

UCH-FC  
Mag-Q  
G. 192  
C. 1

VISCOSIDADES EN SISTEMAS MICELARES

T E S I S

Presentada a la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas

UNIVERSIDAD DE CHILE

en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas con mención en Físico-Química, por

CONSUELO GAMBOA DE BERNARDI

SEPTIEMBRE 1984

01-0198351

Director de Tesis: Dr. Luis Sepúlveda Araneda.



FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y FARMACEUTICAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACION

TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Comisión de Post-Grado de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magister presentada por la candidata:

CONSUELO GAMBOA DE BERNARDI

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

Patrocinante de Tesis  
Dr. Luis Sepúlveda A.

A handwritten signature in cursive script, written over a horizontal line.

Comisión Informante de Tesis:

Dr. Fernando Aguirre

A handwritten signature in cursive script, written over a horizontal line.

Dr. Marcelo Campos V.

A handwritten signature in cursive script, written over a horizontal line.

Dr. Joaquín Cortés

A handwritten signature in cursive script, written over a horizontal line.

Dra. Ligia Gargallo

A handwritten signature in cursive script, written over a horizontal line.

*A mi esposo y  
a mis hijos.*



### AGRADECIMIENTOS

Deseo destacar mis agradecimientos en forma especial, al Dr. Luís Sepúlveda A., por su constante apoyo académico y sus valiosas sugerencias, a la vez que hacer extensivos mis agradecimientos a todas aquellas personas que de una u otra forma han hecho posible la realización de este trabajo.



## I N D I C E

		Página
CAPITULO I	Introducción	1
I.1	Formación de micelas	
	Teorías termodinámicas acerca de la formación de micelas	
I.2	Viscosidad, Generalidades	18
	Coefficiente de roce	
	Flujo Newtoniano	
I.3	Medición experimental de la viscosidad	23
I.4	Viscosidad de soluciones coloidales	24
I.5	Viscosidad en sistemas micelares	25
	Antecedentes Bibliográficos	
	Presentación del problema	
	Objetivos	
CAPITULO II	Parte Experimental	33
II.1	Mediciones	33
II.2	Reactivos	35
CAPITULO III	Resultados y Discusión	37
III.1	Efecto de la concentración de detergente y de la sal agregada en las viscosidades relativas	37
III.2	Determinación de la viscosidad intrínseca	71
III.3	Efecto de la temperatura en la viscosidad relativa	88
III.4	Turbidez relativa	94
III.5	Conclusiones	98
	Bibliografía	100
	Apéndice 1	105
	Apéndice 2	108



Figura III.1

Variación de la viscosidad relativa de soluciones de CTAB en presencia de NaBr, en función de la concentración de CTAB.

38

○ NaBr 0,16 M

✦ NaBr 0,12 M

▽ NaBr 0,10 M

Figura III.2

Variación de la viscosidad específica dividida por la concentración de detergente ( $\eta_{sp}/C$ ) de soluciones de CTAB en presencia de NaBr y de  $\text{NaNO}_3$ , en función de la concentración de CTAB.

40

× NaBr 0,16 M

○  $\text{NaNO}_3$  0,2 M

▽  $\text{NaNO}_3$  0,12 M

Figura III.3

$\ln(\eta/\eta_0)$  para soluciones de CTAB en presencia de NaBr, en función de la concentración de CTAB.

43

○ NaBr 0,16 M

□ NaBr 0,12 M

▽ NaBr 0,10 M

Figura III.4

$\ln(\eta/\eta_0)$  para soluciones de CTAB en presencia de  $\text{NaNO}_3$ , en función de la concentración real de detergente.

45

- $\text{NaNO}_3$  0,2 M
- +  $\text{NaNO}_3$  0,16 M
- △  $\text{NaNO}_3$  0,10 M
- $\text{NaNO}_3$  0,08 M

Figura III.5

$\ln(\eta/\eta_0)$  para soluciones de CTAB en presencia de TOSNa 0,05 M, en presencia de BSNa 0,06 M y para soluciones de CTATOS en función de la concentración real de detergente.

53

- NaTOS 0,05 M
- + CTATOS
- ▽ BSNa 0,06 M

Figura III.6

$\ln(\eta/\eta_0)$  para soluciones de CTACl en presencia de  $\text{NaNO}_3$  y NaBr en función de la concentración real de detergente.

59

- $\text{NaNO}_3$  0,2 M
- △  $\text{NaNO}_3$  0,12 M
- + NaBr 0,2 M

Figura III.7

$L(\eta/\eta_0)$  para soluciones de CTANO<sub>3</sub> en presencia de NaNO<sub>3</sub> 0,2 M, en función de la concentración de CTANO<sub>3</sub>.

62

Figura III.8

$\ln(\eta/\eta_0)$  para soluciones de LSNa en presencia de NaCl y de HCl en función de la concentración real de detergente.

65

○ NaCl 0,8 M

+ HCl 2,0 M

Figura III.9

$\ln(\eta/\eta_0)$  para soluciones de CTAB 0,1 M en presencia de NaNO<sub>3</sub> en función de la concentración de NaNO<sub>3</sub> agregado.

69

Figura III.10

Variación de la viscosidad inherente  $\{\eta\}$  de soluciones de CTAB en presencia de NaNO<sub>3</sub> en función de la concentración real de detergente.

72

○ NaNO<sub>3</sub> 0,2 M

+ NaNO<sub>3</sub> 0,16 M

▽ NaNO<sub>3</sub> 0,12 M

□ NaNO<sub>3</sub> 0,08 M

## Figura III.11

Variación de la viscosidad inherente  $\{\eta\}$  de soluciones de CTACl en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,12 M y de  $\text{NaBr}$  0,2 M en función de la concentración real de detergente.

74

○  $\text{NaNO}_3$  0,12 M

△  $\text{NaBr}$  0,2 M

## Figura III.12

Variación de la viscosidad inherente de soluciones de LSNa en presencia de  $\text{HCl}$  2 M y de  $\text{NaCl}$  0,8 M en función de la concentración real de detergente.

75

○  $\text{HCl}$  2M

△  $\text{NaCl}$  0,8 M

## Figura III.13

Variación de la viscosidad inherente de soluciones de CTAB en presencia de  $\text{NaTOS}$  0,05 M, de  $\text{BSNa}$  0,06 M, de  $\text{NaNO}_3$  0,16 M y de  $\text{NaBr}$  0,16 M en función de la concentración real de detergente.

76

## Figura III.14

Esquema que muestra la transición de micelas esféricas a cilíndricas

82

Figura III.15

$\ln(\eta/\eta_0)$  para soluciones de CTAB 0,1 M en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,1 M de CTAB 0,05 M en presencia de NaTOS 0,05 M en función del recíproco de la temperatura en °K.

- CTAB 0,05 M con NaTOS 0,05 M
- CTAB 0,1 M con  $\text{NaNO}_3$  0,1 M

92

Figura III.16

Turbideces relativas de: soluciones de CTAB en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,2 M en función de la concentración real de de detergente agregado y de soluciones de CTAB 0,1 M en presencia de  $\text{NaNO}_3$  en función de la concentración de  $\text{NaNO}_3$  agregado.

- CTAB en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,1 M
- $\text{NaNO}_3$  en presencia de CTAB 0,1 M

95

## INDICE DE TABLAS

## Capítulo I

Tabla I.1	2
-----------	---

Valores termodinámicos para la transferencia de hidrocarburos desde sí mismos a agua, extraídos de la referencia (1).

Tabla I.2	17
-----------	----

Algunos valores correspondientes a la segunda CMC extraídos de la literatura.

## Capítulo III

Tabla III.1	39
-------------	----

Viscosidades relativas de soluciones de CTAB a 25°C, en presencia de NaBr.

Tabla III.2	41
-------------	----

Viscosidades relativas de soluciones de CTAB a 25°C en presencia de NaNO<sub>3</sub>.

Tabla III.3	49
-------------	----

Viscosidades relativas de soluciones de CTAB a 25°C, en presencia de NaTOS 0,05 M.

Tabla III.4	50
-------------	----

Viscosidades relativas de soluciones de CTATOS a 25°C



Tabla III.5	51
Viscosidades relativas de soluciones de CTAB a 25°C en presencia de BSNa 0,06 M.	
Tabla III.6	52
Viscosidades relativas de soluciones de CTAB 0,05 M a 25°C, en presencia de NaTOS.	
Tabla III.7	56
Valores de energías libres de transferencia de aniones desde agua a micelas extraídas de la referencia (31).	
Tabla III.8	58
Viscosidades relativas a 25°C de soluciones de CTACl en presencia de NaNO <sub>3</sub> y en presencia de NaBr.	
Tabla III.9	60
Viscosidades relativas de algunos <b>detergentes catiónicos</b> a 25°C en presencia de NaCl.	
Tabla III.10	61
Viscosidades relativas de CTANO <sub>3</sub> a 25°C en presencia de NaNO <sub>3</sub> 0,2 M.	
Tabla III.11	64
Viscosidades relativas de LSNa a 25°C en presencia de NaCl y en presencia de HCl.	

Tabla III.12	67
Viscosidades relativas para soluciones de CPiCl a 25°C en presencia de KBr, de NaNO <sub>3</sub> y de NaCl.	
Tabla III.13	68
Viscosidades relativas de soluciones de CTAB 0,1 M en presencia de diferentes concentraciones de NaNO <sub>3</sub> .	
Tabla III.14	79
Valores para: la viscosidad intrínseca $[\eta]$ , el parámetro $\nu$ , la relación de ejes (b/a) de un elipsoide prolato, el semieje mayor b para el mismo, y el número de agregación medio $\bar{N}_A$ para los diferentes sistemas estudiados.	
Tabla III.15	91
Viscosidades relativas a 25,30, 35 y 40°C y las energías de activación aparentes del flujo viscoso de diferentes soluciones micelares.	
Tabla III.16	97
Turbidez relativa de soluciones de CTAB en presencia de NaNO <sub>3</sub> 0,2 M y de soluciones de CTAB 0,1 M y cantidades crecientes de NaNO <sub>3</sub> .	

## RESUMEN

Se mide el efecto que diferentes sales producen en las viscosidades de soluciones que contengan detergentes catiónicos o aniónicos. Se establece una relación empírica entre la viscosidad relativa de las soluciones y la concentración de detergente. A partir de ellos se determina la viscosidad intrínseca de las mismas, adaptando un modelo prolato para describir el comportamiento hidrodinámico de las partículas y se calculan los números de agregación medios para estos sistemas. Dichos valores son del orden de mil y están en buena concordancia con otros que se informan en la literatura con metodías diferentes.

Finalmente, con esos antecedentes se discuten los factores termodinámicos que controlan la transición de micelas esféricas a cilíndricas.

## INTRODUCCION

### I.1 FORMACION DE MICELAS

#### Efecto Hidrofóbico

Para definir y cuantificar el efecto hidrofóbico es útil comenzar haciendo un análisis termodinámico de la solubilidad de hidrocarburos en agua.

C. Tanford (1) calculó las entropías y entalpías molares de transferencia desde hidrocarburos a agua basándose en datos de solubilidades relativas de hidrocarburos. Algunos valores para la transferencia desde el propio hidrocarburo al agua se muestran en la Tabla I.1.

En todos los casos se observa que el cambio de entalpía es menor que cero (exotérmico), significando que la transferencia de un hidrocarburo al agua es energéticamente favorable. El valor positivo de  $(\mu_{ac}^0 - \mu_{org}^0)$  resultaría por lo tanto de un cambio de entropía negativo.

La posible explicación de este hecho fue dada por Frank y Evans y por Nemethy y Scheraga (2). De acuerdo con estos autores la molécula no polar en el solvente acuoso, crearía una cavidad en cuya superficie se ordenarían las moléculas de agua adquiriendo una estructura semejante a la del hielo y por lo tanto, con una proporción de enlaces de hidrógeno mayor que en el agua normal.

La formación de este exceso de enlaces de hidrógeno, promovida por la molécula apolar, sería la responsable de la disminución de entalpía; el mayor orden de las moléculas de agua en torno a la molécula apolar,

TABLA I.1

Valores de energía libre molar ( $\mu^{\circ}_{ac} - \mu^{\circ}_{org}$ ) de entalpía ( $H^{\circ}_{ac} - H^{\circ}_{org}$ ) y de entropía ( $S^{\circ}_{ac} - S^{\circ}_{org}$ ) para la transferencia de algunos hidrocarburos desde sí mismos a agua, extraídos de la referencia (1).

	$(\mu^{\circ}_{ac} - \mu^{\circ}_{org})_{org} \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$	$(H^{\circ}_{ac} - H^{\circ}_{org}) \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$	$(S^{\circ}_{ac} - S^{\circ}_{org}) \frac{\text{cal}}{\text{mol}^{\circ}\text{K}}$
$C_2H_6$	3900	- 2500	- 21
$C_3H_8$	4900	- 1700	- 22
$C_4H_{10}$	5900	- 800	- 23

sería el responsable de la disminución de entropía.

En resumen, 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 se la denomina hidrofobicidad o efecto hidrofóbico.

En contraposición con este fenómeno es sabido que moléculas que contengan grupos funcionales polares ( $C=O$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ , etc.) o bien grupos ionizables como por ej.:  $-COOH$ ,  $-N(CH_3)_3^+$ , presentan una marcada solubilidad en agua como consecuencia de su alta hidrofiliidad. Dicha propiedad es el resultado de las fuertes interacciones entre los grupos polares o iónicos con las moléculas de agua, también altamente polares.

#### Amfipaticidad

Existe un tercer grupo de moléculas que poseen tanto propiedades hidrofóbicas como hidrofílicas. El carácter hidrofóbico lo puede otorgar una larga cadena hidrocarbonada y el carácter hidrofílico lo pueden otorgar, como ya se dijo, grupos polares o grupos iónicos. Dichas sustancias se llaman amfifílicas o amfipáticas y un ejemplo típico de ellas lo representan los detergentes.

De acuerdo con las características de la porción hidrofílica de los detergentes, éstos pueden clasificarse en detergentes neutros, catiónicos o aniónicos.

Las soluciones acuosas de dichas moléculas muestran propiedades muy particulares. A bajas concentraciones, una solución acuosa de detergente iónico se comporta esencialmente como cualquier electrolito fuerte. Debido a la hidrofobicidad que le confiere la cadena hidrocarbonada, la solubilidad de éstos como iones libres debiera ser limitada; sin embargo, experimentalmente se encuentra que esto no ocurre. Esto se interpreta suponiendo que por sobre esta concentración, conocida como Concentración Micelar Crítica (CMC), se producirían agrupaciones de monómeros de deter-

gentes de modo que las cadenas hidrocarbonadas escapen del contacto con el agua agrupándose entre sí y dejando en contacto con el agua sólo la parte polar que es hidrofílica. A estos agregados de moléculas de detergentes se les conoce con el nombre de Micelas.

Un gran número de propiedades fisicoquímicas cambian abruptamente después de la CMC (3). Algunas de ellas se muestran en la Figura 1.1.

Para un detergente puro, el valor de la CMC depende del largo de la cadena hidrocarbonada, de la naturaleza del grupo polar, del contraíon, de la fuerza iónica del medio, entre otros factores (3).

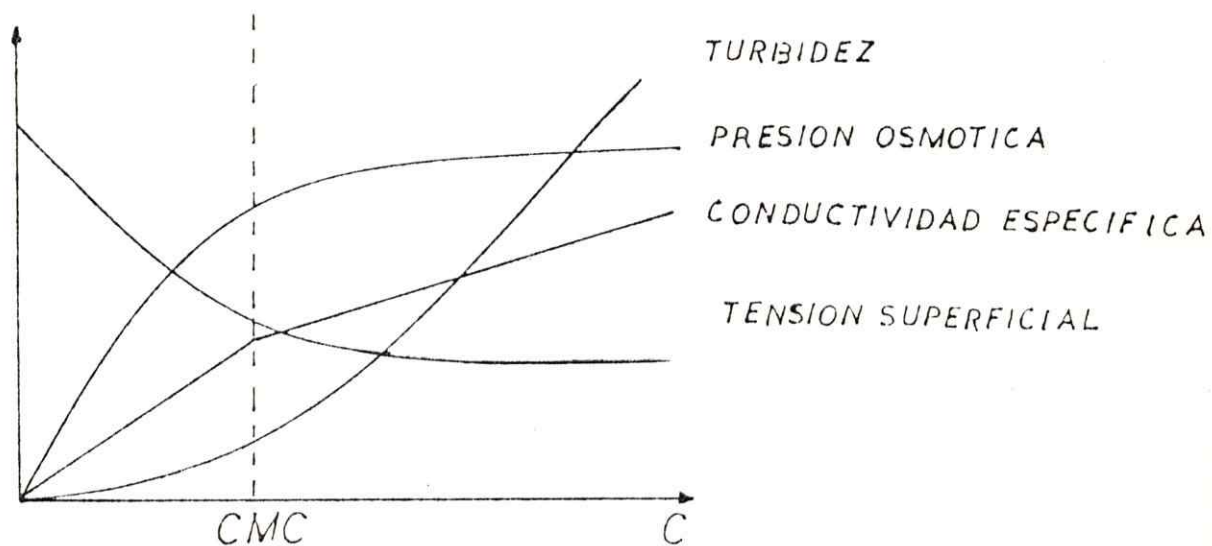


Fig 1.1. Representación esquemática de algunas propiedades fisicoquímicas de soluciones acuosas de detergentes.

## TEORIAS TERMODINAMICAS ACERCA DE LA FORMACION DE MICELAS

Existen varios modelos termodinámicos para explicar las propiedades de las soluciones micelares, entre las cuales se puede mencionar principalmente: i) El modelo de separación de fases, ii) El modelo del equilibrio químico o de la ley de acción de masas y iii) El modelo del equilibrio múltiple.

La formación de micelas es sólo una parte de un proceso progresivo de agregación que comienza con la formación de dímeros, trímeros y otros pequeños agregados (designados como agregados premicelares u oligómeros) y que continúa a través de un crecimiento de las micelas inicialmente formadas.

El problema de la forma micelar a altas concentraciones está aún en discusión (3). Este aspecto se verá más adelante al tratar el tema Modelos Micelares. Es posible que ocurran transformaciones de las micelas esféricas, inicialmente formadas, a micelas con estructura tipo oblato (discoidales) o prolato (tipo cilindro). Este tema en estos momentos es de amplia investigación y constituye un aspecto fundamental del presente trabajo.

### i) Modelo de separación de fases

El abrupto cambio de algunas propiedades fisicoquímicas de soluciones de detergentes que se observa al alcanzarse la CMC se asemeja mucho al comportamiento que se encuentra para una transición de dos fases y sugiere que las soluciones micelares podrían ser tratadas de esta forma. La CMC sería entonces la concentración en la cual el sistema se separa en



dos formas: una acuosa y otra micelar.

En este caso, el potencial químico ( $\mu_{ac}$ ) del detergente en la fase acuosa se hace igual al potencial químico del detergente en la fase micelar ( $\mu_{mic}$ ) tal que:

$$\mu_{ac} = \mu_{ac}^0 + KT \ln f_1 X_1 \quad (1)$$

donde:

$\mu_{ac}$  es el potencial químico estandar del detergente en agua y  $f_1, X_1$  son el coeficiente de actividad y la fracción molar del monómero en agua respectivamente.

A cierta concentración crítica  $X_1^{crit}$ , el potencial químico en el agua (ec. 1) es igual al de la fase micelar:

$$\mu_{ac} X_1^{crit} = \mu_{mic}^0 \quad (2)$$

y la concentración crítica  $X_1^{crit}$  es CMC.

Bajo la CMC sólo es posible la existencia de monómeros y de algunos posibles agregados premicelares; por sobre la CMC se tendría la coexistencia de una pseudo fase micelar y una fase acuosa con una concentración de monómeros constantes e igual a la CMC.

#### ii) Modelo de acción de masas

Este modelo supone que las micelas pueden describirse por un agregado que contenga un solo número de agregación  $n$ , de modo que el proceso de formación de micelas en agua a partir de los monómeros se podría representar por la ecuación:



cuya constante de equilibrio  $K$  estaría dada por:

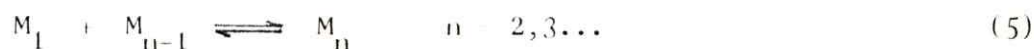
$$K = \frac{f_n \left( \frac{X_n}{n} \right)}{(f_1 X_1)^n} \quad (4)$$

en donde  $f$  es el coeficiente de actividad, y  $X_1$ , la fracción molar de monómero no micelizado y  $X_n$ , la fracción molar de monómeros de forma micelar, de modo que  $(X_n/n)$  corresponde a la fracción molar micelar expresada en términos de concentración de monómeros.

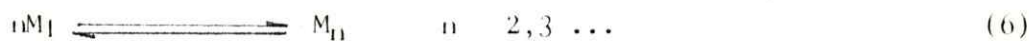
### iii) Teoría del equilibrio múltiple

Una extensión lógica del modelo de acción de masas es la que introduce agregados de diferentes tamaño, los cuales están en equilibrio unos con otros. Estos equilibrios múltiples pueden formalmente plantearse en dos formas equivalentes.

Ya sea como un crecimiento de micelas de acuerdo a las ecuaciones



o bien puede establecerse que cada agregado se forma directamente a partir de los monómeros:



La constante de equilibrio correspondiente al equilibrio representado por la ec. 5, está dado por:

$$K_n = \frac{f_n \left( \frac{X_n}{n} \right)}{\frac{(f_1 X_1)^n (f_{n-1} X_{n-1})}{(n-1)}} \quad (7)$$

El proceso de agregación está así determinado por los valores de las constantes  $K_n$ . Una alternativa en la formulación se obtiene escribiendo el potencial químico  $\mu_n$  del agregado  $M_n$ :

$$\mu_n = n\mu_n^0 + kT \ln (f_n X_n/n) \quad (8)$$

donde  $\mu_n^0$  es el potencial químico estándar del monómero de la micela. En el equilibrio, los potenciales químicos del monómero en la micela y en la solución acuosa son iguales. A partir de las ecuaciones 1 y 8 se tiene:

$$\mu_n^0 + \frac{kT}{n} \ln (f_n X_n/n) = \mu_{ac}^0 + kT \ln f_1 X_1 \quad (9)$$

La fracción molar del agregado  $\underline{n}$  es:

$$\frac{X_n}{n} = f_1 X_1 \exp \left[ \frac{(\mu_{ac}^0 - \mu_n^0)}{kT} \right]^{n/f_n} \quad (10)$$

Esta ecuación junto con la concentración total  $S$  de detergente

$$S = \sum_i X_i \quad (11)$$

determina la distribución de micelas con diferentes números de agregación en la solución micelar. Las ecuaciones 7-9 se relacionan a través de:

$$-kT \sum_{i=2}^N \ln K_i = n(\mu_n^0 - \mu_{ac}^0) \quad (12)$$

Hasta aquí no se hace distinción entre detergentes iónicos y no iónicos. Para detergentes iónicos es posible incluir explícitamente los contraio-

nes en el equilibrio químico, haciendo más complejo el tratamiento. Una alternativa es que los contraiones se consideren miembros de una atmósfera iónica que rodea la superficie micelar.

## COMENTARIOS ACERCA DE LAS TEORIAS MICELARES

1. Las tres teorías predicen la CMC; el primer modelo, un cambio abrupto, mientras que la segunda y tercera; una zona estrecha de concentraciones correspondientes a la CMC.
2. Todas las teorías indican que por sobre la CMC la concentración de monómeros es prácticamente constante e igual a la CMC.
3. Termodinámicamente, las dos últimas descripciones son más completas e incluyen la contribución de las micelas a la entropía total de la solución. La teoría de los equilibrios sucesivos parece ser una descripción más general ya que además de lo anterior plantea el crecimiento de micelas y/o posibles cambios de formas.

## MODELOS ACERCA DE LA ESTRUCTURA MICELAR

Hasta ahora se han propuesto varios modelos micelares que van desde la micela laminar de Hartley (4) hasta la esférica y la cilíndrica.

Los más aceptados actualmente son: el modelo esférico a bajas concentraciones y el cilíndrico a altas concentraciones tanto de detergentes como de sales agregadas.

### MODELO ESFERICO

El modelo físico que más se menciona para una micela iónica esférica que contenga n moléculas de detergente, es aquel que plantea D. Stigter ( 5 ) en el cual se pueden distinguir 3 regiones:

- i) Un corazón micelar que constituye el interior fluido de la micela formado por las n cadenas hidrocarbonadas del detergente que conforman a las micelas.

En el caso de micelas esféricas, el corazón hidrocarbonado contiene un radio aproximadamente igual al largo de la cadena hidrocarbonada.

- ii) Una superficie donde existiría una capa acuosa que contiene las cabezas iónicas de los detergentes micelizados regularmente espaciadas y una fracción  $(1 - \alpha)$  de contraiones adsorbidos, siendo  $\alpha$  el grado de disociación de la micela.  $\alpha$  es altamente dependiente de la naturaleza de los contraiones y es importante en la transición de micelas esféricas a cilíndricas.

En esta región, la naturaleza, dimensiones e interacciones específicas de los iones se pueden discutir de acuerdo con la teoría de Stern de la doble capa eléctrica.

Esta doble capa tendría un espesor  $\underline{s}$  que se extiende desde el corazón hidrocarbonado a la superficie de la micela. El corazón y la capa de Stern forma una "micela cinética" que presenta una carga total  $\alpha ne$  siendo  $\underline{e}$ , la carga elemental.

iii) Por último, una región en donde se encuentra la fracción del resto de los contraiones ( $\alpha^-$ ) que no están en la capa de Stern y que son necesarios para neutralizar totalmente la carga eléctrica superficial micelar. Estos se distribuyen a una cierta distancia de ella dando lugar a lo que se denomina doble capa difusa. Se supone que en esta región se cumple la teoría de la doble capa difusa de Gouy-Chapman, lo que predice que su espesor está determinado por la fuerza iónica de la solución.

#### MODELO CILINDRICO

Existen varios trabajos en que se informa de transiciones de micelas esféricas a cilíndricas en regiones de alta concentración de detergente y/o de sal agregada.

Uno de los primeros métodos usados para explorar la relación entre tamaño, forma y polidispersidad de micelas fue realizado por Scheraga y Backus mediante mediciones de birrefringencia de flujo (6). Los datos experimentales los interpretan basándose en modelos elipsoidales tipo prolato que indicarían la existencia de micelas alargadas cuya longitud aumenta con la concentración de sal agregada.

Posteriormente, J. Appell y G. Porte (7) determinaron el radio hidrodinámico medio  $R_h$  y el radio de giro  $R_g$  de micelas de bromuro de cetil piridinium (BCP) entre los rangos de concentración de  $1 \cdot 10^{-3}$  a  $4 \cdot 10^{-2} M$  en presencia de NaBr (entre 0,2 - 0,8M) empleando mediciones de difusión luminosa cuasi elástica (QELS) y birrefringencia magnética. Los resultados se pueden explicar suponiendo un modelo en que las micelas de BCP se





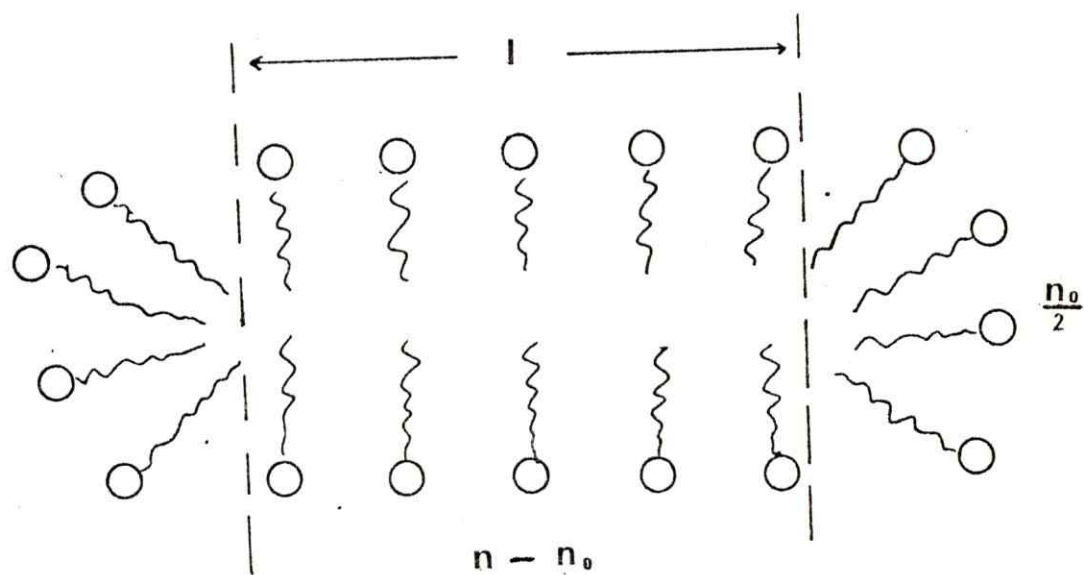
consideran como cilindros flexibles.

En otro trabajo, S. Ozeki (8) para el sistema de dodecil amonio determina la viscosidad en presencia de NaCl. La obtención de la viscosidad intrínseca le permite calcular pesos moleculares y discutir las posibles formas y flexibilidades de las micelas. Para bromuro de dodecil trimetil amonio, la transición de micelas esféricas a cilíndricas ocurre en presencia de NaBr(2-3)M.

Por otra parte, Hoffman (9) encuentra que los resultados de birrefringencia eléctrica, de difusión luminosa estática y mediciones reológicas para el sistema salicilato de cetil piridinium en presencia de salicilato de sodio se relacionan con el fenómeno de viscoelasticidad que dicho sistema presenta. La viscoelasticidad sería consecuencia de la existencia de micelas cilíndricas las que se producirían cuando los contraiones interactúan fuertemente con la interfase micelar.

Continuando con la idea anterior de probar la transición de micelas esféricas a cilíndricas, Mazer, Benedek y col. (10) realizaron un estudio minucioso del sistema Dodecil sulfato de sodio (DSNa) en presencia de NaCl a través de QELS variando la concentración de detergente, de sal y la temperatura. Informan que DSNa en presencia de NaCl 0,6 M o más, forma micelas cilíndricas (Ver Figura N° 2). Los autores suponen que a alta concentración de sal (fuerza iónica alta) las repulsiones electrostáticas entre las micelas cargadas disminuyen debido al efecto pantalla de los contraiones móviles. De este modo se pueden relacionar las constantes de difusión determinadas a través de QELS con los radios de las micelas a través de la relación de Stokes para el coeficiente de difusión. Toda esta información concuerda con la teoría termodinámica del equilibrio múltiple para explicar la formación y crecimiento de micelas de DSNa en presencia de alta concentración de NaCl.





$n_0$  = número de agregación correspondiente a una micela esférica.

$n$  = número de agregación correspondiente a una micela cilíndrica

$l$  = largo de una micela cilíndrica

Figura 1.2

Modelo de la micela cilíndrica extraído de la referencia (10).

En este punto cabe mencionar los trabajos de Corti y Degiorgio (11) quienes encuentran que el coeficiente de difusión que se obtiene a través de QELS varía con la concentración de detergente por sobre la CMC y con la fuerza iónica de la solución. Dicha variación puede deberse a dos efectos: interacciones micelares y/o cambios en el tamaño micelar con la concentración. El problema en la interpretación de los resultados experimentales es la separación entre estos dos efectos.

Los autores suponen que el primer efecto es el que predomina a fuerzas iónicas moderadas, mientras que a fuerza iónica alta, el 2º efecto es el más importante. Para el 1º caso es necesaria la elección de una expresión parametrizada lo más realista para el potencial de interacción  $V$ , lo que representa un gran problema. Los autores eligen el potencial de interacción de DeJaguin-Landau-Verwey-Overback (DLVO) de la teoría de estabilidad de coloides. Dicho potencial consiste en una parte repulsiva y otra atractiva del tipo London-Van der Waals. Para aplicar la teoría, suponen la existencia de micelas esféricas cuyas dimensiones no cambian con la concentración de detergente, de modo que las interacciones intermicelares las describen en términos de un balance entre el potencial repulsivo y el atractivo. A baja fuerza iónica, los efectos de volumen excluido y las repulsiones electrostáticas son las más importantes. A fuerza iónica alta, el potencial Coulómbico es apantallado en forma más efectiva de manera que las atracciones London-Van der Waals llegan a ser mucho más importante que las repulsiones y, por sobre una concentración crítica de electrolitos puede conducir a la coagulación de micelas.

Dorshow, Buntou y col. (12), también plantean que la determinación del tamaño micelar por QELS requiere que el coeficiente de difusión  $D$  sea corregido de modo que tome en cuenta la influencia de las interacciones micelares.

En soluciones micelares a baja fuerza iónica, las fuerzas electrostáticas son sólo parcialmente apantalladas, resultando un reforzamiento del coeficiente de difusión medio. Para varios detergentes en estas condiciones, los coeficientes de difusión medidos, aumentan al variar la concentración de detergente. Así, suponen que el tamaño micelar es aproxima-

madamente independiente de la concentración de detergente a baja fuerza iónica; la adición de detergente crea más micelas reduciendo su separación media y reforzando las interacciones.

El análisis que realizan es diferente del de Corti y Degiorgio (11) en el sentido de que aplican la teoría de la interacción lineal sólo en la región a baja fuerza iónica donde suponen que predomina la repulsión que tiende a mantener a las micelas separadas. Los valores de  $D$  a baja fuerza iónica aumentan linealmente con la concentración de detergente.

Una pendiente negativa en los gráficos de  $D$  versus la concentración de detergente podría implicar que predominan las fuerzas atractivas lo que establece una condición necesaria para que las micelas crezcan o coalezcan. El comienzo del crecimiento o de la transición de micelas esféricas a cilíndricas es interpretado por algunos autores como correspondiente a una segunda CMC ( $CMC_{11}$ ). Los datos referentes a esta transición son escasos (8), (28), (43-47). La tabla 1-2 resume las más relevantes.

Es muy probable que dependiendo del tipo de sal agregada, de la naturaleza de las cabezas polares y de la longitud de la cadena hidrocarbonada de los monómeros, y de acuerdo con la teoría del equilibrio múltiple, esta transición ocurra en una zona de concentraciones de detergente más amplia que la primera CMC.

TABLA I.2

Algunos valores correspondientes a la concentración de sal a la cual se observa la transición de micelas esféricas a cilíndricas para algunos sistemas extraídos de la literatura.

Detergente	Sal agregada	[ Sal ] M	Referencia
MyTAB	NaBr	0,15 - 0,2	43
.DSNa	NaCl	0,40 - 0,45	8,28, 43-46
CTACl	NaCl	0,5 - 1,0	43
CTAB	NaBr	0,05 - 0,1	43
DDACl	NaCl	0,8	45, 47
DDABr	NaBr	1,8	46, 47

MyTAB bromuro de miristil trimetil amonio  
 DDACl cloruro de dodecil trimetil amonio  
 DDACl bromuro de dodecil trimetil amonio  
 .DSNa lauril sulfato de sodio

## 1.2 VISCOSIDAD

### Generalidades

Cuando en un fluido se produce un movimiento de una parte de él con respecto a otra, éste es contrarrestado por fuerzas de interacción que existen entre las moléculas que la componen.

Si se consideran dos elementos de volumen adyacentes de un líquido, tal como se muestra en la Figura 3, y si se supone que uno de ellos se mueve con una velocidad  $u$  relativa al segundo elemento, la fuerza de roce será proporcional al área de contacto  $dA$  entre los volúmenes adyacentes y será inversamente proporcional a la distancia  $dx$  entre los centros de los elementos. De este modo, la fuerza de roce está dada por:

$$F_{\text{roce}} = \eta \left( \frac{du}{dx} \right) dA \quad (13)$$

La constante de proporcionalidad  $\eta$  se conoce como coeficiente de viscosidad o simplemente viscosidad. Esta definición es original de Newton y está dada en términos microscópicos y no de cantidades medibles.

### COEFICIENTE DE ROCE

Si se tiene una partícula moviéndose en un fluido bajo una fuerza aplicada  $F$ , ésta adquiere un movimiento descrito por la ecuación:  $F = m \frac{du}{dt}$

Cuando  $u$  se hace finita, se establece una fuerza de roce que se o pone a dicho movimiento, de modo que la ecuación del movimiento es:

## I.3

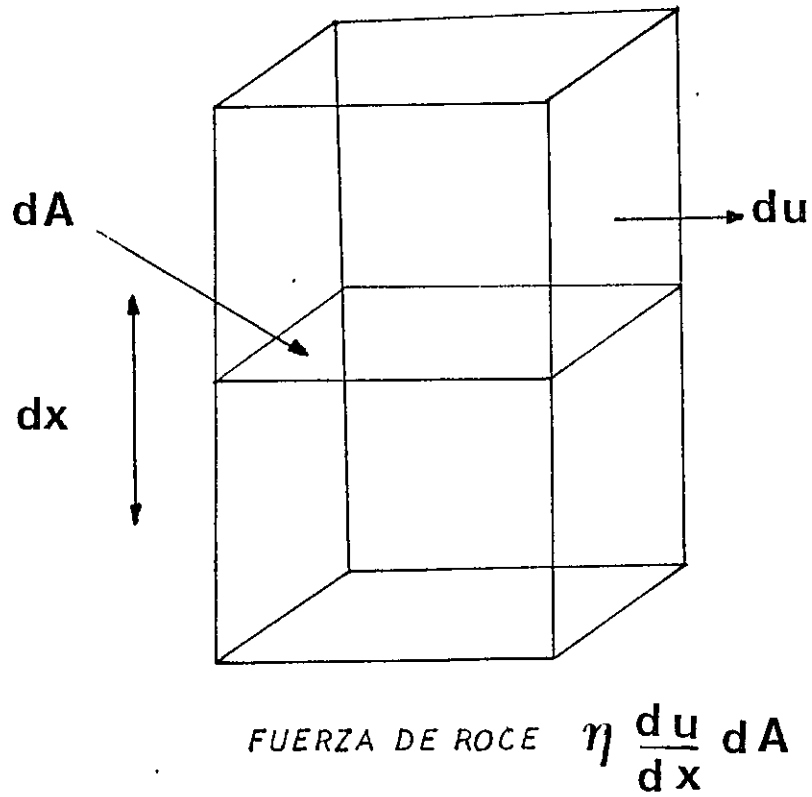


Figura 1.3

Fuerzas de roce que se establecen entre dos placas de área  $A$  con un gradiente de velocidad  $du$ .



$$m \left( \frac{du}{dt} \right) = F - fu \quad (13')$$

en que  $f$  es el coeficiente de roce.

A medida que la velocidad  $u$  aumenta,  $\left( \frac{du}{dt} \right)$  disminuye hasta que se logra una velocidad correspondiente a un estado estacionario cuando

$$\left( \frac{du}{dt} \right) = 0.$$

$$\text{Por lo tanto: } u = \frac{F}{f}$$

Cuando  $\frac{F}{f}$  tiene un valor pequeño, se obtiene una velocidad estacionaria pequeña, la cual se logra casi inmediatamente después de aplicada la fuerza  $F$ .

#### PARA ESFERAS Y ELIPSOIDES

Como se indicó anteriormente, la fuerza de roce y por lo tanto, el coeficiente de roce, es proporcional a la viscosidad de un líquido. Su cálculo es un problema grande, pues involucra calcular el flujo relativo de un líquido con respecto a una partícula y por lo tanto es necesario integrar la ecuación 13 considerando todos los elementos de volumen. Tal problema fue resuelto por Stokes quien demostró que para esferas el coeficiente de roce necesario para mantener una partícula estacionaria con respecto al líquido estaría dado de acuerdo con las ecuaciones 14 y 15 por:

$$f_0 = 6 \pi \eta R \quad (14)$$

y por lo tanto:

$$F = 6 \pi \eta R \mu_0 \quad (15)$$

Para elipsoides de revolución, Perrin, Herzog Illig y Kudar (31) independientemente extendieron el tratamiento de Stokes a partículas no esféricas. Sus resultados se expresan en forma conveniente como una relación entre  $f$  y  $f_0$ , en que  $f$  es el coeficiente de roce correspondiente al elipsoide. Para prolatos se tiene:

$$\frac{f}{f_0} = \frac{f}{6\pi\eta R_0} = \frac{\left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)^{1/2}}{\frac{b^2}{a^2} \ln \left\{ \frac{1 + \left|1 - \frac{b^2}{a^2}\right|^{1/2}}{\frac{b}{a}} \right\}} \quad (16)$$

#### FLUJO NEWTONIANO

El coeficiente de viscosidad ha sido definido como una constante de proporcionalidad a través de la ecuación 13 y por lo tanto independiente del valor de la velocidad de flujo. Esto no siempre se cumple; hay líquidos o soluciones en los cuales el flujo mismo produce orientaciones preferenciales en las moléculas que constituyen el líquido o la solución en especial, si dichas moléculas son asimétricas. Los líquidos en los cuales la viscosidad varía con la velocidad de flujo, se denominan no Newtonianas, y aquellos cuyas viscosidades son independientes de la velocidad de flujo, se designan como Newtonianos, pues siguen la ley de Newton. Por lo tanto, una forma de probar si un sistema presenta flujo Newtoniano consistiría en la medición de la viscosidad a diferentes gradientes de velocidad. A suficientemente bajas velocidades, se espera en general, un comportamiento newtoniano, pues el movimiento térmico aseguraría orientaciones al azar si las fuerzas de flujo son pequeñas.

Cuando un líquido fluye lentamente a lo largo de un tubo sin obstáculos, la velocidad de flujo cambia gradualmente desde la pared hasta el centro tal como se muestra en la Figura 4. A esta forma de flujo se le designa como laminar o rectilíneo.

En los casos en que las velocidades de flujo son altas, aparecen turbulencias y la forma en que varía la velocidad de flujo desde la pa-



1.4

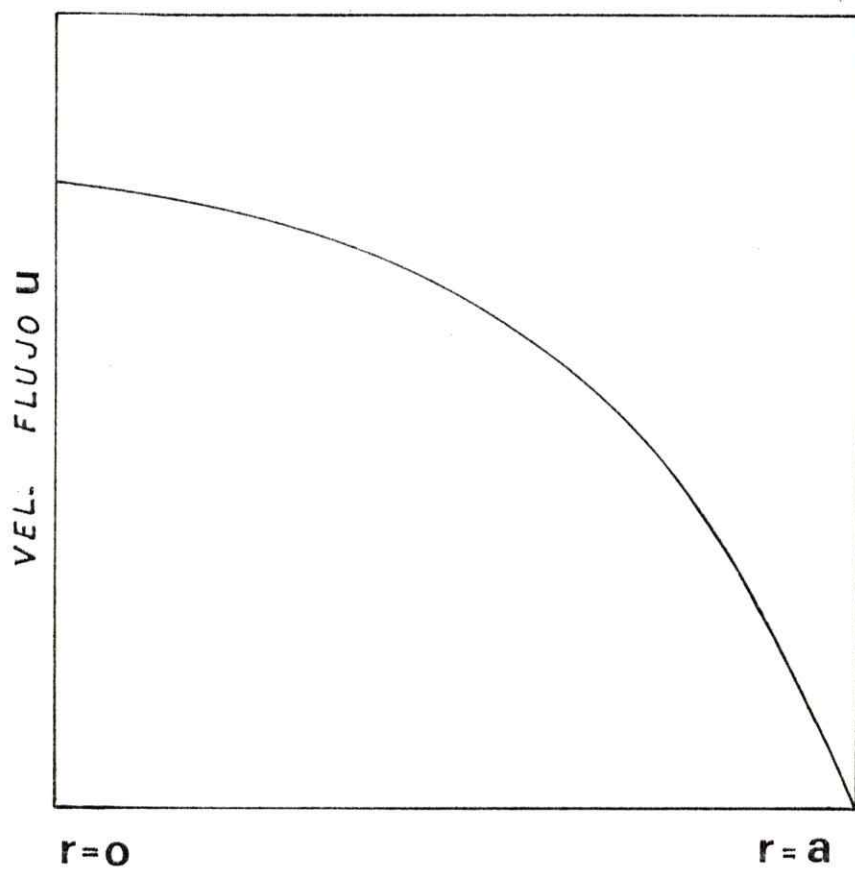


Figura 1.4

Variación de la velocidad de flujo laminar con el radio de un capilar.

red hasta el centro del tubo no corresponde al de la figura 4. A este tipo de flujo se le conoce como turbulento.

### 1.3 MEDICION EXPERIMENTAL DE LA VISCOSIDAD

En los tiempos de Newton y aún durante muchos años después, los experimentos que se realizaban en relación a la viscosidad de líquidos fueron muy pocos. Fue sólo en torno a 1842, cuando recién se comenzaron a proponer las leyes que gobiernan las propiedades reológicas de los fluidos, gracias a los excelentes experimentos hechos por Poiseuille. Este estaba interesado en el estudio del flujo de la sangre en el cuerpo humano; comenzó un estudio experimental del flujo de líquidos capilares de diferentes largos y diámetros; de este modo fue capaz de separar las variables y establecer las leyes que gobiernan el flujo en los capilares.

Al considerar un capilar uniforme de radio  $a$  y de largo  $l$  a través del cual un líquido con viscosidad  $\eta$  fluye por la acción de una presión  $P$  con flujo laminar, y con una velocidad estacionaria  $u$ , es posible deducir la ecuación de Poiseuille expresada como:

$$\eta = \frac{\pi P a^4 t}{8 v l} \quad (17)$$

en donde  $t$  es el tiempo que demora en escurrir un volumen  $v$  de líquido a través del capilar. La medición de viscosidades por medio de viscosímetros tradicionales está justamente basada en la ecuación 17. Por ejemplo, el viscosímetro Ubbelohde que se muestra en Figura II.1 (parte experimental) posee un capilar de largo  $l$  y de un determinado radio  $a$  a través del cual escurre un determinado volumen  $v$  del líquido comprendido entre los aforos superiores del viscosímetro. En este aparato, la parte inferior del capilar está siempre a la presión atmosférica, de modo que la variación de presión durante el escurrimiento del volumen  $v$  será siempre exactamente la misma. De esta forma, para un mismo viscosímetro, el radio  $a$ ,  $v$  y  $l$  tienen un determinado valor que se incluye generalmente en

un término llamado constante del viscosímetro. Dicha constante se puede conocer calibrando el aparato con un líquido de viscosidad conocida; para conocer la viscosidad de otro líquido o solución basta con medir  $t$ .

#### I.4 VISCOSIDADES DE SOLUCIONES COLOIDALES

Si partículas sólidas de dimensiones mayores que las moléculas de solventes se suspenden en un líquido, se observa un cambio en la viscosidad de la suspensión con respecto a la del solvente puro.

En 1906, Einstein calculó el efecto producido por partículas esféricas suspendidas, encontrando que ellas aumentan tanto la energía del flujo viscoso como el coeficiente de viscosidad. La viscosidad de la suspensión estaría dada por:

$$\eta' = \eta ( 1 + 2,5 \phi ) \quad (18)$$

$\phi$  es la fracción de volumen ocupado por las partículas suspendidas.

$\eta$  es la viscosidad del solvente y

$\eta'$  es la de la suspensión.

Así resulta que la viscosidad de la suspensión no depende del tamaño de las partículas suspendidas.

Una extensión del tratamiento de Einstein para partículas asimétricas indica que la viscosidad en este caso, debe depender de la orientación de ellas (13) y por lo tanto cabría esperar un comportamiento no newtoniano en estos sistemas. A velocidades lo suficientemente bajas como para que las orientaciones debidas al flujo se hagan despreciables, Simha (1) encontró que el factor 2,5 de la ecuación de Einstein era posible de ser reemplazado por un parámetro que diera cuenta de la forma de las partículas disueltas.

De esta manera la ecuación 18 se hace mucho más general y se reduce a

$$\eta' = \eta (1 + v\theta) \quad (19)$$

En esta relación, el valor del parámetro  $v$  que para esferas es de 2,5 se hace mayor para oblatos y prolatos. Para prolatos por ejemplo, existe una relación entre los semiejes  $a$  y  $b$  dada por:

$$V = \frac{J^2}{15 \ln [2J - 3/2]} = \frac{J^2}{5 \ln (2J - 1/2)} + \frac{14}{15} \quad (20)$$

en donde  $J = a/b$ .

## I.5 VISCOSIDADES EN SISTEMAS MICELARES

### Antecedentes Bibliográficos

Luego de una revisión bibliográfica se puede concluir que los estudios hasta ahora hechos sobre viscosidades en sistemas micelares son escasos, no sistemáticos y en general en un rango de concentraciones pequeño en que las viscosidades de los sistemas no varían mucho. Se constata además que las interpretaciones dadas por los diferentes autores a los cambios de la viscosidad con la concentración de detergente o de sal agregada son muy diversos.

Para mayor claridad en la comprensión de los trabajos más relevantes se presentarán primero: A) los estudios de viscosidades de sistemas micelares en ausencia de sal agregada y B) los trabajos en viscosidades de soluciones micelares en presencia de sal.

#### A. Viscosidades en sistemas micelares en ausencia de sal

Dentro de los primeros trabajos dedicados al estudio de viscosidades en soluciones micelares sin sal agregada se encuentran aquellos de Philippoff (14) y de N. Sato (15), quienes presentan un método para determinar

la concentración micelar crítica CMC a partir de mediciones de viscosidad. Philipoff informa que la CMC de un detergente corresponde a la concentración en la cual la pendiente de las curvas en un gráfico viscosidad relativa vs. concentración de detergente sufren un claro quiebre. Sato la determina en forma más precisa a partir de un quiebre en las curvas que se obtienen al graficar la viscosidad específica ( $\eta_{sp}$ ) dividida por la concentración de detergente  $C$ ,  $\frac{\eta_{sp}}{C}$  versus  $C$ . Los valores de la CMC así obtenidos y los encontrados por otros métodos más tradicionales como tensión superficial, solubilización, conductimetría, etc. tienen una buena concordancia.

Posteriormente, P. Mukerjee (16) determina las viscosidades para soluciones de dodecilsulfato de sodio (DSNa) y para cloruro de dodecil y tetradecil trimetilamonio a concentración de detergente pequeña. El análisis de los datos y la aplicación de correcciones (como el efecto electroviscoso) le permiten estimar la hidratación de las especies micelares.

Por otra parte, P. Ekwall (18) estudia el comportamiento reológico de soluciones de caprilato de sodio desde concentraciones bajo la CMC hasta 2,5 M. Por sobre la concentración 1,8 M en detergente, la viscosidad específica ( $\eta_{sp}$ ) aumenta con la concentración de detergente de acuerdo con la relación empírica:

$$\frac{\eta_{sp}}{\log C} = 0,74 + 0,95 (C - 1,8) \quad (21)$$

En esa misma época D. Stigter (17) interpreta la viscosidad intrínsea  $[\eta]$  de micelas a través de la relación:

$$[\eta] = \frac{2,5 G S E}{d} \quad (22)$$

en donde  $\underline{d}$  es la densidad de la micela,  $G$  es un factor de flexibilidad,  $S$  es un factor de forma y  $E$  es un factor de corrección que da cuenta del efecto electroviscoso. La ecuación anterior está basada según Stigter en un modelo para micelas en solución que se caracteriza por 4 parámetros : peso molecular micelar, densidad, hidratación y carga potencial de superficie.

La conclusión relevante de los trabajos antes mencionados y los realizados posteriormente por Ekwall y Randell (18) es que la viscosidad de soluciones de detergentes en ausencia de sales, aumenta levemente con la concentración del detergente y sólo a concentraciones muy altas de detergente (0,2-0,3M) es posible detectar un aumento considerable de la viscosidad.

De esto se desprende que el efecto electroviscoso, responsable de pequeños aumentos de la viscosidad es despreciable y el aumento de la viscosidad a altas concentraciones de detergente podría ser debido a la transición de micelas esféricas a cilíndricas.

#### B. Viscosidades en sistemas micelares en presencia de sal

Si bien las viscosidades de soluciones micelares solas son pequeñas, la adición de otros solutos, incluido sales simples, parecería tener un marcado efecto en el aumento de las viscosidades de las soluciones micelares. Algunos antecedentes se presentan a continuación.

Las propiedades mecánicas y viscosas de algunas soluciones de detergente como oleato de Na y de K, fueron estudiadas por N. Pilpel (19). Dentro de un rango limitado de concentraciones de detergente y electrolito agregado, los resultados experimentales son consistentes con la suposición de un cambio de forma en las micelas. A bajas concentraciones de electrolito se formarían pequeñas micelas esféricas pero, a concentraciones mayores, éstas se unirían en especies cilíndricas alargadas que podrían interconectarse dando origen a soluciones altamente viscosas.



Años más tarde, L. Kushner (20) mide la viscosidad para soluciones de una serie de detergentes catiónicos en presencia de NaCl en un rango de concentraciones ligeramente por sobre la CMC, observando sólo pequeños aumentos en las viscosidades.

Posteriormente, L. Wan (21) encuentra marcados aumentos en las viscosidades de varios detergentes catiónicos en presencia de ácido salicílico. Varios de los sistemas estudiados muestran un comportamiento no Newtoniano, pero los resultados no se extrapolan a velocidades de flujo pequeñas para poderlos comparar en condiciones semejantes.

De acuerdo con los resultados de Derzhanski (22) y de Hoffmany Platz (9), el aumento de la viscosidad de soluciones micelares en presencia de sales u otros solutos, estaría relacionado con el grado de hidratación y con la transición desde la forma esférica a la cilíndrica predicha por el modelo de Anianson y Wall (23).

A través de esta breve descripción de la revisión bibliográfica se constata que, tanto en presencia de sal agregada, como en ausencia de ella, aún falta más trabajo sistemático y en un rango de concentraciones más amplio de modo de ir dilucidando los factores que gobiernan el comportamiento reológico de las soluciones micelares.

## PRESENTACION GENERAL DEL PROBLEMA

De acuerdo con lo anterior, existen evidencias de que la adición de algunas sales a soluciones de detergentes produce marcados aumentos en las viscosidades de las mismas.

En general, la adición de electrolitos a una solución acuosa micelar disminuye la CMC y puede alterar el tamaño y la forma de las micelas (24). Pero aún no están del todo claro muchos aspectos que influyen en dichos cambios, como el grado de unión, la distribución de los contraiones en la superficie micelar; la hidratación, la distribución de las cabezas polares, entre otros.

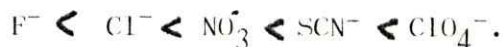
Por ejemplo, J. Ulmius y B. Lindmann (25) informan que las soluciones de bromuro de Hexadecil trimetil amonio (CTAB) forman agregados mayores a los que puede contener una esfera a altas concentraciones de detergente, mientras que las soluciones de cloruro de hexadecil trimetil amonio (CTACl), contendrían micelas esféricas a cualquier concentración (26).

Por otra parte, Ikeda (27) informa que la naturaleza de los contraiones no afecta las propiedades micelares.

También D. Robins y L. Thomas (28) estudian el efecto de los contraiones sobre las propiedades de sales de 2 dodecil amino etanol (DHE - X-ioduro, cloruro, bromuro, nitrato). Informan una segunda CMC ( $CMC_{II}$ ) para DHEBr, DHEI y DHE $NO_3$  en torno a 5%, 2,5% y a un 2,8% (P/W) respectivamente. Para DHECl no encuentran una  $CMC_{II}$ . Esta  $CMC_{II}$  la atribuyen a un abrupto aumento en el tamaño y la simetría de las micelas.

En esa misma época, Anacker y Ghose (29), estudian el efecto de distintas sales agregadas a dodecil trimetil amonio y a cetil piridinium a través de mediciones de difusión luminosa. Encuentran que la capacidad de los iones para promover agregación aumenta en el orden:





Por otra parte, se han determinado los grados de asociación relativa de diferentes aniones a micelas de CTAB (30) a través de mediciones espectrofotométricas de p-toluensulfonato ( $TOS^-$ ) o de bencensulfonato ( $BS^-$ ) desorbidas desde las micelas por adición de cantidades crecientes de distintas sales. El cálculo de las constantes de equilibrio del intercambio iónico de distintos aniones a micelas de CTAB permite la obtención de las energías libres de transferencia desde agua a micelas para dichos contraiones. Los valores así obtenidos se discuten en términos de distintas propiedades de los aniones en solución acuosa.

Los antecedentes antes mencionados demuestran que el rol del contraión es muy importante en la determinación de los propiedades micelares. De acuerdo con ello, sería de esperar que las propiedades reológicas de las soluciones micelares dependieran en gran medida de la naturaleza del contraión presente en la solución.

Con este propósito se pretende realizar un estudio sistemático del comportamiento reológico de diferentes sistemas micelares iónicos en presencia de diversas sales.

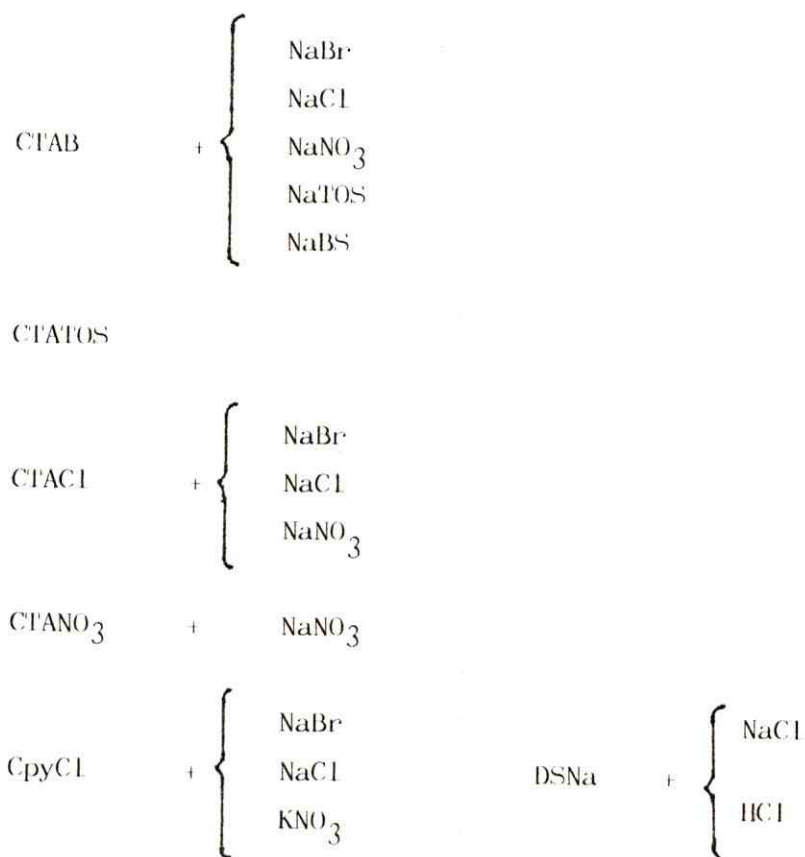
#### OBJETIVO

1. Conocer la dependencia de la viscosidad de la solución con la concentración de detergente y con la naturaleza y concentración de la sal agregada.
2. Determinar los factores que influyen en el aumento de la viscosidad de algunos sistemas micelares en ausencia de sal agregada.
3. Probar si el efecto de sales sobre las viscosidades de soluciones micelares iónicas es un fenómeno general que se extiende tanto a micelas aniónicas como catiónicas.
4. Otro objetivo fundamental es la normalización de los resultados con respecto a la no newtonicidad que puedan presentar los sistemas micelares a estudiar.

En efecto, en la mayoría de los pocos casos estudiados, no se han tomado las providencias para corregir o eliminar el efecto que la velocidad de flujo tiene sobre las viscosidades de dichos sistemas. Por tal razón pensamos que varios de esos resultados son erróneos. Para superar ese problema, en este trabajo las mediciones de viscosidad serán hechas en el rango de velocidades de flujo donde la solución posea características newtonianas.

En resumen, el conocimiento cuantitativo de todos estos factores permitirá hacer una contribución en la descripción de los sistemas micelares y de los modelos planteados para los mismos en presencia de diferentes sales.

Para concretar, al menos en una primera etapa, los objetivos antes mencionados, hemos elegido los siguientes sistemas para ser estudiados en este trabajo:



En resumen se pretende medir el efecto sobre la viscosidad de soluciones micelares en relación a:

- i) La naturaleza del detergente del cual se parte (CTAB, CTACl, CTAN<sub>3</sub>, CTATOS, LSNa, CpyCl).
- ii) La naturaleza del contraión agregado.
- iii) La temperatura.

## C A P I T U L O II

## PARTE EXPERIMENTAL

## II.1. Mediciones

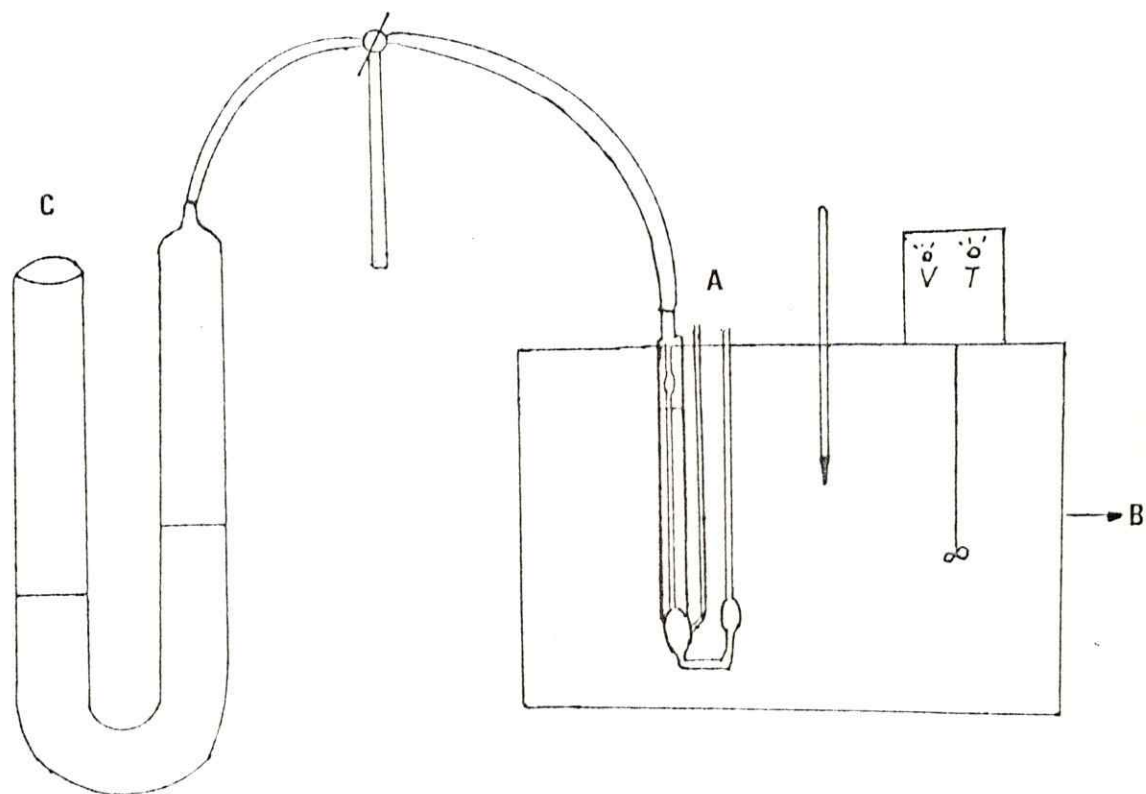
## Mediciones de la viscosidad

Las viscosidades de las soluciones micelares se midieron en viscosímetros tipo Ubbelohde termostatados a  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ .

Con el objeto de hacer mediciones viscosimétricas a diferentes velocidades de flujo y por lo tanto obtener el valor de la viscosidad en condiciones de newtonicidad, al viscosímetro se le conectó un tubo en U que contiene agua, tal como el mostrado en la figura II.1. Esta conexión permitió variar a voluntad la presión aplicada sobre el viscosímetro al fijar la diferencia de la altura de los niveles de agua en ambas ramas del tubo. El diámetro de las ramas del tubo en U es lo suficientemente grande (5,5 cm) como para que la diferencia de alturas del agua se mantenga constante mientras escurra en el viscosímetro la solución a medir.

De esta forma, para una misma solución en que la viscosidad es independiente de la velocidad de flujo, el producto de la presión por el tiempo, debe ser constante de acuerdo a la ec. 1.17.

Graficando la presión  $P$  aplicada versus el recíproco del tiempo  $t$  que se demora la solución en escurrir entre los aforos, se obtiene la zona de baja velocidad de flujo, en la cual existe una relación lineal entre  $P$  y  $1/t$ , correspondiente a un comportamiento newtoniano.



- A. Viscosímetro Ubbelohde
- B. Baño termostático
- C. Manómetro

Figura II.1 Esquema que muestra las condiciones experimentales en que se midieron las viscosidades.

La pendiente del gráfico corresponde a la viscosidad dividida por la constante del viscosímetro. Dicha constante se obtiene mediante calibración de los viscosímetros con agua destilada o con soluciones de sacarosa cuyas viscosidades a 25,0°C son conocidas.

#### Mediciones de Turbidez relativa

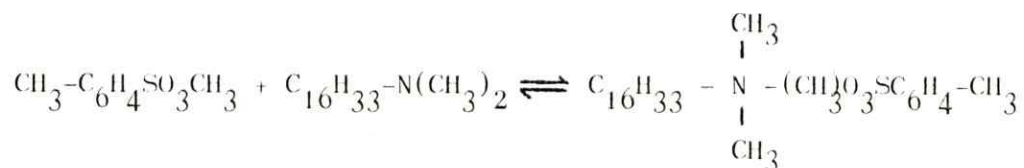
Las mediciones de la turbidez relativa se efectuaron en un espectrofotómetro Brice Phoenix 0.M 2000 a 25°C.

Las soluciones usadas para efectuar las mediciones de la difusión luminosa, se prepararon pesando los reactivos y disolviéndolos en agua tri destilada previamente filtrada a través de microporos para eliminar posibles partículas que puedan interferir con las mediciones.

#### II.2. Reactivos

En el presente trabajo se usaron los siguientes detergentes:

- Bromuro de hexadecil trimetil amonio de 99,8% de pureza, Baker.
- Cloruro de cetil piridinium de Sigma.
- Dodecil sulfato de sodio BDH Chemical Ltd. 99% de pureza.
- Cloruro de hexadecil trimetil amonio Ilerga Industrias Químicas, Rio de Janeiro, cristalizado dos veces.
- Nitrato de cetil trimetil amonio fue preparado a partir de bromuro de cetil trimetil amonio y nitrato de plata en etanol, seguido de varias recrystalizaciones.
- P-toluensulfonato de cetil trimetil amonio, fue sintetizado de acuerdo a las siguientes reacciones:





La síntesis se efectuó de la siguiente manera:

Se agregan unos 60 g de cloruro de p-toluyil sulfonato, sobre 100 ml de etanol y unos 0,15 moles de NaOH. Al finalizar la reacción, el exceso de metanol se extrae en rotavapor y el residuo se disuelve en éter, se filtra y se lava unas tres veces con agua. La solución etérea secada con  $K_2CO_3$  y luego filtrada, se evapora obteniéndose un aceite amarillento correspondiente a p-toluensulfonato de metilo. Unos 23 g de este éster se disuelven en 60 ml de propanol y se le agregan 30 g de cetil dimetil amina; luego de reflujar durante 16 horas, se enfría y se obtiene un precipitado, el cual es cristalizado varias veces en mezclas de propanol-éter.

Los espectros IR y NMR confirman la formación de p-toluen sulfonato de cetil trimetil amonio.

El resto de los reactivos fueron p.a.

## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### III.1. Efecto de la concentración de detergente y de sal agregada sobre las viscosidades.

##### Sistema CTAB

Uno de los detergentes más estudiados en general ha sido CTAB, de manera que el presente estudio se comienza con mediciones de las viscosidades relativas de soluciones de CTAB a distintas concentraciones y con una concentración de sal agregada del mismo contraíón, NaBr. Los resultados se presentan en la tabla III.1 y en la figura III.1.

Se puede observar que la viscosidad relativa aumenta marcadamente con la concentración de detergente a concentraciones de NaBr constante y que disminuye cuando la concentración de NaBr disminuye.

Dado que en soluciones de macromoléculas la viscosidad  $\eta_{sp}/C$  resulta ser habitualmente independiente de la concentración (31), se quiso saber si este mismo comportamiento lo presentaban los sistemas aquí estudiados.

La figura III.2 muestra la relación entre  $\eta_{sp}/C$  y la concentración de detergente,  $C$ , para los valores de las viscosidades relativas mostradas en tabla III.1 y en Fig. III.1.



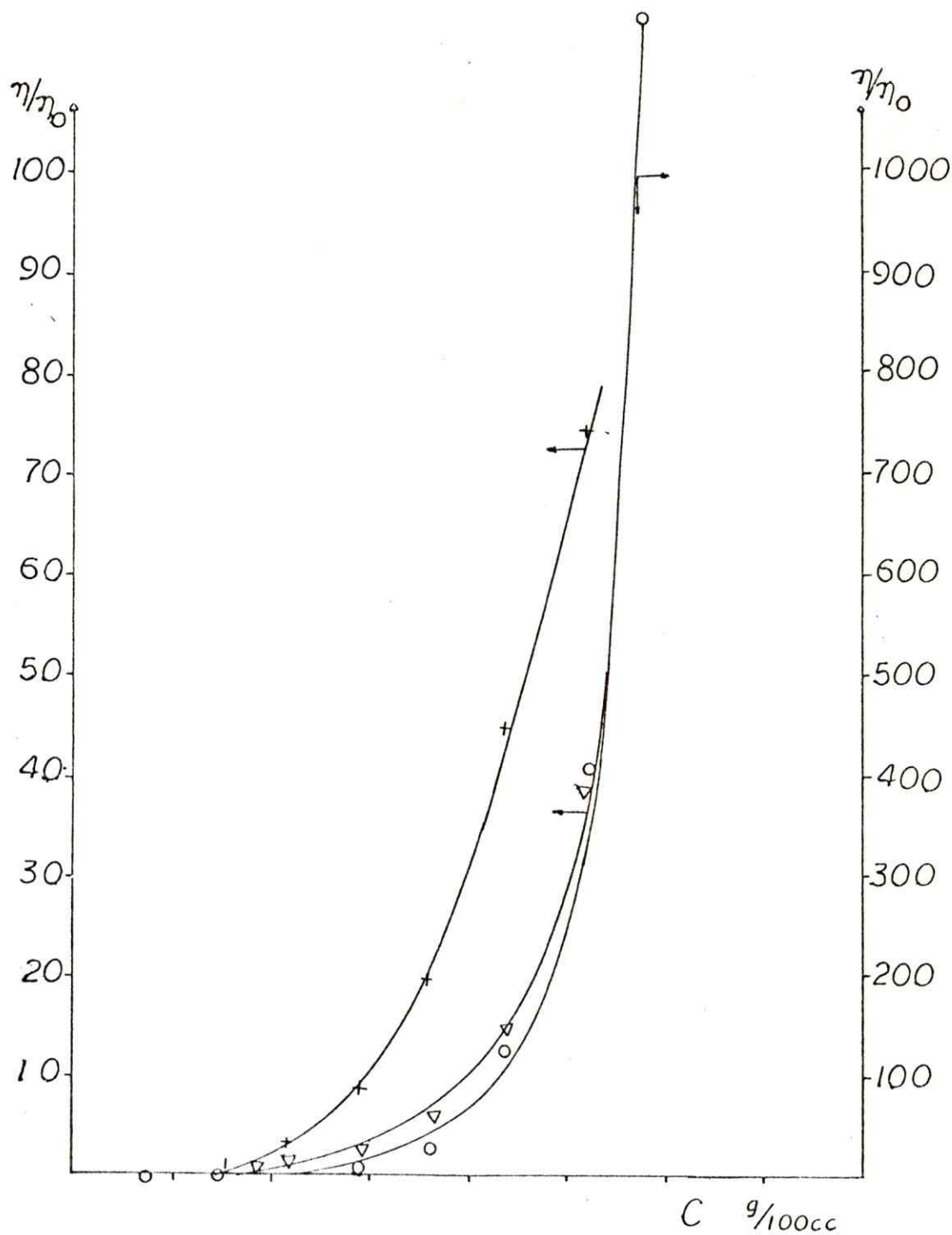


Fig. 111.1

Variación de la viscosidad relativa de soluciones de CTAB en presencia de NaBr, en función de la concentración de CTAB.

○ NaBr 0,16 M

△ NaBr 0,12 M

× NaBr 0,10 M

TABLA III.1

Viscosidades relativas a 25°C de soluciones de CTAB en presencia de NaBr.

[CTAB] · 10 <sup>2</sup>	NaBr 0,16 M $\eta/\eta_0$	NaBr 0,12 M $\eta/\eta_0$	NaBr 0,10M $\eta/\eta_0$
2	1,9	1,3	1,1
4	3,6	1,7	1,6
6	8,0	3,3	2,4
8	24	9,0	2,8
10	58	20	6,3
12	152	45	15
14,4	416	75	36
16	1160	-	-

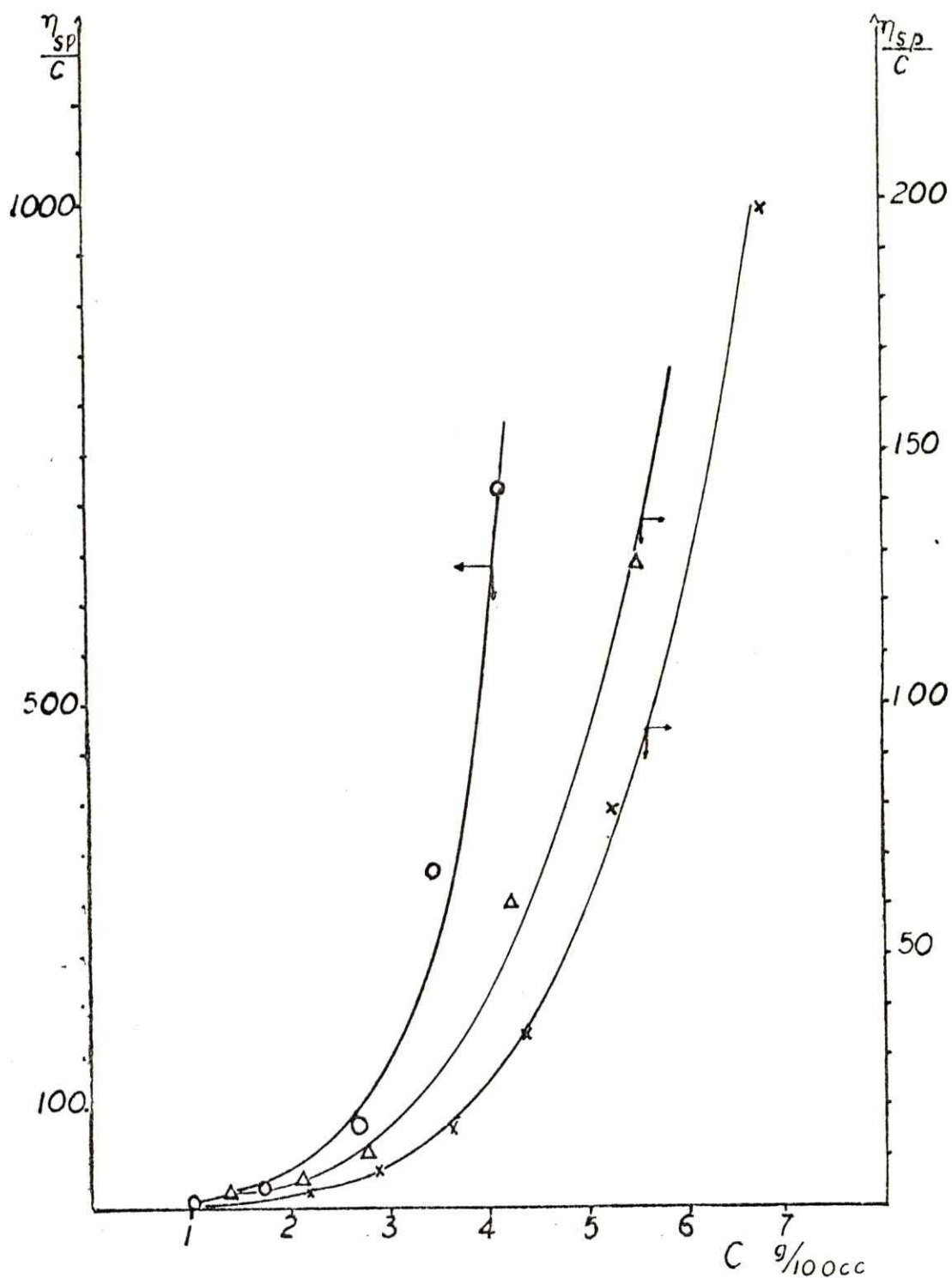


Figura III.2

Variación de la viscosidad específica dividida por la concentración de detergente ( $\eta_{sp}/C$ ) de soluciones de CTAB en presencia de NaBr y de  $\text{NaNO}_3$  en función de la concentración de CTAB.

x NaBr 0,16 M

o  $\text{NaNO}_3$  0,2 M

Δ  $\text{NaNO}_3$  0,12 M

TABLA III.2

Viscosidades relativas ( $\eta/\eta_0$ ) de soluciones de CTAB a 25°C en presencia de  $\text{NaNO}_3$ .

[CTAB] * $10^2$	$\eta/\eta_0$	$\eta/\eta_0$	$\eta/\eta_0$	$\eta/\eta_0$
	$\text{NaNO}_3$ 0,20 M	$\text{NaNO}_3$ 0,16	$\text{NaNO}_3$ 0,12 M	$\text{NaNO}_3$ 0,10M
0,8	1,1	-	-	-
1,0	1,7	1,3	1,2	1,0
2,0	4,8	3,0	1,8	-
3,0	7,2	-	-	1,5
3,2	-	6,1	-	-
4,0	35	-	6,7	-
5,0	96	-	-	-
6,0	160	39	13	2,9
7,0	-	-	-	4,5
8,0	770	182	32	6,4
9,0	1170	-	-	7,2
10	1250	454	94	-
12	3080	1160	263	17
14,4	-	-	673	-
15	7060	2780	-	34
16	-	-	1350	-
17	-	4900	-	-
18	-	-	-	90
19	-	7580	-	-
20	-	-	-	292

Allí se observa que  $\eta_{sp}/C$  aumenta suavemente en la zona de bajas concentraciones para después aumentar bruscamente. Este efecto es mayor, mientras mayor es la concentración de bromuro agregado. En todo caso, la forma de la curva es totalmente diferente a la que muestran soluciones de polielectrolitos en las que  $\eta_{sp}/C$  o es constante o varía linealmente con la concentración (31).

El inmenso aumento de las viscosidades de las soluciones de CTAB sugiere la necesidad de estudiar el efecto de otros contraiones sobre las viscosidades de soluciones de CTAB. De particular interés es el efecto que pudiesen tener contraiones como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{TOS}^-$  cuyas interacciones con micelas de CTA han sido previamente medidas. (30).

Es así como en la tabla III.2 se muestra la variación de  $\eta/\eta_0$  para diferentes soluciones de CTAB en presencia de varias concentraciones constantes de  $\text{NaNO}_3$ . En la fig. III.2 se muestra la variación de  $\eta_{sp}/C$  con la concentración de CTA para los valores de la tabla III.2.

En los resultados de la figura III.2 y en las tablas III.1 y III.2 se observa que las viscosidades aumentan en forma mucho más acentuada con nitrato que con bromuro.

El comportamiento observado para los sistemas antes descritos en la fig. III.2, es totalmente diferente al que describieron los autores Sato y Tyuzyo (15) para sistemas micelares en ausencia de sal. Dichos autores encontraron que  $\eta_{sp}/C$  variaban sólo ligeramente con la concentración de detergente.

También, el comportamiento de los sistemas anteriores es diferente del que generalmente presentan polielectrolitos flexibles en los cuales la  $\eta_{sp}/C$  aumenta a medida que disminuye la fuerza iónica. En dichos sistemas generalmente se cumple la relación de Fuoss y Strauss (31) representada por la ec. III-1

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1 + BV\sqrt{C}} \quad \text{III-1}$$

en que A y B son constantes.

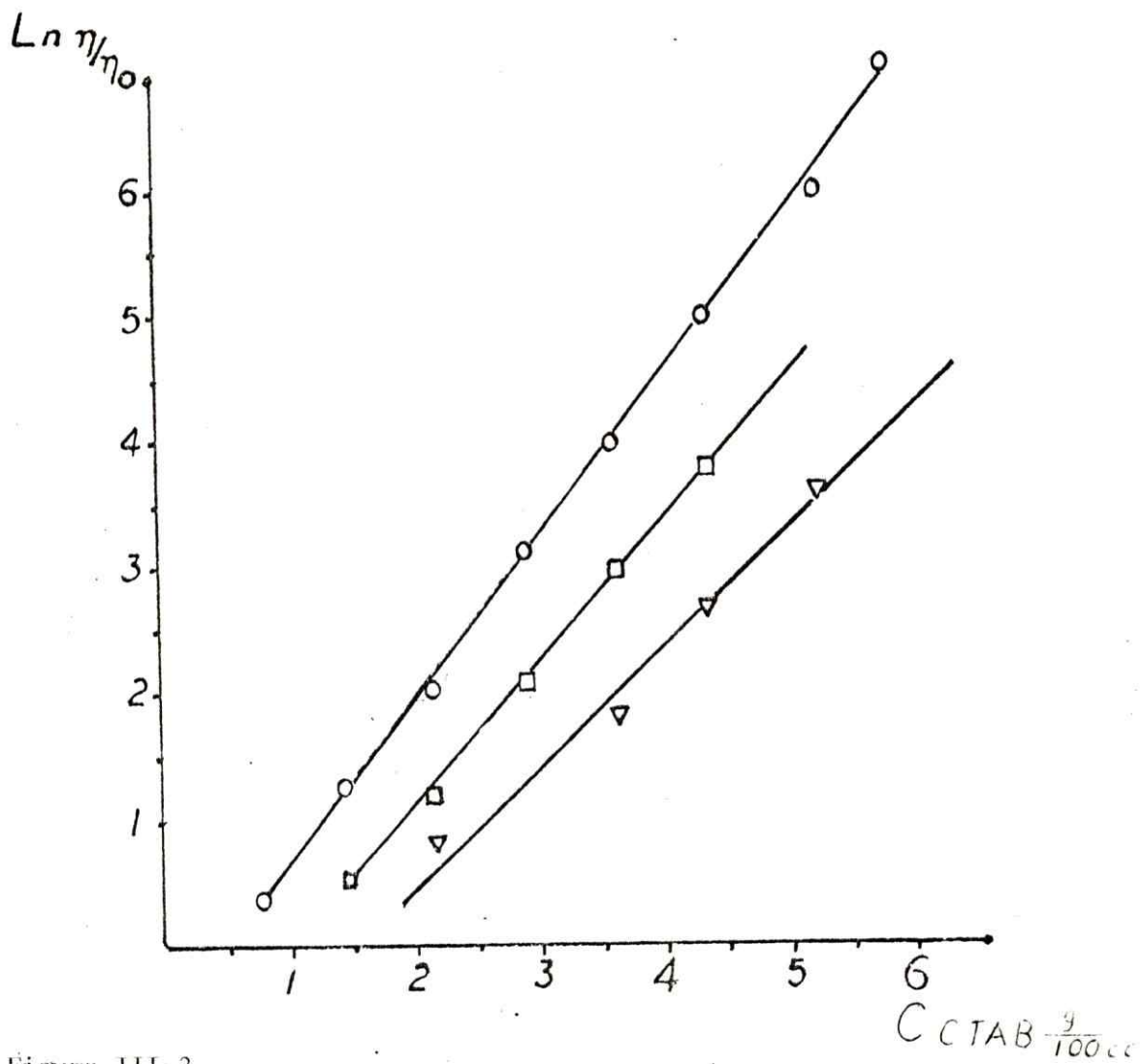


Figura III.3

$\ln(\eta/\eta_0)$  para soluciones de CTAB en presencia de NaBr, en función de la concentración de CTAB.

- NaBr 0,16 M
- NaBr 0,12 M
- ▽ NaBr 0,10 M

Los datos experimentales tampoco concuerdan con la ecuación III.2 de Jones y Dole (32) que se cumple en soluciones de electrolitos moderadamente concentradas.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A_1 \sqrt{C} + A_2 C \quad \text{III.2}$$

en que  $A_1$  es una constante que depende del solvente y de la carga iónica y  $A_2$  es una constante característica de cada electrolito. Por ej., para NaBr estas constantes serían  $A_1$ : entre 0,1 a 0,05 y  $A_2$ : 0,05 de modo que a concentraciones de NaBr tan altas como 2M, la viscosidad relativa no iría más allá de valores de 1,3 cpoise, en circunstancias que los valores que se informan aquí llegan a valores superiores a 500 cpoise.

La observación de la forma de las curvas presentadas en fig. III.1 y III.2 sugieren que  $\eta_{rel}$  pudiese ser una función exponencial de la concentración de detergente, para cada concentración de sal y para cada tipo de contracción. Dicha relación se muestra en la fig. III.3 para el sistema CTAB y NaBr como sal agregada.

En la fig. III.3 se observa que la relación propuesta se cumple con un buen factor de correlación. Los coeficientes de correlación se muestran en el apéndice 2.

La pendiente de las rectas es mayor mientras mayor es la concentración de sal agregada. Estas debieran pasar por el origen, pues cuando  $C$  tiende a 0,  $\eta/\eta_0$  tiende al valor de la viscosidad de la solución acuosa de sal que es prácticamente uno. La linealidad de las rectas de la Fig. III.3 y III.4 comenzaría a un determinado valor de  $C$ , bajo el cual las rectas se curvarían para permitir que  $\ln \eta/\eta_0 = 0$  a  $C = 0$ .

En la fig. III.4 se muestran los resultados de la tabla III.2 de acuerdo con la relación exponencial propuesta para el sistema CTAB +  $\text{NaNO}_3$ .

Es interesante destacar que los sistemas hasta aquí estudiados siguen una ley exponencial desviándose del comportamiento experimental de los sistemas más conocidos como por ejemplo, electrolito polimérico.

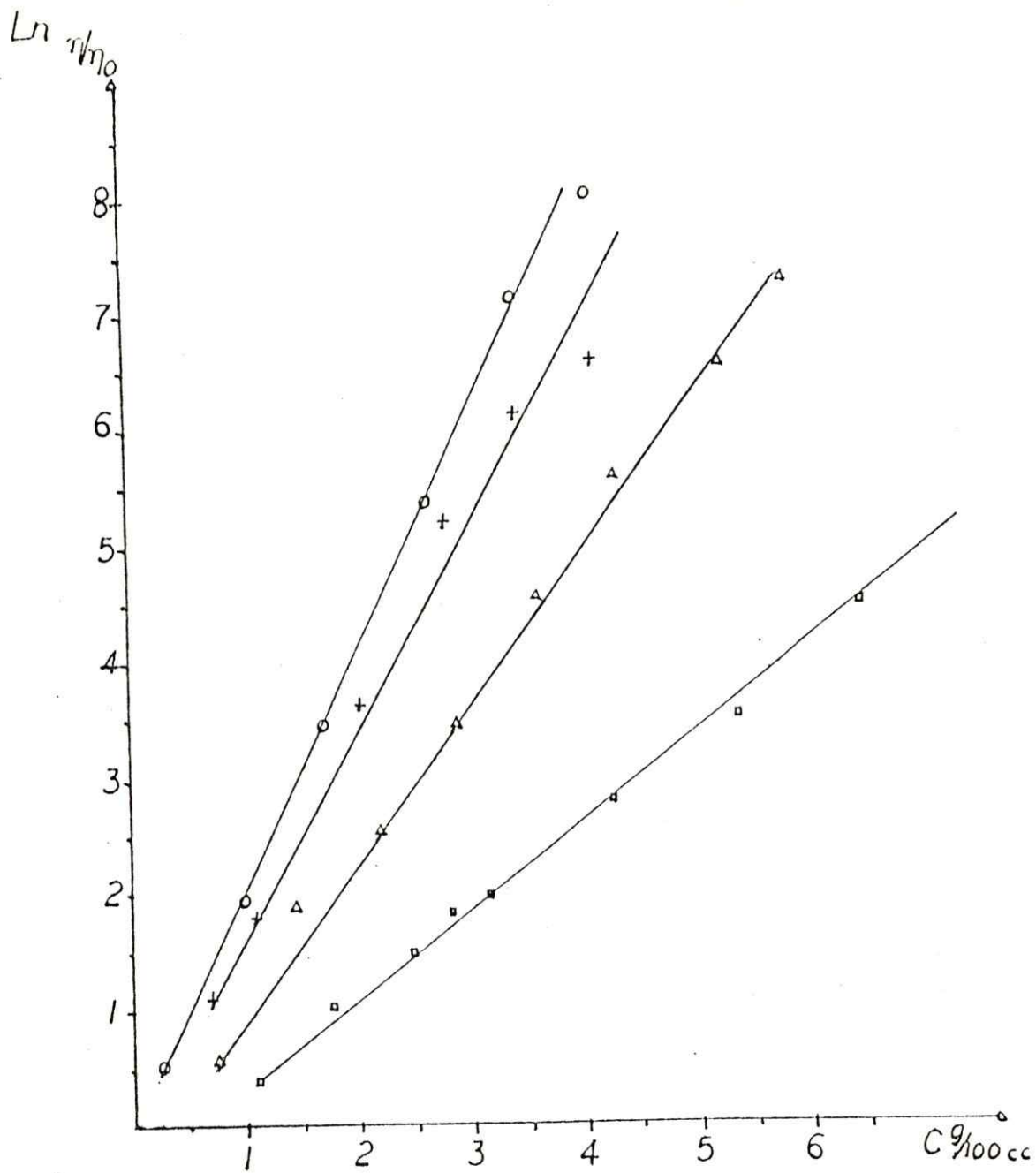


Figura III.4

$\text{Ln}(\eta/\eta_0)$  para soluciones de CTAB en presencia de  $\text{NaNO}_3$ , en función de la concentración real de detergente. (C) en  $\text{g}/100 \text{ cc}$ . (33).

- $\text{NaNO}_3$  0,2 M
- +  $\text{NaNO}_3$  0,16 M
- △  $\text{NaNO}_3$  0,10 M
- $\text{NaNO}_3$  0,08 M



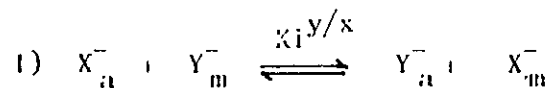
Dado la complejidad de los sistemas que se estudian en el presente trabajo, surge la necesidad de determinar la concentración real de las especies que se encuentran en solución, cuando a dicha solución se le ha agregado un contraión diferente del detergente. Este cálculo puede realizarse teniendo conocimiento de los valores de las constantes de intercambio iónico (30) y se presentan a continuación.

Quando a una solución micelar compuesta por micelas iónicas se le agrega una sal que contenga un contraión diferente al perteneciente a las micelas iniciales, se produce un intercambio entre los diferentes contraiones presentes de suerte que la micela resultante contiene a ambos contraiones en proporción que depende de la constante de intercambio  $K_i$  existente entre ellos.

Dichas constantes de intercambio han sido medidas (30) y contando con estos valores fue posible expresar la concentración del detergente en términos de su real composición para cada concentración de la sal agregada (33).

El análisis realizado para obtener la concentración real de detergente es nuevo, aplicable a cualquier solución micelar en presencia de sal y consiste en lo siguiente:

Si se tiene un sistema micelar como CTAX y se le agrega una sal como MY en que  $Y^-$  y  $X^-$  representan los contraiones y M el catión metálico, se pueden establecer las siguientes ecuaciones:



$$\text{en que } K_i^{y/x} = \frac{X_m^- \cdot x \cdot Y_a^-}{X_a^- \cdot x \cdot Y_m^-}$$

111.3

donde los subíndices a y m corresponden a la fase acuosa y micelar respectivamente.

2. Sea la fracción de contraiones X unido a la micela =  $\underline{a}$

$$xX_m^- = a = X_m^- / (1 - \alpha) D_m; \text{ luego}$$

$$xY_m^- = (1-a) = Y_m^- / (1 - \alpha) D_m$$

3.  $Xa^- + X_m^- = CTA_{\text{total}}$

4.  $Y^-_{\text{total}} = Y_a^- + Y_m^-$

$$D_m = CTA_t - CMC$$

Con este conjunto de ecuaciones se puede obtener las expresiones correspondientes a cada uno de los términos de la constante  $K_i$ , tal que

$$[X_m^-] = a(1 - \alpha) D_m$$

$$[Y_m^-] = (1 - a)(1 - \alpha) D_m$$

$$[Y_a^-] = [Y_t^-] - [(1 - a)(1 - \alpha) D_m]$$

de modo que:

$$K_i^{y/x} = \frac{(1 - a) [CTA_t - a(1 - \alpha)] D_m}{a [Y_t^- - (1 - a)(1 - \alpha) D_m]} \quad 111.4$$

En esta forma, conocido el valor de  $K_i^{y/x}$ , de  $CTA_t$  y de  $Y_t^-$  se puede calcular el valor de  $\underline{a}$  que satisfaga la ecuación 111.4.

Los resultados de estos cálculos se incluyen en tablas en el apéndice final. Al comparar las fig. 111.3 con la 111.4, de nuevo se observa que el efecto del  $\text{NaNO}_3$  como sal agregada es mayor que el efecto del  $\text{NaBr}$ , probablemente debido a que el contraión  $\text{NO}_3^-$  está más unido a la superficie

micelar que el  $\text{Br}^-$  (30). Si esto fuese así, cabría esperar que al agregar aniones que presenten un mayor grado de unión a las micelas de CTAB, se obtengan aumentos de viscosidades aún mayores.

En la tabla III.3 y Fig. III.5 se muestran los resultados de  $\eta$  rel. al agregar p-toluensulfonato de sodio a soluciones de CTAB.

Allí se observa que los aumentos en las  $\eta$  relativas son, como se esperaba, enormes si se les compara con los producidos por  $\text{Br}^-$  ó  $\text{NO}_3^-$ . El efecto de NaTOS es más impresionante aún, si se considera que los aumentos en la viscosidad comienzan a concentraciones mucho menores que en el caso de  $\text{NO}_3^-$ . Este hecho ya estaría indicando que el efecto de los contraiones sobre la viscosidad de las soluciones micelares es altamente dependiente de la naturaleza química de ellos y, en especial, de sus características hidrofóbicas que en el caso de  $\text{TOS}^-$  corresponderían al residuo p-metil beneno.

Para tener un cuadro de comparación que permita comprender mejor el sistema anterior, se midieron las viscosidades rel. de CTATOS en ausencia de sal agregada. Las viscosidades de estas soluciones resultaron ser altamente dependientes de la velocidad de flujo y por ende muestran un comportamiento tixotrópico y no newtoniano que generalmente corresponde a sistemas compuestos por partículas asimétricas y elongadas. Los resultados para este sistema se muestran en la tabla III.4.

En este punto es necesario hacer notar con especial énfasis que las altas viscosidades que muestran las soluciones de CTATOS son propias de ellas mismas sin necesidad de otras sales.

Resulta interesante resaltar que si bien las viscosidades de CTATOS sólo son altas, son sin embargo, menores que las de soluciones de CTAB + TOSNa (tabla III.3) en condiciones de concentraciones comparables. Por ejemplo, CTATOS 0,05 M presenta un valor de  $\eta/\eta_0$  de 7000 cpoise mientras que el valor de  $\eta/\eta_0$  de CTAB 0,05 M en presencia de NaTOS 0,05 M es de 37000 cpoise.

TABLA III.3

Viscosidades relativas a 25°C de soluciones de CTAB en presencia de NaTOS 0,05 M.

CTAB · 10 <sup>2</sup>	$\eta/\eta_0$
0,2	1,7
0,5	12
2,0	34
3,0	2770
4,0	9560
5,0	37000
6,0	94000
7,5	100000

TABLA III.4

Viscosidades relativas de soluciones de CTATOS a 25°C.

$[\text{CTATOS}] \times 10^2$	$\eta / \eta_0$
1,0	1,0
2,0	8,0
3,0	150
4,0	1100
5,0	7000
5,0	16000 (a)

(a) en presencia de NaBr 0,05 M

TABLA III.5

Viscosidades relativas de soluciones de CTAB a 25°C en presencia de bencensulfonato de sodio (NaBS) 0,06 M.

$[\text{CTAB}] \times 10^2$	$\eta / \eta_0$
3,0	200
4,0	1040
5,0	1530
6,0	3400
8,0	7200

TABLA III.6

Viscosidades relativas  $\eta / \eta_0$  a 25°C de soluciones de CTAB 0,05 M, en presencia de NaTOS.

[NaTOS]	$\eta / \eta_0$
0,06	17000
0,08	8600
0,10	7000

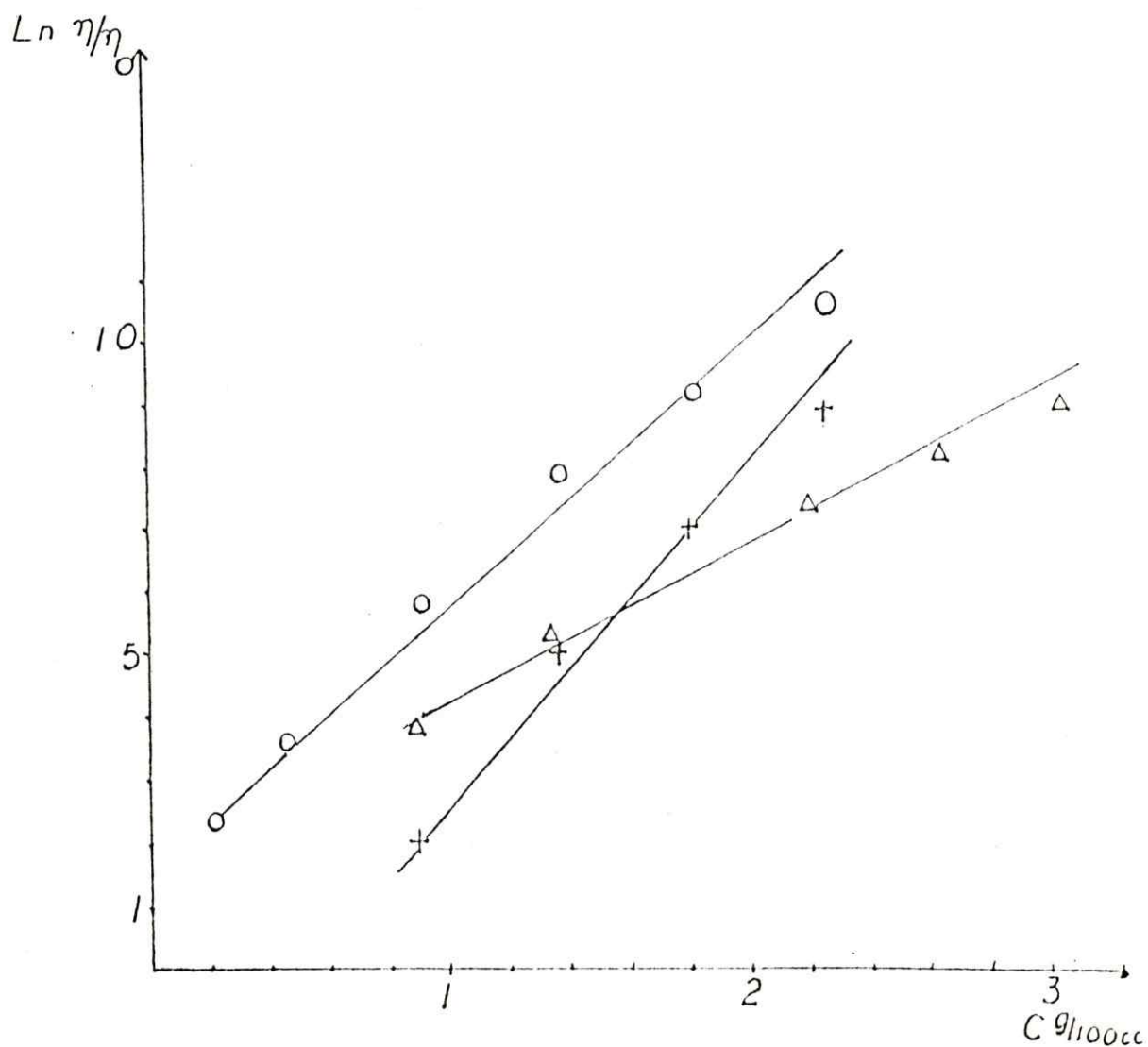


Figura E11.5

$\text{Ln}(\eta/\eta_0)$  para soluciones de CTAB en presencia de NaTOS 0,05 M en presencia de NaBS 0,06 M y para soluciones de CTATOS en función de la concentración real de detergente.

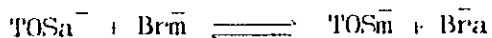
○ NaTOS 0,05 M

△ BSNa 0,06 M

+ CTATOS



Los resultados anteriores pueden ser discutidos de acuerdo con la constante para el intercambio iónico representada en este caso por la ecuación:



cuyo valor de acuerdo a la ref. (30) es de 19 y en base a las ecuaciones III.3 y III.4 los cálculos muestran que para CTAB 0,05 M + TOS 0,05 M, la concentración real de CTATOS sería de 0,0487 M, valor cercano al de CTATOS 0,05 M; el menor valor de la viscosidad relativa de este último sistema podría deberse al hecho de que la fuerza iónica de la solución es menor.

En contraposición a los altos valores de las viscosidades que muestran las soluciones de CTATOS, las soluciones de CTAB, CTACl ó de CTANO<sub>3</sub> no muestran cambios apreciables en sus viscosidades aún a concentraciones muy altas (16).

Otro anión grande, polarizable, con cierto carácter hidrofóbico que debería presentar un comportamiento semejante al descrito para TOS<sup>-</sup> es el bencensulfonato (BS<sup>-</sup>), de modo que se midieron las viscosidades relativas de soluciones de CTAB en presencia de BS de Na, cuyos resultados se muestran en la tabla III.5.

Como se esperaba, en éste caso los aumentos en las viscosidades son también considerables. Se puede comparar el efecto de estos 3 últimos sistemas analizando la figura III.5 en la que se muestran la variación de  $\ln \eta/\eta_0$  en función de C para CTAB + BSNa, CTAB + TOSNa y para CTATOS.

En la fig. III.5 se observa que la mayor pendiente se obtiene cuando a soluciones de CTAB se agrega TOS 0,05 M; la pendiente de CTATOS es muy semejante a la anterior pero este sistema presenta en general valores de viscosidades relativas menores. La pendiente para BS 0,06 M es un poco menor.

El comportamiento reológico y catalítico de soluciones de CTAB en presencia de NaTOS ya había sido considerado como muy extraño por Se - púlveda y Buntón (51), quienes habían informado que a CTAB cte y

variando la concentración de TOS<sup>-</sup> agregado, las viscosidades de las soluciones pasaban por un máximo y luego disminuían bruscamente. Dichas mediciones fueron efectuadas a presión atmosférica en viscosímetros de distintos diámetros capilares sin considerar el efecto que la velocidad de flujo pudiese tener en los valores de la viscosidad relativa de dichas soluciones y que derivan de la no newtonicidad de su comportamiento reológico. Con el objeto de comprobar si en las condiciones experimentales de este trabajo se mantenía dicho comportamiento se efectuaron mediciones de viscosidades a 25,0°C, las cuales se muestran en la tabla III.6.

De esa tabla se observa que a medida que aumenta la concentración de TOS por sobre la relación 1:1 con respecto al detergente, hay una disminución de la viscosidad, pero que en ningún caso corresponde a la drástica disminución observada primeramente por Sepúlveda y Buntón (51) la que fundamentalmente se debería al hecho de no controlar la velocidad de flujo.

A pesar de ello, los datos de la Tabla III.6 aún apuntan a que dicha disminución existe cuando se han tomado las providencias para evitar la incidencia de la velocidad de flujo en los valores de  $\eta/\eta_0$ . Estas observaciones estarían de alguna forma indicando que contraiones con carácter hidrofóbico como el TOS<sup>-</sup> influirían en forma diferente en las propiedades micelares que contraiones netamente hidrofílicos. Estos últimos estarían ubicados en la capa de Stern, mientras los primeros por poseer un grupo hidrofóbico, estarían más inmersos en la micela afectando sus propiedades en mayor grado.

En este contexto cabe hacer un análisis de la relación que pudiese existir entre la magnitud de la interacción entre los contraiones y las micelas y los resultados viscosimétricos aquí obtenidos.

El grado de interacción de los diferentes contraiones a micelas catiónicas ha sido caracterizado mediante el cambio de energía libre ( $\Delta \mu$ ) que ellos experimentan al pasar desde la fase acuosa a la superficie micelar (30). Los valores de  $\Delta \mu$  obtenidos de las referencias anteriores se resumen en la tabla III.7.

TABLA 111.7

Energías libres de transferencia de aniones desde agua a micelas (30).

Anión	$-\Delta\mu \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
TOS <sup>-</sup>	5,89
BS <sup>-</sup>	5,54
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,14
Br <sup>-</sup>	4,10
Cl <sup>-</sup>	3,17

Los valores de  $\Delta \mu$  mostrados en la tabla III.7 parecerían indicar que mientras mayor es el grado de unión a la micela del contraión de la sal agregada, mayor es el efecto en las viscosidades. Así, para CTAB, el efecto sigue la serie  $\text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{BS}^- < \text{TOS}^-$ . Dicha ordenación corresponde al aumento en  $\Delta \mu$ .

Con el objeto de constatar que el efecto en las viscosidades del tipo de contraión agregado depende del contraión inicialmente presente en la solución micelar, es que se midieron las viscosidades de CTACl a 25,0°C en presencia de  $\text{NaNO}_3$  y de  $\text{NaBr}$  a diferentes concentraciones. Los resultados se muestran en la tabla III.8 y en la figura III.6.

En ellos puede observarse que las viscosidades relativas son mayores en los sistemas CTACl +  $\text{NaNO}_3$  que en los correspondientes de CTAB +  $\text{NaNO}_3$ . De modo que nuevamente se encuentra que mientras más negativa es el  $\Delta \mu$  del contraión agregado, mayor es el aumento en las viscosidades y en la pendiente de las curvas de  $\ln \eta/\eta_0$  versus  $C_m$ . El ión  $\text{Cl}^-$  tiene el valor más bajo de  $\Delta \mu$ , por lo tanto es dable esperar, de acuerdo a lo anterior, que la adición de  $\text{NaCl}$  a CTACl o a CTAB sólo produzca pequeños cambios en las viscosidades de esas soluciones. La tabla III.9, muestra los resultados obtenidos en estos sistemas.

De los resultados de la tabla III.9 resulta que para observar un aumento significativo de estos sistemas es necesario una alta concentración de  $\text{NaCl}$ .

Continuando con la misma idea, cabría esperar que en el sistema CTANO<sub>3</sub> +  $\text{NaNO}_3$  agregado, las viscosidades relativas también sean altas. Estos resultados se presentan a continuación en la tabla III.10 y en la fig. III.7. En ellos puede observarse que las viscosidades son muchísimo más altas, incluso más altas que para sistemas CTAB +  $\text{NaNO}_3$ . Tanto los resultados para los sistemas CTACl +  $\text{NaCl}$  como CTANO<sub>3</sub>, corroboran las ideas anteriormente dichas, en el sentido de una buena correlación entre el cambio de la propiedad reológica y los  $\Delta \mu$  de transferencia. Este último sistema presenta problemas de tixotropía, igual que las soluciones de CTATOS.

TABLA 111.8

Viscosidades relativas de soluciones de CTACl, en presencia de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaBr}$ .

$[\text{CTACl}] \cdot 10^2$	$\frac{\eta}{\eta_0}$ $\text{NaNO}_3$ 0,2 M	$\frac{\eta}{\eta_0}$ $\text{NaNO}_3$ 0,12 M	$\frac{\eta}{\eta_0}$ $\text{NaBr}$ 0,2 M
2,0	7,2	3,5	1,3
4,0	120	22	2,4
6,0	740	80	3,4
8,0	2130	290	4,0

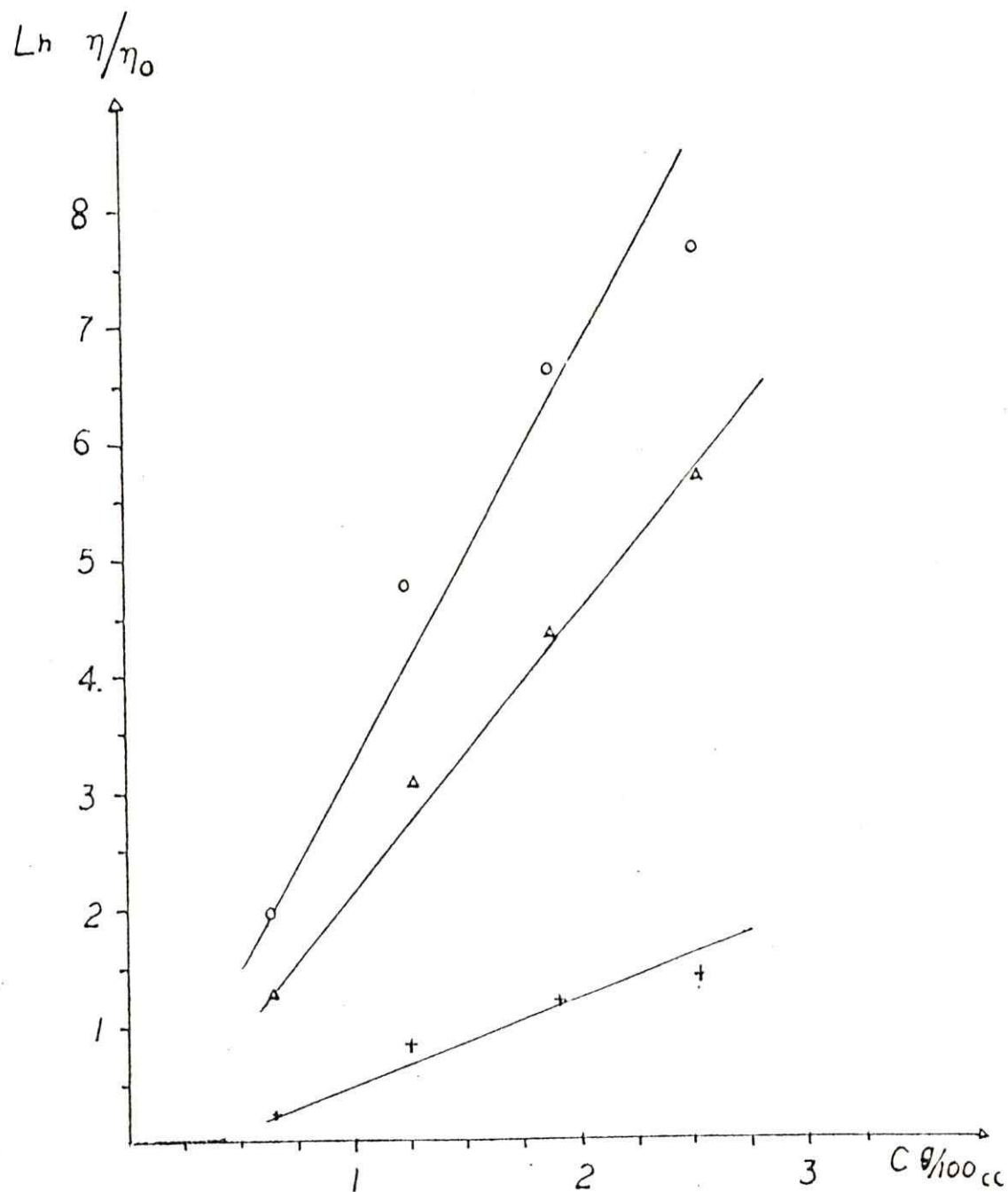


Figura 111.6

$\text{Ln } (\eta / \eta_0)$  para soluciones de CTACI en presencia de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaBr}$  en función de la concentración real de detergente  $C$ .

- $\circ \text{NaNO}_3$  0,2 M
- $\triangle \text{NaNO}_3$  0,12 M
- $+$   $\text{NaBr}$  0,2 M

TABLA III.9

Viscosidades relativas de detergente en presencia de NaCl a 25°C

		$\eta/\eta_0$
CTACl	0,1M + NaCl 0,1 M	1,0
CTAB	0,1M + NaCl 0,1 M	1,0
CTAB	0,1M + NaCl 1,0 M	2,3
CTAB	0,1M + NaCl 1,5 M	7,2

TABLA III.10

Viscosidades de  $\text{CFANO}_3$  a  $25^\circ\text{C}$  en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,2 M.

$[\text{CFANO}_3] \cdot 10^2$	$\eta / \eta_0$
3,2	29
4,0	68
5,0	220
6,0	454
7,5	1630
9,0	3550
10,0	3050



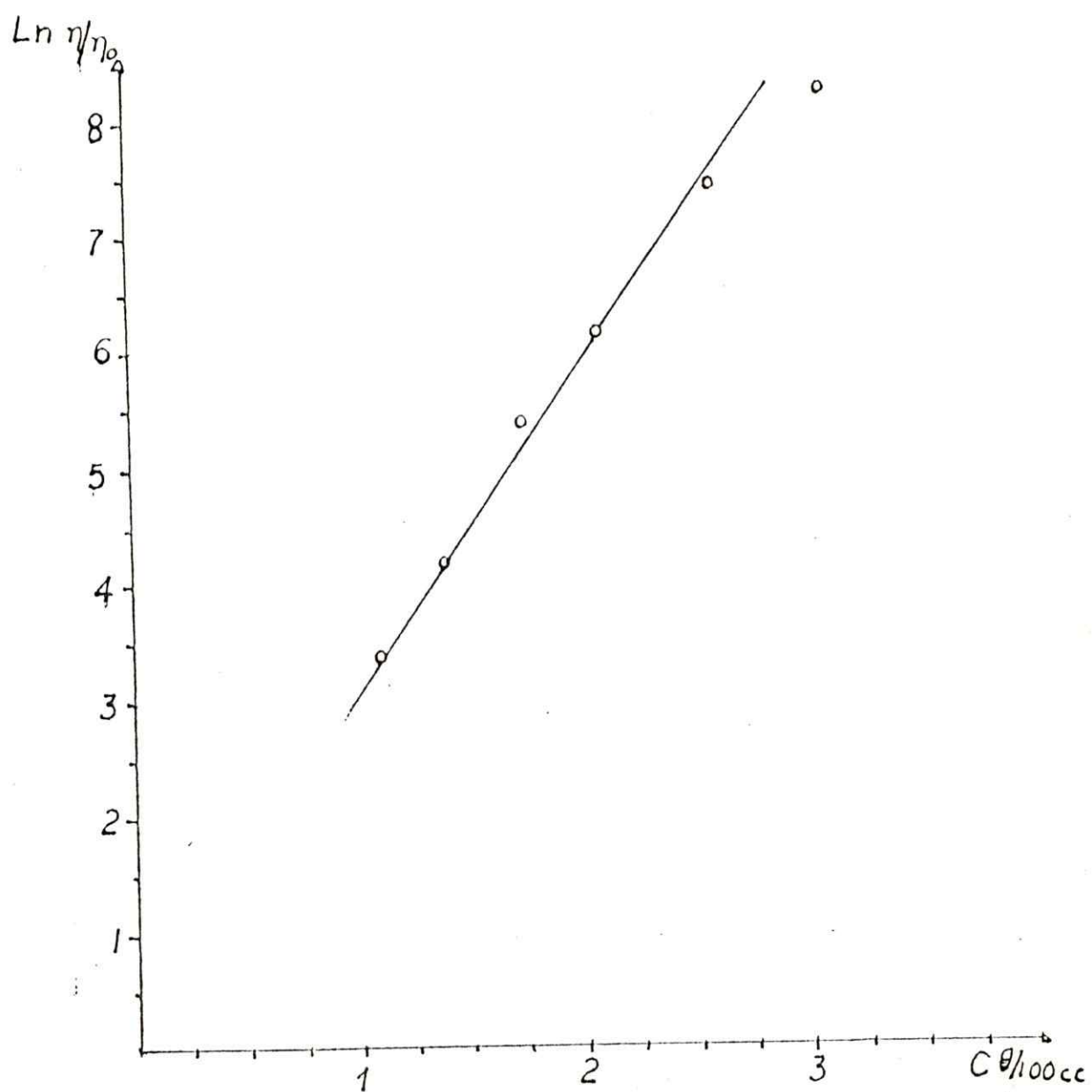


Figura III.7

$\text{Ln}(\eta / \eta_0)$  para soluciones de  $\text{CTANO}_3$  en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,12 M en función de la concentración de  $\text{CTANO}_3$ .

Hasta aquí los resultados se han referido a sistemas formados por micelas catiónicas de CTAX, por tanto es importante conocer si estos mismos efectos viscosimétricos también se presentan en micelas aniónicas tales como las de lauril sulfato de sodio (LS Na). En la tabla III.11 y figura III.8 se muestran los efectos de la adición de NaCl y HCl sobre las viscosidades de soluciones de DSNa. Allí se comprueba que estos sistemas también cumplen con la relación exponencial planteada anteriormente; el efecto que la adición de NaCl o HCl producen en soluciones de LSNa es menor que el que producen  $\text{NaNO}_3$  o  $\text{NaBr}$  en soluciones de CTAB. Esta diferencia puede atribuirse a que los valores de  $\Delta \mu$  de los iones  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{Br}^-$  a micelas de CTA son mucho más negativos que los de los iones  $\text{Na}^+$  o  $\text{H}^+$  a micelas de LSNa (34).

Con la idea, por una parte, de ver la extensión de la aplicación de la relación exponencial entre la viscosidad relativa y la concentración de detergente, y por otra, en la bibliografía existen valores para los números de agregación de micelas de CPiCl en presencia de sales agregadas (7) con los cuales es posible comparar los valores de viscosidades relativas obtenidas en este trabajo, se incluyen algunas mediciones de CPiCl con  $\text{KBr}$  0,32 M como sal agregada a  $30,0^\circ\text{C}$  debido a que a  $25^\circ\text{C}$  el CPi resultó ser insoluble en presencia de  $\text{KBr}$ . Aún a pesar de las diferencias en temperatura puede observarse que  $\text{NaNO}_3$  produce un mayor efecto en las viscosidades que  $\text{KBr}$ . Los resultados se muestran en la tabla III.12 y aunque son menores que los valores correspondientes para CTAB, de todos modos muestran que en CPi también es posible observar aumentos de viscosidades que siguen la ley exponencial anteriormente planteada.

Hasta aquí se han analizado los resultados de las viscosidades de los sistemas micelares en función de la concentración de detergente, manteniendo la concentración de sal agregada constante. La variación de las viscosidades a concentración de detergente constante y en función de la concentración de sal agregada también fue materia de interés. En la tabla III.13 se muestran los resultados de las viscosidades de soluciones de CTAB 0,1 M en función de la concentración de  $\text{NaNO}_3$  agregado.

TABLA III.11

Viscosidades relativas de soluciones de DSNa a 25°C en presencia de NaCl y HCl.

[D.SNa]·10 <sup>2</sup>	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$\frac{\eta}{\eta_0}$
	NaCl 0,8 M	NaCl 0,6 M	HCl 0,8 M	HCl 2 M
4,0	1,2	-	1,0	-
6,0	1,8	1,0	1,0	-
8,0	2,1	1,0	-	-
9,2	-	-	1,2	24
10	4,1	1,5	-	38
11	-	-	-	63
12	5,7	1,7	1,3	94
13	-	-	-	105
13,5	-	-	-	138
14	7,8	2,0	1,4	-
15	-	-	-	163
16	16,4	2,3	-	-
20	-	3,4	-	-

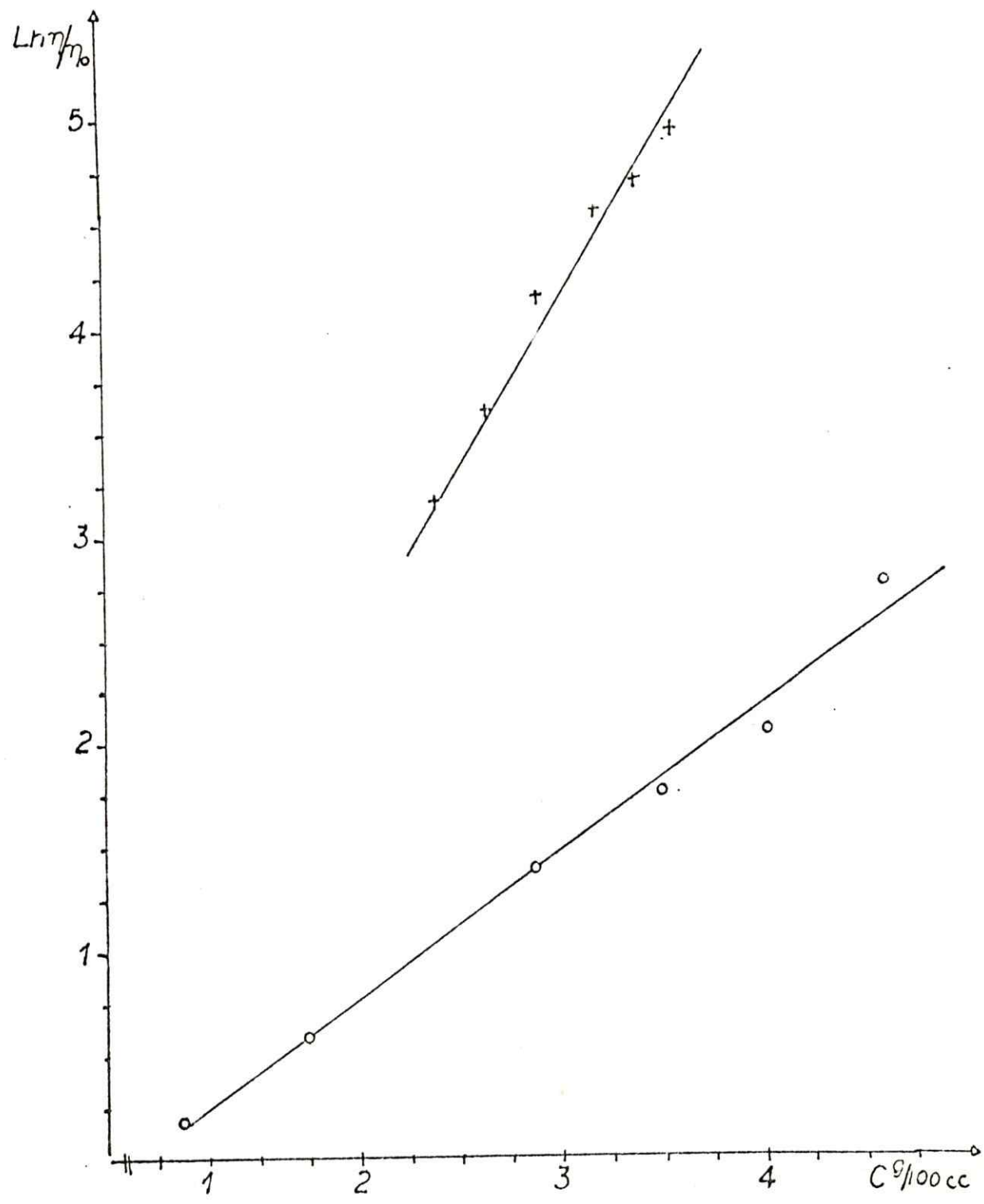


Figura III.8  
 $\text{Ln}(\eta/\eta_0)$  para soluciones de DSNa en presencia de NaCl y de HCl en función de la concentración real de detergente.

○ NaCl 0,8 M  
+ HCl 2M

Es interesante destacar que la fig. III.9 muestra que la relación exponencial se cumple si se mantiene constante la concentración de detergente y se varía la concentración de sal agregada. Las  $\eta/\eta_0$  relativas a concentración cero de detergente, o cero de sal son muy cercanas a 1,0 de modo que el  $\ln \eta/\eta_0$  debe ser prácticamente cero. El hecho que los interceptos de las rectas de las fig. III.3; III.5, III.6, III.8 no sean cero, indica que para que las viscosidades comiencen a aumentar se necesita de condiciones relativas de detergente y de sal muy particulares.

De todo lo anterior es ya posible concluir que la relación exponencial de la viscosidad relativa con la concentración se cumple en sistemas micelares tanto al mantener la concentración de sal agregada constante y variar la concentración de detergente como al aumentar la concentración de sal agregada a concentración de detergente constante.

Para interpretar dicha relación se puede recurrir a la información que se encuentra en literatura acerca del efecto de sales en sistemas micelares (6-10) (27). En general, la adición de sales produce una disminución de la carga residual en la superficie micelar y por lo tanto una disminución también de las repulsiones entre las cabezas. La magnitud de dicho efecto depende del grado de unión del contraión con la superficie micelar (17, 18). De este modo en algunos casos se informa que hay condiciones (de determinadas relaciones de concentración de detergente/sal agregada) en que pueden producirse transiciones de micelas esféricas a cilíndricas. Por ejemplo, J. Apell (7) informa que micelas de CPiBr en presencia de NaBr entre (0,2-0,8 M) sufre transiciones desde esféricas a cilíndricas, mientras que la adición de NaCl a dicho sistema no produce tales cambios. Si ellos ocurrieran así, deberían reflejarse en aumentos en la viscosidad de las soluciones por aumento en el parámetro de la ecuación 1.19. En esta forma se motiva a relacionar el estudio de J. Apell con mediciones de viscosidad en las mismas soluciones estudiadas por J. Apell. Los resultados están en la tabla III.12. Ellos muestran que la adición de NaCl a micelas de CPiCl deja la viscosidad prácticamente inalterada, mientras que la adición de NaBr produce un aumento apreciable de la viscosidad relativa.

TABLA III.12

Viscosidades relativas para cloruro de cetil piridinium, en presencia de KBr 0,32 M, de  $\text{NaNO}_3$  0,2 M y de NaCl 0,4 M.

$[\text{CPiCl}] \cdot 10^2$	$\frac{\eta}{\eta_0}$ KBr 0,32 M	$\frac{\eta}{\eta_0}$ $\text{NaNO}_3$ 0,2 M	$\frac{\eta}{\eta_0}$ NaCl 0,4 M
4,0	-	17	-
4,8	3,7	-	-
5,0	-	29	-
6,0	6,7	44	-
7,0	7,3	-	-
8,0	7,4	58	1,5
10	7,6	80	-



TABLA III.13

Variaciones relativas de soluciones de CTAB 0,1 M en presencia de diferentes concentraciones de  $\text{NaNO}_3$ .

$[\text{NaNO}_3]$	$\eta / \eta_0$
0	1,0
0,02	1,0
0,04	1,7
0,06	2,4
0,08	9,0
0,10	-
0,12	95
0,16	454
0,20	1250



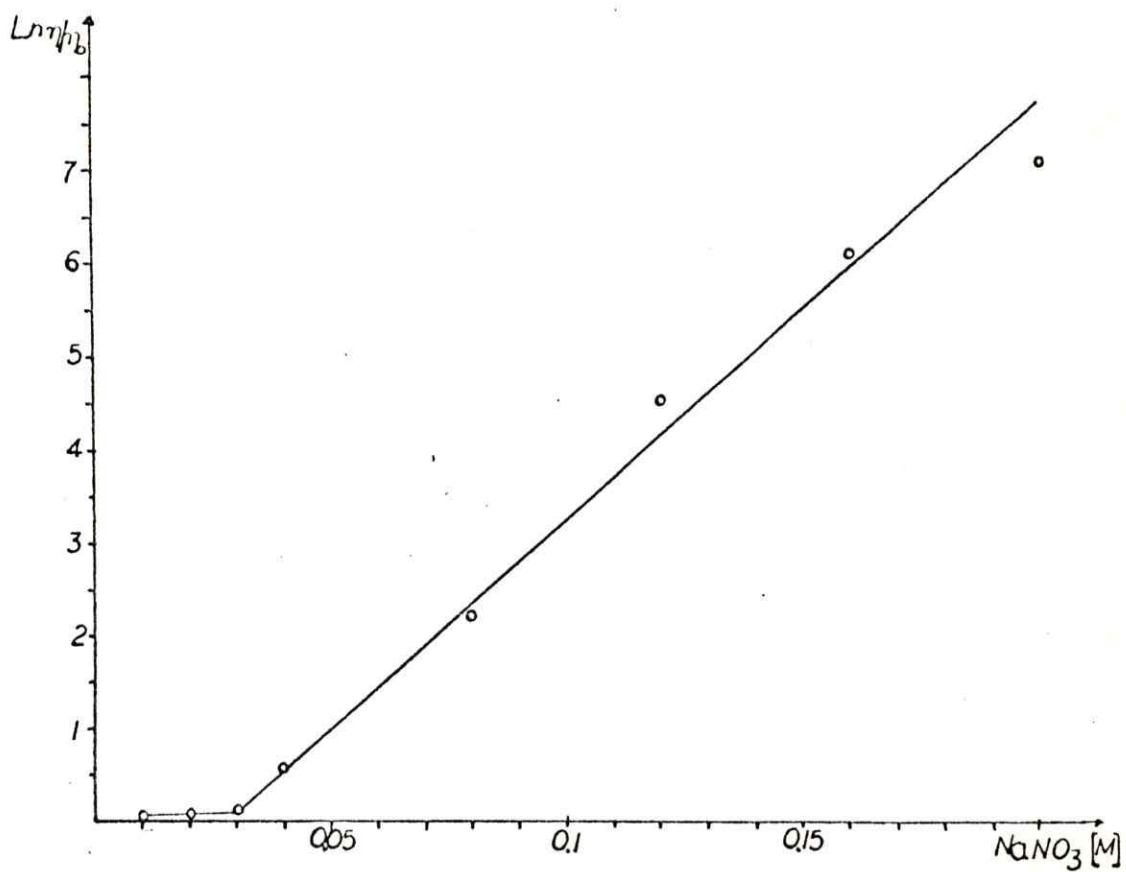


Figura III.9

$\text{Ln } \eta/\eta_0$  para soluciones de CTAB 0,1 M en presencia de  $\text{NaNO}_3$   
en función de la concentración de  $\text{NaNO}_3$  agregado.

en la misma región de concentraciones en que se plantea la existencia de equilibrios sucesivos entre micelas esféricas y cilíndricas (7).

Los antecedentes anteriores parecerían indicar que es muy probable que los marcados aumentos en las viscosidades de los sistemas estudiados en este trabajo, tengan relación con los sucesivos equilibrios entre micelas esféricas y cilíndricas. (7-10). Dichos cambios de forma estarían relacionados con la viscosidad a través de la ecuación 1.19.

Los aumentos en el parámetro  $v$  (relacionado con la geometría de los elipsoides de revolución oblato a prolato), serían los responsables del aumento de la viscosidad en los sistemas micelares en presencia de concentraciones relativamente altas de sales agregadas.

Este aspecto, se discutirá con mayor detalle en la próxima sección.

### III. 2. Determinación de la viscosidad intrínseca

Tal como se dijo al comienzo, la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , es uno de los parámetros más importantes que pueden obtenerse de mediciones viscosimétricas ya que el está íntimamente relacionado con el peso molecular del soluto y por ende con su tamaño. Por ello aquí se intenta obtener  $[\eta]$  de los resultados experimentales con el objeto de usarla para calcular el pesos moleculares y tamaños micelares.

Cabe destacar que la medición experimental de pesos y tamaños micelares es tremendamente difícil y sólo técnicas muy costosas y laboriosas permiten hacerlo, por ej. QELS. Resulta entonces que sí con una técnica tan simple como la viscosimétrica fuese posible determinar tamaños micelares, ello significaría un importante aporte para el estudio de estos y otros sistemas similares.

La viscosidad intrínseca está dada por

$$\lim_{c \rightarrow 0} \{\eta\} = [\eta] \quad \text{III.5}$$

donde  $\{\eta\}$  la viscosidad inherente es definida como:

$$\{\eta\} = \ln \frac{\eta/\eta_0}{c} \quad \text{III.6}$$

Teniendo presente estas relaciones se pensó que se podría obtener  $\{\eta\}$  del intercepto de las curvas resultantes al graficar  $\ln \frac{\eta/\eta_0}{c}$  versus  $C$ .

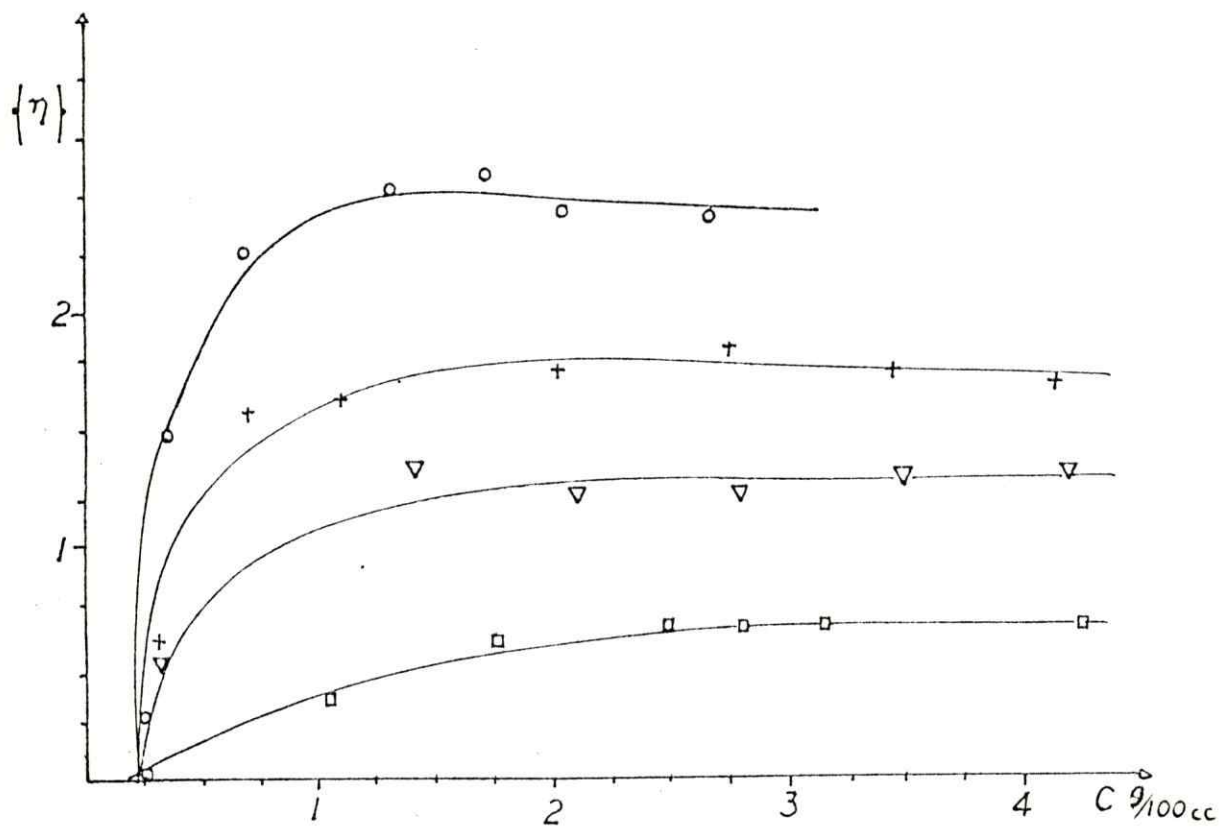


Figura III.10

Variación de la viscosidad inherente  $\{\eta\}$  de soluciones de CTAB en presencia de  $\text{NaNO}_3$  en función de la concentración real de detergente.

- $\text{NaNO}_3$  0,2 M
- +  $\text{NaNO}_3$  0,16 M
- ▽  $\text{NaNO}_3$  0,12 M
- $\text{NaNO}_3$  0,08 M

En las figuras III.10 a III.13 se encuentran graficadas las  $\{\eta\}$  versus  $C$ .

Dichas figuras muestran claramente una zona de concentración de detergente más allá de la cual  $\{\eta\}$  permanece constante. Dado que las unidades de  $\{\eta\}$  son  $\text{cc/gr}$  los valores de  $\{\eta\}$  podrían ser considerados como volumen hidrodinámico/g. Por lo tanto, las figuras anteriores se pueden interpretar como zonas en que el volumen hidrodinámico aumenta y luego permanece constante.

Existen muchas evidencias en la literatura de que la adición de sales a soluciones micelares trae como consecuencia un aumento del tamaño y cambios de la forma micelar (6-10). Dicho aumento pareciera ocurrir en un rango estrecho de concentraciones de sal y es así que algunos autores hablan de una segunda CMC ( $\text{CMC}_{11}$ ), la que correspondería a una transición del tamaño y forma micelar, desde micelas esféricas a cilíndricas. También se sabe que soluciones que contengan partículas elongadas y de gran tamaño exhiben una alta viscosidad.

En base a las consideraciones anteriores es lícito suponer que el aumento de viscosidades que se produce al agregar una sal a una solución micelar es debido a que las micelas aumentan de tamaño y pasan desde micelas esféricas a cilíndricas a determinadas concentraciones.

Las soluciones que contienen micelas esféricas o solamente monómeros ( $C < \text{CMC}$ ) poseen una viscosidad prácticamente igual a 1. Por lo tanto, en estas condiciones de detergentes la extrapolación a  $C \rightarrow 0$  no tiene sentido, ya que no existirían micelas cilíndricas responsables del aumento de la viscosidad.

Por lo tanto, en toda aquella zona de concentraciones en que  $\{\eta\}$  permanece constante (fig. III.10 a III.13) es posible considerar que dicho valor debe corresponder al valor de la viscosidad intrínseca que le correspondería a micelas de un tamaño mayor que las esféricas.

En las figuras anteriores se observa que a igual fuerza iónica (0,16M) (fig. III.13), el volumen hidrodinámico es mucho mayor con  $\text{NaNO}_3$  como sal agregada que con  $\text{NaBr}$ ; a su vez, los volúmenes hidrodinámicos resultan

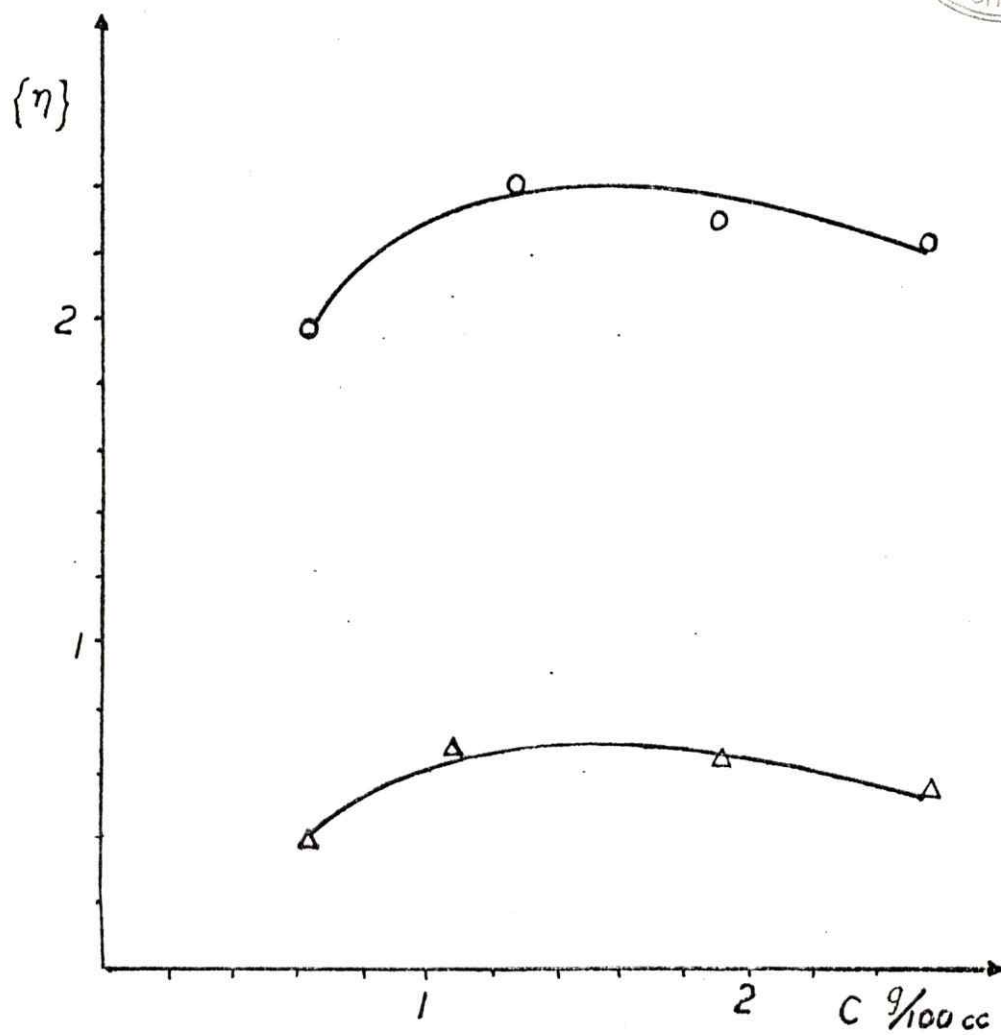


Figura III.11

Variación de la viscosidad inherente  $\{\eta\}$  de soluciones de CTACI en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,12 M y  $\text{NaBr}$  0,2 M en función de la concentración real de detergente.

○  $\text{NaNO}_3$  0,12 M

△  $\text{NaBr}$  0,2 M

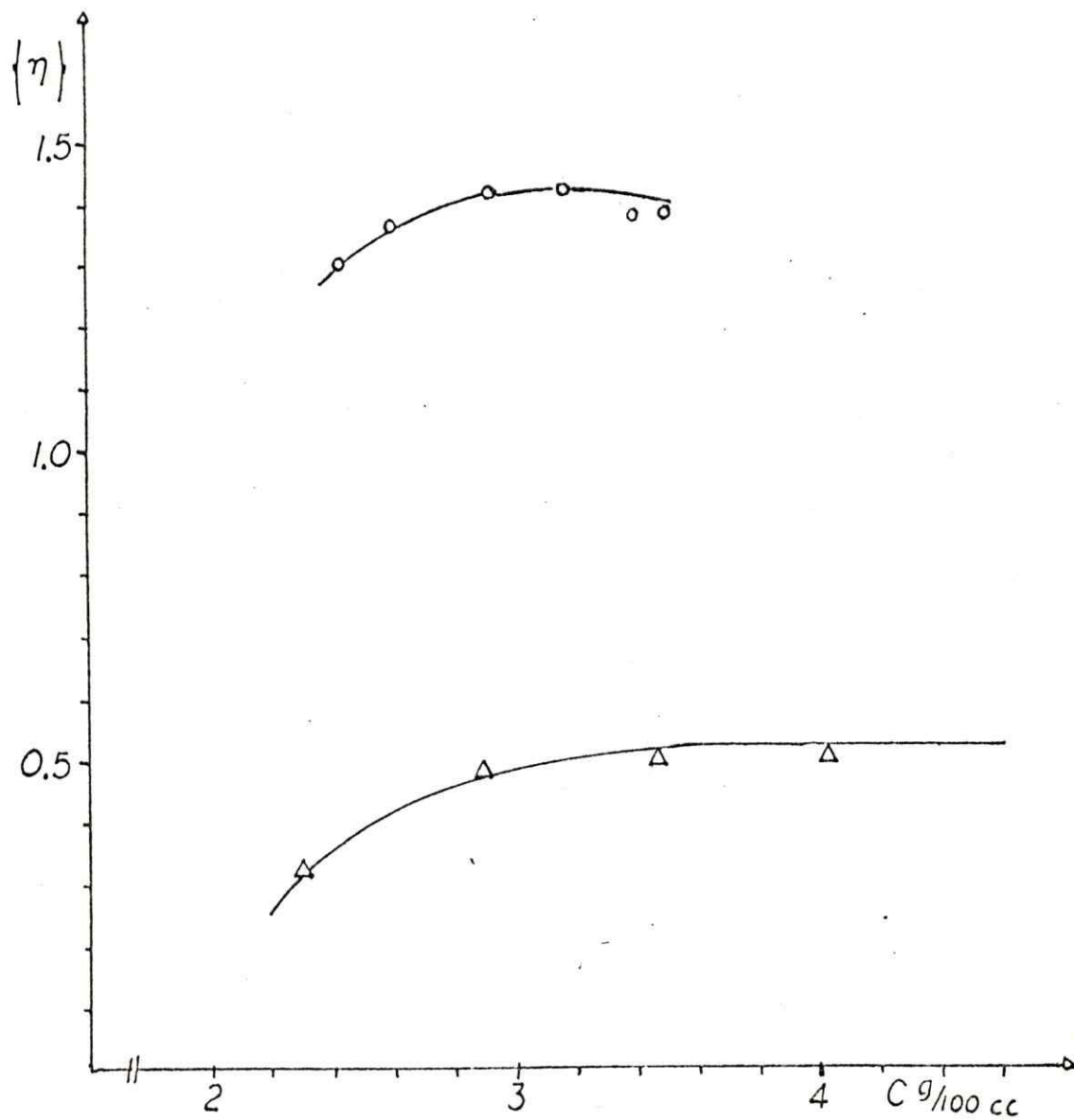


Figura III.12

Variación de la viscosidad inherente de soluciones de LSNa en presencia de HCl 2M y de NaCl 0,8M en función de la concentración real de detergente.

○ HCl 2M

△ NaCl 0,8 M



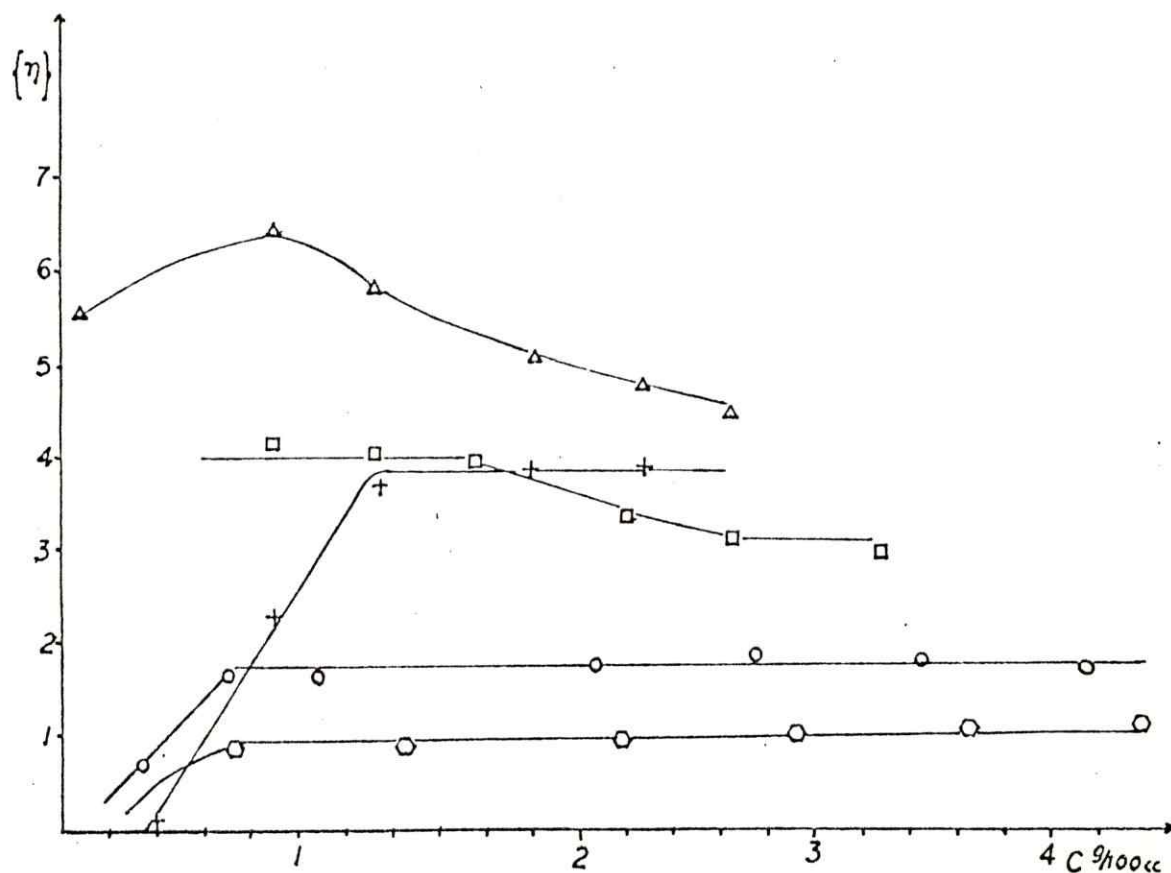


Figura III.13

Variación de la viscosidad inherente de soluciones de CTAB en presencia de

$\Delta$  NaTOS 0,05 M

$\square$  NaBS 0,06 M

$\circ$  NaNO<sub>3</sub> 0,16 M, y

$\circ$  NaBr 0,16 M en función de la concentración real de detergente.

$+$  Viscosidad inherente de soluciones de CTATOS en función de la concentración de detergente.

aún mayores que los anteriores cuando la sal agregada es NaTOS o NaBS a pesar de que su concentración es sustancialmente menor.

El análisis que se realiza a continuación está basado, de acuerdo a lo anterior, en suponer que la viscosidad intrínseca corresponde a la extrapolación a cero concentración de detergente de la segunda parte de los gráficos  $\{\eta\}$  vs  $C$ , en donde se supone que las micelas han pasado de esféricas a cilíndricas.

Conocida  $\{\eta\}$  se puede determinar el parámetro  $v$  a través de la relación (31) (1):

$$[\eta] = \frac{\bar{V} v}{100} \quad \text{III.7}$$

donde  $\bar{V}$  es el volumen específico del solvente.

Conocido el parámetro  $v$  se puede determinar la relación de ejes  $p$  que le correspondería a la partícula hidrodinámica media, si se supone que ésta corresponde a un elipsoide de revolución tipo prolato (36) (ec. 1.29). Los valores correspondientes a  $p$  para los distintos valores de  $v$  fueron extraídos de la tabla VIII de la referencia (36).

Para un elipsoide de revolución prolato cuya imagen física corresponde de aproximadamente a un cilindro,  $p$  representa la razón entre el semieje mayor  $b$  y el semieje menor  $a$ . Existen antecedentes bibliográficos (35) que indican que en general los datos experimentales correspondientes a difusión luminosa y otras técnicas están mejor descritas con este modelo.

Por lo tanto,  $b = p \cdot a$ .

En una micela cilíndrica (fig. 1.2) el semieje menor  $a$  puede considerarse como 2 veces el largo total de la molécula de detergente que la conforma.

Para CTA, el largo de la cadena hidrocarbonada es de  $22\text{Å}$  y el del grupo amonio cuaternario es de  $4,1\text{Å}$  de modo que el largo total de una molécula de CTA es de  $26,1\text{Å}$  (35).

El volumen total  $V$  de la partícula hidrodinámica cilíndrica estaría dado por:

$$V = \pi \left[ a \right]^2 b = \pi \left[ 26.1 \right]^2 b \quad \text{III.8}$$

Por otro lado, el volumen ( $v$ ) que ocupa cada molécula de detergente en el caso de CTA correspondería:

$$v = (4,1)^2 \times 26,1 = 1378 \text{ \AA}^3 \quad \text{III.9}$$

En consecuencia, el número de agregación medio,  $\bar{N}_A$ , puede calcularse a través de:

$$\bar{N}_A = \frac{V}{v} \quad \text{III.10}$$

Los valores para  $\bar{N}_A$  así calculados se presentan en la tabla III.15. Para el largo de las unidades monoméricas de LS se tomó el valor de  $25\text{\AA}^0$  (10) y para CPI se usaron los mismos valores que para CTA. Se estima que los resultados que se presentan en la tabla III.15 pueden fluctuar dentro de un 10% en torno al valor medio si se considera la polidispersidad de estos sistemas.

En general, se encuentra una buena concordancia entre los resultados bibliográficos y los que se presentan en este trabajo (Tabla III.14) a pesar de provenir de métodos y técnicas muy diferentes.

Los valores de  $\bar{N}_A$  para micelas catiónicas de CTAB y CPiCl están en el orden  $\text{TOS}^- \gg \text{BS}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ .

Esta secuencia está estrechamente relacionada con las energías libres de transferencia que se muestran en la tabla III.7. Mientras más favorable es la transferencia del anión desde agua a micelas, más asociado a la superficie micelar estará el ion en cuestión, produciéndose una neutralización de las cargas superficiales con la consiguiente disminución del potencial.

TABLA III.14

Valores para la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , el parámetro  $v$ , la relación  $b/a$  de un elipsoide prolato, y para los números de agregación medios  $\bar{N}_A$  para los diferentes sistemas estudiados.

- a) Valores experimentales obtenidos en este trabajo.  
 b) Valores extraídos de ref.(7).  
 c) Valores extraídos de ref.(10).

Detergente	Sal agregada	$[\eta]$	$v$	$b/a$	$\bar{N}_A(a)$	
CTAB +	NaNO <sub>3</sub> 0,2 M	2,0	200	54	4380	
	NaNO <sub>3</sub> 0,16 M				4130	
	NaNO <sub>3</sub> 0,12 M				3240	
	NaNO <sub>3</sub> 0,08 M				2100	
CTAB +	NaBr 0,16 M	1,0	110	38	3080	
	NaBr 0,12 M	0,8	80		2545	
	NaBr 0,08 M	0,4	40	23	1860	
CTAB	NaBS 0,06 M	4,0	400	80	6585	
	NaBr	0,7	70	29	2350	
CTACL +	NaNO <sub>3</sub>		370	77	6240	
	NaNO <sub>3</sub>	2,7	270	65	5270	
CTAB +	NaTOS 0,05 M	4,0	400	80	6585	
		0,06 M	3,8	380	78	6320
CTANO <sub>3</sub> +	NaNO <sub>3</sub> 0,12 M	3,1	310	71	5750	
CpICl	KBr 0,32 M	0,78	78	31	2510	2140(b)
	NaNO <sub>3</sub>	2,9	210	55,5	5500	7800(b)
SDS +	NaCl 0,8 M	0,5	50	24	1700	1800(c)
SDS +	HCl 2,0 M	1,42	142	44	1700	3060(c)

cial de superficie. De este modo sería posible la incorporación de nuevos monómeros a micelas, aumentando el número de agregación o facilitando la coalescencia de micelas esféricas para dar micelas cilíndricas de acuerdo al modelo planteado por Dorshow (12) en términos de la teoría DLVO.

De acuerdo con este modelo, el crecimiento micelar está gobernado por una barrera de energía compuesta de un término repulsivo y otro atractivo. El primero debido al potencial eléctrico superficial que obedecería a la teoría de Gouy o de Stern y por ende altamente dependiente de la fuerza iónica. El de atracción sería debido a fuerzas de Van der Waals existentes entre pares de partículas y expresadas en términos de la etc. de Hamacker (37).

Hamacker mostró como puede encontrarse la energía de interacción de London-Van der Waals ( $V_A$ ) a partir de la interacción entre los elementos de dos esferas. La expresión para  $V_A$  es:

$$V_A = \frac{\Lambda}{6} \left( \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{2s - 4}{s^2} \right)$$

en que  $s = 2 + \frac{H}{a}$ , siendo  $a$  el radio de la esfera,  $H$  la distancia de mínimo aproximamiento y  $\Lambda$ , la constante de Hamacker dada por:

$$\Lambda = \bar{n} q^2 \cdot \lambda$$

En la expresión anterior  $q$ , es el número de átomos contenidos en un  $\text{cm}^3$  de sustancia y  $\lambda$  es una constante específica para cada sustancia en consideración.

Por lo tanto, la energía de atracción  $V_A$  depende de la separación entre las partículas y de su naturaleza a través de la constante de Hamacker.

La teoría predice que la disminución de la energía de repulsión favorecería la agregación y el crecimiento micelar. En esta forma se explica -



ría el crecimiento micelar al aumentar la fuerza iónica de la solución dado que la adición de sales disminuye el potencial superficial disminuyendo la energía de repulsión y la barrera de energía  $W$ , que se opondría a la agregación.

Por otro lado, tanto el potencial de repulsión como el de atracción serían dependientes de la naturaleza del contraión. El primero, a través de la diferente magnitud de unión del contraión a la micela y, el segundo, debido a que los contraiones adsorbidos en la capa de Stern debieran tener una contribución especial en las fuerzas atractivas de Van der Waals, las cuales dependen en gran medida de la polarizabilidad de cada contraión. A mayor polarizabilidad le corresponde un mayor valor de la cte. de Hamaker.

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y los que se encuentran en literatura avalan a la teoría en este aspecto, vale decir, el crecimiento micelar es favorecido por el aumento de la fuerza iónica y este efecto es mayor, mientras mayor es la energía de unión del contraión a la micela (3).

El efecto de la naturaleza de los contraiones en promover la floculación o agregación de coloides clásicos ha sido por largo tiempo establecida (37) y de acuerdo con su capacidad floculante se les ha ordenado empíricamente en las conocidas series litotrópicas (30, 38).

Los resultados obtenidos en este trabajo, junto con aquellos en que se han medido las energías de interacción de contraiones a micelas catiónicas (30), permiten sugerir que la magnitud de dichas energías de interacción son las responsables del ordenamiento de contraiones en las series litotrópicas.

Tal vez sea ésta, una de las primeras evidencias experimentales en tal sentido. Otras explicaciones se han basado en el tamaño de los iones, de sus propiedades termodinámicas en solución, de su hidratación, de su influencia en la estructura del agua, etc. (38).

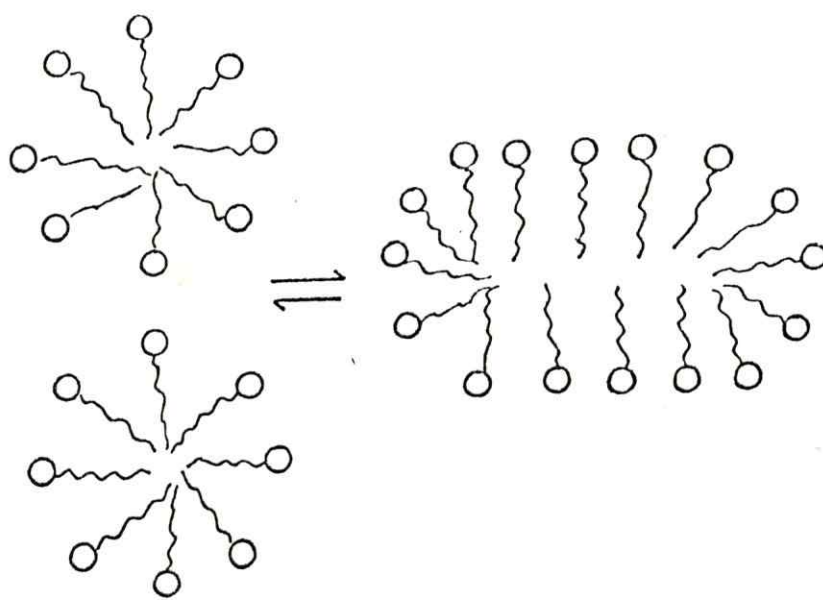


Figura III.4

Esquema que muestra la transición de micelas esféricas a cilíndricas.

En forma más explícita, el crecimiento micelar se podría plantear a través de los siguientes equilibrios:



donde D corresponde al monómero de detergente,  $D_m$  a micelas esféricas y  $D_{m+n}$  a micelas cilíndricas.

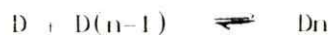
De acuerdo con las ecuaciones anteriores

$$K^{II} = \frac{[D_{m+n}]}{[D_m]^n} \quad \text{III-13}$$

$$D_{m+n} = K^{II} [D_m]^n = K^{II} (K^I D^m)^n \quad \text{III-14}$$

En razón de lo anterior, un aumento en la concentración de detergente produciría un aumento de las micelas esféricas, las que a su vez harían aumentar la concentración de micelas cilíndricas. Así, en las figuras III-10 a III-13, la zona en que  $\{n\}$  permanece constante indicaría una región de concentraciones de detergente en la que el tamaño micelar medio no cambia y sólo se estarían formando más micelas cilíndricas.

Otro mecanismo que cabe plantearse para el crecimiento de micelas es a través de múltiples equilibrios del tipo:





en los cuales las micelas cilíndricas se forman por incorporación de monómeros.

A pesar de que éste mecanismo es diferente al anterior, el estado inicial (micelas esféricas) y el final (micelas cilíndricas) sigue siendo el mismo y las consideraciones termodinámicas para el crecimiento micelar referidas a energías de repulsión y atracción continúan siendo válidas.

Para decidirse a favor o en contra de los mecanismos planteados sería necesario efectuar un estudio cinético del proceso de crecimiento micelar que aún no se ha hecho pero que podría realizarse con técnicas como dispersión luminosa cuasiestática, decaimiento de la birrefringencia eléctrica (49) u otras técnicas espectrofotométricas.

En este punto es interesante hacer un análisis general acerca de las posibles contribuciones a la energía libre de formación de las micelas cilíndricas a partir de micelas esféricas.

Si se supone que  $N$  micelas esféricas forman una micela cilíndrica, tal como se muestra en la fig. III.14, se tendría que el volumen final ( $V_f$ ) debe ser aproximadamente igual al volumen inicial ( $V_i$ ).

Si  $r$  es el radio medio de las micelas esféricas y  $L$  es el largo medio de la micela cilíndrica, el volumen de las micelas esféricas sería  $V_i = N \frac{4}{3} \bar{n} r^3$  y el volumen correspondiente a las micelas cilíndricas sería  $V_f = \bar{n} r^2 L$

$$\frac{4}{3} \bar{n} N r^3 = \bar{n} r^2 L$$

$$\text{Por lo tanto: } L = N \frac{4}{3} r \quad \text{III.17}$$

Por otra parte, la superficie de las micelas esféricas ( $S_i$ ) está dada por:  $S_i = N (4 \bar{n} r^2)$  y la superficie de la micela cilíndrica ( $S_f$ ) por  $S_f = 2 \bar{n} r L$ .

De modo que la razón entre la superficie final y la inicial correspondiente al proceso de transición de esferas a cilindros, está dada por:

$$\frac{S_f}{S_i} = \frac{8/3 \frac{\bar{H}}{N r^2}}{4 \pi N r^2} = \frac{8}{12} = 0,67 \quad \text{III.18}$$

En consecuencia, la formación de micelas cilíndricas a partir de esféricas conduciría a una disminución del área inicial. Este efecto debe conducir a una disminución de la energía libre del sistema de acuerdo con la relación entre la energía libre interfacial  $G^S$ , y el cambio de área, dado por:

$$dG^S = \gamma \, dS \quad \text{III.19}$$

donde  $\gamma$  es la tensión interfacial entre la micela y la fase acuosa.

A esta nueva contribución negativa a la energía libre, debe sumarse la proveniente de las fuerzas de atracción de tipo Van der Waals, consideradas en la teoría DLVO. (37). A ambas contribuciones negativas se opondría un  $\Delta G > 0$  debido a un cambio de entropía negativo que cabría esperar si  $N$  micelas esféricas formaran una cilíndrica.

Sin embargo, a las bajas concentraciones micelares, este efecto se considera que contribuye escasamente al cambio total de energía libre en la transición de micelas esféricas a cilíndricas.

Con respecto al cambio total de entalpía, cabría esperar que este sea positivo ya que se necesita juntar las cabezas polares y posiblemente expulsar algo del agua de hidratación de la superficie micelar. Por otro lado, el acercar los grupos iónicos superficiales haría aumentar el potencial superficial provocando el consiguiente aumento de contracciones asociados que contribuiría negativamente al  $\Delta H$  del proceso de crecimiento micelar. Con respecto al efecto hidrofóbico, se espera que éste no contribuya al proceso en forma significativa, debido a que el mismo número de cadenas hidrocarbonadas estarán interactuando tanto en la micela esférica inicial como en la cilíndrica final.

En consecuencia, la transición de micelas esféricas a cilíndricas podría ser explicada suponiendo que la adición de sales, o el aumento de la fuerza iónica hace disminuir el potencial superficial y, por ende, la repulsión entre los grupos superficiales. Esto haría que la contribución de repulsión positiva del  $\Delta H$  al  $\Delta G$  de la transición disminuya hasta permitir que prevalezca la contribución negativa debida a la disminución de superficie, a las fuerzas de Van der Waals y a la mayor interacción con los contraiones.

La disminución del  $\Delta H$  de la transición no sólo dependerá del aumento de la fuerza iónica sino que además sería fuertemente dependiente de la magnitud de la interacción micela-contraión que es específica para cada uno de ellos.

A continuación se presenta un cálculo que permite estimar el cambio de energía libre superficial  $\Delta G^s$  que cabría esperar para la transición de un mol de detergente desde micelas esféricas a cilíndricas. Para ello, se supone que las micelas esféricas tienen un número de agregación de 60, un radio igual al largo de la molécula de detergente, es decir de  $26,1 \text{ \AA}$  (35) y que el valor para la tensión interfacial  $H_2O$  micela es de 30 (dinas/cm), valor que corresponde a la tensión interfacial entre una superficie hidrocarbonada y una solución acuosa de CTA (40).

En un mol de detergente habrían  $1 \cdot 10^{22}$  micelas con un número de agregación de 60. La superficie de cada micela esférica es de  $4 \pi r^2$  de modo que la superficie total ( $S_{\text{esft}}$ ) de las  $n$  micelas esféricas es:

$$S_{\text{esft}} = n 4 \pi r^2 = 4 \cdot 1 \cdot 10^{22} (26,1 \cdot 10^{-8})^2 = 8,56 \cdot 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol} \quad \text{III.20}$$

Si se supone que las  $n$  micelas esféricas forman una micela cilíndrica, se puede calcular el cambio de área correspondiente a esa transición, ya que la superficie de la micela cilíndrica ( $S_{\text{cil}}$ ) es 0,67 veces la superficie de las micelas esféricas.

$$\Delta S = (S_{\text{c11}} - S_{\text{c51}}) = (0.67 \cdot 8,56 \cdot 10^9 - 8,56 \cdot 10^9) \text{cm}^2 \quad 111.21$$

$$\Delta S = - 2,8 \times 10^9 \text{ cm}^2$$

El cambio de energía libre correspondiente es  $\Delta G^S = \gamma \Delta S$ .

$$\Delta G^S = 30 \text{ (dinas/cm)} \cdot (-2,8 \cdot 10^9) \text{cm}^2 = -8,45 \text{ erg} = - 2,0 \text{ Kcal/mol.}$$



### III-3 Efecto de la temperatura en las viscosidades de sistemas micelares

Durante el desarrollo del presente trabajo (particularmente en la preparación de las soluciones) fue evidente la observación que la temperatura hacía disminuir las viscosidades de las soluciones. Esta observación que cualitativamente coincide con los resultados dados por Dorshow y col. (12) y por Missel, Young y col. (41) planteó la necesidad de realizar un estudio sistemático del efecto de la temperatura sobre las viscosidades de los sistemas micelares aquí considerados. La medición del efecto de temperatura en estos sistemas permite efectuar una mejor caracterización termodinámica de ellos en términos de las energías involucradas en el proceso de transición.

Con éstos propósitos se midieron las viscosidades de algunos sistemas micelares a diferentes temperaturas y algunos resultados se muestran en la tabla III-16. Allí se observa que la viscosidad disminuye drásticamente con la temperatura. En este punto cabe hacer notar que la disminución de la viscosidad del agua pura con la temperatura es bastante pequeña (Tabla III-15), de manera que los cambios tan grandes en la viscosidad, como los que se observan en la tabla III-15 deben atribuirse a un efecto muy particular de la temperatura sobre estos sistemas.

A través de este trabajo se ha supuesto que la viscosidad de las soluciones micelares aumenta como consecuencia de la transición de micelas esféricas a cilíndricas, de manera que los resultados que se muestran en la tabla III-15, sugieren que las micelas responsables de las altas viscosidades se irían rompiendo al aumentar la temperatura.

Si se considera que el crecimiento micelar puede ser explicado a través de equilibrios sucesivos entre micelas esféricas y cilíndricas, tal como el que se representa en la ec. III-12, la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura estaría dada por la conocida ecuación:

$$(\ln K)_T = (\ln K)_{T_0} + \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{III-22}$$

en la que  $\Delta H^0$  correspondería al cambio de entalpía standard del proceso de crecimiento micelar. Según esta ecuación, un aumento en la temperatura produciría un aumento en el valor de la cte de equilibrio si  $\Delta H^0$  es mayor que cero y vice versa.

De acuerdo con los resultados experimentales que se presentan en la tabla III-15, el valor de la cte. de equilibrio para la transición representada por la ecuación III-12 debe disminuir con el aumento de temperatura, lo cual implica que el valor para  $\Delta H^0$  debe ser menor que cero, y por lo tanto para el proceso inverso, vale decir, la transición de micelas cilíndricas a esféricas, el  $\Delta H^0$  debiera ser positivo, tal como se muestra en los valores de  $\Delta E_{ap}$  en la tabla III-15. (se considera  $\Delta H^0 = \Delta E_{ap}$  debido a que cualquier cambio de volumen en la transición debiera ser despreciable).

Mazer y col. (47) informan de un valor de  $\Delta H^0 = -1,7$  Kcal para la transición de micelas esféricas a cilíndricas para DSNa en presencia de NaCl.

En todos los casos estudiados se encontró una perfecta linealidad entre las viscosidades relativas y el inverso de la temperatura (Fig. III-15), lo que sugiere una interpretación en términos de algún tipo de energía de activación aparente ( $\Delta E_{ap}$ ) que podría provenir del rompimiento de las micelas cilíndricas para dar lugar a micelas esféricas o con una menor longitud.

Para líquidos puros la relación entre la viscosidad y la temperatura puede representarse por:  $\eta = A e^{W/KT}$  que ha sido derivada (48) por Maxwell y por Eyring (teoría de los hoyos).

Para el caso de una mezcla de dos líquidos no iónicos, Frenkel (48) deduce una expresión semejante a la anterior para el caso de soluciones

diluídas. En el caso de soluciones micelares, Hoffmann, y colab. (49) aplican dicha relación para soluciones de salicilato de cetil piridinium, de manera que aún cuando la interpretación teórica de dicha relación no esté claramente establecida, se emplea en los casos que se cumple experimentalmente.

A partir de las pendientes de las rectas de la Fig. 111-15 se calculan las energías de activación aparentes cuyos valores se muestran en la tabla 111-15. Dichos valores son, en general, bastante altos, mucho mayores que los valores de 2-4 Kcal/mol (50) que son los valores usuales para soluciones acuosas.

Las energías de activación aparentes siguen la ordenación:



que es la misma encontrada para los potenciales químicos de transferencia de aniones desde agua a micelas (Tabla 111-7 ).

Mientras más negativo es el valor para  $\Delta \mu$  más unido está el contra ión a la superficie micelar, mayor es el tamaño de las micelas cilíndricas correspondientes y mayor es por lo tanto la energía necesaria para producir la transición de micelas cilíndricas a esféricas.

Un efecto de temperatura como el que aquí se ha estudiado es bastante singular ya que en otros sistemas el efecto de temperatura es en general, menor.



TABLA III.15

Viscosidades relativas  $\eta/\eta_0$  a 25, 30 y 35°C y energías de activación aparentes del flujo viscoso de diferentes soluciones. (a) Valores absolutos en centipoises, Ref. (50).

Sistema	$\Delta E$ kcal	25°C $\eta/\eta_0$	30°C $\eta/\eta_0$	35°C $\eta/\eta_0$	40°C $\eta/\eta_0$
CTAB 0,1 M + NaNO <sub>3</sub> 0,1 M	37	51	21	7,0	-
CTANO <sub>3</sub> 0,09M + NaNO <sub>3</sub> 0,12 M	28	3550	1773	1100	-
CTAB 0,1 M + KBr 0,1 M	24	7,5	3,5	2,0	-
CTAB 0,1 M + NaCl 1,5 M	14	7,2	1,6	1,2	-
CTAB 0,1 M + NaCl 0,1 M	0	1,0	1,0	1,0	-
CTAB 0,05 M + NaTOS 0,05 M	31	3350	7300	2860	1250
CTATOS 0,05 M	18	7000	4000	2300	-
H <sub>2</sub> O pura (a)	1,8	0,894	0,729	0,602	

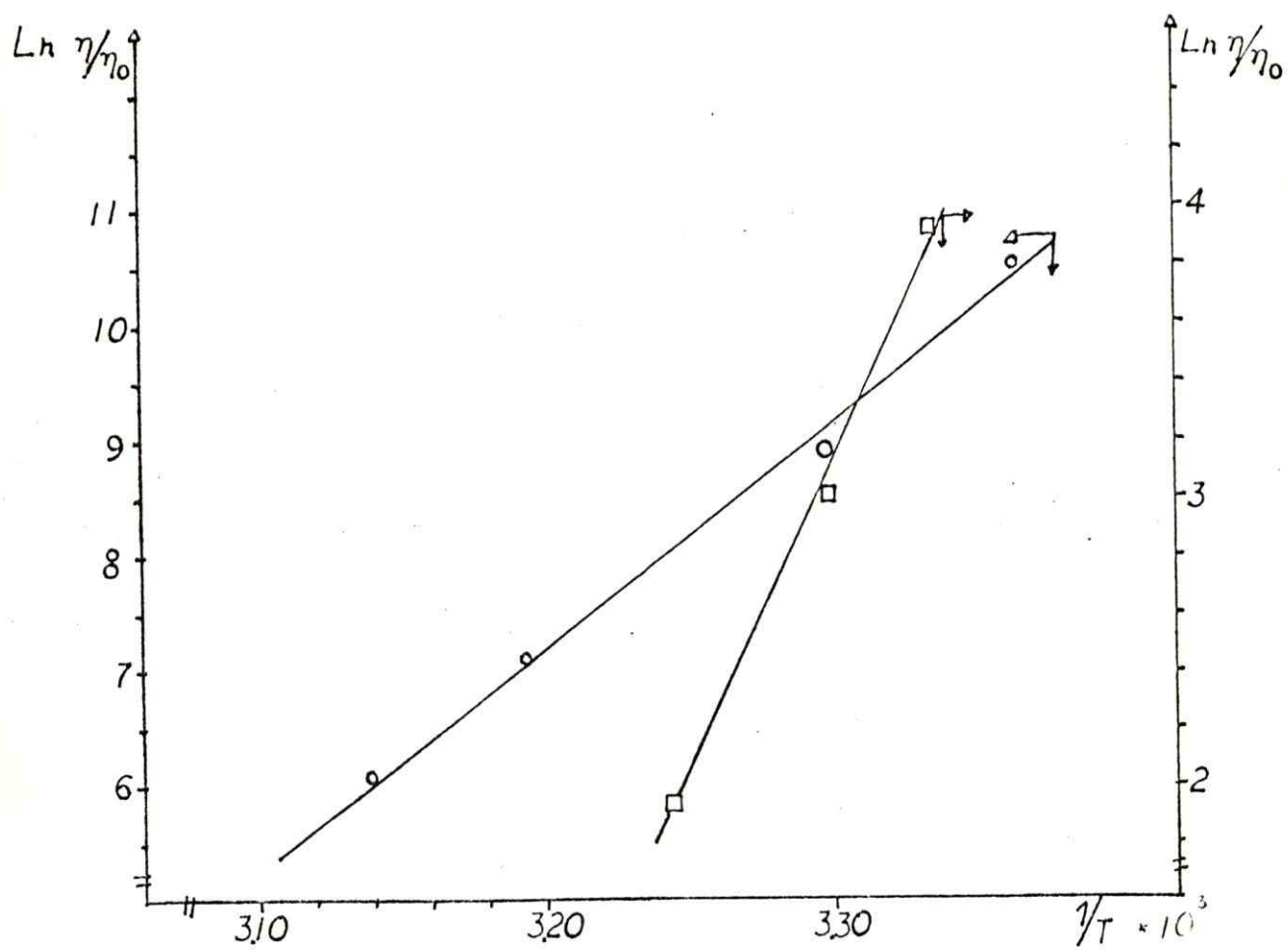


Figura III.15

$\ln(\eta/\eta_0)$  para soluciones de CTAB 0,1 M en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,1 M, de CTAB 0,05 M en presencia de NaFOS 0,05 M en función del recíproco de la temperatura en  $^\circ\text{K}$ .

○ CTAB 0,05 M con NaFOS 0,05 M

□ CTAB 0,1 M con  $\text{NaNO}_3$  0,1 M

## III.4

## TURBIDEZ

Otro hecho experimental que puede avalar las hipótesis planteadas es la medición de la turbidez relativa de las soluciones micelares ya estudiadas.

La turbidez relativa de una solución está relacionada con las siguientes variables:

$$\tau = \frac{i_s}{i_\theta} = \text{cte} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 M$$

donde  $i_s$  es la intensidad de la luz incidente,  $i_\theta$  es la intensidad de la luz esparcida al ángulo  $\theta$ ,  $(dn/dc)$  es el cambio en el índice de la refracción de la solución con la concentración y  $M$  es el peso molecular del soluto; por lo tanto, un aumento en la turbidez de una solución con la concentración de soluto, podría indicar un aumento en el tamaño de las partículas de soluto.

Solamente se han considerado algunas soluciones como más representativas de los fenómenos para el estudio de la turbidez.

En la tabla III.16 y fig. III.16 se muestran los resultados para las soluciones de CTAB en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,2 M y para CTAB 0,1 M en presencia de diferentes concentraciones de  $\text{NaNO}_3$  agregado.

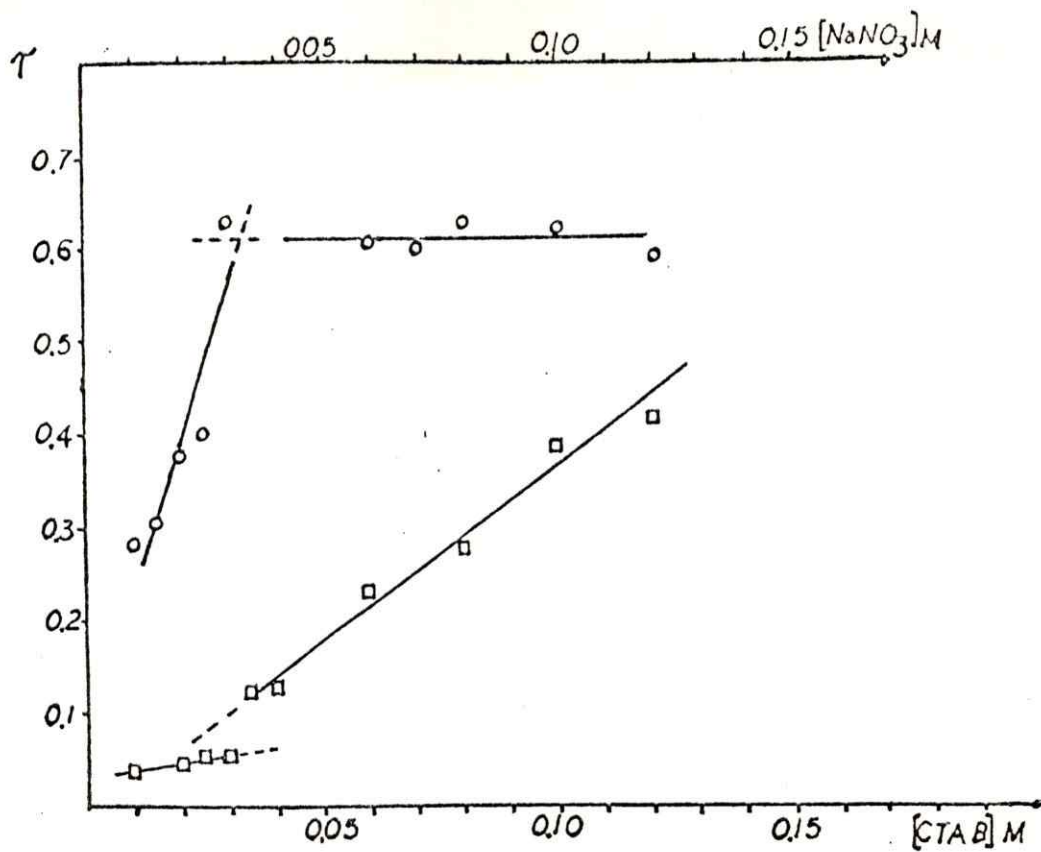


Figura III.16

Turbidez relativa de: soluciones de CTAB en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,2 M en función de la concentración real de detergente agregado y soluciones de CTAB 0,1 M en presencia de  $\text{NaNO}_3$  en función de la concentración de  $\text{NaNO}_3$  agregado.

○ CTAB en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,1 M

□  $\text{NaNO}_3$  en presencia de CTAB 0,1 M

En la fig. III.10 se detecta que cuando nitrato permanece constante, la turbidez aumenta y luego permanece constante en la misma zona de concentraciones en que lo hace  $\{\eta\}$  en la fig. III.10; de manera que es muy probable que en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,2 M la región en que ocurriría la transición de micelas esféricas a cilíndricassea en torno a una concentración de CTAB 0,03 M.

Por otra parte, en el caso en que la concentración de CTAB permanece constante (0,10 M), la turbidez presenta un cambio abrupto en torno a una concentración de  $\text{NaNO}_3$  0,03 M, la misma zona en que comienza a aumentar la viscosidad en la fig. III.9, de modo que para este sistema podría estimarse que la transición de micelas de esféricas a cilíndricas ocurriría en torno a una concentración de  $\text{NaNO}_3$  0,03 M en presencia de CTAB 0,1 M. En este caso, el aumento de la turbidez con la concentración de  $\text{NaNO}_3$  estaría indicando que mientras mayor es la concentración de sal agregada, mayor es el tamaño de las micelas cilíndricas.

TABLA III.16

Turbidez relativa de soluciones de CTAB en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,2 M y de soluciones de CTAB 0,1 M y cantidades crecientes de  $\text{NaNO}_3$ .

NaNO <sub>3</sub> 0,2 M		CTAB 0,1 M	
[CTAB]·10 <sup>2</sup>	$\tau$	[NaNO <sub>3</sub> ]·10 <sup>2</sup>	$\tau$
1,0	0,28	1,0	0,042
1,5	0,31	2,0	0,048
2,0	0,38	2,5	0,055
2,5	0,40	3,0	0,057
3,0	0,64	3,5	0,126
5,0	0,61	4,0	0,130
6,0	0,60	6,0	0,238
8,0	0,64	8,0	0,288
10	0,63	10	0,39
12	0,60	12	0,42

A través de este trabajo se ha logrado determinar que los aumentos en las viscosidades relativas de las soluciones micelares en presencia de sales agregadas depende de la naturaleza del contraíón presente y de su concentración. Mientras mayor es la energía libre de transferencia del contraíón desde agua a micelas, mayor es el aumento de las viscosidades relativas de las soluciones micelares.

Por otra parte, la determinación de la viscosidad intrínseca permitió obtener valores para los números de agregación para los distintos sistemas estudiados, suponiendo que el modelo más apropiado para describir el comportamiento hidrodinámico de las soluciones correspondería a soluciones que contienen como soluto a elipsoides de revolución prolato.

Los valores de los números de agregación que se obtienen en este trabajo concuerdan bastante bien con otros que se informan en literatura y que han sido obtenidos con metodías bastante diferentes.

Al analizar la transición de  $N$  micelas esféricas para formar una micela cilíndrica, se concluye que dicha transición va acompañada de una disminución del área total. Esta disminución estaría contribuyendo en forma favorable al cambio de energía libre total para dicha transición, de manera que en algún rango de concentración de detergente y de sal agregada, ella compensaría contribuciones opuestas provenientes de las contribuciones entálpicas y entrópicas.

La turbidez muestra cambios significativos con la concentración real de detergente en las mismas zonas de concentración en que lo hacen las



viscosidades inherentes y permanecen constantes en la misma zona de concentración como se observa en las figs. 111-10-12. Estos resultados por una parte confirman la interpretación que se dió para los cambios de la viscosidad inherente con la concentración (fig. 111.10-12) y por otra parte indican la zona de concentración de detergente y de sal agregada en que ocurre la transición de micelas esféricas a cilíndricas (CMC<sub>1</sub>).

Finalmente, los drásticos cambios de la viscosidad relativa de las soluciones micelares con la temperatura estarían reflejando que factores muy diferentes a los responsables de las energías de activación de un líquido cualquiera, serían la causa de dichos drásticos cambios. Este fenómeno estaría corroborando, de alguna manera, la hipótesis de que un aumento de temperatura favorecería la transición de grandes micelas cilíndricas a micelas de un tamaño menor.

A través de este trabajo se han obtenido resultados que apuntan a una mejor comprensión de los sistemas micelares mediante una metodología clásica sencilla. Estos resultados están en buena concordancia con otros que se informan en literatura a través de metodologías sofisticadas y que están fuera del alcance de nuestro medio, lo que hace conveniente insistir en este tipo de métodos para complejar el presente trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Ch. Tanford "The Hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes".  
A. Willey-Interscience Publication, 1973.
- 2) Frank H.S., Evans M.W., J. Chem. Phys., 1945, 13, 507  
Nemethy G., Scheraga H.A., J. Chem. Phys., 1962, 36, 3382
- 3) Wennerstrom H., Lindman B., "Phys. Reports" 1979, 52, 86
- 4) Hartley G.S., Kolloid-Z-1939, 88, 22
- 5) Stigter D., J. Colloid Int. Sci., 1967, 23, 379
- 6) Scheraga H., Backus J.K., J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 5108
- 7) Porte C., Apell J., Poggi Y., J. Phys. Chem. 1980, 84, 3105  
Porte C., Apell J., Poggi Y., J. Phys. Chem. 1981, 81, 85
- 8) Ozeki S., J. Colloid Int. Sci. 1980, 77, 219  
Ozeki S., J. Colloid Int. Sci. 1982, 87, 424
- 9) Hoffman H., Platz, G., Phys. Chem. 1981, 85, 877
- 10) Young C.Y., Missel P.J., Mazer N.A., Benedek G.B., Carey M.C. J.  
Phys. Chem. 1978, 82, 1375
- 11) Corti M., Degiorgio V., J. Phys. Chem. 1981, 85, 711
- 12) Dorshow R., Briggs J., Bunton C., Nicoli D., J. Chem. Phys. 1982,  
86, 2388

- 13) Bueche F., J. Chem. Phys. 1954, 22, 1570
- 14) Philippoff H., Kolloid-Z-1939, 88 40
- 15) Sato N., Tyuzyo K., Bull. Chem. Soc. Japan 1953, 26, 177
- 16) Mukerjee P., J. Colloid Sci. 1965, 19, 455
- 17) Stigter D., J. Phys. Chem., 1966, 70, 1323;  
Stigter D., J. Colloid Int. Sci. 1967, 23, 379
- 18) Ekwall P. Mandell, J. Colloid Int. Sci. 1971, 35, 519
- 19) Pilpel N., Trans. Faraday Soc., 1954, 59, 1369  
Pilpel N., Trans. Faraday Soc., 1956, 60, 779
- 20) Kuser L., Hubbard W., J. Research of Nat. Bureau of Standard, 1957,  
59, 113
- 21) Wan L., J. Pharm. Sci., 1967, 56 743  
Wan L., J. Pharm. Sci., 1968, 57 1903
- 22) Derzhanski A., Zhelaskova A., Mol. Cryst. Liq. Acta 1981, 64, 225
- 23) Anianson A., Wall S.N., Almgren M., J. Phys. Chem. 80, 1976, 905
- 24) "Solutions Chemistry of Surfactants". Ed. Mittal Vol. 1, 1979
- 25) Ulmius J., Lindman B., J. Colloid Int. Sci. 1978, 65, 88
- 26) Henriksson V., Odberg L., J. Phys. Chem. 1977, 81, 76

- 27) Ikeda S., Hayashi S., Imae T.  
J. Phys. Chem. 1981, 85, 106
- 28) Robins D., Thomas L., Colloid Int. Sci. 1968, 26, 407
- 29) Anacker E.W., Ghose H.M., J. Phys. Chem. 1963, 67 1713  
Anacker E.W., Ghose H.M., J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 3161
- 30) Bartet D., Gamboa C., Sepúlveda L., J. Phys. Chem. 1980, 84, 272  
Gamboa C., Sepúlveda L., Soto, R., J. Phys. Chem. 1981, 85, 1429
- 31) Tanford Ch. "Phys. Chem. Macromolecules"  
J. Wiley and Sons, Inc. Publishers, 1967
- 32) Robinson R., Stokes R. "Electrolyte Solutions"  
Butter Worths Sci. Publications 2° edition
- 33) Para analizar los resultados de las viscosidades de las soluciones micelares es conveniente expresar la concentración de las mismas en g/100cc dado que las ecuaciones para la viscosidad intrínseca están dadas en dichas unidades. Se designará como concentración real de un detergente dado a la concentración en g/100cc que le corresponde a la composición de ese detergente en presencia de un anión  $X^-$ , composición que ha sido calculada aplicando las ecuaciones III-3 y III-4.
- 34) Ohmenzetter C., Buntton C., Sepúlveda L., J. Phys. Chem., 1977, 81, 2000
- 35) Jacobus J., Leibner J.E., J. Phys. Chem. 1977, 81, 130
- 36) Yang Jen Tsi, Adv. in Protein Chem. 1961, 16, 323

- 37) Overbeeck J. Th. Verwey E.J.W.  
"Theory of the stability of lyophobic colloids"  
Elsevier Publishing Company, 1968
- 38) Pearson R.G., Science, 1966, 151, 172
- 39) Shinoda K., Nakagawa T., "Colloid Surfactants", Academic Press N. York and London, 1963
- 40) Davies J.T., Rideal E.K., "Interfacial Phenomena"  
Academic Press New York and London, 2<sup>o</sup> ed. 1963
- 41) Young C.Y., Missel P.J. Mazer N., Benedek G.  
J. Phys. Chem. 1978, 82, 1375
- 42) Dorshow R., Buntun C., Nicoli D., J. Phys. Chem. 87, 1983, 1409
- 43) S. Hayashi, Ikeda S., J. Phys. Chem. 84, 1980, 744
- 44) Ikeda S., Ozeki, S., Tsunoda M., J. Collloid Int. Sci. 73, 1980, 27
- 45) Emerson M. F., Holtzer A., J. Phys. Chem. 71, 1967, 1898
- 46) Zachariasse K.A., Van Phuc N., Kozankiewicz B., J. Chem. 85, 1981, 2676
- 47) Missel P.J., Mazer N.A., Benedek G.B., Carey M.C., J. Phys. Chem. 1983, 87, 1264
- 48) J. Frenckel. "Kinetic theory of liquids". Dover Publ. New York, 1955

- 49) Hoffmann H., Platz G., Rehage H., Schorr W., Adv. Colloid and Int. Sci. 1982, 11, 275
- 50) "Handboock of Chem. and Physics". Publ. by The Chem. Rubber Co. 1966
- 51) Bunton C., Minch M., Hidalgo J., Sepúlveda L., J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 3262



## APENDICE I

Resultados de las fracciones de especies micelares calculadas a partir de la ecuación 111.3.

A) Sistema CTAB con  $\text{NaNO}_3$  en concentración constante como sal agregada.

CTAB	$\text{NO}_3$ 0,2 M		$\text{NO}_3$ 0,16 M		$\text{NO}_3$ 0,12 M		$\text{NO}_3$ 0,08 M	
	(1 a)	$\frac{\text{gI}}{100 \text{ cc}}$	(1 a)	$\frac{\text{gI}}{100 \text{ cc}}$	(1 a)	$\frac{\text{gI}}{100 \text{ cc}}$	(1 a)	$\frac{\text{gI}}{100 \text{ cc}}$
$M \cdot 10^2$								
1,0	-	-	0,95	0,346	0,937	0,347	0,912	0,348
2,0	0,93	0,695	0,912	0,695	0,892	0,696	-	-
3,0	0,90	1,04	-	-	-	-	0,82	1,05
3,2	-	-	0,877	1,11	-	-	-	-
4,0	0,88	1,39	-	-	0,832	1,40	-	-
5,0	0,86	1,74	-	-	-	-	0,775	1,75
6,0	0,84	2,09	0,82	2,09	0,795	2,10	-	-
7,0	-	-	-	-	-	-	0,736	2,80
8,0	0,82	2,79	0,795	2,80	0,77	2,80	-	-
9,0	0,804	-	-	-	-	-	0,727	3,10
10,0	0,795	3,49	0,775	3,50	0,75	3,50	-	-
11,0	0,787	3,85	-	-	-	-	-	-
12,0	0,78	4,20	0,76	4,20	0,736	4,21	-	-
15,0	-	-	0,74	5,25	-	-	-	-
16,0	-	-	-	-	0,716	5,62	-	-
17,0	-	-	0,73	5,95	-	-	-	-



## B) Sistema CTACL

CTACL M $10^2$	$\text{NO}_3$ 0,2 M		$\text{NO}_3$ 0,12 M		Br 0,2 M	
	(1 a)	$\frac{\text{gI}}{100 \text{ cc}}$	(1 a)	$\frac{\text{gI}}{100 \text{ cc}}$	(1 a)	$\frac{\text{gI}}{100 \text{ cc}}$
2	0,948	0,694	0,97	0,694	0,98	0,727
4	0,97	1,39	0,92	1,39	0,96	1,45
6	0,96	2,08	0,84	2,10	0,94	2,17
8	0,95	2,78		2,83	0,93	2,89

C) Sistema CTAB con  $\text{BSNa}$  0,06 M

3	0,99	1,32
4	0,972	1,70
5	0,967	2,20
6	0,96	2,63
8		3,36

D) Sistema CTAB +  $\text{TOSNa}$  0,05 M

Se muestran los resultados de la fracción (1-1) que resulta al aplicar la ecuación 111.4 variando el grado de ionización micelar:

CTAB M $10^2$	-0.10	-0.15	- 0.2	- 0,25	- 0.2
	(1 a)				$\frac{\text{gI}}{100 \text{ cc}}$
0,2	0,998	0,998	0,998	0,998	0,991
0,5	0,995	0,995	0,995	0,995	0,401
1,0	0,991	0,992	0,991	0,991	0,454
2,0	0,985	0,985	0,985	0,984	0,907
3,0	0,980	0,980	0,980	0,979	1,36
4,0	0,977	0,976	0,976	0,975	1,81
5,0	0,974	0,973	0,973	0,972	2,26
6,0	0,972	0,971	0,970	0,969	2,63
7,5	0,969	0,968		0,966	3,17

Se comprueba que variaciones en el grado de ionización  $\alpha$  por efecto de la sal agregada no afectan mayormente los resultados de la composición de las soluciones micelares.

## APENDICE 2

Factor de correlación de las Figs. 111.3 a 111.9.

Figura 111.3

$L n \eta/\eta_0$  en función de la concentración de CTAB en presencia de NaBr.

		f correlación
o NaBr	0,16 M	0,998
□ NaBr	0,12 M	0,937
∇ NaBr	0,10 M	0,869

Figura 111.4

$L n \eta/\eta_0$  en función de la concentración real de CTAB en presencia de  $NaNO_3$

		f correlación
o $NaNO_3$	0,2 M	0,984
+ $NaNO_3$	0,16 M	0,984
△ $NaNO_3$	0,10 M	0,999
□ $NaNO_3$	0,8 M	0,992

Figura 111.5

$L n \eta/\eta_0$  en función de la concentración real de CTAB en presencia de TOSNa 0,05 M, de BSNa 0,06 M y en función de CTATOS

		f correlación
† CTATOS		0,996
o NaTOS	0,05 M	0,984
∇ BSNa	0,06 M	0,98

Figura III.6

$\ln \eta/\eta_0$  en función de la concentración real de CTACI en presencia de  $\text{NaNO}_3$  y de NaBr.

	Factor correlación
O $\text{NaNO}_3$ 0,2 M	0,980
$\Delta$ $\text{NaNO}_3$ 0,12 M	0,995
+ NaBr 0,2 M	0,960

Figura III.7

$\ln \eta/\eta_0$  en función de la concentración de CTANO<sub>3</sub> en presencia de  $\text{NaNO}_3$  0,12 M

	Factor correlación
$\text{NaNO}_3$ 0,12 M	0,992

Figura III.8

$\ln \eta/\eta_0$  en función de la concentración real de LSNa en presencia de NaCl 0,8 M y de HCl 2 M.

	Factor correlación
O NaCl 0,8 M	0,993
+ HCl 2M	0,966

Figura III.9

$\ln \eta/\eta_0$  en función de la concentración de  $\text{NaNO}_3$  en presencia de CTAB 0,1 M.

	Factor correlación
CTAB 0,1 M	0,940