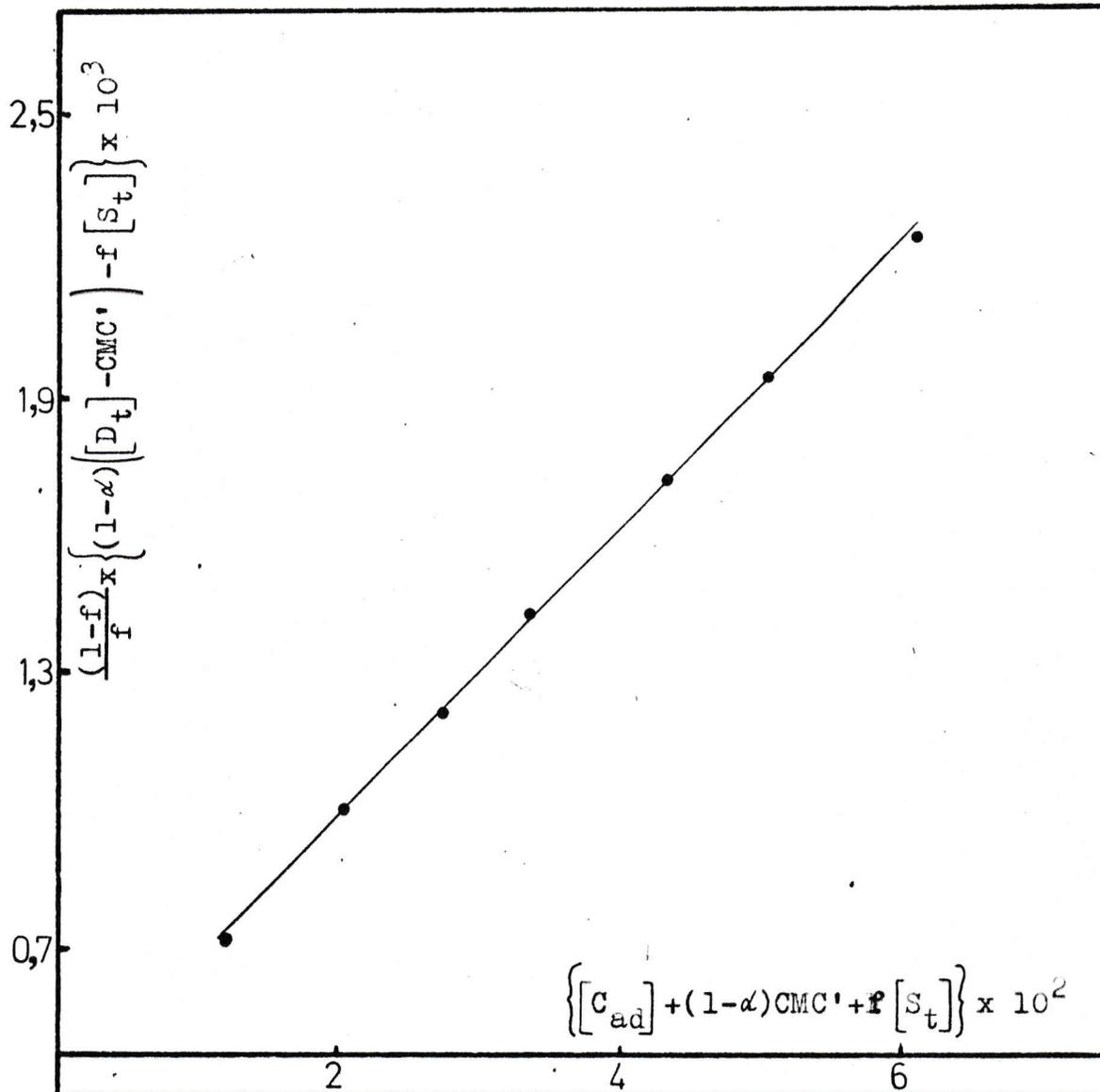


FIGURA 30

Determinación de la constante de intercambio iónico entre Etil Xantato de Potasio y KBr en micelas de CTA desde la pendiente, mediante una relación lineal.

$$\begin{aligned} [D_t] &= 2 \times 10^{-3} \text{ M} & \alpha &= 0,2 \\ [S_t] &= 1,4 \times 10^{-4} \text{ M} & r &= 0,999 \end{aligned}$$

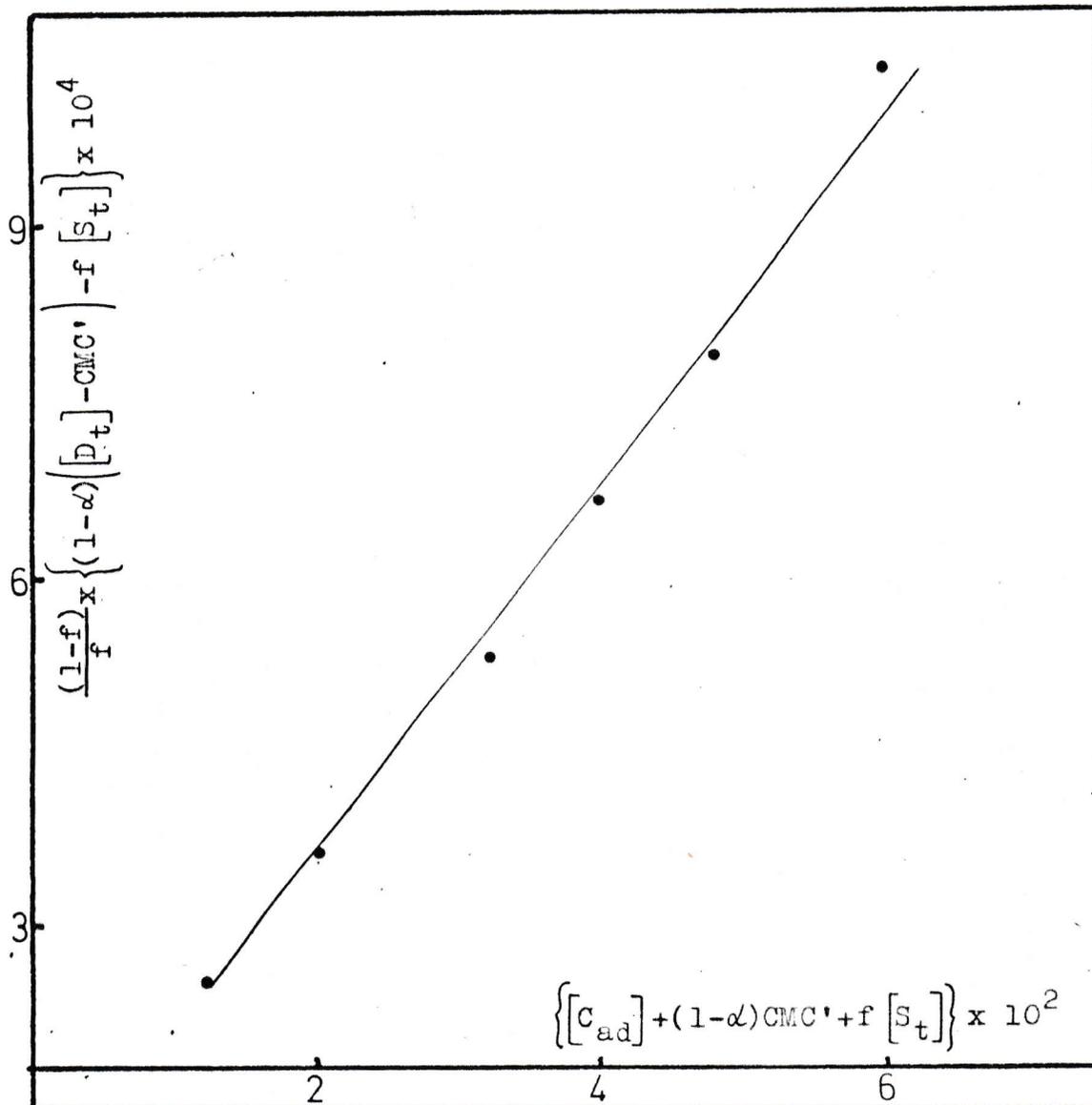


FIGURA 31

Determinación de la constante de intercambio iónico entre n-Propil Xantato de Potasio y KBr en micelas de CTA desde la pendiente, mediante una relación lineal.

$$\begin{aligned} [D_t] &= 2 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [S_t] &= 1,1 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= 0,2 \\ r &= 0,997 \end{aligned}$$

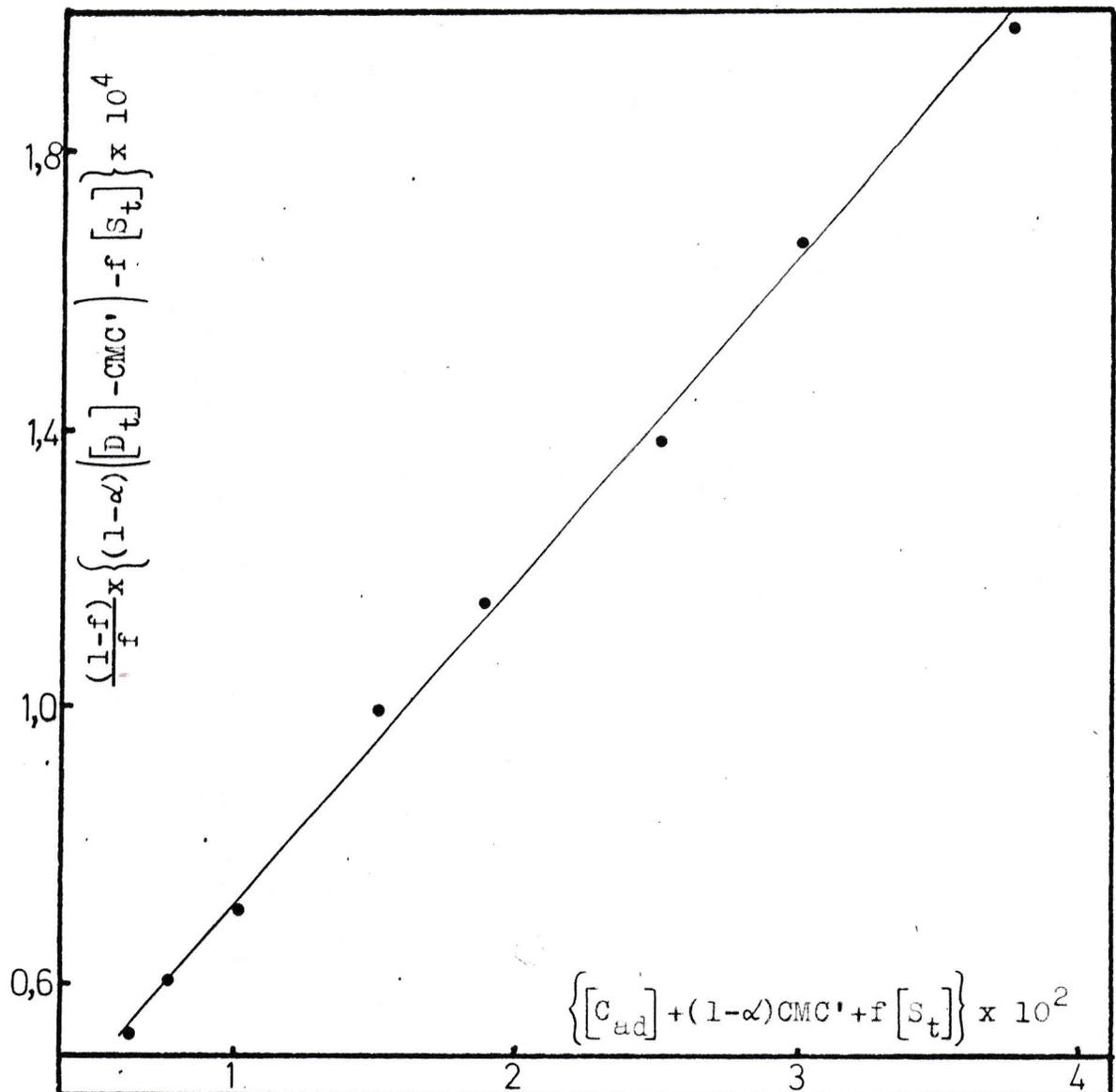


FIGURA 32

Determinación de la constante de intercambio iónico entre n-Butil Xantato de Potasio y KBr en micelas de CTA desde la pendiente, mediante una relación lineal.

$$[D_t] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\alpha = 0,2$$

$$[S_t] = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$r = 0,999$$

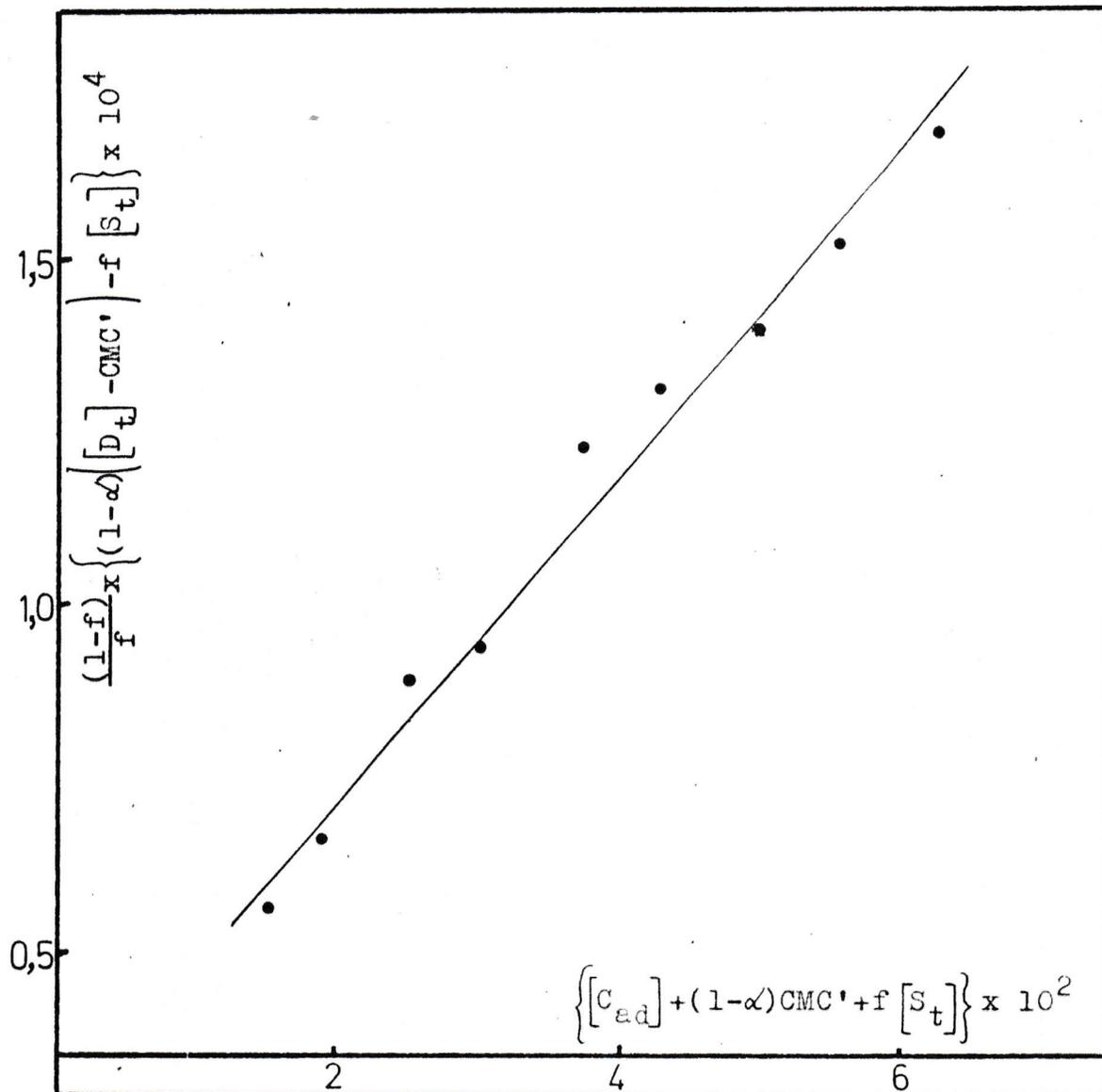


FIGURA 33

Determinación de la constante de intercambio iónico entre n-Amil Xantato de Potasio y KBr en micelas de CTA desde la pendiente, mediante una relación lineal.

$$[D_t] = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\alpha = 0,2$$

$$[S_t] = 9,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$r = 0,991$$

donde $(\mu_{S_m}^{\circ} - \mu_{S_a}^{\circ})$ corresponde a la energía libre molar de transferencia del xantato desde agua a micelas de CTABr y $(\mu_{C_m}^{\circ} - \mu_{C_a}^{\circ})$ corresponde a la energía libre de transferencia por mol de la sal agregada (KBr en este caso) desde agua a micelas que según informan estos mismos autores⁽²⁴⁾ tiene un valor de - 4,14 Kcal/mol para el Br^{-} .

Usando los valores de las constantes de intercambio iónico (K_i) de la Tabla VIII en la ecuación (61) se obtuvieron los valores de $(\mu_{S_m}^{\circ} - \mu_{S_a}^{\circ})$ para cada xantato, los cuales son resumidos en la octava columna de la Tabla VIII. Graficando estos valores de $\Delta\mu^{\circ}$ vs. el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del xantato (n_c) se obtiene la figura 34, de donde por la ecuación (59) se obtiene la siguiente relación :

$$\mu_{S_m}^{\circ} - \mu_{S_a}^{\circ} = - 496 n_c - 5244 \quad (62)$$

El hecho de que en la Figura 34 se obtenga una recta y no una curva como en la Figura 23 podría ser interpretado pensando que debido al método usado para medir las K_i , la fuerza iónica de la solución es bastante mayor que en el caso de los experimentos para obtener los K_a , por esto las cabezas polares de los monómeros de detergente micelizado podrían acercarse mas unas a otras expulsando agua desde la capa de Stern⁽⁴⁶⁾, esto haría que el MX y EX el entrar en la capa de Stern tienen que perder toda o casi toda su agua de

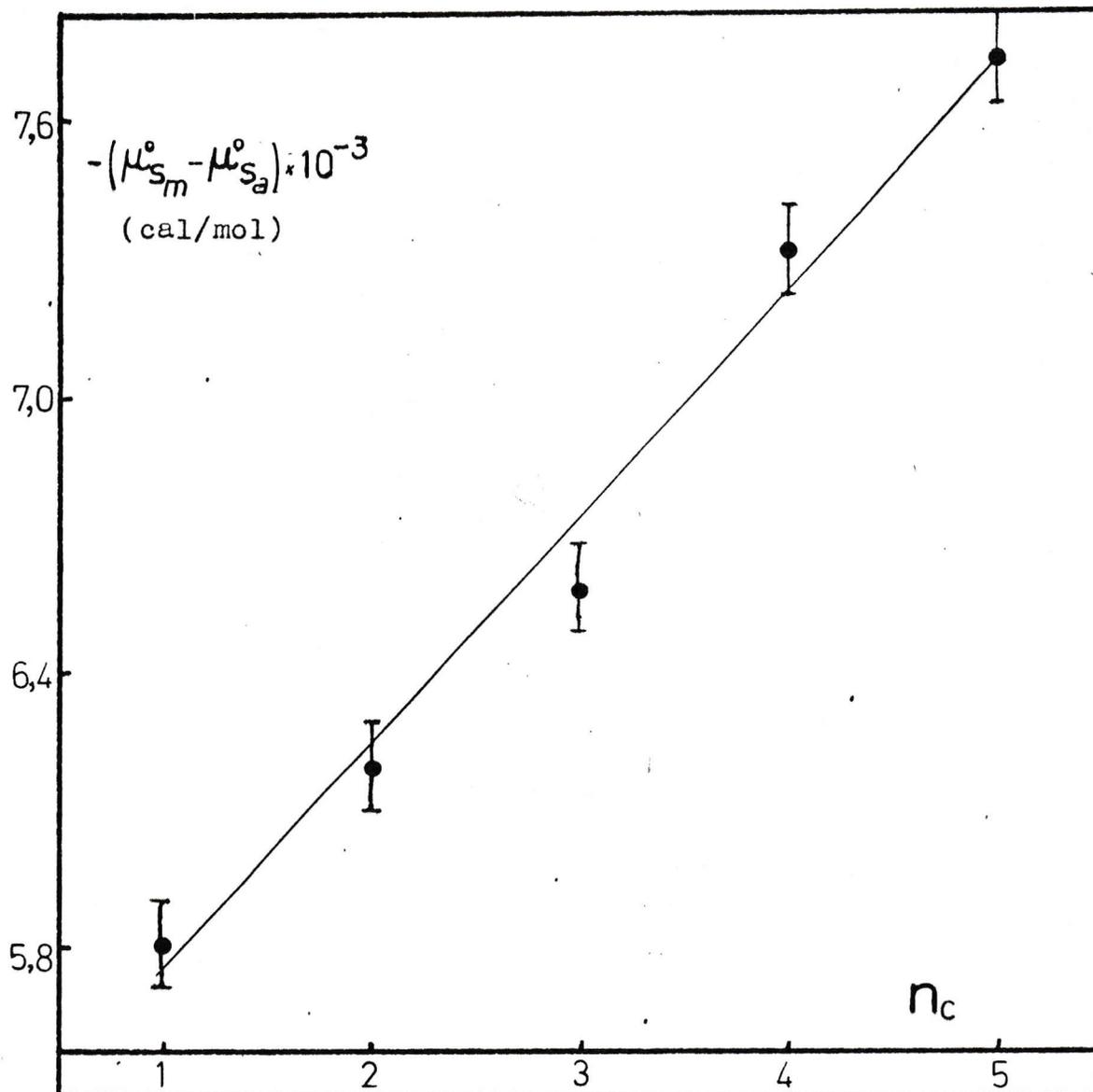


FIGURA 34.

Relación entre la energía libre molar de transferencia desde agua a micelas calculadas a partir de las constantes de intercambio iónico y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica del Xantato (n_c). (Ecuación 59).

$r = -0,994$.

hidratación, por lo que su energía libre molar de transferencia desde agua a micelas sería mas positivo que cuando no hay sales en la solución, y la única diferencia entre un xantato y otro sería el largo de su cadena hidrocarbonada.

Al comparar las ecuaciones (60) y (62) se observa que la ecuación (62) tiene una pendiente menor lo que podría ser explicado suponiendo que la solubilidad de los xantatos aumenta al agregar Bromuro de Potasio a la solución (efecto salino simple), por lo cual el μ_e^0 sería menor que en una solución sin KBr y de esto el $\Delta\mu^p$ resultaría mas positivo.

De los resultados obtenidos para las constantes de asociación y de intercambio iónico se puede concluir que éstos modelos no se pueden comparar porque estan midiendo cosas diferentes, el modelo de asociación a micelas estaría midiendo la tendencia a escapar del agua de una molécula además de su interacción electrostáticas con la carga micelar. Sin embargo, por el método usado para medir las constantes de asociación tambien se tiene una competencia entre el Br^- proveniente del CTABr y los xantatos, pero por la gran energía con que se asocian los xantatos a la micela y la pequeña concentración de Br^- , este efecto puede ser despreciado sin cometer mayor error. Mientras por otro lado el modelo de intercambio iónico estaría midiendo la capacidad que tiene un ión para desplazar a otro desde la micela al agua.

Siempre cuando se dispone de las diferentes contribuciones a las energías libres de transferencia, resulta

conveniente obtener de cada una de ellas la máxima información posible.

Hasta aquí hemos centrado la atención en las contribuciones hidrofóbicas a la energía libre de transferencia.

Sin embargo, la contribución debida al residuo del grupo xantato (OCSS^-) resulta ser tanto o más importante que la anterior. Dicha contribución corresponde en nuestro tratamiento de intercambio iónico al intercepto de la recta resultante de graficar ($\mu_{S_m}^0 - \mu_{S_a}^0$) vs. n_c (Figura 34). La contribución del grupo xantato podría a su vez separársela en dos partes: la electrostática propiamente tal debida a la carga neta y otra específica debida al residuo formado por los átomos O, S y C estructurados como xantato.

Si ahora suponemos que la energía libre de transferencia del residuo xantato es enteramente electrostática, podríamos calcular el potencial de superficie micelar ψ_0 , mediante la ecuación clásica para la interacción de un ión monovalente con una superficie cargada, esto es:

$$(\mu_{S_m}^0 - \mu_{S_a}^0)_i = e \psi_0$$

En donde e es la carga del electrón (u.e.) y ψ_0 está en mV.

Al proceder así haciendo uso del valor de -5224 cal/mol encontrado para el intercepto de la recta ($\mu_{S_m}^0 - \mu_{S_a}^0$) vs. n_c , se obtiene un valor de 228 mV para el potencial ψ_0 en la superficie de una micela de CTA.

Este valor resulta a todas luces demasiado alto

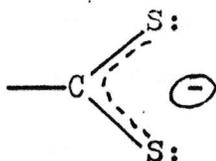
cuando se le compara con los comunmente aceptados en la literatura y que fluctúan entre 120 y 150 mV⁽¹⁹⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾.

Tal diferencia puede ser interpretada en términos de que la simple interacción electrostática debida a la carga neta del residuo xantato no sería la única responsable a la energía libre de transferencia del residuo xantato (como se supuso) y que por tanto la otra contribución específica debida a la naturaleza misma del residuo debiera dar cuenta de dicha diferencia. Esto estaría indicando una fuerte interacción específica entre la superficie de micelas de CTA y la configuración atómica del residuo xantato; un cálculo simple suponiendo un potencial ψ_0 de 150 mV nos lleva a un $\Delta\mu^0$ electrostático de -3,4 Kcal/mol, lo que permite concluir que la magnitud de la interacción específica es de alrededor de -1,8 Kcal/mol.

Una conclusión similar se obtiene si se comparan las energías libres de transferencia de un anión simple como el Br^- con, por ejemplo, el MX. A pesar de que el Br^- está fuertemente asociado a micelas de CTA con un $\Delta\mu^0$ de transferencia de -414 Kcal/mol este valor aún resulta pequeño comparado con los -5,8 Kcal/mol obtenidos para el MX. La diferencia de alrededor de -1,7 Kcal/mol a favor del MX es perfectamente comparable con las -1,8 Kcal/mol calculadas suponiendo un potencial de 150 mV para ψ_0 y atribuidas a la interacción específica del residuo xantato con la superficie micelar.

La fuerte interacción específica del residuo xantato con micelas de CTA puede ser atribuible a la alta

densidad electrónica del conjunto :



el que puesto en una superficie en donde se encontraría rodeado de las cargas positivas del detergente micelizado, daría lugar a estas fuertes interacciones. Una interpretación semejante podría sugerirse en términos del modelo de iones blandos y duros propuesto por Pearson⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾. De acuerdo con este modelo, tanto el residuo xantato como la superficie micelar compuesta de grupos $-N(CH_3)_3^+$ debieran ser iones blandos y por tanto interactuar muy fuertemente.

Estos resultados, a nuestro juicio, pueden ser de inmensa importancia para la comprensión del papel que los xantatos juegan en la flotación de minerales. Así, se sabe que bastan pequeñísimas cantidades de xantato para producir la flotación lo que estaría indicando una muy fuerte interacción xantato-mineral tal como la encontrada en este trabajo lo que estaría indicando que de una u otra forma y guardando las proporciones, la superficie del mineral podría tener características similares a las superficies micelares. Por otro lado, la alta especificidad de los xantatos para flotar ciertos minerales y no otros también podría deberse a razones similares a las aquí invocadas para dar cuenta de las interacciones residuo xantato-superficie micelar.

de potasio presente en la solución.

Por otro lado, estos autores encontraron que la concentración de CTABr requerida para que la velocidad de descomposición sea reducida a la mitad es diferente para cada xantato siendo de 8×10^{-4} M para el etil, de 3×10^{-4} M para el n-butyl y de 4×10^{-5} M para el n-octil xantato a pH = 3,65. Con los resultados obtenidos en este trabajo para las constantes de asociación, los valores de la concentración de CTABr necesaria para disminuir a la mitad la velocidad de descomposición de estos xantatos son fácilmente interpretables teniendo en cuenta que la velocidad de descomposición es menor en la fase micelar que en la fase acuosa y que las constantes de asociación encontradas aquí son mayores mientras mas larga sea la cadena alquílica del xantato, por lo que el n-octil xantato requerirá menor concentración de CTABr que el n-butyl y este menor que el etil xantato para estar completamente (o un 50%) asociado a micelas.

Por último, Bunton, Salamé y Sepúlveda informan que la constante de velocidad observada para la descomposición del n-butyl xantato en presencia de micelas de CTABr y 10^{-3} M de HCl aumenta alrededor de 28 veces al agregar una concentración de 0,5 M de cloruro de sodio a la solución, mientras Bunton, Ng y Sepúlveda⁽³⁵⁾ informan que la constante de velocidad observada para la descomposición en solución acuosa con HCl 1×10^{-3} M para el n-butyl xantato disminuye alrededor de 1,5 veces al agregar una concentración de 0,2 M de NaClO_4 y para el ter-butyl

xantato esta disminuye alrededor de 1,4 veces al agregar una concentración de 0,4 M de NaCl y de 1,2 veces al agregar una concentración de 0,2 M de NaClO₄.

Este hecho de que la constante de velocidad observada para la descomposición del n-butil xantato, al agregar sales aumente si está en presencia de micelas de CTABr mientras disminuye si está en agua, puede ser fácilmente interpretado en términos del intercambio iónico propuesto en este trabajo. En otras palabras, la adición de sales no haría otra cosa que desplazar al xantato desde la fase micelar hacia la acuosa en donde su velocidad de descomposición es mayor.

Finalmente, el modelo físico y matemático para dar cuenta de la fenomenología que presentan los sistemas aquí estudiados es suficientemente general como para ser aplicado a otros sistemas en los cuales se observen fenómenos semejantes. Así por ejemplo, hemos observado que aniones tales como ClO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, I⁻, Lauril sulfato, etc. precipitan con la adición de CTABr para luego redisolverse con mayores adiciones de él.

V.- CONCLUSIONES.

- 1.- De los espectros ultravioleta (Figuras 7 a 12) se concluye que los xantatos usados están libres de sus productos de descomposición y que el CTABr no absorbe en la región del espectro usada.
- 2.- De los espectros de los xantatos en agua y en soluciones de CTABr (Figuras 7 a 12) se encontró que la banda de absorción de los xantatos que en agua está ubicada a 301 nm, se desplaza a 306 nm al estar asociado a micelas de CTABr y de los espectros de BX a diferentes concentraciones de CTABr (Figura 13) se concluye que no es una banda que se desplaza gradualmente con la concentración de detergente, sino que la banda de absorción del xantato en soluciones de baja concentración de CTA (pero sobre la CMC) sería una combinación de dos bandas: La del xantato que se encuentra en agua y la del que está asociado a la micela.
- 3.- Se concluye que la CMC del CTABr disminuye al encontrarse presente algún xantato en la solución, y que esta CMC es menor mientras mas larga sea la cadena alquílica del xantato presente.
- 4.- Se demostró la existencia de un par iónico insoluble de xantato-CTA, y que su solubilidad disminuye al aumentar el largo de la cadena hidrocarbonada del xantato que forma parte de este par iónico.
- 5.- Por la comparación de la dependencia del producto de solubilidad de los CTA-Xantatos con el largo de la cadena

- alquílica del xantato, con otros datos de la literatura (ecuaciones 50 y 51) se concluye que la contribución a la energía libre de precipitación debida a cada grupo $-\text{CH}_2$ es independiente de la naturaleza del cristal.
- 6.- Se encontró que cada grupo $-\text{CH}_2$ o $-\text{CH}_3$ de la cadena hidrocarbonada del xantato contribuye con -414 cal/mol a la energía libre de precipitación del xantato de CTA.
 - 7.- De medidas de conductividad del CTA-PX se concluye que estas micelas corresponden a las de un detergente iónico con un determinado grado de disociación α cuyo valor es de aproximadamente 0,15.
 - 8.- Se demostró que los xantatos se asocian a micelas de CTA.
 - 9.- Se encontró que la contribución de cada grupo $-\text{CH}_2$ de la cadena alquílica del xantato a la energía libre de asociación es de -907 cal/mol.
 - 10.- Se mostró que en los sistemas aquí estudiados la relación de Corrin es válida (Figuras 24 a 28) y demuestra que $\ln \text{CMC}'$ es linealmente dependiente del $\ln (\text{KBr})$.
 - 11.- De los valores de las constantes de intercambio iónico se puede concluir que los xantatos se unen a la micela de CTA con mayor energía que todos los otros iones que han sido estudiados en este sentido.
 - 12.- De los resultados obtenidos para las constantes de asociación y de intercambio iónico se puede concluir que éstos modelos no son comparables porque están midiendo fenómenos diferentes.

- 13.- Se encontró que además de la interacción electrostática entre la carga neta del xantato con la carga superficial micelar, existe una fuerte interacción específica entre el xantato y la superficie micelar.
- 14.- A nuestro juicio se cumplieron los objetivos planteados en cuanto se cuantificó la asociación xantato-micela, la energía libre de transferencia de las cadenas alifáticas desde agua a micelas, el intercambio iónico y la energía libre de precipitación.

Pensamos que este trabajo abre varios caminos para una posterior investigación. Por ejemplo, podría servir para estudios sobre flotación de minerales en los cuales se puede buscar alguna interacción xantato-mineral similar a la aquí encontrada entre los xantatos y micelas de CTA. Otro camino podría ser la interpretación del efecto que tienen las micelas de CTA sobre la velocidad de descomposición de los xantatos en medio ácido, considerando las interacciones xantato-CTA y xantato-micela encontrados en este trabajo, etc.-

VI.- BIBLIOGRAFIA

- 1 "Xanthates and Related Compounds" S. Ramachandra Rao,
Marcel Dekker, Inc., New York (1971).
- 2 "The Hydrophobic Effect : Formation of Micelles and
Biological Membranes". Charles Tanford,
A Wiley-Interscience Publication (1973).
- 3 Mc. Auliffe, C., J. Phys. Chem., 70,1267(1966).
- 4 Landolt-Bornstein Tabellen. 6 th. ed. ; Vol. II ,
section 2b , Springer-Verlag , Berlin. (1962)
- 5 Morrison, T.J., J.Chem. Soc. , 3814 (1952).
- 6 Frank, H. S. and M.W. Evans., J. Chem. Phys., 13 , 507, (1945)
- 7 Nemethy, G. and H.A. Scheraga., J. Chem. Phys., 36,3382(1962)
- 8 "Colloidal Surfactants" K. Shinoda, T.Nakagawa,
B.Tamanushi and T.Isema, Eds., Academic Press,
New York, N.Y. (1963).
- 9 "Colloidal Dispersion an Micelar Behavior", K.L.Mittal,
Ed., A.C.S. Symposium Series, 9 (1975).
- 10 "Micellization, Solubilization and Microemulsions",
K.L. Mittal, ed., Plenum Press, New York, N.Y. (1977)
Vol. 1 y 2 .
- 11 "Solution Chemistry of Surfactants" K.L. Mittal,
Ed., Plenum Press, New York, (1979) Vol 1 y 2 .

- 12 Lindman, B. and H. Wennerstrom in "Topic in Current Chemistry" Vol. 87, P.2, Springer-Verlag, Berlin, Hildergerg, New York (1980).
- 13 Hernandez, M., Trabajo no publicado, laboratorio de Fisico Química, Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile (1982).
- 14 "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems", P.Mukerjee and K.J.Mysels, N.S.R.D.A.-NBS 36. Superintendent of Documents, U.S.Gov. Printing Office, Washington D.C. (1971).
- 15 Oakenfull, D.G. and D.E.Fenwick, Aust. J. Chem., 26,2649(1973).
- 16 Corrin, M.L. and W.D. Harkins. J.Amer. Chem. Soc., 69, 683 , (1947).
- 17 Debye,P. and E.W.Anacker, J.Phys. and Coll. Chem., 55, 644, (1951).
- 18 Harkins,W.D., Physical Chemistry of Surface Films, Reinholds, New York (1952).
- 19 Stigter,D. , J. Phys. Chem., 68, 3603, (1964).
- 20 Romsted,L.S., Ph.D. Thesis, Indiana University, (1975).
- 21 Wishnia,A., J. Phys. Chem., 67, 2079, (1963).
- 22 Bunton,C.A. and L.Sepúlveda, J.Phys. Chem., 83,680,(1979).
- 23 Fendler,J.H. and L.K.Patterson, J.Phys. Chem., 75,3907,(1971)

- 24 Gamboa, C., L. Sepúlveda and R. Soto, J. Phys. Chem., 85, 1429 (1981).
- 25 Hirose, C., and L. Sepúlveda, J. Phys. Chem., 85, 3689, (1981).
- 26 Bunton, C.A., E.J. Fendler, L. Sepúlveda, and K.-U. Yang, J. Am. Chem. Soc., 90, 5512, (1968).
- 27 Bartet, D., C. Gamboa, and L. Sepúlveda, J. Phys. Chem., 84, 272, (1980).
- 28 Diamond, R.M., J. Phys. Chem., 67, 2513, (1963).
- 29 Frank, H.S. and W.-Y. Wen, Disc. Faraday Soc., 24, 133, (1957).
- 30 Packter, A. and M. Donbrow, Proc. Chem. Soc., 220, (1962).
- 31 Mitsuishi, M. and M. Hashizume, Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 1946, (1973).
- 32 Iwasaki, I. and S.R.B. Cooke, Min. Eng., 208, 1267, (1957).
- 33 Bushell, C.H.G. and M. Malnarich, Trans. AIME, 205, 734, (1956).
- 34 Scowen, R.V. and J. Leja, Can. J. Chem., 45, 2821, (1967).
- 35 Bunton, C.A., P. Ng and L. Sepúlveda, J. Org. Chem., 39, 1130, (1974).
- 36 Bunton, C.A., J.E. Salamé and L. Sepúlveda, J. Org. Chem., 39, 3128, (1974).
- 37 Mukhayer, G.I. and S.S. Davis, J. Colloid Interface Sci., 59, 350, (1977).
- 38 Evans, H.C., J. Chem. Soc., 1, 579, (1956)
- 39 Sepúlveda, L., J. Colloid and Interface Sci., 46, 372, (1974).

- 40 Hoffmann, H., G. Platz, H. Rehage and W. Scharr,
J. Phys. Chem. , 85, 877, (1981).
- 41 Shinoda, K., T. Nakagawa, B. Tamamushi and T. Isemura,
Colloidal Surfactants, Academic Press, New York, (1963)
- 42 Stigter, D., J. Phys. Chem., 70, 1323, (1966).
- 43 Fernandez, M.S. and P. Fromherz, J. Phys. Chem., 81, 1755, (1975).
- 44 Pearson, R.G., J. Am. Chem. Soc., 85, 3533, (1963).
- 45 Pearson, R.G., Science, 151, 172, (1966).
- 46 Menger, F., "On the Structure of Micelles",
Accounts of Chemical Research, Vol. 12, N^o 4, (1979).