

UCH-FC  
MAG-Q  
C117e  
C.1

ENERGIAS LIBRES DE TRANSFERENCIAS DE p-ALQUIL FENOLES  
Y p-ALQUIL FENOXIDOS DESDE AGUA A MICELAS MIXTAS DE  
DETERGENTES CATIONICOS Y NO-IONICOS.

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

FACULTAD DE CIENCIAS

POR

WALTON JOSE CABRERA ARESTEGUI

1988

Director Dr. LUIS SEPULVEDA A.



02283

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACION  
TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Escuela de Posgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el candidato:

WALTON JOSE CABRERA ARESTEGUI

ha sido aprobada por la comisión informante de Tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas.

Director

Dr. Luis Sepúlveda

Comisión informante de Tesis:

Dr. Marcelo Campos

Dr. Eduardo Liessi

Dr. Andrés Olea

Handwritten signature of Luis Sepúlveda in blue ink, positioned above a horizontal dashed line.

Handwritten signature of Marcelo Campos in blue ink, positioned above a horizontal dashed line.

Handwritten signature of Eduardo Liessi in blue ink, positioned above a horizontal dashed line.

Handwritten signature of Andrés Olea in blue ink, positioned above a horizontal dashed line.

### AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos al director de esta tesis, Dr. Luis Sepúlveda, quien con su constante apoyo, su clara visión del problema y su inapreciable amistad, hizo posible en gran medida la obtención de los objetivos propuestos en este trabajo.

A mi hija,  
A mis padres.



## INDICE

	Página
AGRADECIMIENTOS	i
INDICE	iii
LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMEN	xi
1. INTRODUCCION	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Termodinámica del efecto hidrofóbico	4
1.3 Solubilidad de hidrocarburos en agua	7
1.4 Formación micelar	13
1.5 Estructura micelar	18
1.6 La capa de Stern para micelas iónicas	20
1.7 Efecto de la capa polioxietilénica en micelas no iónicas	22
1.8 Termodinámica de la formación micelar	23
1.8a Algunas propiedades micelares	26
1.8b Micelas mixtas	26
1.9 Objetivos del trabajo	28
2. PARTE EXPERIMENTAL	31
2.1 Reactivos y métodos	31
2.2 Caracterización del detergente no iónico	31
2.3 Ultrafiltración	33
2.4 Preparación de soluciones	33

2.5	Construcción y calibración de electrodos selectivos a iones CTA <sup>+</sup>	34
2.6	Obtención de E° para electrodos de CTA <sup>+</sup> y Br <sup>-</sup>	36
2.7	Calibración de los electrodos selectivos a iones CTA <sup>+</sup> y Br <sup>-</sup>	38
3.	MODELOS Y METODOS	40
3.1	Modelos	40
3.2	Método para la obtención de f	44
4.	RESULTADOS Y DISCUSION	45
4.1	Adsorción de fenoles y fenóxidos en micelas mixtas de CTABr-Brij 35.	45
4.2	Contribución al $\mu^{\circ}t$ realizada por la cadena alquílica.	51
4.3	Contribución del anillo bencénico y grupo hidrofílico.	55
4.4	Contribución electrostática	57
4.5	Determinación del grado de ionización $\beta$ por electrodos selectivos a iones.	60
4.6	Modelo de separación de fase cargada	61
4.7	Cálculo del potencial electrostático $\Phi_0$ , de micelas mixtas	65
4.8	Conclusiones	72
5.	APENDICE	89
6.	BIBLIOGRAFIA	101

## LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla 1.1	$\mu^{\circ}hc - \mu^{\circ}a$ para hidrocarburos aromáticos y cíclicos saturados a 25°C, basados en solubilidades de hidrocarburos líquidos en agua.	10
Tabla 1.2	Parámetros termodinámicos de transferencias desde solventes orgánicos a agua a 25°C; (a) desde tetracloruro y (b) desde benceno.	12
Tabla 4.1	Valores de $\Delta\mu^{\circ}cl$ y $\Delta\mu^{\circ}\phi p$ obtenidos de las pendientes e interceptos y los correspondientes coeficientes de correlación lineal, mostrados en las fig 4.4a y 4.4b para p-alquifenoles y p-alquifenóxidos a distinta composición de micela mixta de CTABr-Brij 35 (Kcal/mol).	48
Tabla 4.2	Potenciales superficiales según ecuación $\Delta\mu^{\circ}t = e \phi_0$	59
Tabla 4.3	$\beta$ en función de la composición micelar	63
Tabla 4.4	Potenciales superficiales micelares para distinta composición de Xctab. $\phi_0$ electr. obtenidos por electrodos específicos y $\phi_0$ fenol obtenido por medi-	

	ción de asociación de sustratos fenólicos a micelas mixtas .	69
Tabla 5.1	Ki obtenidos a partir de la ecuación 3.14 y longitud de onda a la cual se leyeron cada sustrato ultrafiltrado.	96
Tabla 5.2	- $\Delta\mu^{\circ}$ t normalizados según ecuación de Sepúlveda e Hirose.	97
Tabla 5.3	Potenciales (volt) de electrodos específicos para CTA <sup>+</sup> y Br <sup>-</sup> a distintas fracciones molares de micelas mixtas de CTABr-Brij 35.	98

## LISTA DE FIGURAS

		Página
Fig. 1.1	Energías libres estandar de transferencia de hidrocarburos desde solución acuosa a líquidos hidrocarburos puros a 25°C (13)	8
Fig. 1.2	Representación esquemática de todos los posibles estados que puede adoptar las moléculas de detergente.	15
Fig. 1.3	Variación de distintas propiedades de soluciones de detergente, con la concentración de amfifílico.	17
Fig. 1.4	Típica micela de detergente aniónico con sus diferentes partes que la constituyen.	19
Fig. 2.1	Celda de medición de actividades iónicas	37
Fig. 4.1	Determinación de la Cte. de asociación $K_i$ para fenol en distintas composiciones micelares, según ec. 3.14.-	74
Fig. 4.2	Constantes de asociación del ion fenóxido para distintas composiciones micelares según ec. 3.14.-	75
Fig. 4.3	Variación del $\ln K_s$ con la composición de la micela mixta de CTAB-Brij 35, para	

	fenóxido a 25°C.-	76
Fig. 4.4	Variación de la energía libre estandar de transferencia desde agua a micela, para sustratos fenólicos a distinta composición de micela mixta de detergente iónico y no iónico (CTAB-Brij), con el número de átomos de carbonos de la cadena alquímica de los sustratos.	77
Fig. 4.5	Diagrama esquemático para ilustrar un posible modo de incorporación de sustratos a micelas mixtas de CTAB-Brij 35.	79
Fig. 4.6	Plano de deslizamiento en el que se encontrarían ubicados los sustratos fenólicos	80
Fig. 4.7	Variación del potencial superficial micelar obtenidos a partir de la ec.4.9, con la composición de la micela mixta de CTAB-Brij 35, según método de los fenóxidos.	81
Fig. 4.8	Potenciales de electrodos de $CTA^+$ y $Br^-$ , en función del Log CTABr. Se observa el comportamiento lineal para ambos electrodos desde bajas concentración hasta un punto de quiebre que debiera ser la CMC. Además se grafica la respuesta del electrodo de $Br^-$ para NaBr coincidiendo con la respuesta para $Br^-$ del detergente.	82



Fig. 4.9	CMCs obtenidas por Sepúlveda y Meyer (8) y las obtenidas en este trabajo, a distintas composiciones micelares.	83
Fig. 4.10	Obtención del grado de asociación del contraión a la micela por medición de actividades iónicas según ec.4.13 para fracción molar 1.-	84
Fig 4.11	Beta por actividad iónica y potencial superficial obtenido por asociación de sustrato fenólico para micela mixta de CTABr-Brij 35.	85
Fig.4.12	Log actividad de $Br^-$ ; Log actividad de $CTA^+$ , Log actividad media según ec.4.17, Log actividad media según ecuación 4.16.	86
Fig.4.13	Modelos de sorción localizada y móvil (62)	87
Fig.4.14	Comparación de potenciales superficiales obtenidos por método de electrodo selectivo y por sorción de fenóxidos, por micelas mixtas.	88
Fig. 5.2	Variación de potenciales de los electrodos de $CTA^+$ y $Br^-$ con el Log CTABr para $X_{ctab}=0,8$ y $X_{ctab} = 0,6$	90
Fig.5.3	Variación de potenciales de los electrodos de $CTA^+$ y $Br^-$ con el Log CTABr para a) $X_{cta}=0,4$ y b) $X_{ctab} = 0,2$	91

- Fig.5.4 Grado de asociación de  $\text{Br}^-$  a micelas mixtas de CTABr-Brij 35 obtenido por medición de actividad iónica para a)  $X_{\text{ctab}} = 0,8$  y b)  $X_{\text{ctab}} = 0,6$  92
- Fig.5.5 Grado de asociación de  $\text{Br}^-$  a micela mixta de CTABr-Brij 35, obtenido por medición de actividades iónicas para a)  $X_{\text{ctab}} = 0,4$  y b)  $X_{\text{ctab}} = 0,2$ . 93
- Fig.5.6 Variación del Log actividad iónica y media para (O)  $\text{Br}^-$ , (●)  $\text{CTA}^+$ , (▲) actividad media según ec.4.17, (+) actividad media según ec.4.16, para a)  $X_{\text{ctab}} = 0,8$  y b)  $X_{\text{ctab}} = 0,6$ , con el Log CTABr. 94
- Fig.5.7 Variación del Log actividad iónica y media para (O)  $\text{Br}^-$ , (●)  $\text{CTA}^+$ , (▲) actividad media según ec.4.17, (+) actividad media según ec.4.16, para a)  $X_{\text{ctab}} = 0,4$  y b)  $X_{\text{ctab}} = 0,2$ , con el Log CTABr. 95



## RESUMEN

Se ha estudiado la adsorción de p-alquil fenoles y sus respectivos fenóxidos a micelas mixtas formadas por diferentes proporciones de un detergente catiónico (bromuro de cetiltrimetilamonio, CTABr) y otro no-iónico (dodeciloxietilén 23 alcohol, Brij 35 ). La magnitud de la adsorción es función del largo de la cadena alquílica y de la carga de los sustratos como de la composición relativa de CTABr y Brij 35 que forman a la micela mixta. Termodinamicamente, la cuantificación de la adsorción se hizo calculando las energías libres de transferencia de los sustratos desde agua a las micelas mixtas ( $\Delta\mu^{\circ}t$ ) lo que a su vez, permitió separar las contribuciones hidrofóbicas de la cadena alquílica, del anillo bencénico y la contribución electrostática a las interacciones sustratos-micelas mixtas. Se encuentra que la contribución más importante es la del anillo bencénico el que aporta un alto porcentaje al  $\Delta\mu^{\circ}t$ . De los valores de  $\Delta\mu^{\circ}t$  electrostático fué posible estimar un potencial micelar superficial  $\phi_0$ , el que fué comparado con los valores más directos obtenidos del grado de ionización micelar el que fué a su vez, medido mediante

electrodos selectivos a iones  $CTA^+$  y  $Br^-$ . Los valores de  $\phi_0$  son obviamente función de la composición de la micela mixta pero no concuerdan en cuanto a sus valores absolutos probablemente debido a que ambos métodos están detectando potenciales a diferentes distancias de la superficie micelar. El uso de los electrodos selectivos permitió también obtener valores de las concentraciones micelares críticas (CMCs) de las micelas mixtas de diferentes composición en CTABr y Brij 35.-

En general los resultados concuerdan con las hipótesis originalmente planteadas.

## 1. INTRODUCCION.

### 1.1 Generalidades.-

En los últimos años, los sistemas micelares han sido profusamente estudiados (1), puesto que presentan enormes ventajas al utilizarlos como modelos de sistemas naturales altamente organizados (membranas celulares por ejemplos). Estos sistemas micelares presentan propiedades muy variadas y de enorme trascendencia tanto teórica como tecnológica en la química, la física, biología, la industria y la farmoquímica (2,3), como emulsificadores, detergentes, etc. También ultimamente han sido usados como agentes para efectuar la transición de energía luminosa en energía química (4-7).

Dentro del estudio de sistemas micelares en sistemas acuosos, uno de los aspectos más importantes es la capacidad de las micelas para asociar sustratos tanto hidrofóbicos, como hidrofílicos. Además, la formación de estructuras micelares compartamentalizadas tienen trascendental <sup>una</sup> importancia <sup>trasc</sup> en la comprensión de entidades biológicas como membranas, organelos y otros cuya explicación está íntimamente relacionada con el origen hidrofóbico de la formación micelar.

La capacidad de las micelas para "sorber" solutos es

altamente dependiente de su densidad de carga superficial (8-10) y <sup>de</sup> la naturaleza de los solutos a ser incorporados por ellos. En particular, se supone que si el soluto contiene un grupo bencénico, la interacción de él con la superficie micelar cargada positiva o negativamente sería muy importante en la magnitud de la interacción. Obviamente que si el soluto también es iónico, su interacción con las micelas dependerá de la carga superficial de ésta.

Una forma simple de variar la densidad de carga superficial micelar es formar micelas que contengan un detergente iónico y otro no iónico en diferentes proporciones de suerte que al aumentar la proporción del no iónico, las micelas poseerán menos componentes iónicos y por ende su densidad de carga superficial disminuirá en alguna forma.

En esta tesis se pretende demostrar que micelas mixtas formadas por el detergente catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) y dodecil polioxietilén 23 lauril eter (Brij 35) poseen diferentes capacidades para "sorber" p-alquifenoles y sus correspondientes fenóxidos. Por otra parte el grado de ionización micelar superficial ( $\alpha$ ), determinado mediante el uso de electrodos selectivos, permitirá correlacionar el efecto de la densidad de carga superficial con la sorción de los fenoles para así poder inferir acerca del verdadero efecto de la magnitud del

potencial superficial sobre la sorción de moléculas neutras (fenoles) o con carga opuesta a la superficie micelar (fenóxidos). Por último, es nuestro interés indagar sobre el efecto del carácter hidrofóbico de los sustratos sobre la "sorción" y, para ello, se han estudiado p-alkil fenoles y fenóxidos con grupos alquilos que van desde cero a cinco átomos de carbonos.

En esta introducción se plantearán algunos aspectos teóricos y experimentales que pretenden dar cuenta de las interacciones de sustratos iónicos y no iónicos <sup>con</sup> a micelas y la influencia que ejerce el efecto hidrofóbico sobre tales interacciones.



## 1.2 Termodinámica del efecto hidrofóbico.-

Desde un punto de vista termodinámico, la hidrofobicidad de una molécula puede estar dada en términos de energías libres de transferencia desde agua a un solvente hidrocarbonado.

Para un hidrocarburo disuelto en agua, el potencial químico viene dado por :

$$\mu_a = \mu^{\circ}a + RT \ln X_a + RT \ln (f_a) \quad 1.1$$

donde  $X_a$  es la fracción molar del soluto ,  $f_a$  es el coeficiente de actividad a esa concentración y  $\mu_a$  es el potencial químico en escala unitaria, es decir el soluto sigue la ley de Henry desde  $X=0$  a  $X=1$  y  $f_a \rightarrow 1$  cuando  $X \rightarrow 0$  .El estado de referencia está tomado a dilución infinita en agua, lo cual significa que el  $\mu^{\circ}a$  incluye a todas aquellas interacciones de las moléculas de solutos con las del solventes y  $RT \ln (f_a)$  representa sólo aquella parte del potencial químico de exceso que proviene de la interacción entre moléculas de soluto.

Dado que las solubilidades de los hidrocarburos en agua son extremadamente bajas,  $RT \ln (f_a)$  puede ser considerado como cero.

El uso de la fracción molar hace que el término

$RT \ln X$  sea la expresión correcta, en soluciones diluidas, para la parte "crática" del potencial químico, esto es, la contribución estadística proveniente de la entropía de mezcla de moléculas de soluto y solvente. A pesar que Ben Naim (41) considera que el término correcto es  $RT \ln M$ , siendo  $M$  la molaridad. Así, el potencial químico estandar  $\mu^a$  representa sólo la energía libre interna de la molécula de soluto y la energía libre de su interacción con el solvente. Como en el equilibrio la energía libre interna de la molécula en la fase hidrocarbonada ( $\mu^{hc}$ ) es la misma que en la fase acuosa ( $\mu^a$ ), la expresión ( $\mu^{hc} - \mu^a$ ) sólo representaría la diferencia entre las energías libres de interacción con ambos solventes, que es exactamente la cantidad que interesa.

El potencial químico para un hidrocarburo disuelto en un medio hidrocarbonado viene dado por la relación análoga a la ec. 1.1

$$\mu_{hc} = \mu^{hc} + RT \ln X_{hc} + RT \ln f_{hc} \quad 1.2$$

Esta ecuación puede ser aplicada a una solución diluida de un hidrocarburo en otro. En rigor,  $\mu^{hc}$  debe ser diferente para distintos solventes hidrocarbonados pero, razonablemente, se puede suponer que  $\mu^{hc}$  es el mismo para solventes similares, como por ejemplo, n-hexano hasta

n-decano.

La ecuación 1.2 puede ser aplicada a una solución de un hidrocarburo disuelto en si mismo, esto es, un líquido puro. En estas condiciones  $\ln X_{hc}$  y  $\ln f_{hc}$  de la ecuación 1.2 se hacen 0 (11,12) y se obtiene que:

$$\mu_{hc} = \mu^{\circ}hc \quad 1.3$$

Alcanzado el estado de equilibrio para un soluto disuelto en ambas fases, se cumple

$$\mu_a = \mu_{hc} \quad 1.4$$

Por razones dadas anteriormente, el soluto hidrocarbonado puede considerarse disuelto dentro de si mismo cumpliéndose la ecuación 1.3. Por tanto  $\mu_a = \mu^{\circ}hc$ , de forma que

$$\mu^{\circ}hc = \mu^{\circ}a + RT \ln X_a + RT \ln f_a \quad 1.5$$

Considerando la baja solubilidad de los hidrocarburos en agua,  $RT \ln f_a$  tenderá a cero, de modo que la ec. 1.5 se transforma en:

$$\mu^{\circ}hc - \mu^{\circ}a = RT \ln X_a \quad 1.6$$



### 1.3 Solubilidad de hidrocarburos en agua

La ecuación 1.6 ha sido aplicada a una extensa cantidad de valores de solubilidad de hidrocarburos en agua a 25°C obtenidos por Mc Auliffe (13) y Bohon y Claussen(14).

Para una serie homóloga de n-alcenos, alquenos y dienos se puede obtener una relación entre las energías libres de transferencia desde agua a hidrocarburos líquidos puros. Estos resultados se muestran en la figura 1.1 donde se observa una linealidad de  $(\mu^{\circ}_{hc} - \mu^{\circ}_{a})$  con el número de átomos de carbonos de la cadena alquílica.

Un tratamiento de cuadrados mínimos aplicado a los resultados obtenidos condujo a las siguientes expresiones

$$\mu^{\circ}_{hc} - \mu^{\circ}_{a} = -2436 - 884nc \quad \text{ALCANOS} \quad 1.7$$

$$\mu^{\circ}_{hc} - \mu^{\circ}_{a} = -1503 - 884nc \quad \text{ALQUENOS} \quad 1.8$$

$$\mu^{\circ}_{hc} - \mu^{\circ}_{a} = -903 - 806nc \quad \text{DIENOS} \quad 1.9$$

Los términos constantes de estas ecuaciones indican que para aquellos hidrocarburos que presentan enlaces insaturados, su hidrofobicidad es menor. La explicación estaría dada por la mayor interacción de los electrones  $\pi$  de estos hidrocarburos insaturados con las moléculas de agua, los que conducirían a atracciones del tipo Van der Waals, con respecto a los electrones sigma de los hidrocarburos saturados.

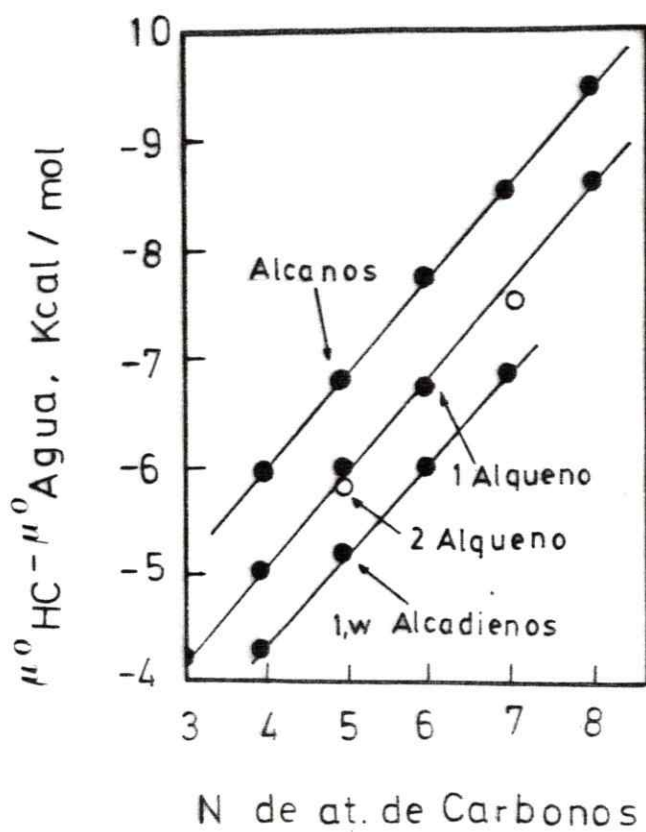


Fig 1.1 Energías libres estandar de transferencia de hidrocarburos desde solución acuosa a líquido hidrocarburos puros a 25°C (13).

Por otra parte, los valores de  $(\mu^{\circ}_{hc} - \mu^{\circ}_a)$  para hidrocarburos aromáticos, presentados en la tabla I, nos indican una menor hidrofobicidad que los hidrocarburos cíclicos saturados con el mismo número de átomos de carbono (21). Esta diferencia es alrededor de 2 Kcal/mol. También aquí es válida la explicación dada para los alcanos alifáticos con enlaces insaturados en cuanto a su solubilidad en agua.

Además, se ha observado que el potencial químico de transferencia aumenta en forma muy similar al agregar un grupo metilénico a un anillo aromático o a un hidrocarburo cíclico saturado. Esto implica que los grupos metilénicos tienen una hidrofobicidad específica independiente del resto de la molécula y su valor fluctúa alrededor de -800 y -900 cal/mol.

Las solubilidades de hidrocarburos en agua en función de la temperatura obtenido por McAuliffe (13) permiten concluir que la transferencia de moléculas de hidrocarburo a agua va acompañada de una disminución de entalpía lo que significa que la transferencia de hidrocarburo a agua es energeticamente favorecida; (para un hidrocarburo aromático esta diferencia de entalpía es levemente positiva lo que implica que energeticamente no es favorecida). Por tanto, el valor positivo de  $\Delta\mu^{\circ}_t$  de hidrocarburo a agua, resulta de un gran cambio negativo de la entropía en el proceso. Como los datos están en escala

TABLA I

	$\mu^{\circ}hc - \mu^{\circ}a$ (cal/mol)
Ciclopentano	- 6000
Metil ciclopentano	- 6880
Ciclohexano	- 6730
Metil ciclohexano	- 7630
Benceno	- 4620
Tolueno	- 5430
Etilbenceno	- 6230
o-xileno	- 6180
m-xileno	- 6110
p-xileno	- 6100

Tabla I.  $\mu^{\circ}hc - \mu^{\circ}a$  para hidrocarburos aromáticos y cíclicos saturados a 25 °C, basados en solubilidades de hidrocarburos líquidos en agua determinadas por McAuliffe (13), excepto los resultados de m- and p-xileno, las cuales fueron medidas por Bohon y Claussen (14).-

unitaria, los cambios en entropía están referidos a procesos de ordenamiento en la solución y no pueden ser asociados con la dispersidad del soluto en la solución.

Por otro lado, solubilizar hidrocarburos en agua implica romper enlaces de HC-HC y H O-H<sub>2</sub>O . La energía necesaria para escindir un enlace H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O es alta y no sería compensada con la formación de enlace HC-H<sub>2</sub>O por lo que se esperaría para esta proceso un cambio de entalpia mayor que cero, (un proceso endotérmico). Sin embargo, los datos de la tabla II señalan lo contrario.

La explicación a los valores de las entalpias y entropías de solubilización de H.C. en agua se encontraría en el hecho de que el H<sub>2</sub>O es un líquido altamente estructurado debido a su capacidad de formar enlaces por hidrógeno y cualquier soluto que sea disuelto en agua, podría romper o aumentar esta estructura.

Frank y Evans (15) y posteriormente Nemethy y Sheraga (16) propusieron la siguiente explicación. Las moléculas de agua, que conforman la superficie que envuelve la cavidad creada en la solución por la incorporación de una molécula apolar, son capaces de reordenarse, de forma de regenerar los enlaces de hidrógeno que se rompieron. El cambio negativo de entalpia señala que las interacciones generadas son mayores que las existentes originalmente. Estas moléculas de agua estarían en un volumen menor que el que ocupaban en agua

TABLA II

<u>Desde CCl<sub>4</sub> o C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> a agua</u>			
	$\mu^{\circ}a - \mu^{\circ}org$ (cal/mol)	$\bar{H}^{\circ}a - \bar{H}^{\circ}org$ (cal/mol)	$\bar{S}^{\circ}a - \bar{S}^{\circ}org$ (cal/mol °K)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (a)	3800	- 1800	- 19
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (b)	3600	- 2200	- 20
<u>Desde el hidrocarburo al agua</u>			
	$\mu^{\circ}a - \mu^{\circ}org$ (cal/mol)	$\bar{H}^{\circ}a - \bar{H}^{\circ}org$ (cal/mol)	$\bar{S}^{\circ}a - \bar{S}^{\circ}org$ (cal/mol °K)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3900	- 2500	- 21
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4900	- 1700	- 22
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5900	- 800	- 23
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	6860	- 500	- 25

Tabla II. Parámetros termodinámicos de transferencia desde solvente orgánicos a agua a 25 °C; (a) desde tetracloruro y (b) desde benceno.



pura, creandose un mayor grado de ordenamiento local, lo que se traduciría en una disminución en la entropía y en una energía libre de solubilización mayor que cero.

Teniendo en cuenta estos antecedentes podemos decir que la insolubilidad de un hidrocarburo en agua, se debe a una disminución de la entropía que no es compensada por el cambio de entalpía. Esta hace que las moléculas de hidrocarburo o apolares tiendan a escapar del agua. A esta tendencia se le denomina hidrofobicidad o efecto hidrofóbico.

#### 1.4 Formación micelar.

En contraposición a las moléculas hidrofóbicas, existen moléculas altamente solubles en agua. Esta capacidad de solubilización, se debe en gran parte a su polaridad que deriva en una fuerte interacción con el agua.

Las moléculas que presentan tanto características hidrofóbicas como hidrofílicas, poseen propiedades fisicoquímicas muy particulares y son llamadas anfifílicas, anfipáticas o comunmente detergentes. La parte hidrofóbica, puede tener una o varias cadenas hidrocarbonadas, puede contener enlaces insaturados o moléculas aromáticas, estar parcial o completamente halogenada, como los detergentes fluorocarbonados (17).

Por otro lado, la porción hidrofílica puede estar



constituída por grupos iónicos, zwitteriónicos o polares, (18,19).

Ambas partes de la molécula del detergente, le confieren a sus soluciones acuosas propiedades muy especiales:

- a) Una concentración máxima moderada de especies moleculares;
- b) Depresión de la tensión superficial e interfacial en soluciones muy diluidas debido a la adsorción y orientación de las moléculas en la interface;
- c) Formación de micelas a una cierta concentración (CMC);
- d) Solubilización de sustancias insolubles en agua, por micelas;
- e) Detergencia;
- f) Mojamiento.

La solubilidad de moléculas de detergentes en solución acuosa es baja, debido al efecto hidrofóbico que le confiere su cadena hidrocarbonada. Sin embargo es posible obtener soluciones relativamente concentradas debido al mecanismo de agrupamiento de los monómeros en micelas. Las partes hidrofóbicas tenderán a agruparse, escapando del agua y dejando expuesta al agua aquella parte que es afín con ella. La concentración a la cual las moléculas de detergente empiezan a agruparse en micelas se le denomina concentración micelar crítica (CMC).

Una representación esquemática de todos los posibles estados que pueden adoptar las moléculas de detergente se muestra en la figura 1.2

Las micelas o agrupamientos de monómeros de



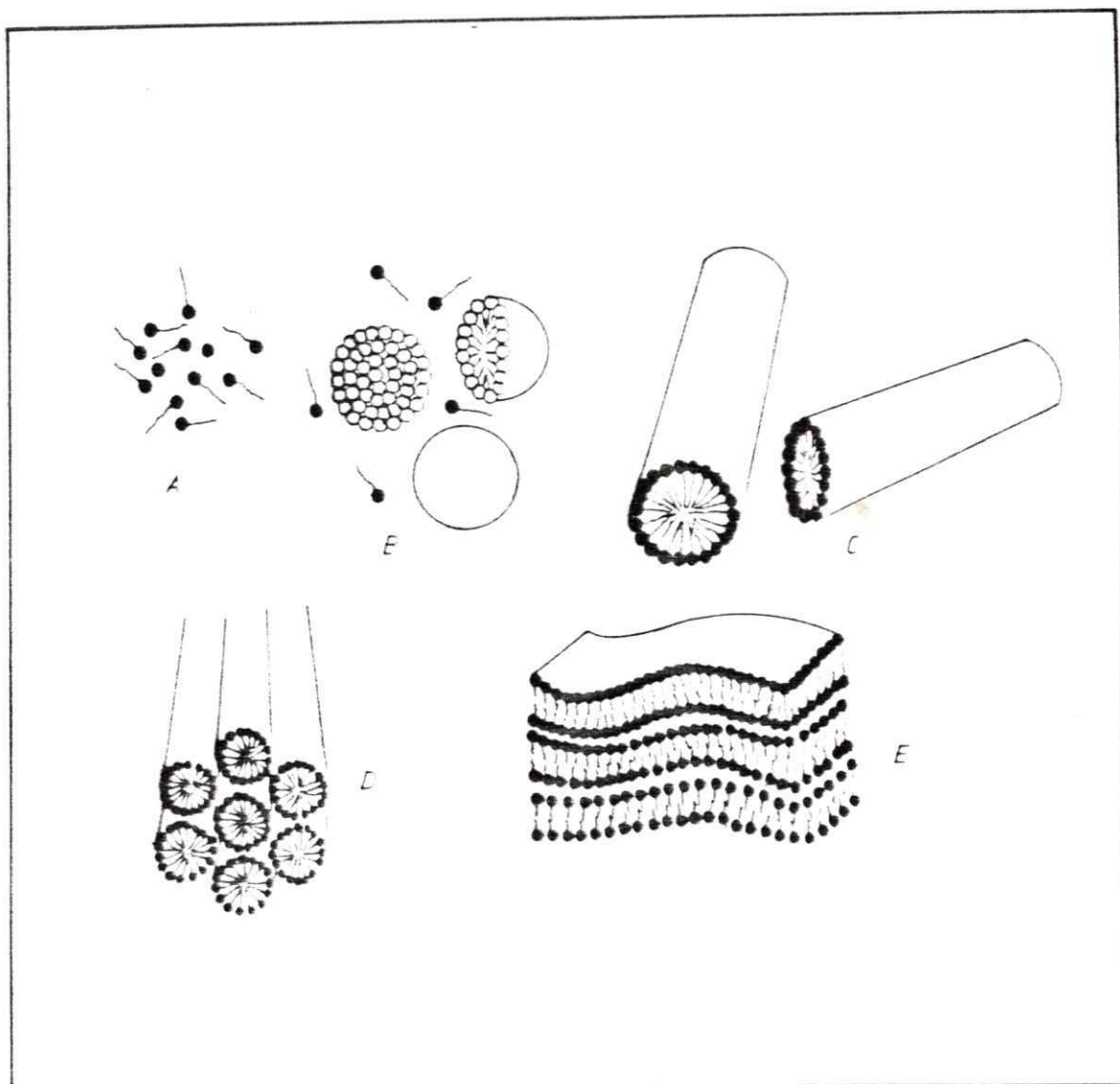


Fig 1.2 Representación esquemática de todos los los posibles estados que puede adoptar las molécula de detergente.: A.mo-nómero, B. micelas esféricas. C.micelas cilíndricas. D.meso-fase hexagonal. E. mesofase laminar.

detergentes pueden tomar la forma de una esfera, discos, elipsoides oblatos o prolatos o cilindros largos (20), además de bicapas, esto es, dos capas con la cabeza polar hacia el agua. A su vez estas bicapas pueden formar vesículas, que son agrupamientos de mayor complejidad (21).

La formación de micelas puede ser detectada por un brusco cambio de varias propiedades de las soluciones de detergentes con la concentración. En la figura 1.3 se muestran algunos de estos efectos en función de la concentración de detergente.

Actualmente se sabe de la existencia de distintas estructuras micelares que dependen de factores tales como hidrofobicidad del contraión ( para detergentes iónicos), el largo de la cadena, la fuerza iónica del medio, la capacidad de formar pares iónicos, etc.(22-27). Las micelas iónicas esféricas que se forman en soluciones de baja fuerza iónica, han sido profusamente estudiadas. Las cadenas hidrocarbonadas que se encuentran al interior de la micela, están en desorden, formando efectivamente un pequeño volumen con características de líquido hidrocarbonado y con características especiales (28).

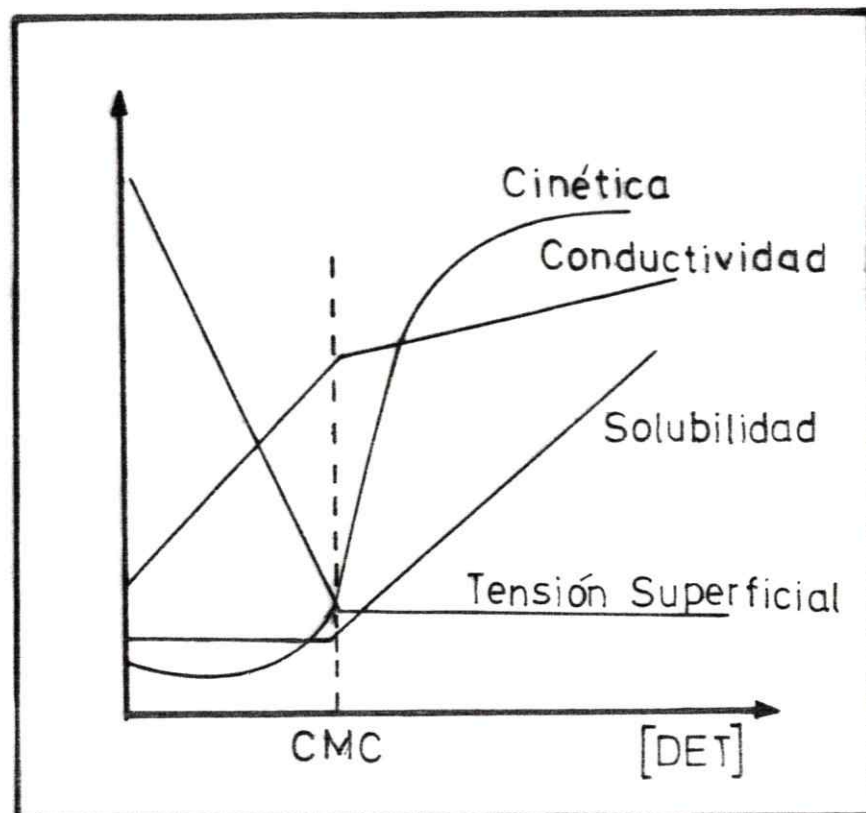


Fig.1.3 Variación de distintas propiedades de soluciones de detergente con la concentración de amfifílico.

### 1.5 Estructura micelar.-

La estructura generalizada de una típica micela iónica conteniendo  $n$  moléculas se muestra en la fig. 1.4. Las  $n$  cadenas hidrocarbonadas se asocian generando un interior líquido, con los grupo-cabezas proyectados hacia el solvente. En la interface producida por el centro hidrocarbonado y el agua, se encuentra ubicada la capa de Stern, la cual contiene los grupos-cabeza y/o los  $(1-\alpha)n$  contraiones asociados a la micela, dependiendo del modelo utilizado, donde el valor de  $\alpha$  fluctúa entre 0.2 y 0.5 ( $\alpha$  es el grado de ionización micelar definido como  $\alpha = (\text{contraiones libres})/(\text{contraiones totales})$ ). La capa de Stern constituye la capa interna de la doble capa difusa que rodea a la micela, la capa externa que contiene al resto de los  $n\alpha$  contraiones se le denomina capa de Guy-Chapman.

Según Stigter (29) la localización promedio de la interface agua-centro hidrocarbonado estaría a  $0.8 \pm 0.4$  Å sobre el carbono  $\alpha$  de la cadena alquílica. Sin embargo esta apreciación es una materia de mucha discusión. En los recientes años se ha incrementado el interés por la investigación de los detergentes no-iónicos y la naturaleza de las distintas regiones que componen sus micela. Este interés está directamente relacionado con la aplicación en el campo industrial de estos detergentes. En las micelas no-

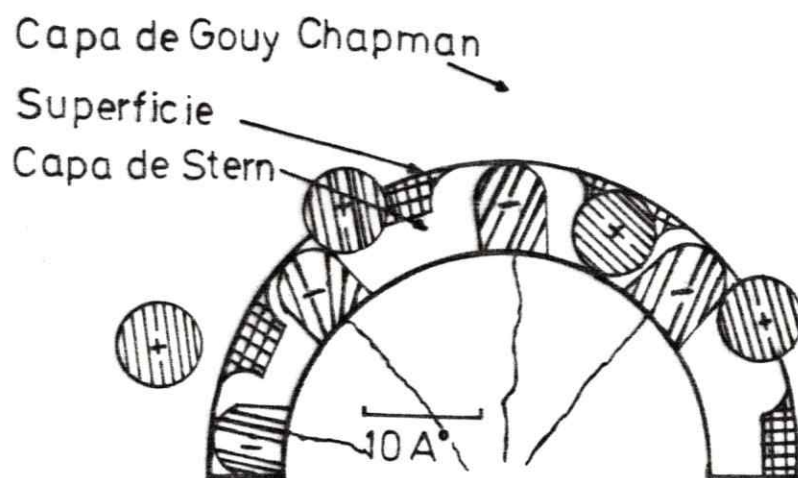


Fig. 1.4 Típica micela de detergente aniónico con sus diferentes partes que la constituyen.

iónicas formadas por detergentes en las que el grupo hidrofílico es generalmente una cadena polioxietilénica unido a un grupo hidrocarbonado, el interior micelar está rodeado por cadenas polioxietilénicas las que forman enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua.

Un detallado conocimiento del micro-ambiente micelar es necesario e importante para discutir la capacidad de las micelas en la solubilización de moléculas y predecir la localización de estas moléculas en la entidad micelar.

Muchas observaciones de propiedades macroscópicas de sistemas micelares como la capacidad calórica y la compresibilidad, sugieren un centro micelar con propiedades de un líquido (30).

En general, las medidas hechas con pruebas fluorescentes indican que la naturaleza del interior micelar es líquida pero con menor fluidez que un hidrocarburo de igual largo de cadena que las de los monómeros (6a). Por otro lado, varios autores sugieren que el agua puede penetrar hasta el sexto o séptimo átomo de carbono de la cadena hidrocarbonada (6b).

#### 1.6 La capa de Stern para micelas iónicas.

El potencial eléctrico en la interface entre el centro micelar y el agua puede ser estimada por la teoría de Guy-Chapman. Esta clásica teoría asume una uniforme y



continua carga superficial interfacial la que es neutralizada por los contraiones distribuidos como cargas puntuales desde la superficie hasta el seno de la solución acuosa obedeciendo la ecuación de distribución de Poission-Boltzmann. Stigter propuso un modelo más elaborado que toma en cuenta a la capa de Stern, al tamaño de los iones y a la concentración de cargas en la superficie micelar (31-33).

Para micelas iónicas de laurilsulfato de sodio y CTABr se han encontrado valores de potencial superficial micelar de -134 y 148 mV respectivamente (54).

Una gran variedad de técnicas han sido usadas para la cuantificación de los contraiones enlazados a micelas iónicas. Las más comunmente usadas han sido las de dispersión luminosa y medidas de conductividad .

Otro de los métodos de reciente aplicación ha sido el potenciométrico, que consiste en la medición de la actividad iónica de los monómeros y contraiones mediante electrodos selectivos (34). Otros métodos menos usados son, propiedades coligativas, movilidad electroforética, calorimetría, solubilización de moléculas poco solubles en agua, etc. (35).

Recientemente se ha demostrado que las técnicas de NMR con transformada de Fourier basados en spin-eco de gradiente de pulso (FT-PGSE) son una poderosa herramienta para la investigación del enlazamiento de los contraiones a

las micelas (36,37).

Los valores del grado de disociación de las micelas iónicas ( $\alpha$ ), permiten en principio, relacionar  $\alpha$  con el potencial superficial  $\psi$ .

### 1.7 Efecto de la capa polioxietilénica en micelas no iónicas

Observaciones hechas por relajación de C13 para una serie de alquil polioxietilén glicoles y para-ter-octilfenilpolioxietilén ester, muestran un incremento de la movilidad de la cadena oxietilénica desde la interface hacia el grupo hidrofílico que se proyecta hacia el solvente, así como también de la movilidad de las cadenas alquílicas desde la interface hacia el interior de la micela.(38,39). La conformación de las cadenas polioxietilénicas han sido comunmente discutidas bajo un modelo de zig-zag. Pero estudios posteriores indican una conformación helicoidal dihedral para una series de detergentes no-iónicos (40). Esta estructura, esencialmente abierta de la cadena polioxietilénica permite la posibilidad de atrapar físicamente una gran cantidad de agua. Las evidencias experimentales para el enlace físico de agua ha sido estudiado por el corrimiento químico protónico y tiempo de relajación protónico, encontrándose que a mayor longitud de cadena polioxietilénica la hidratación aumenta (6).



### 1.8 Termodinámica de la formación micelar.-

La formación micelar y la energía que ella conlleva ha sido generalmente abordada desde dos modelos o aproximaciones termodinámicas: a) El modelo de separación de fase y b) el modelo de acción de masa. Ambos modelos de formación micelar están descritos en términos de sistemas clásicos termodinámicos, pero también existen modelos basados en tratamientos mecánicos estadísticos (41).

El modelo de separación de fases considera a la micela junto a sus contraiones formando una fase separada equivalente a un sistema binario donde la CMC es la concentración a la cual el detergente se separa en dos fases. El modelo permite interpretar bastante bien el comportamiento de los sistemas micelares pero no da información acerca del tamaño y forma de la micela.

El modelo predice además que si  $\mu_s$  y  $\mu_m$  son los potenciales químicos para el detergente no asociado en solución acuosa y para el detergente asociado en la fase micelar respectivamente, en el equilibrio se debe cumplir que

$$\mu_s = \mu_m \quad 1.10$$

para un monómero no-iónico también se cumple que

$$\mu_s = \mu^{\circ}s + RT \ln (a_s) \quad 1.11$$

Si se supone que la concentración de monómero es pequeña, la actividad del detergente,  $(a_s)$  puede ser reemplazada por la fracción molar de monómero  $X_s$ , de modo que

$$\mu_s = \mu^{\circ}s + RT \ln (X_s) \quad 1.12$$

en donde  $\mu^{\circ}s$  representa el estado estandar.

A su vez, para la micela se cumple que:

$$\mu_m = \mu^{\circ}m \quad 1.13$$

Definiendo a  $\Delta\mu^{\circ}m$  como el cambio de energía libre molar estandar para la transferencia de un mol de anfifílico desde la fase acuosa a la micelar, se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta\mu^{\circ}m &= \mu^{\circ}m - \mu^{\circ}s \\ &= \mu_m - \mu_s + RT \ln (X_s) \\ &= RT \ln (X_s) \end{aligned} \quad 1.14$$

En el caso de detergentes iónicos debe también considerarse la contribución a la energía libre de formación micelar de los  $(1-\alpha)$  moles de contraiones desde su estado estandar a la micela. La ecuación 1.14 puede entonces escribirse como

$$\Delta G^{\circ}_m = RT \ln X_s + (1-\alpha) RT \ln X_x \quad 1.15$$

donde  $X_s$  y  $X_x$  es la fracción molar de detergente y del contraión, respectivamente .

Las ecuaciones para detergentes iónicos en ausencia de electrolitos son (6).

$$\Delta G^{\circ}_m = (2-\alpha) RT \ln X_{cmc} \quad 1.16$$

$$\Delta G^{\circ}_m = (2-\alpha) 2.303 RT (\log CMC - \log w) \quad 1.17$$

Generalmente se supone que la fase micelar está compuesta por agregados cargados con un número equivalente de contraiones. Consecuentemente, este modelo se conoce como la pseudo-fase cargada y que será usada en este trabajo.

La crítica más fuerte que ha recibido este modelo se basa en el hecho que la teoría de separación de fase supone a la actividad del monómero como constante sobre la CMC. Sin embargo, mediciones hechas por diálisis, tensión superficial, conductividad y ultimamente, por electrodos selectivos indican que tal actividad decrece. Resultados de esta tesis aplicando el método de electrodos selectivos a iones anfifílicos confirman el decrecimiento de tal actividad.

### 1.8a Algunas Propiedades Micelares

Las micelas iónicas, no-iónicas o mixtas, son capaces de interactuar con solutos presentes en fase acuosa y aún aquellas que son prácticamente insolubles en ella. La incorporación de tales moléculas a la micela son de importancia práctica en detergencia, catálisis, en la conversión de energía luminosa en química, etc. también sirven como base para un mayor entendimiento de fenómenos biológicos que incluyen medios hidrofóbicos como las membranas o enzimas.

La solubilización de moléculas polares, apolares o iónicas, en principio, pueden considerarse como diferente en cuanto a su interacción con micelas. Las moléculas apolares estarían localizadas en el centro micelar hidrocarbonado mientras que las moléculas polares estarían situadas en la superficie (42). Sin embargo, en términos de los modelos de solubilización por separación de fases o acción de masas, esto es considerado como extremos de un continuo (41).

### 1.8b Micelas mixtas

Las micelas compuestas de detergentes iónicos y no iónicos (micelas mixtas) conforman sistemas de gran interés por sus implicancias tanto teóricas como tecnológicas. Las micelas mixtas pueden exhibir propiedades particulares

dependiendo de la composición relativa de los detergentes que la componen. Esta composición relativa puede terminar el comportamiento micelar con respecto a solubilización intercambio iónico, catálisis micelar y otras propiedades relacionadas con la carga superficial o potencial superficial micelar. Así, el grado de ionización  $\alpha$ , de micelas mixtas compuestas por detergentes iónicos y no iónicos es un importante parámetro a ser obtenido en estos sistemas.

### 1.9 Objetivos del trabajo.-

La termodinámica de la adsorción de sustratos iónicos como no-iónicos por micelas mixtas de detergentes (iónicos y no-iónicos), son de gran interés, tanto científico como tecnológico. Ello ha motivado a ampliar los esfuerzos para dilucidar los mecanismos de formación de micelas mixtas (43). Kurzendorfer y colaboradores, encontraron un excelente poder de detergencia en una mezcla de un alquilsulfato y un detergente no iónico (octilfenoletoxilado) (44). Otros autores han demostrado la capacidad de estos sistemas para la recuperación de hidrocarburos, con la implicancia económica que esto significa (44a). La capacidad de estos sistemas mixtos para formar micelas, monocapas, microemulsiones y cristales líquidos, hacen de ellos una fuente de investigación de significativa importancia y que se ha empezado a desarrollar recientemente.

Nuestro interés está centrado en el rol que le cabe al potencial electrostático superficial micelar en la sorción de sustratos. Para ello nos hemos planteado dos objetivos principales.

1.- Cuantificar las constantes de asociación y energías libres estandar de transferencia de solutos desde agua a micelas mixtas formadas por bromuro de



cetiltrimetilamonio ( CTABr ) y dodeciloetilén 23 alcohol ( Brij 35 ), con el propósito de determinar el efecto del potencial superficial micelar sobre la adsorción de dichos solutos por las micelas mixtas, que suponemos tienen un diferente potencial superficial que sería función de la fracción molar del detergente iónico y no iónico que las componen. Con el objeto de un estudio sistemático se eligió una familia de sustratos de forma tal que fuera posible obtenerlo como moléculas neutras o cargadas y también poder variar el número de átomos de carbono de sus cadenas alquílicas. Esto último para determinar la contribución electrostática y el efecto hidrofóbico a la energía libre de transferencia desde agua a micelas mixtas. Los solutos elegidos fueron una serie de alquifenoles y sus correspondientes fenóxidos.

Debido a la extrema escasez de información referente al grado de asociación de contraiones y el potencial superficial en micelas mixtas, nos planteamos el segundo objetivo principal.

2.- Obtener el grado de asociación  $\beta$ , de los contraiones  $\text{Br}^-$  a micelas mixtas de CTABr-Brij 35 en distintas composiciones. Para ello se ha hecho uso de electrodos selectivos a iones  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$ . La capacidad de micelas mixtas para asociar a sus contraiones, aportaría valiosa información para poder relacionar mediante alguna expresión

matemática a  $\beta$  ( $\beta = 1 - \alpha$ ) con el potencial electrostático superficial. El uso de electrodos específicos a iones para determinar la actividad de los iones presente en una solución acuosa de detergente no sólo provee un fácil y directo método para su análisis sino que también tiene mucha importancia en la dilucidación de modelos termodinámicos aplicados a formación micelar y otras estructuras altamente organizadas.

## 2.- PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Reactivos y métodos.-

Dodecilsulfato de sodio, LSNa, se recristalizó dos veces de etanol.

Bromuro de cetiltrimetilamonio (DBH) fue recristalizado dos veces desde soluciones de etanol/eter.

Octaetilén éter mono n-dodecil éter de Nikkol, Japón; Brij-35 de Sigma; Cloruro de Polivinilo (Sigma) y Dioctilftalato (Sigma) fueron usados sin previa purificación.

Los p-alkil fenoles (Sigma) fueron destilados al vacío. El resto de los reactivos fueron todos p.a.

### 2.2 Caracterización del detergente no iónico (Brij 35).

El detergente no iónico Brij 35, Sigma, fue caracterizado por el siguiente procedimiento (47) : un espectro NMR de una muestra pura y monodispersa de octaetilenglicol mono n-dodecil éter (OEDE) en  $D_2O$  fue tomado en un espectrómetro NMR Varian modelo T-60. El número de protones de la cadena alquímica ( $N_a$ ) y aquellos presentes en el residuo polioxietilénico ( $N_p$ ) pueden ser relacionados por la magnitud de las señales integradas, ( $I_a$ ) y ( $I_p$ ) de los protones correspondientes a través de la relación:

$$\frac{N_p}{N_a} = \frac{I_p}{I_a} \quad 2.1$$

Por otra parte, el número de grupos oxietilénicos ( $n$ ) está dado por

$$n = \frac{(N_p - 2)}{4} \quad 2.2$$

Considerando que cada grupo oxietilénico contiene cuatro protones y que los dos protones cercanos a la cadena alquímica también se comportan como aquellos de los grupos poli-oxietilénicos, las ecuaciones 2.1 y 2.2 llevan a:

$$n = \frac{\left( \frac{I_p}{I_a} \cdot N_a - 2 \right)}{4} \quad 2.3$$

Para OEDE,  $I_a = 80$  mm,  $I_p = 119$  mm,  $N_a = 23$  y  $n$  resultó ser 8.05 en excelente acuerdo con el valor esperado de 8.00. Para Brij 35,  $I_p = 114$  mm,  $I_a = 30$  mm y  $N_a = 23$  de donde el valor para  $n$  resultó ser de 21.4, el cual da un peso molecular de 1111 g/mol. Este valor está en perfecto acuerdo con los valores reportados en literatura (51). Este peso molecular fue usado en el presente trabajo.

### 2.3 Ultrafiltración.-

Los métodos experimentales usados para investigar la naturaleza de la asociación de solutos a micelas pueden clasificarse en tres grandes grupos: solubilización, separación y espectroscópico (41) . En el presente trabajo, para la obtención de la constante de asociación, se optó por el de separación usando el método de ultrafiltración que está basado en la capacidad de ciertas membranas, usadas como filtro para retener especies con peso molecular similar o mayor a la de las micelas (9) . Para tal efecto se usó una celda de Ultrafiltración Amicon con una membrana Diaflo PM 10 capaz de retener moléculas con peso molecular mayor de 10000.

La cuantificación del soluto ultrafiltrado se realizó en un espectrofotómetro Shimadzu UV-150-02. Las longitudes de ondas de máxima absorbancia seleccionadas para cada sustrato se muestran en la tabla 5.1 (apéndice).

### 2.4 Preparación de Soluciones.-

Se preparó una serie de soluciones de una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M de sustrato y concentración de detergente que variaron de 0 a  $1 \times 10^{-2}$  M. El pH fue ajustado a 12 con solución de NaOH para los alquil-fenóxido y a 2 con HCl para los alquil-fenoles (el pK de los p-alquilfenoles es

de alrededor de 10).

Las soluciones acuosas conteniendo las mezclas detergentes fueron preparadas según la ecuación

$$X_{\text{ctab}} = \frac{V_{\text{ctab}} \cdot [\text{CTAB}]}{V_{\text{ctab}} \cdot [\text{CTAB}] + V_{\text{brij}} \cdot [\text{Brij}]} \quad 2.4$$

donde  $V_{\text{ctab}}$  y  $V_{\text{brij}}$  representan a los volúmenes de CTAB y de Brij respectivamente, usados para preparar las soluciones mientras que  $[\text{CTAB}]$  y  $[\text{Brij}]$  son las concentraciones de ambos detergentes y  $X_{\text{ctab}}$  es la fracción molar de CTAB en la solución final.

Las fracciones molares usadas en este trabajo variaron desde 1,0 (CTAB puro) hasta 0,0 (Brij puro). Se tomaron los siguientes valores para  $X_{\text{ctab}}$ , 1,0 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,4 ; 0,2 y 0,0.

Todas las mediciones se llevaron a cabo a  $25 \pm 0,1$  °C

## 2.5 Construcción y calibración de electrodos selectivos a iones $\text{CTA}^+$

Los modernos electrodos selectivos a iones están basados generalmente en una membrana pasiva que es la región que separa dos fases: una interna y otra externa. El transporte de iones en la membrana produce un potencial electrostático diferente que depende de la composición de la



fase en la que está inmerso y que contiene al ión al que el electrodo es sensible. Este potencial no involucra una reacción química de óxido reducción y es función directa de la actividad del ión de acuerdo a la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,303 RT}{Z F} \text{Log } a \quad 2.5$$

Donde R,T,Z,F,E ,E° y a son la constante de los gases, la temperatura absoluta, la valencia del ión ,la constante de Faraday, el potencial de la pila, el potencial estandar y la actividad del ión a medir, respectivamente.

La membrana selectiva a iones CTA<sup>+</sup> utilizada en este trabajo, se construyó preparando primero el complejo de cetiltrimetilamonio-dodecilsulfato el que se obtuvo al precipitar cantidades equimolares de CTAB con DSNa. El precipitado fue centrifugado a 9000 rpm. luego fue lavado repetidas veces con agua bidestilada . El complejo así obtenido fue secado en estufa a 80°C, luego se recristalizó de acetona por seis veces y se secó al vacío a 60°C.

El compuesto CTA-DS se incorporó a una membrana de cloruro de polivinilo ( PVC ) del siguiente modo: En un vaso de pp de 25 ml., se agregaron 10 mg.de complejo CTA-DS, 1.34 g.de dioctilftalato (plastificante) y 0.35 g. de PVC. Esta mezcla se disolvió en aproximadamente 10 ml. de THF y se evaporó el exceso de solvente hasta llegar a unos 6 ml. La

solución resultante, transparente y viscosa, fue puesta en una cápsula de Petri de diámetro aproximado de 10 cm., la que se cubrió con papel filtro más algún objeto plano y pesado de forma que la evaporación del solvente fuera lenta.

De esta membrana con un grosor aproximado de 0,5 mm. se tomó una porción circular de 1 cm de diámetro la que se fijó al fondo de un tubo de PVC de 5.5 cm de alto, con un pegamento hecho de PVC y THF (48).

El electrodo y la celda de medición de actividades de iones  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$  se muestran en la figura 2.1.

Las celdas usadas fueron las siguientes

Para  $\text{CTA}^+$ :

Electrodo de referencia (calomel) | Pte. salino de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1M  
 $-4$   
 | Solución de referencia ( $5 \times 10^{-4}$ ) CTAB | Membrana selectiva  
 de PVC || Solución problema (CTAB-Brij 35) | Electrodo de  
 referencia (calomel).

Para  $\text{Br}^-$ :

Electrodo de  $\text{Br}^-$  || Solución problema (CTAB-Brij 35) |  
 Calomel

## 2.6 Obtención de $E^\circ$ para electrodos de $\text{CTA}^+$ y $\text{Br}^-$

Los valores de  $E^\circ$  de la ecuación 2.5 para distinta  $X_{\text{ctab}}$ , fueron obtenidos reemplazando a por  $i \times \text{Ci}$  y

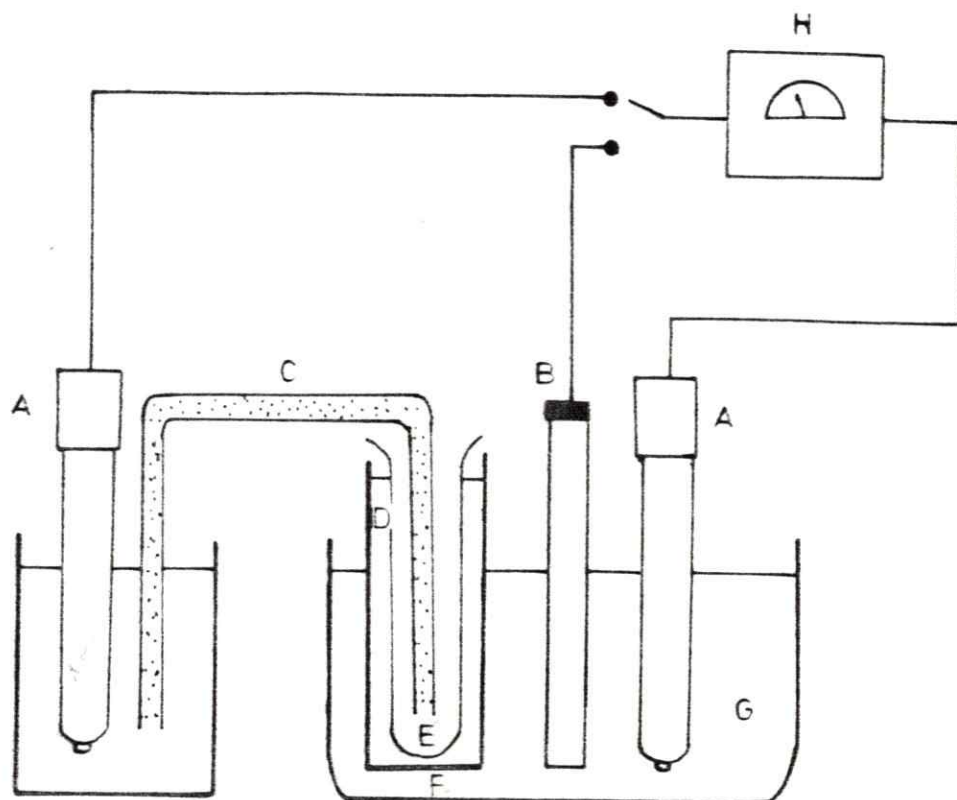


Fig. 2.1.- A) Elect.de Ref.(calomel). B) Elect. de  $\text{Br}^-$   
 C) Pte.Salino. D) Orificio. E) Sol. interna  
 F) Membrana Selectiva a  $\text{CTA}^+$ . G) Sol. problema. H) Po-  
 tenciómetro.

usando la ecuación teórica:

$$i = - 0,592 [\text{CTABr}]^{\frac{1}{2}} / \{ 1 + [\text{CTABr}]^{\frac{1}{2}} \} \quad 2.6$$

donde CTABr es la concentración bajo la CMC. Los valores de  $E^\circ$  encontrados para  $\text{CTA}^+$  fueron 0.232, 0.235, 0,230, 0,236 y 0,238 para Xctab de 1.0, 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 respectivamente, y -0.172, -0.163, -0.172, -0.163 y -0.172 para el electrodo de  $\text{Br}^-$  a las mismas fracciones molares.

### 2.7 Calibración de los electrodos selectivos a iones $\text{CTA}^+$ y $\text{Br}^-$

La figura 4.8 muestra la variación del potencial para cada electrodo selectivo con el logaritmo de la concentración del detergente para Xctab = 1. Se puede observar que ambos electrodos tienen una respuesta cercana a la ideal, como lo predice la ecuación de Nernst. En la fig.4.8 además se muestra la respuesta del electrodo en soluciones de NaBr. Ello con el objeto de comparar estos resultados con los potenciales de  $\text{Br}^-$  provenientes del detergente CTABr. Ambas curvas se sobreponen indicando que el detergente se comporta como un electrolito fuerte bajo la Concentración Micelar Crítica (CMC).

El electrodo de  $\text{CTA}^+$  muestra una excelente respuesta de potencial en presencia de detergente no iónico, manteniendo una pendiente de 59 mV en todas las mezclas de

detergentes iónico y no iónico usadas en este trabajo lo cual garantiza que las actividades del ión  $\text{CTA}^+$  medidas por este método sean confiables.

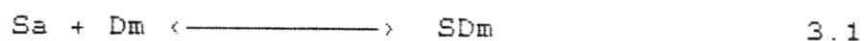
### 3.- MODELOS Y METODOS.-

#### 3.1 Modelos.-

La solubilización de un soluto polar y otro no polar en micelas, puede ser considerada en principio como diferente. Las moléculas apolares se solubilizarían en el centro micelar mientras que las polares estarían "sorbidadas" en la superficie (4.2). Sin embargo en los términos de modelos de solubilización micelar que se manejan hoy, ésto es más aparente que real.

La asociación de solutos a la micela puede ser tratada desde el punto de vista cinético como termodinámico (41) y recientemente ha sido considerada estadísticamente para caracterizar la distribución del soluto en la micela (49). Estas tres aproximaciones no son independientes y, por el contrario, están muy ligadas entre si.

Según el modelo de pseudofase el equilibrio para la asociación de un sustrato a la micela, está dado por la siguiente relación:



En que  $S_a$ ,  $S_{Dm}$  y  $D_m$ , representan las concentraciones del



sustrato en agua, del sustrato asociado a la micela, y del detergente micelizado en concentración monomérica respectivamente. La constante de equilibrio ( $K_i$ ) para el proceso de solubilización (o incorporación) de los sustratos por las micelas está dado por:

$$K_i = \frac{[SD_m]}{[S_a][D_m]} \quad 3.2$$

A su vez  $K_i$  está relacionado con el cambio de energía libre estándar del proceso de transferencia de los solutos desde agua a las micelas por la ecuación

$$\Delta G^\circ t = - R T \ln K_i \quad 3.3$$

Por otra parte,  $\Delta G^\circ t$  puede dividirse en las contribuciones que a él hacen las diferentes partes de las moléculas de los solutos. En el caso que aquí interesa las moléculas de fenoles y fenóxidos pueden hacer al menos dos diferentes contribuciones al  $\Delta G^\circ t$ : las debidas a los grupos hidrocarbonados de la cadena alquímica ( $\Delta G^\circ c_1$ ), y las debidas al anillo bencénico con su residuo hidrofílico OH (fenoles) u O<sup>-</sup> (fenóxidos), ( $\Delta G^\circ \theta_p$ ). Suponiendo que cada grupo -CH<sub>2</sub> contribuye de la misma manera,  $\Delta G^\circ t$  se puede expresar como

$$\Delta G^\circ t = n \Delta G^\circ c_1 + \Delta G^\circ \theta_p \quad 3.4$$

Expresando  $\Delta G^\circ t$  en términos de energías libres mo-

lares, la ecuación 3.4 quedaría como

$$\Delta\mu^{\circ t} = \mu^{\circ m} - \mu^{\circ a} = n (\mu^{\circ mcl} - \mu^{\circ a}) + (\mu^{\circ m\phi p} - \mu^{\circ a}) \quad 3.5$$

Indudablemente que las relaciones anteriores suponen que cada parte de la molécula contribuye en forma independiente al  $\Delta\mu^{\circ t}$ .

Por otra parte, si se elige como estado de referencia una solución infinitamente diluida en agua y en micela, ( $\Delta\mu^{\circ t}$ ) estará dado por la relación

$$\Delta\mu^{\circ t} = R T \ln \frac{X_a}{X_m} \quad 3.6$$

En donde  $X_a$  es la fracción molar del soluto en agua y  $X_m$  la correspondiente en la pseudofase micelar, en donde:

$$X_a = \frac{[Sa]}{[Sa] + 55,5 + D_l} \quad 3.7$$

donde  $D_l$  es la concentración de detergente libre, y

$$X_m = \frac{[SD_m]}{[D_m] + [SD_m]} \quad 3.8$$

Considerando que  $55,5 \gg [Sa] + D_l$  y  $[D_m] \gg [SD_m]$ . Luego

$$\frac{X_a}{X_m} = \frac{[Sa] [D_m]}{[SD_m]} * \frac{1}{55,5} = \frac{1}{K_i} * \frac{1}{55,5} \quad 3.9$$

por lo tanto el potencial químico de transferencia ( $\Delta\mu^{\circ t}$ ) quedaría

$$\Delta\mu^{\circ t} = - R T \ln 55,5 - R T \ln K_i \quad 3.10$$

La constante de asociación ( $K_i$ ) de los sustratos a micelas puede obtenerse experimentalmente a partir de las siguientes consideraciones (9,10,41):

1.- Estableciendo los correspondiente balances de masa, esto es:

$$[St] = [Sa] + [SDm] \quad 3.11$$

$$[Dt] = [SDm] + [Dm] + D_l \quad 3.12$$

donde  $St$ ,  $Dt$ ,  $Dm$  y  $D_l$  son las concentraciones de sustrato total (fenol, fenóxido), detergente total, del detergente micelizado no asociado a sustrato y detergente libre, respectivamente.

2.- Definiendo la fracción molar de sustrato asociado a la micela como

$$f = \frac{[SDm]}{[St]} \quad 3.13$$

3.- y combinando las ecuaciones 3.2 ; 3.11 y 3.12 se obtiene

$$\frac{f}{1-f} = K_i \{ [Dt] - [St] * f \} - K_i * D_l \quad 3.14$$

Esta ecuación linealizada, nos permite obtener facilmente

los valores de  $K_i$  de la pendiente de un gráfico  $f/1-f$  vs  $\{(Dt-[St]*f)\}$ .

Las variables  $Dt$  y  $St$  son conocidas por preparación de las soluciones y el problema se centra en la obtención de la fracción  $f$  del soluto asociado a la micela.

### 3.2 Método para la obtención de $f$ .-

En una solución acuosa de detergente y soluto, sobre la CMC, existirá el equilibrio que involucre al soluto asociado a la micela, y al soluto libre. La concentración de este soluto libre, puede ser cuantificada aislándolo del resto de la solución por métodos de separación como la ultrafiltración que se basa en la capacidad de ciertas membranas para retener especies con peso molecular igual o mayor a la de las micelas. Una vez separado de la solución, el soluto fue cuantificado espectrofotométricamente a una longitud de onda ( $\lambda$ ) previamente establecidos para cada uno de los sustratos, mostrados en las tablas 5.1 y 5.2. Luego la fracción de soluto asociado a la micela se determinó por

$$f = \frac{[Ct] - Aa/Ea}{[Ct]} \quad 3.15$$

donde  $Aa, Ea$  y  $Ct$  son la absorbancia del soluto ultrafiltrado, la absortividad molar del soluto en agua y  $Ct$  la concentración molar total del soluto, respectivamente.

#### 4.- RESULTADOS Y DISCUSION

##### 4.1 Adsorción de fenoles y fenóxidos en micelas mixtas de CTABr-Brij.-

Los valores de  $K_i$  para fenoles y fenóxidos a concentración del orden de  $10^{-5}$ , obtenidos a partir de la ecuación 3.14 por el método de ultrafiltración, son mostrados en la tabla 5.1 y 5.2 (apéndice) respectivamente y en las figuras 4.1 y 4.2. Se puede observar que los valores obtenidos de  $K_i$  para fenol y fenóxido, en distinta composición micelar de CTABr-Brij, tienen un alto grado de correlación lineal, corroborando la validez de la ecuación 3.14. a pesar que los interceptos son siempre negativos como lo predice la ecuación. La pequeña variación en los interceptos es de esperar ya que siempre en una relación lineal éstos son mucho más sensibles al error experimental que las correspondientes pendientes. Pensamos que ello no invalida la ecuación 3.14, si se considera que el término  $-K_i \cdot D_1$  es muy pequeño. Además, se puede observar que el valor de la pendiente, correspondiente a  $K_i$ , desciende a medida que la micela se va enriqueciendo en detergente no iónico. Como se esperaba, los valores de  $K_i$  son mayores para los fenóxidos que para sus correspondientes fenoles en todas las composiciones de CTABr ( $X_{ctab}$ ). La diferencia se expli-

caría debido a la contribución electrostática a la asociación entre las cargas positivas que componen la superficie micela y los p-alquil fenóxidos.

La figura 4.3 muestra la variación del  $\ln K_i$  a distintas composiciones micelares, para el ion fenóxido. Se puede apreciar la relación directa que existe entre el  $\ln K_i$  y la fracción de detergente iónico que compone la micela mixta.

De acuerdo con la figura 4.3, en la que se observa que el  $\ln K_i$  es práctica e inesperadamente una función lineal con respecto a  $X_{ctab}$ , y en base a las consideraciones hechas en la introducción, el  $\Delta G^{\circ t}$  correspondiente a la asociación del sustrato a la micela puede ser expresado en términos de energía libre molar como  $\Delta \mu^{\circ t}$  y ser descompuesto en sus diferentes contribuciones, esto es: las debidas a los grupos alquílicos ( $\Delta \mu^{\circ nc1}$ ), las debidas al anillo bencénico ( $\Delta \mu^{\circ \phi p}$ ) y las debidas a efectos electrostáticos aportado por la carga del ion fenóxidos ( $\Delta \mu^{\circ elect}$ ). De esta forma  $\Delta \mu^{\circ t}$  quedaría expresado como

$$\Delta \mu^{\circ t} = - RT \ln K_i = \Delta \mu^{\circ nc1} + \Delta \mu^{\circ \phi p} + \Delta \mu^{\circ elect}. \quad 4.1$$

Por otro lado, la función de la figura 4.3 puede expresarse empíricamente y sin poder por ahora explicar su origen como:

$$\ln K_i = a + b X_{ctab} \quad 4.2$$



en donde a y b son constantes. Combinando las ecuaciones 4.1 y 4.2 debiera obtenerse una función lineal entre  $\Delta\mu^{\circ}\text{elect.}$  y  $X_{\text{ctab}}$ . Sin embargo, la figura 4.7 indica que esto no es así y la razón de su curvatura se debería a que  $\Delta\mu^{\circ}\text{Op}$  no es constante en cambio  $\Delta\mu^{\circ}\text{nc1}$  si que lo es, tal como se muestra en la tabla 4.1. Que  $\Delta\mu^{\circ}\text{Op}$  no sea constante es de esperar debido a la deslocalización de la carga de los fenóxidos en el anillo bencénico. La interacción producida por los grupos ionogénicos de la micela y el anillo aromático del sustrato es responsable de la variación no lineal de  $\Delta\mu^{\circ}\text{Op}$  con  $X_{\text{ctab}}$ . Este efecto debiera ser mucho menos pronunciado en los p-alquifenoles debido a que estos sustratos no presentarían deslocalización de cargas sobre sus anillo aromático manteniendo al  $\Delta\mu^{\circ}\text{Op}$  prácticamente constante con  $X_{\text{ctab}}$ .

Por otra parte, se debe señalar que los valores de  $K_i$  obtenidos por UF para una fracción molar  $X=1$  (CTABr puro) son menores que aquellos encontrados, para estos mismos sustratos, por métodos espectrofotométricos (Abs) (50). Ahora bien, si consideramos que el método de UF es dinámico y por lo tanto está sujeto a perturbaciones producidas por las presiones aplicadas a la solución dentro de la celda de UF, (alrededor de 20-40 Psi), agitación mecánica, permeabilidad de la membranas y desorción de sustratos a la micela debido al flujo relativo de la solución con respecto a las

TABLA 4.1

Xctab.	P-ALQUILFENOLES		P-ALQUILFENOXIDOS		INTERC
	PEND m	INTERCEP. b	PEND m	INTERCEP. b	
1,0	0,32	5,77	0,27	6,77	1,0
0,8	0,31	5,74	0,28	6,50	0,76
0,6	0,33	5,59	0,27	6,27	0,68
0,4	0,29	5,54	0,27	5,97	0,43
0,2	0,27	5,46	0,27	5,40	0,0
0,0	0,33	5,20	--	--	--

Tabla 4.1.- Valores de  $-\Delta\mu^{\circ}c1$  y  $-\Delta\mu^{\circ}\phi p$  obtenidos de las pendientes e interceptos y los correspondientes coeficientes de correlación lineal, mostrados en las figuras 4.4a y 4.4b para p-alkilfenoles y p-alkilfenóxidos a distintas composición de micelas mixtas de CTABr-Brij 35 (Kcal/mol).

micelas lo que es esperable en los casos en que  $K_i$  es pequeño. Sepúlveda e Hirose (9) propusieron un método que permite normalizar los valores de  $\Delta\mu^{\circ}_t$  obtenidos por la ecuación 3.10 usando UF, suponiendo que el método espectrofotométrico da valores de  $\Delta\mu^{\circ}_t$  más confiables. Esto último no fue posible de ser usado ya que los fenoles y fenóxidos no presentan cambios en sus espectros en micelas no-iónicas.

Si tomamos la ecuación 3.5 y la escribimos como

$$\Delta\mu^{\circ}_{abs} = \Delta\mu^{\circ}_{\theta p} - n * \Delta\mu^{\circ}_{c1} \quad 4.3$$

y

$$\Delta\mu^{\circ}_{uf} = \Delta\mu^{\circ}_{\theta p'} - n * \Delta\mu^{\circ}_{c1'} \quad 4.4$$

donde  $\Delta\mu^{\circ}_{\theta p}$  y  $\Delta\mu^{\circ}_{\theta p'}$  son las contribuciones hechas por el anillo bencénico y los grupos  $-O^-$  y  $-OH$  y  $\Delta\mu^{\circ}_{c1}$  y  $\Delta\mu^{\circ}_{c1'}$  son las pendientes experimentales para cada una de estas ecuaciones para UF y absorbancia respectivamente.

Restando las ecuaciones 4.3 y 4.4 se obtiene

$$\Delta\mu^{\circ}_{abs} - \Delta\mu^{\circ}_{uf} = (\Delta\mu^{\circ}_{\theta p} - \Delta\mu^{\circ}_{\theta p'}) - n (\Delta\mu^{\circ}_{c1'} - \Delta\mu^{\circ}_{c1}) \quad 4.5$$

si se obtiene  $n$  de 4.4 y se reemplaza en 4.5

$$\Delta\mu^{\circ}_{abs} - \Delta\mu^{\circ}_{uf} = (\Delta\mu^{\circ}_{\theta p} - \Delta\mu^{\circ}_{\theta p'}) - \frac{(\Delta\mu^{\circ}_{uf} - \Delta\mu^{\circ}_{\theta p'})}{\Delta\mu^{\circ}_{c1'}} * (\Delta\mu^{\circ}_{c1'} - \Delta\mu^{\circ}_{c1}) \quad 4.6$$

Reemplazando los valores experimentales de  $\Delta\mu^{\circ}\theta_p$ ,  $\Delta\mu^{\circ}\theta_p'$ ,  $\Delta\mu^{\circ}c_1$  y  $\Delta\mu^{\circ}c_1'$  en la ecuación 4.6, ésta toma la forma de

$$(\Delta\mu^{\circ}abs)_t = -2440 + 0,66 \Delta\mu^{\circ}uf \quad 4.7$$

Esta ecuación fue convenientemente probada por sus autores usando moléculas que hacen posible obtener valores por abs. y UF. Los valores de  $(\Delta\mu^{\circ}abs)_t$  dadas por la ecuación 4.7 varía en alrededor de 2 % del valor obtenido por medición espectrofotométrica directa.

Los valores de  $(\Delta\mu^{\circ}uf)_t$  obtenidos en este trabajo fueron normalizados según las ecuaciones 4.7 y aplicados en la ecuación 3.5. Los valores de  $(\Delta\mu^{\circ}uf)_t$  y  $(\Delta\mu^{\circ}abs)_t$  son mostrados en la tabla 5.3. Las figuras 4.4a y 4.4b muestran la relación entre el  $-\Delta\mu^{\circ}t$  y el número de átomos de carbono de la cadena alquílica de los sustratos fenoles y fenóxidos a distintas fracciones molares de CTABr en las micelas mixtas. Las pendientes de las curvas para las distintas composiciones micelares en ambos gráficos corresponden, según la ecuación 3.5, a la contribución al potencial químico de transferencia hechas por el efecto hidrofóbico aportado por cada  $CH_2$ . Los interceptos en estos gráficos corresponden a la contribución al  $\Delta\mu^{\circ}t$  hechas por el anillo bencénico con su grupo funcional  $-O^-$  u OH.

#### 4.2 Contribución al $\Delta\mu^{\circ}t$ realizada por la cadena alquílica.-

Cabe hacer notar que las pendientes de  $\Delta\mu^{\circ}t$  vs. el número de átomos de carbonos (n) de la cadena alquílica para las distintas fracciones molares tanto para fenoles como para fenóxidos, se mantienen constantes, (Fig 4.4a, 4.b). Ello indicaría que la variación del potencial superficial micelar al cambiar la composición de la micela, no altera la contribución al  $\Delta\mu^{\circ}t$  de la cadena alquílica de los diferentes fenoles y fenóxidos. Es decir, la contribución debida al efecto hidrofóbico para la asociación de los fenoles y fenóxidos a las micelas mixtas, es independiente de la carga superficial de ésta. Por otra parte, y a pesar de la alta correlación lineal de las rectas de la fig. 4.4a, el  $\Delta\mu^{\circ}t$  para el p-terbutilfenol a fracción molar 1 (CTABr puro), muestra una desviación significativa de la curva. Esto es especialmente importante puesto que nos permite explicar esta anomalía en términos del factor entrópico. Esta molécula, obviamente no presenta, hacia la solución, la misma superficie que presentaría su isómero p-nbutilfenol y tal como fue explicado anteriormente en la introducción, tanto la entalpía como la entropía en el proceso de solubilización de un hidrocarburo en agua, están fuertemente influidos por la superficie de contacto entre las moléculas de agua y el



área que presenta la molécula de hidrocarburo. La cavidad creada en el agua por el p-terbutilo es menor que la de su isómero normal. Luego, la disminución de entropía es menor para el terbutilo con la consiguiente disminución del efecto hidrofóbico lo que se refleja claramente en las curvas de  $\Delta^{\circ}t$  vs número de átomos de carbonos.

Para Xctab=1 el terbutilfenol se comporta como si su cadena alquílica (R) tuviera 3,5 átomos de carbonos. Sin embargo para composiciones micelares más bajas en CTABr, el efecto hidrofóbico para la misma molécula es cada vez más pequeño llegando al valor de 2,5 para fracción molar 0 (sólo Brij-35). Esto nos indicaría que, además del proceso entrópico envuelto en este efecto, habría un impedimento estérico por parte de las cadenas polioxietilénicas del detergente no-iónico (51) Fig. 4.5. Es decir, la disminución del efecto hidrofóbico para una misma molécula (p-terbutilfenol) se hace mayor a medida que aumenta la proporción de Brij en la micela mixta. Este efecto tendría en este caso dos componentes : uno puramente entrópico debido a la disminución de moléculas de agua rodeando a la cadena alquílica solubilizada ahora en las cadenas polioxietilénicas y otro debido a un efecto estérico entre las cadenas hidrofílicas del Brij-35 y el p-terbutil fenol que dada a su conformación no le permitiría ser adsorbido por la micela mixta en la misma magnitud que su isómero normal.



En este trabajo también se intentó estudiar el p-teramilfenol y sus correspondientes fenóxidos. Las constantes obtenidas para estos sustratos, a distintas fracciones Xctab, mostraron un comportamiento anómalo que requiere mayor detención en su estudio para dar cuenta de las causas que lo rigen. Pensamos que tal comportamiento debe ser abordado en un trabajo posterior.

La figura 4.4b que muestra la variación de  $\Delta\mu^{\circ t}$  con el número de átomos de carbono de la cadena alquímica para los fenóxidos, nos presenta un caso similar aunque los efectos son más pronunciados. Cabe señalar que para fracciones molares 1 y 0,8 la disminución del efecto hidrofóbico para el p-terbutilo son prácticamente iguales entre ellas y esto puede ser explicado por la adición de una nueva variable en el sistema cual es el componente electrostático en las moléculas de los p-alquilfenóxidos. Este componente electrostático disminuiría el efecto estérico hasta la fracción molar 0,8 por la atracción que se ejerce entre los amonios cuaternarios del detergente catiónico y los alquilfenóxidos. Sin embargo, a fracciones molares menores el decaimiento de la hidrofobicidad de estas moléculas decrece drásticamente no observándose asociación para p-alquilfenóxidos a fracción molar Xctab=0. Los fenóxidos con su carga formal negativa se estabilizarían en el seno de la solución acuosa debido a que no existen en la micela

suficientes cargas positivas de los amonios cuaternarios con quien interactuar. Para el ter-amilfenóxido no se observó asociación para cualquier valor de  $X_{ctab}$ .

Las pendientes observadas de  $\Delta\mu^{\circ}t$  vs  $n$  para fenoles y fenóxidos a distintas fracciones molares fluctúan en alrededor de 0,3 Kcal/mol por cada átomo de carbono. Dichos valores para distintas fracciones molares son mostrados en la tabla 4.1. Según la ecuación 3.5, las pendientes observadas corresponderían a la contribución al  $\Delta\mu^{\circ}t$  debido al efecto hidrofóbico aportado por cada grupo metilénico de la cadena alquílica de los sustratos.

Tanford (52) encontró que los valores de  $\Delta\mu^{\circ}t$  para alcanos desde agua a micelas de dodecilsulfato de Na obedecen a la expresión lineal

$$\Delta\mu^{\circ}t = -1934 - 0,771 nc \quad 4.8$$

ecuación análoga a la ec. 1.7. La pendiente -0,771 corresponde a la contribución al  $\Delta\mu^{\circ}t$  de cada uno de los átomos de carbono de los hidrocarburos. Este valor es similar al que este mismo autor encontró para alcanos desde agua a solventes hidrocarbonados (-0,88 Kcal/mol) sugiriendo que los alcanos estarían localizados en un entorno micelar similar al de un solvente no polar del tipo hidrocarburo. Los valores encontrados en este trabajo para la misma contribución de los metilenos al  $\Delta\mu^{\circ}t$  tanto para fenoles y fenóxidos,

insinúan que tales moléculas estarían adsorbidas en la interface micelar en contacto con moléculas de agua que poseerían las micela. Menger (53) propuso un modelo basado en resultados experimentales, en el cual el agua penetraría hasta el séptimo átomo de carbono de la cadena alquílica que conforman los monómeros asociados en la micela. En base a este modelo y a la luz de los resultados de este trabajo se puede suponer con algún grado de certeza que tanto para los alquil-fenoles como para los alquil-fenóxidos y a distintas composiciones micelares, estos sustratos estarían situados en un mismo entorno ubicados en la interface micelar y estarían hidratados.

#### 4.3 Contribución del anillo bencénico y grupo Hidrofílico.-

Por otra parte, para fenoles, el intercepto de la ecuación 3.5 sería la contribución al  $\Delta\mu^{\circ}t$  hecha por el anillo bencénico y su resto hidrofílico siendo su valor promedio de 5,5 Kcal/mol, a pesar de que existe una leve disminución a medida que  $X_{ctab}$  disminuye. Esta cantidad de energía ha llevado a algunos autores a suponer una especial interacción entre el anillo bencénico y los amonios cuaternarios que conforman la cabeza de los monómeros de  $CTA^+$  micelizados (9,10,41). La tabla 4.1 muestra la disminución del  $\Delta\mu^{\circ}p$  obtenido del intercepto de la ecuación linealizada 3.5. Para los p-alquifenoles, la diferencia de los va-

lores de los interceptos de  $\Delta\mu^{\circ}p$  vs  $n$  para fracción molar 1 y 0, arroja un valor de apenas 0,57 Kcal/mol, lo que sugiere que la adsorción de estos sustratos estaría regido por la capacidad de solubilización del anillo fenólico por la micela mixta y no a una especial interacción entre los electrones  $\pi$  del anillo bencénico con las cargas positivas del detergente catiónico, que forman la superficie micelar. Por otra parte, la solubilización de fenol por micelas puras de detergente aniónico de dodecilsulfato de sodio (DSNa) muestra un valor para  $\Delta\mu^{\circ}t$  de 4,7 Kcal/mol (41), 1 kcal/mol menos que en CTABr, indicando con ello que si bien existe una interacción especial entre los electrones  $\pi$  del anillo bencénico y las cargas de la micela, este efecto no sería el principal responsable a la contribución al  $\Delta\mu^{\circ}t$  encontrado para la totalidad del grupo anillo-residuo hidrofílico.

Para los p-alquilfenóxidos la situación es levemente distinta. Como fue explicado anteriormente la diferencia de 1.37 Kcal/mol entre las fracciones molares de 1 y 0,2 estaría indicando que existe una interacción entre el anillo bencénico y las cargas positivas de la superficie de la micela mixta. Una posible explicación de este efecto estaría dada por la deslocalización de la carga del p-alquilfenóxido en el anillo el cual interactuaría mayormente con los grupos ionogénicos de la superficie micelar.

#### 4.4 Contribución electrostática

La diferencia de los interceptos entre los p-alquilfenoles y sus correspondientes p-alquilfenóxidos (Figs 4.4a y 4.4b), corresponderían a la contribución al  $\Delta\mu^{\circ}t$  debido a la energía libre estándar electrostática ( $\Delta\mu^{\circ}elect$ ). Se puede observar que la contribución del  $\Delta\mu^{\circ}elect$ . es el menor de los aportes dados al  $\Delta\mu^{\circ}t$  por la totalidad de la molécula, siendo de 1 Kcal/mol para una fracción molar de 1 (CTABr puro). Este valor, es similar a la contribución hecha por aproximadamente tres grupos metilénicos de la cadena alquímica de los sustratos.

A menudo, la asociación de contraiones a micelas iónicas es considerada en términos del efecto electrostático sobre una carga puntual. Para la interacción electrostática de un ión univalente con una superficie cargada se da la relación (60)

$$\Delta\mu^{\circ}t = e \phi_0 \quad 4.9$$

Donde  $e$  es la carga del electrón ( $ue$ ),  $\phi_0$  es el potencial superficial (stat volt) y la energía libre por mol está expresada en erg/molécula. Para esta variación de energía libre estándar de 1 Kcal/mol para el ( $\Delta\mu^{\circ}elect.$ ) a  $X_{ctab}=1$ , se obtiene un valor de  $\phi_0$  de 43 mV. Este valor es bastante menor que aquellos encontrados para micelas iónicas. Fernández y Fromherz (54), aplicando métodos de



variación de pKa de indicadores hidrofóbicos totalmente asociados a las micelas, encontraron potenciales de -134 y 148 mV. para dodecilsulfato de sodio y bromuro de cetil-trimetilamonio (CTABr) respectivamente. Una posible explicación para esta diferencia de potenciales superficiales puede ser el hecho que el ión fenóxido está necesariamente hidratado, lo que sugiere que no estaría "sorbido" dentro de la micela sino en la superficie micelar y con su carga a una cierta distancia de ésta, de forma que el potencial que detecta este anión orgánico es bastante menor que el  $\phi_0$  debido a que el potencial superficial decrece exponencialmente con la distancia. Existen evidencias de experimentos de NMR que indicarían que moléculas semejantes a los fenóxidos (tosilatos) se ubicarían en la superficie micelar con su centro de cargas negativas a una distancia relativamente alta con respecto a la superficie micelar (55). Llama la atención que el potencial encontrado sea similar al potencial electroforético obtenido experimentalmente para partículas cargadas. Tal potencial estaría ubicado a la distancia donde se ubica el plano de desplazamiento de las partículas cargadas con sus contraiones, con respecto al seno de la solución (Fig 4.6)

Los valores de  $\Delta\mu^{\circ}_{cl}$  y  $\Delta\mu^{\circ}_{elect.}$  sugieren una cierta orientación de los fenóxidos en la micela. La cadena alquílica de los p-alquifenóxidos, estaría inmersa en un



medio hidrocarbonado aún cuando el valor de  $\Delta\mu^{\circ}c1$  ,  $-0,27$  Kcal/mol, indica que tales cadenas no estarían en un medio totalmente hidrofóbico sino que uno que contiene una cierta cantidad de moléculas de agua inmersas en la superficie micelar (9,53). El anillo y su grupo hidrofílico estarían proyectados hacia el seno de la solución, "sorbidos" al nivel de la superficie y con su carga a una cierta distancia de la interface micela-agua (55).

Tabla 4.2 Potenciales superficiales según ecuación  $\Delta\mu^{\circ}t = e \phi_0$

Fracción molar	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
$\Delta\mu^{\circ}elect.$ Kcal/mol	1,0	0,76	0,68	0,43	0,0	-
$\phi_0$ .mV.	43	33	29,6	18,7	0,0	-

Ahora bien, a medida que la micela va enriqueciéndose en detergente no iónico, el  $\Delta\mu^{\circ}elect.$  o  $\phi_0$  (aparente) decrece monotonicamente (tabla 4.2). En la figura 4.7 se observa además que la variación de  $\phi_0$  "aparente" es leve hasta  $X=0,6$  para luego bajar fuertemente hasta cero para  $X=0,2$ . Esto estaría indicando, el efecto que tiene separar las cargas superficiales de la micela iónica en las propiedades superficiales de micelas mixtas de detergente iónico y no iónico. Se observa además un hecho sorprendente que es que a fracciones relativamente bajas de CTAB (0,4 o 0,6) aún la micela mixta ejerce una fuerte atracción sobre los iones

alquilfenóxidos. Lo anterior indujo a medir directamente el cambio de potencial superficial micelar, a través de la medición del grado de ionización  $\beta$ , que se puede relacionar directamente con  $\phi_0$ .

#### 4.5 Determinación del grado de ionización $\beta$ por electrodos selectivos a iones.

La figura 4.8 muestra la variación del potencial electrostático de la pila, para los iones  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$  con el logaritmo de la concentración de CTABr para una fracción molar 1 (CTABr puro). Se puede observar que para los iones  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$  en soluciones de CTABr, la relación entre estos dos parámetros es lineal desde concentraciones menores de  $1 \times 10^{-5}$  M hasta  $8.4 \times 10^{-4}$  M y con una pendiente similar a la predicha por la ecuación de Nernst la cual relaciona el potencial generado en ambas pilas con la actividad de cada uno de estos iones. A concentraciones mayores de  $8 \times 10^{-4}$  se observa un cambio abrupto en el comportamiento de ambas curvas, lo que sugiere la formación de agregados micelares. Este valor de  $8 \times 10^{-4}$  coincide con los valores de la CMC reportados en literatura (35). La tabla 5.3 del apéndice muestra los valores de potenciales en mV para los iones  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$ , a distintas composiciones de micelas mixtas. No es posible obtener las CMC en forma nítida del quiebre en las curvas de los gráficos de mV vs Log CTABr para micelas

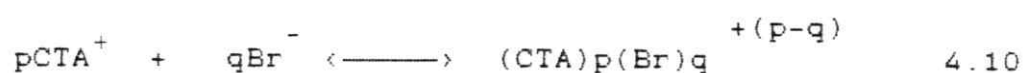
mixtas, debido a que el cambio en las curvas es paulatino y constante a bajas concentraciones de CTABr ( Figs 5.2 y 5.3 en apéndice). Sin embargo, para todas las composiciones (Xctab) los valores de potencial E (mV) para  $CTA^+$  son lineales (a baja concentración) con el Log [CTABr], después de una concentración dada, las pendientes (M) comienzan a decrecer . Si suponemos que el decrecimiento en M es debido a que el monómero de  $CTA^+$  escapa de la solución para formar micelas mixtas, la concentración a la cual M no es más constante debería corresponder a la CMC de la micela mixta. Los valores de CMC así calculados son mostrados en la figura 4.9 y son comparados con los datos encontrados por Sepúlveda y Meyer (8). Se puede observar el excelente acuerdo entre ambos set de datos a pesar de que fueron obtenidos por métodos totalmente independientes.

#### 4.6 Modelo de separación de fases cargadas.-

Como se ha mencionado anteriormente, se han propuesto varios mecanismos para la formación de micelas, pero en su mayoría no han sido completamente satisfactorio, al menos experimentalmente. Una situación similar ocurre en la obtención del grado de asociación de los contraiones a una micela iónica ( $\beta$ ). Varios métodos se han empleado para obtener  $\beta$ , pero los resultados presentan una gran dispersión de valores los que se deberían a las diferentes metodologías

empleadas, además de las aproximaciones propias de cada técnica en los cálculos de  $\beta$  (59). Sin embargo, las mediciones de las actividades de  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$  obtenidos en este trabajo pueden dar una respuesta adecuada y convincente para los valores de  $\beta$  en sistemas micelares puros y aquellos que contienen detergente no iónico (micelas mixtas).

De acuerdo al modelo de separación de fases cargada (59) las micelas son consideradas como una microfase o pseudofase cargada. Esto implica que, la formación de micelas de  $\text{CTA}^+$  se expresaría como



en el equilibrio se cumpliría que

$$\frac{p}{a_{\text{CTA}^+}} \cdot \frac{q}{a_{\text{Br}^-}} = \text{cte} \quad 4.11$$

donde  $a_{\text{CTA}^+}$  y  $a_{\text{Br}^-}$  son las actividades de los iones  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$  respectivamente. Aplicando logaritmo y reordenando la ecuación 4.11

$$p \log(a_{\text{CTA}^+}) + q \log(a_{\text{Br}^-}) = \text{cte}' \quad 4.12$$

$$\log(a_{\text{CTA}^+}) = \text{cte} - q/p \log(a_{\text{Br}^-}) \quad 4.13$$

Donde  $q/p$  es el grado de asociación de los contraiones a la micela ( $\beta$ ).

Este modelo fue aplicado a todas las fracciones

molares basados en el hecho de que el detergente no iónico actúa como un separador de cargas dentro de la micela y no cambiaría las actividades tanto del  $\text{CTA}^+$  como del  $\text{Br}^-$  en la solución intermicelar. Por tanto un gráfico de log actividad  $\text{CTA}^+$  vs log actividad  $\text{Br}^-$  debiera mostrar una línea recta, cuya pendiente corresponde al valor de  $\beta$ . La fig 4.10 muestra la relación entre los logaritmos de las actividades de  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$  a fracción molar 1, con un valor de  $\beta = 0,77$  que está en excelente acuerdo con valores reportados en literatura (56,57) para este mismo sistema (para las restantes Xctab ver figs 5.5 y 5.5). La tabla 4.3 muestra los distintos valores que toma  $\beta$  al cambiar la composición micelar. Los altos coeficientes de correlación lineal indican la validez de nuestra suposición.

Tabla 4.3

Xctab	1,0	0,80	0,60	0,40	0,20	0,0
$\beta$	0,77	0,76	0,71	0,64	0,44	0,0
RR	0,993	0,999	0,997	0,989	0,98	-

La figura 4.11 muestra la variación de  $\beta$ , obtenida por mediciones de actividad iónica, y  $\beta_0$  obtenido a partir de la ecuación 4.9, con la composición micelar. Se puede apreciar la similitud de la variación de ambas curvas, lo que nos lleva a suponer que existiría una relación

matemática entre esto dos parámetros.

El gráfico 4.12 muestra la variación del  $\log a_{\pm}$  de los iones  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$  con el  $\log [\text{CTABr}]$ . Allí se aprecia la disminución de la actividad del  $\text{CTA}^+$  y un progresivo aumento de la actividad del ión  $\text{Br}^-$  después del punto de quiebre (correspondiente a la CMC) al variar la concentración de detergente total.

La actividad media de un electrolito está dada por la ecuación (58).

$$(a_{\pm})^{(p+q)} = (a_+)^p \cdot (a_-)^q \quad 4.14$$

Aplicando logaritmo y reordenando

$$\text{Log } (a_{\pm}) = \frac{p}{p+q} \text{Log}(a_+) + \frac{q}{p+q} \text{Log } (a_-) \quad 4.15$$

Puesto que  $q/p = \beta$ , resulta que

$$\text{Log } (a_{\pm}) = \frac{1}{1+\beta} \text{Log}(a_+) + \frac{\beta}{1+\beta} \text{Log } (a_-) \quad 4.16$$

Aplicando esta ecuación para cada fracción molar y tomando los valores de  $\beta$  de la tabla 4.3, es posible calcular la actividad media de estos sistemas. Se puede observar en la figura 4.12 que el  $\log (a_{\pm})$  para  $X=1$ , se mantiene constante



a través de todo el rango de concentración del detergente iónico como es de esperar de la teoría de separación de fases cargadas, propuesta por Sasaki y colaboradores (59). Sin embargo, para el resto de las fracciones molares, el  $\log(a_i)$  se mantiene constante en un pequeño rango de concentración (alrededor de la CMC) para luego decrecer lentamente. (Figs 5.6 y 5.7 ,apéndice).

Cabe hacer notar que algunos autores (58,59), han tomado la actividad media para detergentes iónicos sobre la CMC como

$$a_i = \sqrt{(a_-)(a_+)} \quad 4.17$$

sin considerar los coeficientes estequiométricos del equilibrio de la ecuación 4.10. Los valores de  $a_i$  así obtenidos para detergentes iónicos puros, aumentan levemente, a pesar de que usan el modelo de separación de fases cargadas para obtener los valores de  $\beta$ .

#### 4.7 Cálculo del potencial electrostático $\phi_0$ de micelas mixtas

En principio, es posible calcular  $\phi_0$  para micelas puras de CTABr según la ecuación propuesta por Davies y Riedel (60).

$$\phi_0 = \frac{2 K T}{e} \operatorname{senh}^{-1} \left[ \frac{\sigma}{\sqrt{C_i}} * \left[ \frac{500 \pi}{D R T} \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad 4.18$$

Donde  $C_i$  es la concentración total del electrolito,  $K$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta,  $e$  la carga del electrón,  $D$  la constante dieléctrica del agua y  $R$  la constante de los gases. A 25°C la ecuación 4.18 se puede simplificar a

$$\phi_0 = 50.4 \operatorname{senh}^{-1} \left[ \frac{134}{A \sqrt{C_i}} \right] \quad 4.19$$

Donde  $A$  es el área en  $\text{\AA}^2$  por cada grupo iónogénico de la micela y  $C_i$  es la concentración total del electrolito (60).

Considerando a una micela esférica con un radio correspondiente al del largo de la cadena alquílica del CTA<sup>+</sup> (61) el área micelar resultó ser de 6082  $\text{\AA}^2$ . Si el número de agregación de la micela de CTABr es 80 (61) el área por grupo iónico será 6082/80 y si  $C_i$  es tomada como igual a la actividad media para cada fracción molar,  $\phi_0$  toma el valor de 103 mV.

$C_i$  es tomada como igual a la actividad media obtenida a partir de la ecuación 4.18 en la CMC la que representa

la actividad media aportada por los iones  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$ . También hemos supuesto que el coeficiente de actividad en la CMC tiende a uno. Luego los  $\phi_0$  corresponden a los potenciales superficiales micelares justo a la CMC.

Scamerhorn y Rathmann (62) propusieron una relación entre  $\beta$  y  $\phi_0$  las cuales están basadas en dos modelos: a) de "sorci3n" localizada, que supone que s3lo los contraiones est3n ubicados en la capa de Stern, no as3 los grupos ionog3nicos de las mol3culas de detergente en la interface micela-agua. (fig 4.13a) y b) de "sorci3n" movil, la que supone que tanto los contraiones como los grupos ionog3nicos de las mol3culas de detergente que componen la micela se encuentran en la capa de Stern (fig 4.13b). Para ambos modelos la distribuci3n de los contraiones en la doble capa difusa est3 descrita por la ecuaci3n de Poisson-Boltzmann. Adem3s, estos modelos consideran a la interface micela-agua como una superficie plana, es decir su curvatura se toma como insignificante. Por otra parte las interacciones intermicelares se consideran muy peque1as.

Seg3n Scamerhorn y Rathman, ambos modelos arrojan valores muy similares para  $\phi_0$  y en este trabajo se ha elegido el modelo de "sorci3n" m3vil por considerarlo m3s razonable. De acuerdo a dicho modelo,  $\beta$  estaria dado por

$$\beta = \frac{K_b C_i \exp \left[ \frac{-Z_c e \phi_0}{K T} \right]}{1 + K_b C_i \exp \left[ \frac{-Z_c e \phi_0}{K T} \right]} \quad 4.20$$

Donde  $Z_c$  es la valencia del contraión y  $K_b$  es una constante de asociación del contraión a las micelas que contiene un detergente iónico, en este caso,  $CTA^+$ .

Obtenidos los valores de  $\beta$ , (tabla 4.3) y calculado el valor de  $\phi_0$  para  $X_{ctab}=1$ , de acuerdo a ecuación 4.19, la constante  $K_b$  de la ecuación 4.20 resultó ser de  $1,8651 \times 10^5$  l/mol y fue usado para el cálculo de los  $\phi_0$  para las restantes fracciones molares de  $CTA^+$  tomando sus correspondientes valores de  $\beta$  mostrados en la tabla 4.3. El valor de  $K_b$  se consideró constante con la composición micelar, puesto que es razonable suponer que no existe interacción entre los grupos hidrofílicos no iónicos del Brij 35 con los contraiones (62). Nuevamente el coeficiente de actividad fue tomado como 1.

La variación de  $\phi_0$  con la composición micelar se muestra en la figura 4.14 y en la tabla 4.4. Los que son comparados con los valores de  $\phi_0$  obtenidos a partir de la magnitud de la "sorci3n" de fen3xidos por micelas mixtas de

Tabla 4.4

Xctab	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
ϕ <sub>o</sub> (mV) elect.	103	92	93	80	62	-
ϕ <sub>o</sub> (mV) fenol	43	33	29	18	0	-

Potenciales superficiales micelares para distintas composición de Xctab. ϕ<sub>o</sub> electr. obtenido por electrodos específicos y ϕ<sub>o</sub> fenol obtenido por medición de asociación de sustratos fenólicos a micelas mixtas.

CTABr- Brij 35. Se aprecia en ambos casos que el ϕ<sub>o</sub> decrece lentamente en la medida que la micela se enriquece en detergente no iónico. El valor de ϕ<sub>o</sub> para X=0,2, obtenido de la ecuación 4.20, de 62 mV corresponde a más del 60% del valor de ϕ<sub>o</sub> para X=1, lo cual es bastante más alto que lo que se ha reportado en anteriores trabajos (8). Esto estaría indicando porqué a fracciones tan bajas como 0,2 β presente valores de 0,4 (fig 4.11) lo que indica que la fracción de contraiones asociados a la micela mixta es aún, aproximadamente un 40% del total del detergente iónico que forma la micela mixta. La separación de cargas micelares hechas por el Brij 35, no disminuye en forma significativa al ϕ<sub>o</sub> de la micela mixta sino hasta fracciones de Xctab=0,1 que corresponde a micelas conteniendo un 90% de detergente no iónico. La diferencia entre los valores de ϕ<sub>o</sub> obtenidos por ambos métodos para cada una de las fracciones molares, tendría una explicación en el hecho de que los contraiones Br<sup>-</sup> estarían ubicados en la superficie micelar a diferencia



de los p-alkilfenóxidos, cuyos grupos cargados estarían más alejados de la superficie. Esto implicaría que ambos iones están siendo afectados por distintos potenciales superficiales. El  $\text{Br}^-$  estaría más cerca de la superficie micelar, detectando un potencial mayor que el que detectan los fenóxidos cuyo centro de carga estaría más afuera de la interfaz de acuerdo a las evidencias mostradas por Minch y Bunton ( 55) desde mediciones de RMN en el sistema tosilato-micela de  $\text{CTA}^+$ .

Cabe hacer notar la similitud de esta curva de  $\phi_0$  vs Xctab y las encontradas por Scamerhorn y Rathman ( 61) para un sistema micelar  $\text{CTACl/NP(EO)}$  (Cloruro de Cetiltrimetilamonio y nonilfenoletoxilado) similar al aquí estudiado. Aún, cuando en ambos trabajos se utilizaron electrodos selectivos, la metodología empleada para la obtención de  $\beta$  es bastante diferente. Rathman y Scamerhorn utilizaron la ecuación

$$\beta = \frac{[\text{Det}]_t - [\text{Br}]_1}{[\text{Det}]_t - [\text{Det}]_1} \quad 4.21$$

donde  $[\text{Det}]_t$  es la concentración de detergente total,  $[\text{Det}]_1$  es la concentración de detergente no micelizado y  $[\text{Br}]_1$  es la concentración de bromuro libre. Los valores de  $\phi_0$  para distinta composición micelar encontrados por estos autores, para un sistema micelar mixto que solo difiere en el deter-



gente no iónico con los sistemas micelares empleados en este trabajo, permiten reafirmar los resultados obtenidos en este estudio.

Por último, cabe señalar que la utilización de electrodos específicos para detergentes iónicos utilizados en este trabajo, abren una posibilidad cierta de estudios futuros de sistemas micelares puros o mixtos. Debido a la gran sensibilidad de estos transductores (rango de trabajo lineal desde  $5 \times 10^{-7}$  hasta CMC), a la alta selectividad que presentan frente a iones inorgánicos y a su fácil fabricación, le confieren propiedades extraordinarias para el estudio de sistemas organizados.

#### 4.8 Conclusiones.

1.- La mezcla de detergentes iónicos y no iónicos demuestran a través de las propiedades de las soluciones que realmente existen micelas mixtas cuyas características fenomenológicas dependen directamente de la composición de ambos detergentes presentes en la solución.

2.- El análisis termodinámico de la transferencia de p-alquilfenoles y sus respectivos fenóxidos desde agua a micelas mixtas revelan que : a) la mayor contribución al  $\Delta\mu^{\circ t}$  está dada por el residuo bencénico y su grupo funcional. b) la contribución electrostática está fuertemente determinada por la densidad de carga superficial micelar. y c) el efecto hidrofóbico en la interacción micela sustrato es el menos importante de todos.

3.- El potencial superficial en micelas mixtas, puede ser obtenido a partir del grado de asociación de los contraiones para distintas fracciones molares de detergente iónico.

4.- Debido a que los electrodos específicos de son simple y rápido uso, además de no contaminar la solución y ser

altamente sensibles, se convierten en una poderosa herramienta para el estudio de características y propiedades superficiales de sistemas micelares y de cualquier otro sistema compartamentalizado.

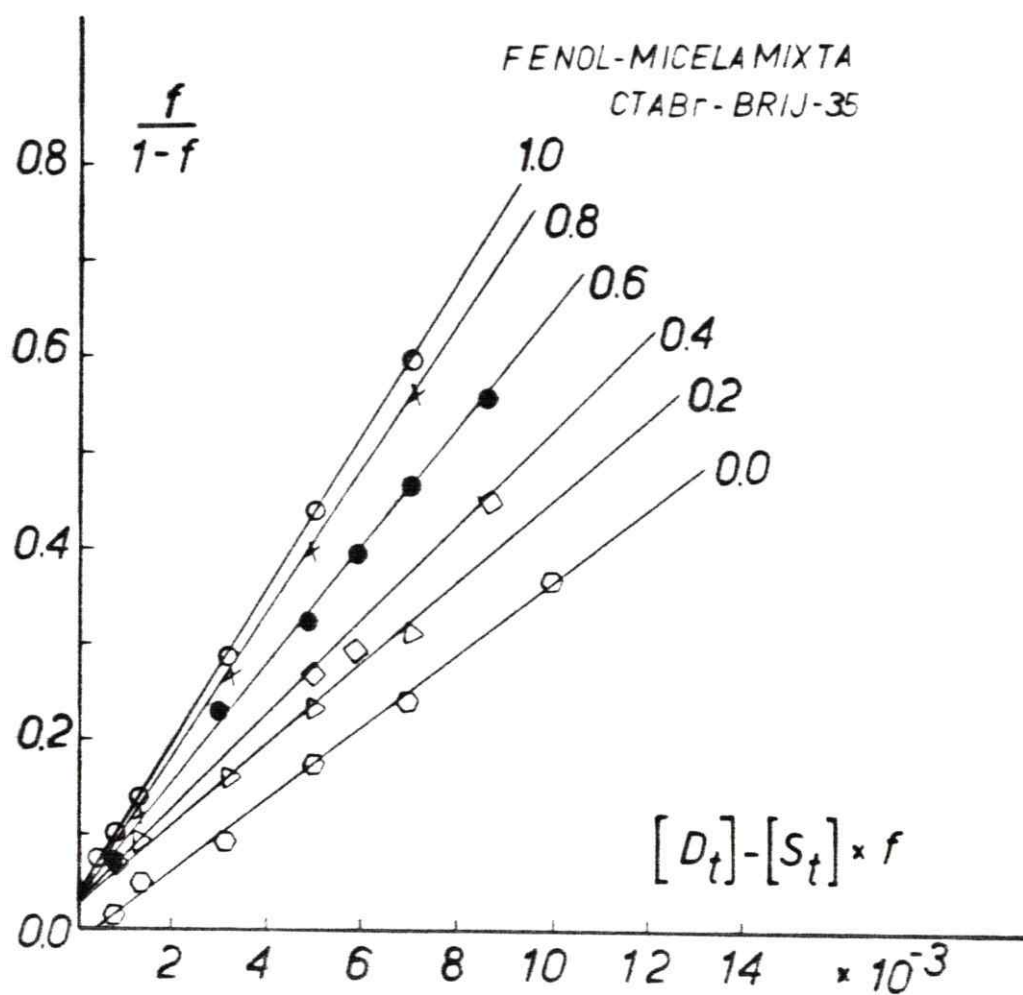


Fig. 4.1.- Determinación de la cte. de asociación  $K_i$  para fenol en distintas composiciones micelares, según ec. 3.14.-

FENÓXIDO MICELA MIXTA  
CTABr - BRIJ-35

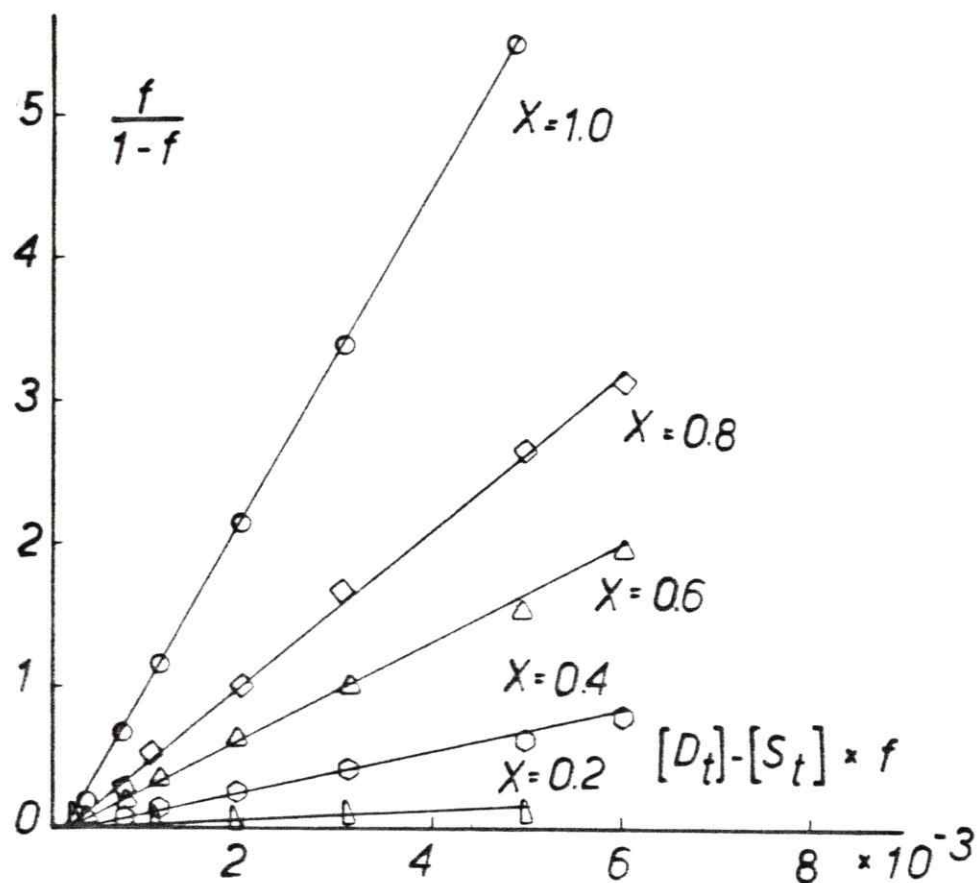


Fig. 4.2.- Constantes de asociación del ion fenóxido para distintas composiciones micelares según ec. 3.14

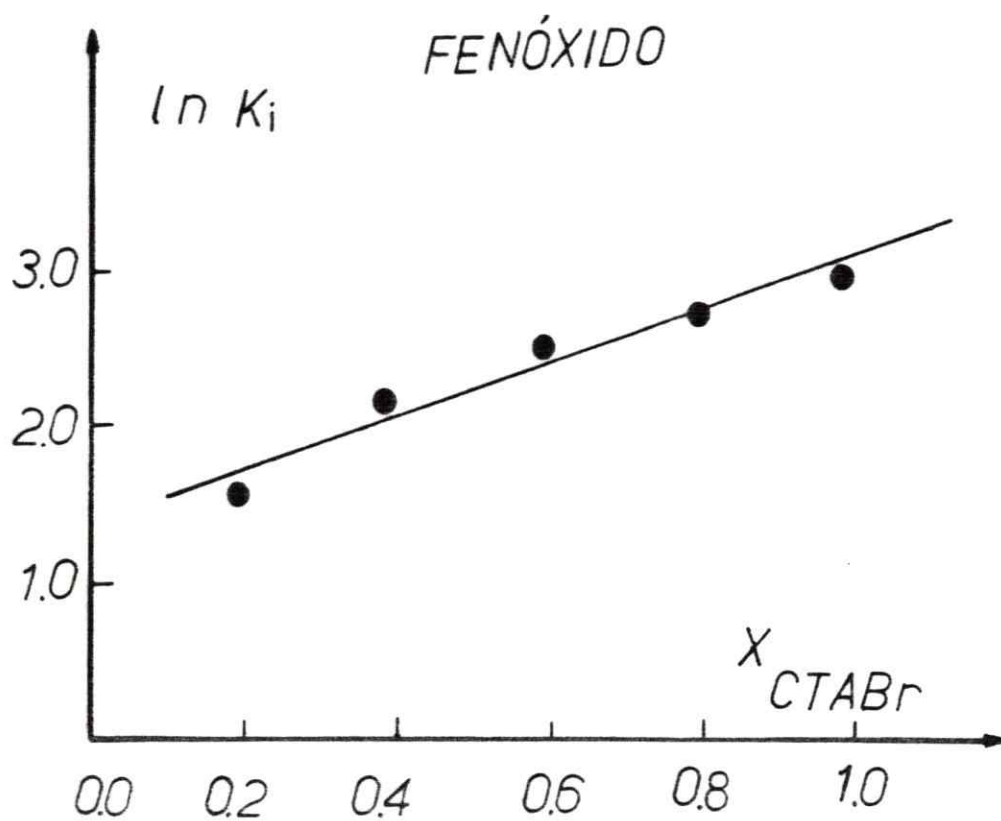


Fig. 4.3.- Variación del  $\ln K_i$  con la composición de la micela mixta de CTAB-Brij 35 , para fenóxido a 25°C.



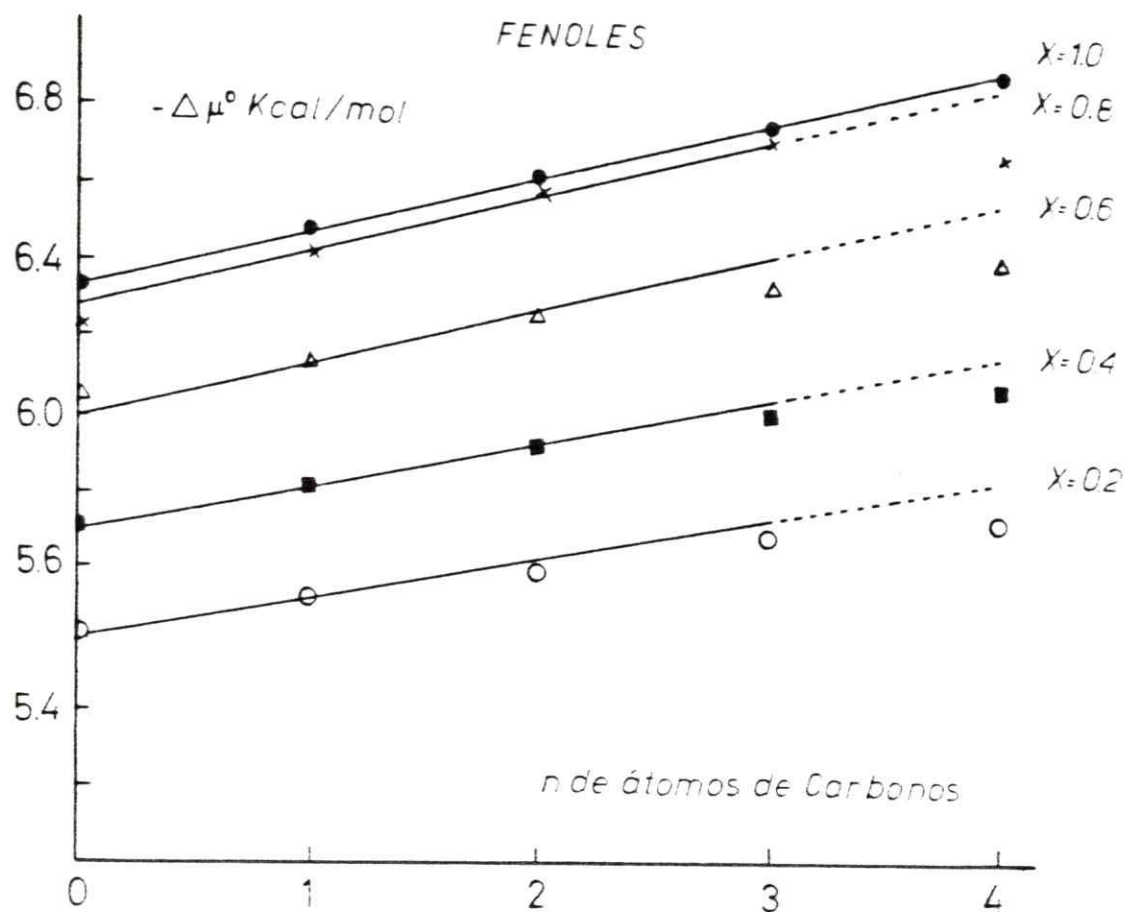


Fig. 4.4a Variación de la energía libre estandar de transferencia desde agua a micela, para sustratos fenoles a distinta composición de micelas mixtas de detergente catiónico y detergente no-iónico (CTAB-Brij), con el número de átomos de carbonos de la cadena alquílica de los sustratos.

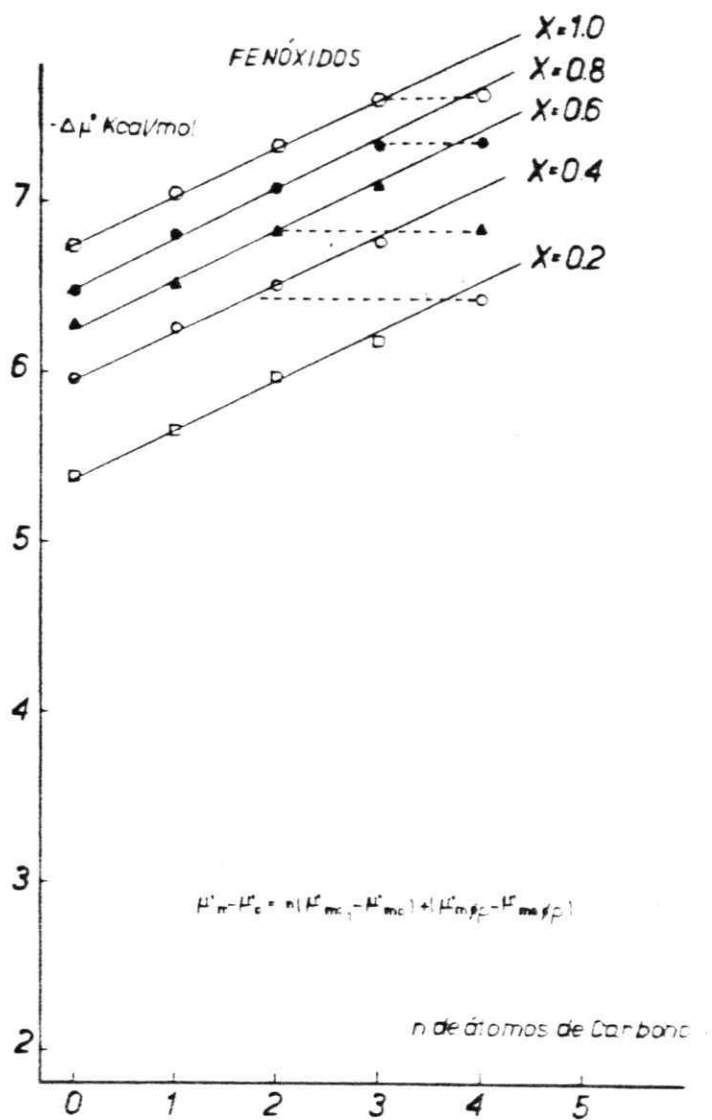


Fig. 4.4b.- Variación de la energía libre estandar de transferencia desde agua a micelas mixtas de CTAB-Brij, para sustratos fenóxidos, con el número de átomos de carbonos de la cadena alquílica de los sustratos.

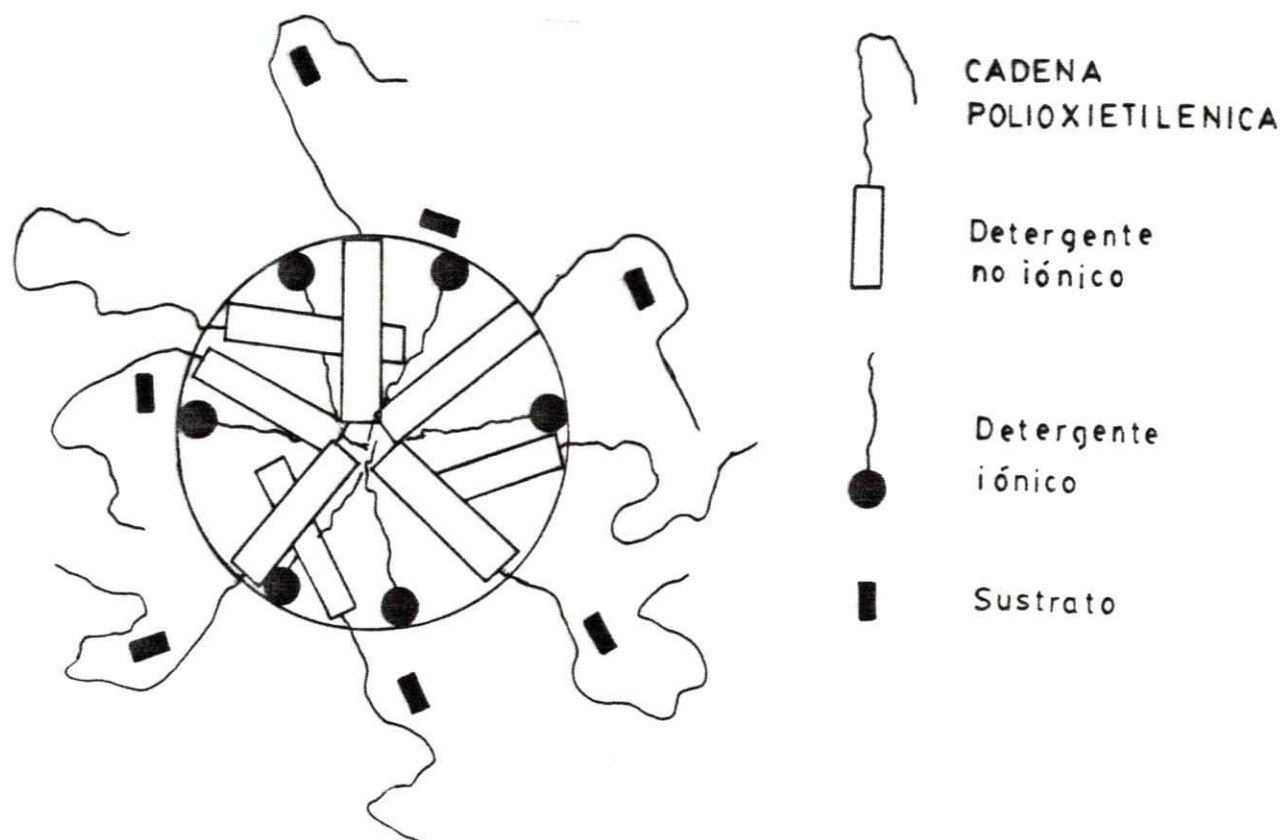


Fig. 4.5.- Diagrama esquemático para ilustrar un posible modo de incorporación de sustratos a micelas mixtas de CTAB-Brij 35.

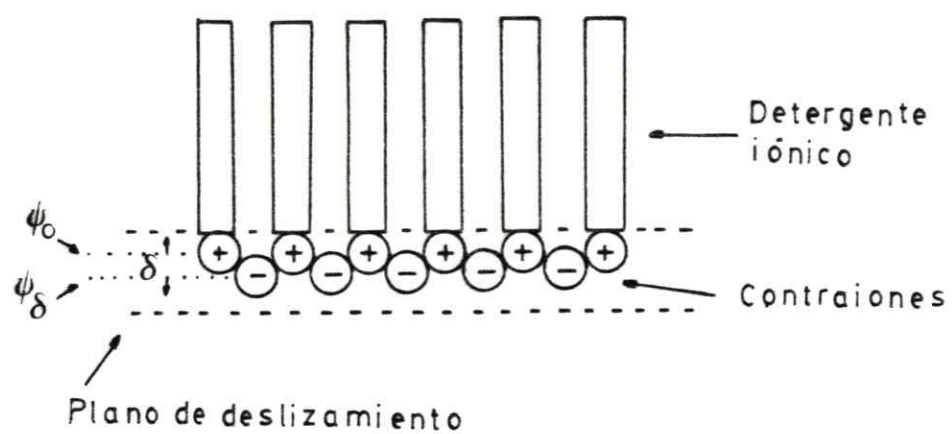


Fig. 4.6.- Plano de deslizamiento en el que se encontrarían ubicados los sustratos fenólicos

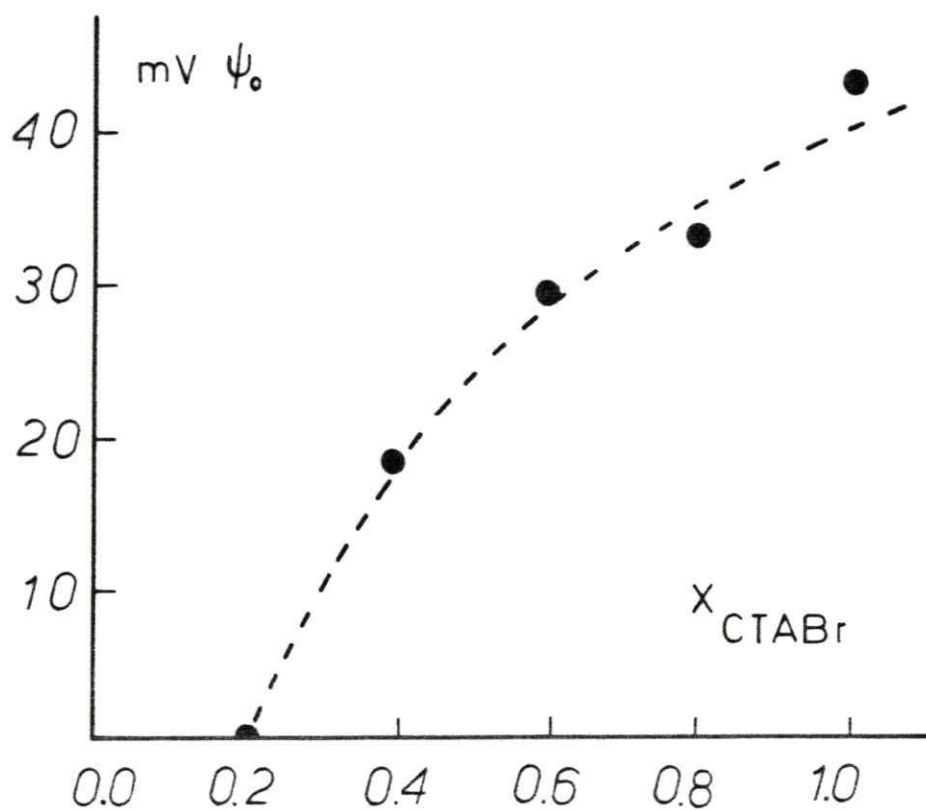


Fig.4.7.- Variación del potencial superficial micelar obtenidos a partir de la ecuación 4.9, con la composición de la micela mixta de CTAB-Brij 35. Según el método de los fenóxidos.

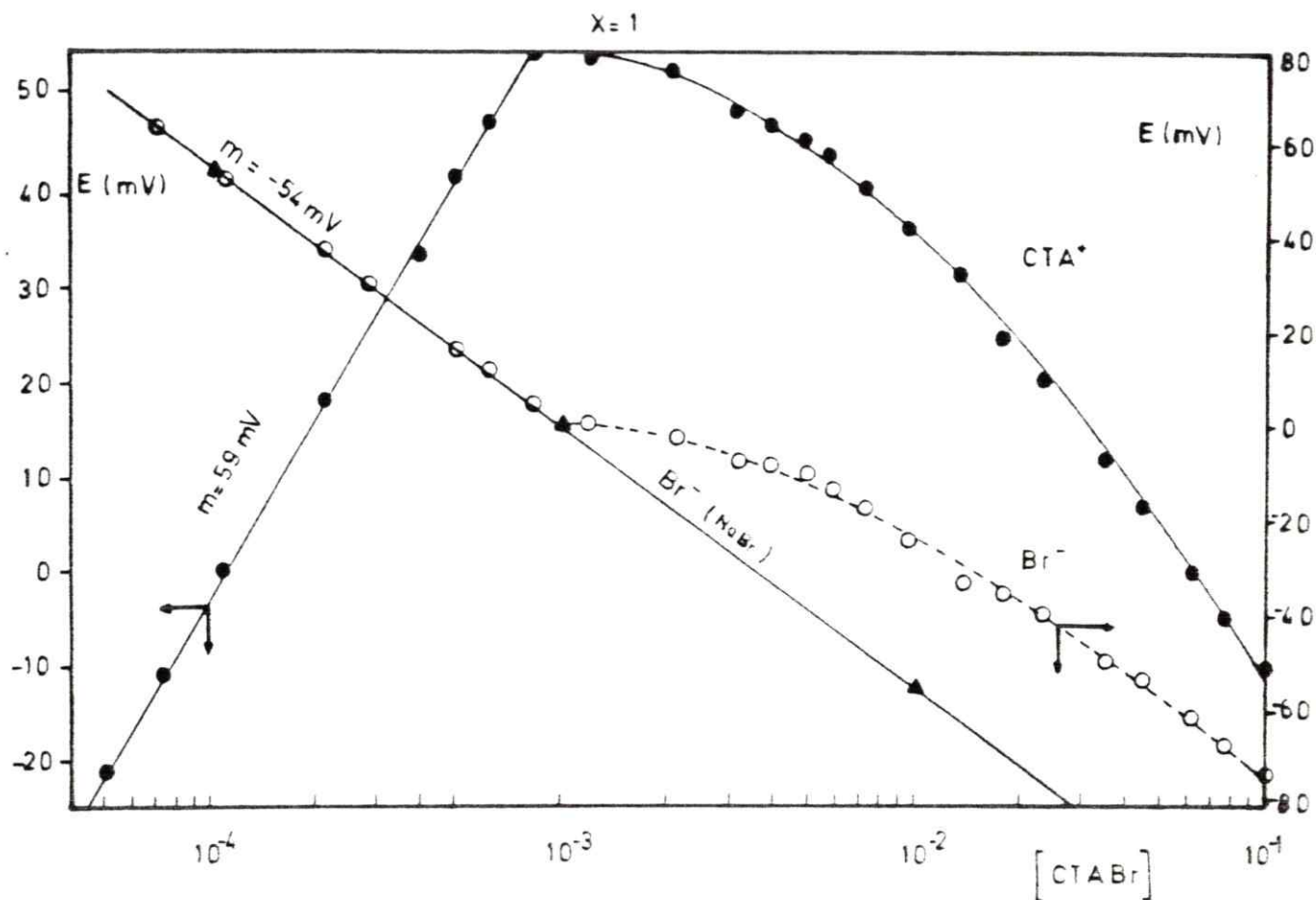


Fig. 4.8.- Potenciales de electrodos de  $CTA^+$  y  $Br^-$ , en función del Log CTABr . Se observa el comportamiento lineal para ambos electrodos desde bajas concentraciones hasta un punto de quiebre que debiera ser la CMC. Además se grafica la respuesta del electrodo de  $Br^-$  para NaBr coincidiendo con la respuesta para  $Br^-$  del detergente.



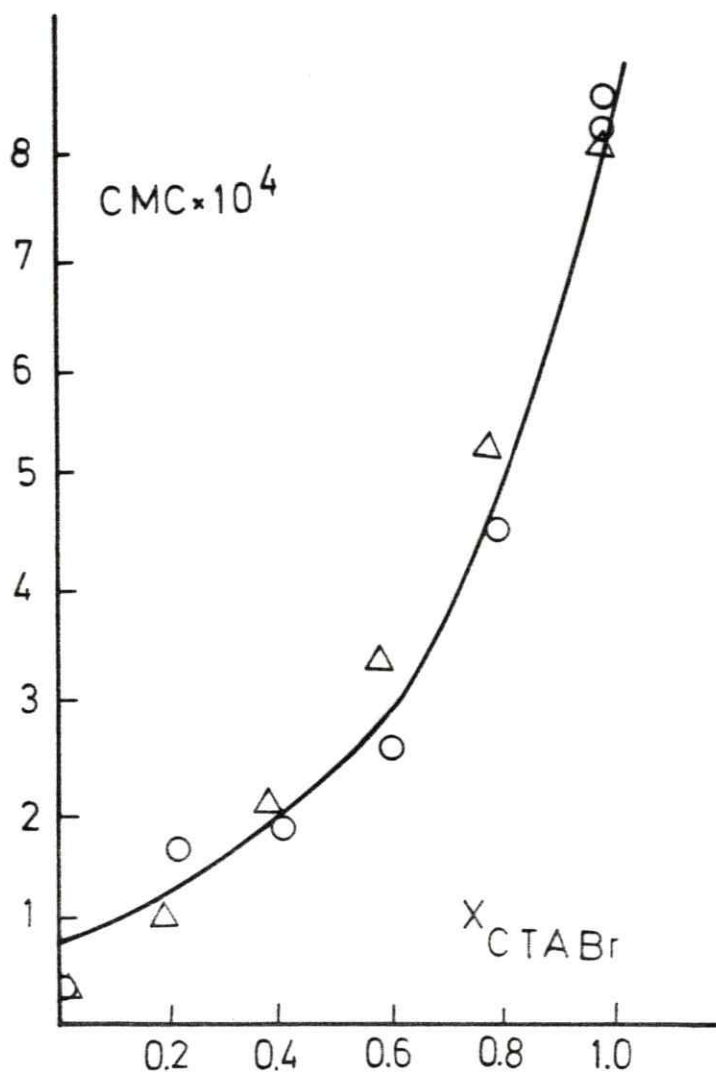


Fig. 4.9.- CMCs obtenidas por método de sibilización según Sepúlveda y Meyer ref. 8 (Δ) y los obtenidos en este trabajo por electrodos selectivos, a distintas composiciones micelares. (○)

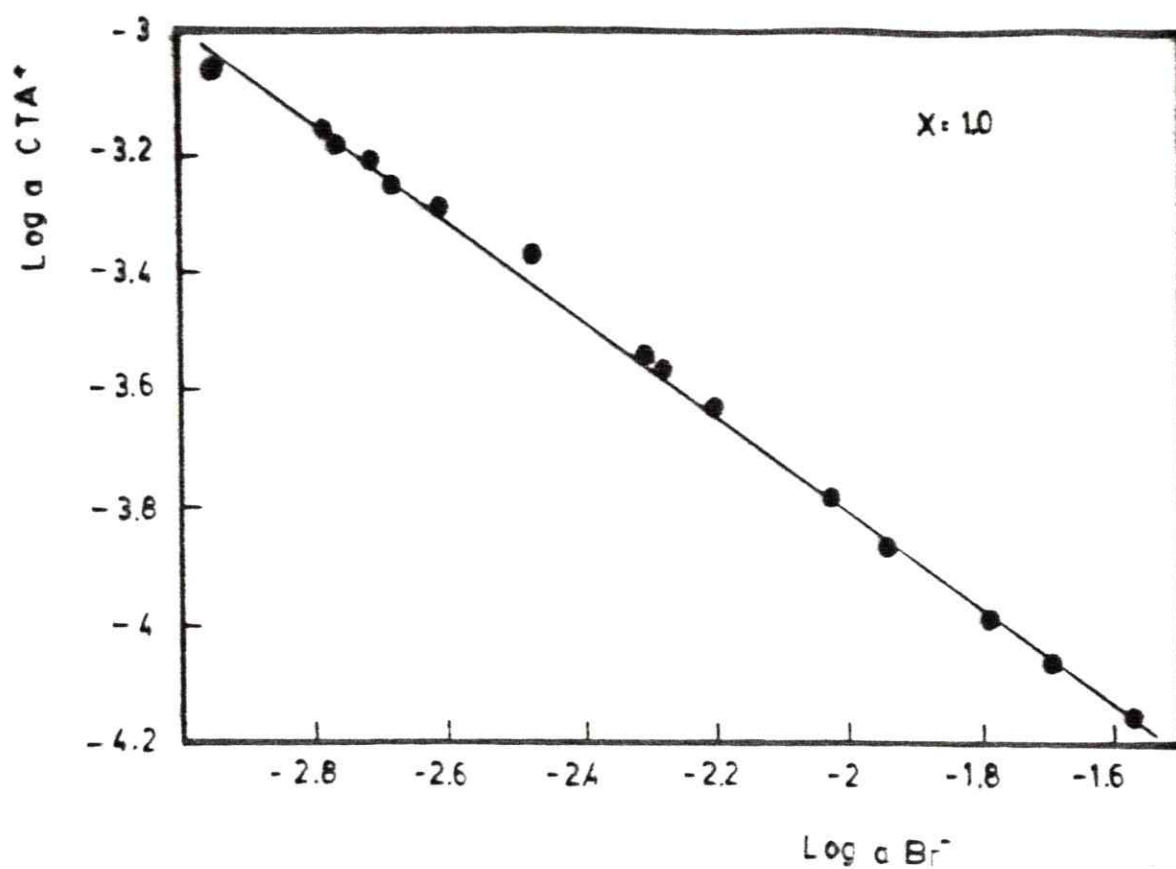


Fig. 4.10 Obtención del grado de asociación del contraión a la micela por medición de actividades iónicas según ec. 4.13, para fracción molar 1.-

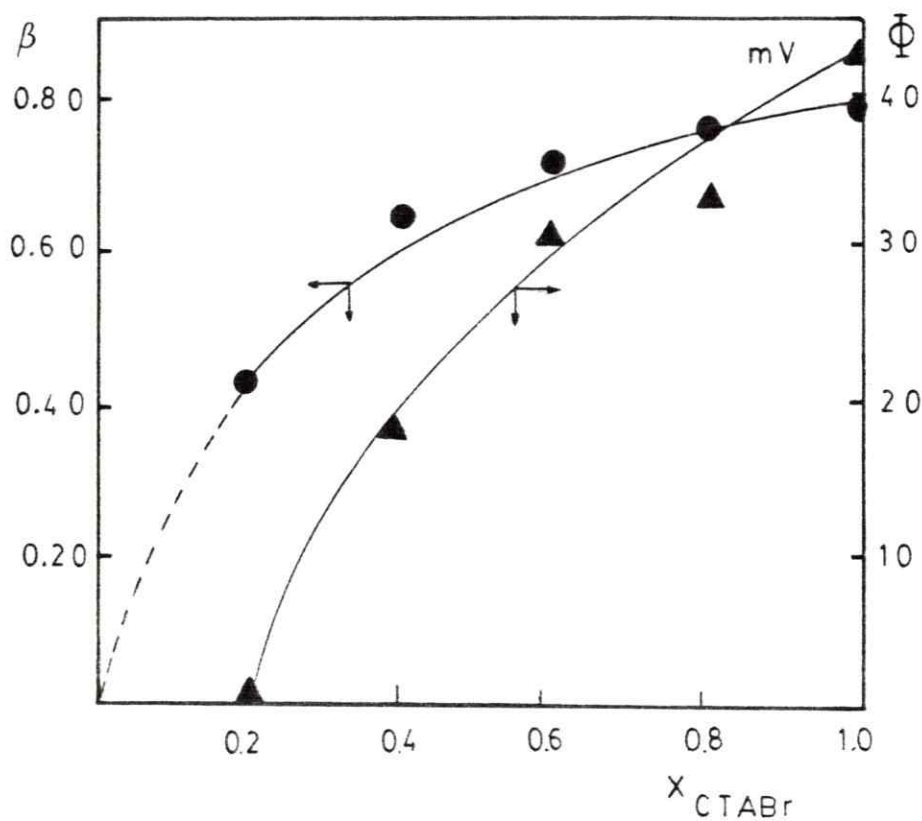


Fig 4.11 ● Beta por actividad iónica y ▲ potencial superficial obtenido por asociación de sustratos fenólicos por micelas mixtas de CTABr-Brij 35.

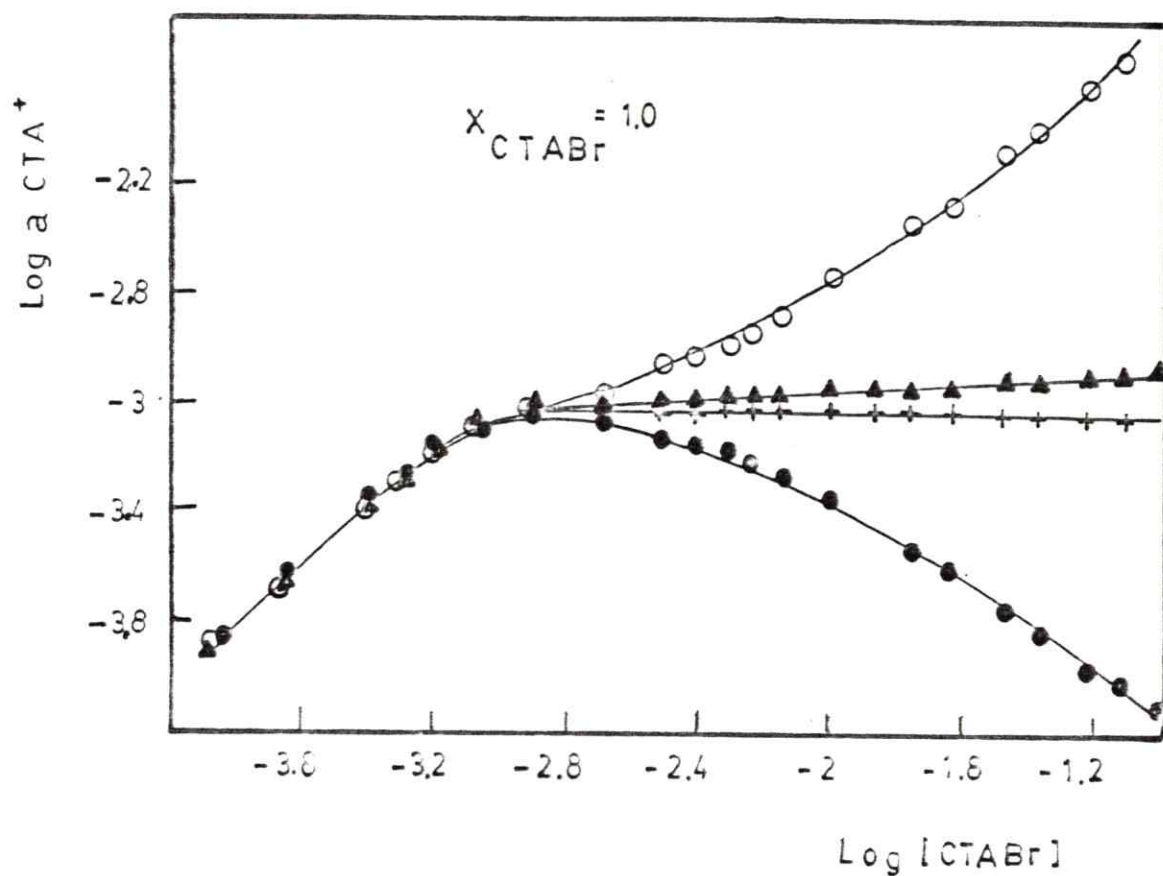


Fig. 4.12  $\circ$  Log actividad de  $\text{Br}^-$ ,  $\bullet$  Log actividad de  $\text{CTA}^+$ ,  $\blacktriangle$  Log actividad media según ec. 4.17,  $+$  Log actividad media según ecuación 4.16.

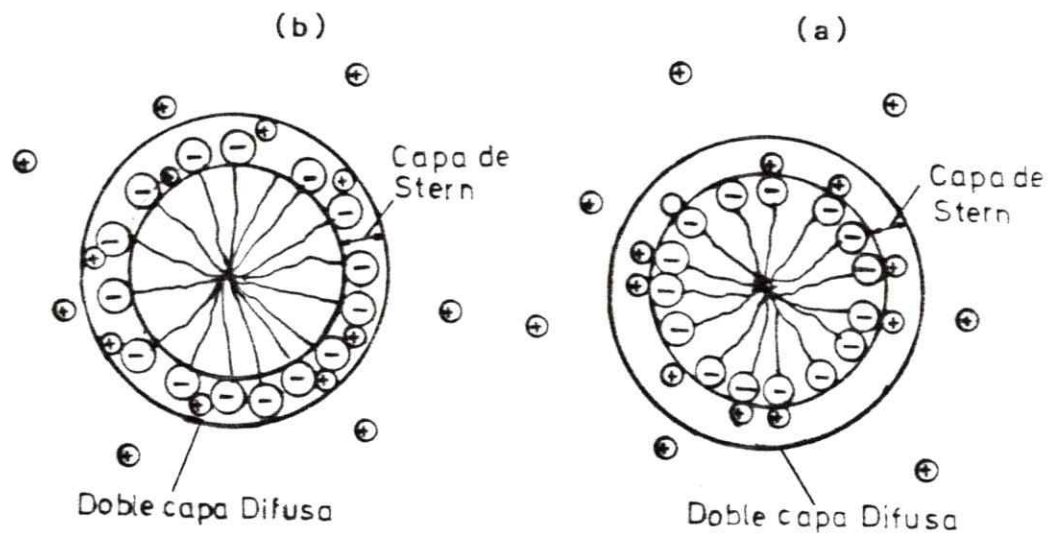


Fig 4.13 Modelos de sorción localizada (a) y sorción móvil (b). Ref 62.

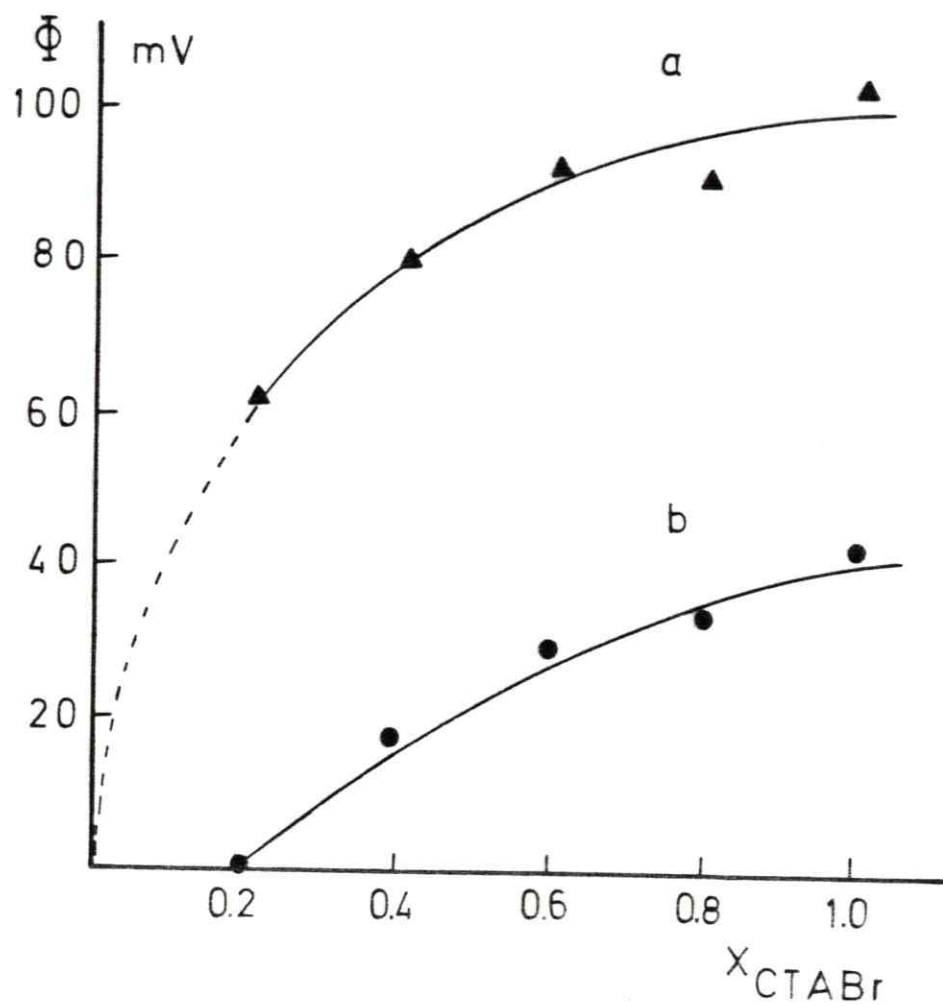


Fig. 4.14 Comparación de potenciales superficiales obtenidos por método de electrodos selectivos ▲ y por sorción de fenóxidos por micelas mixtas ●.



APENDICE

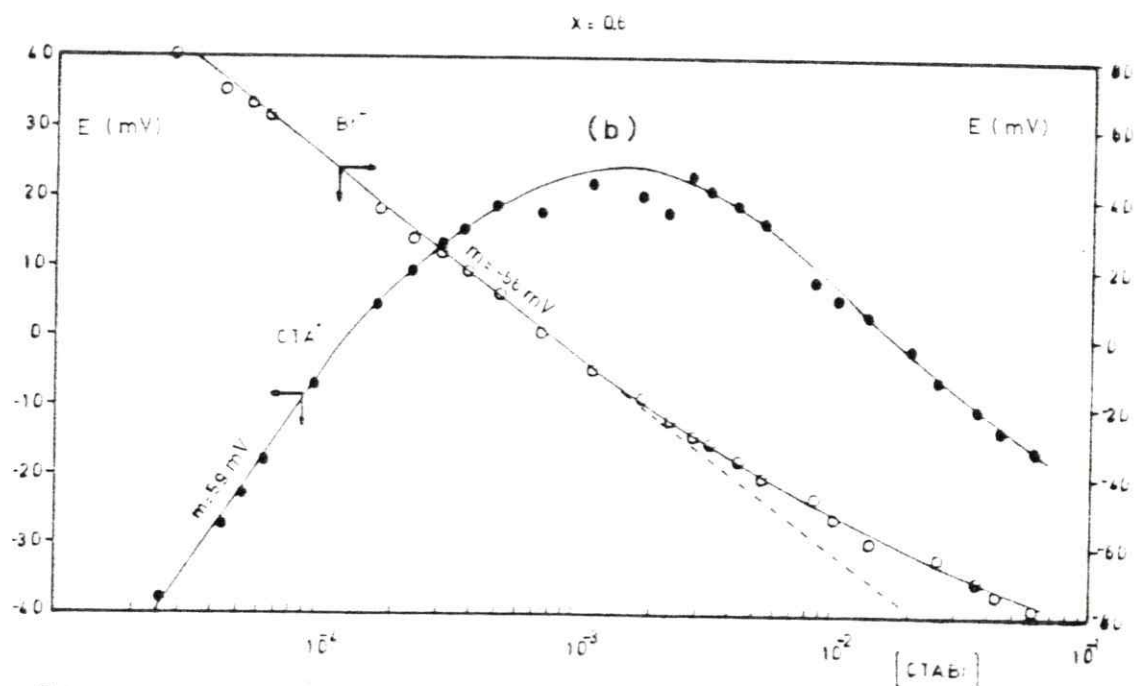
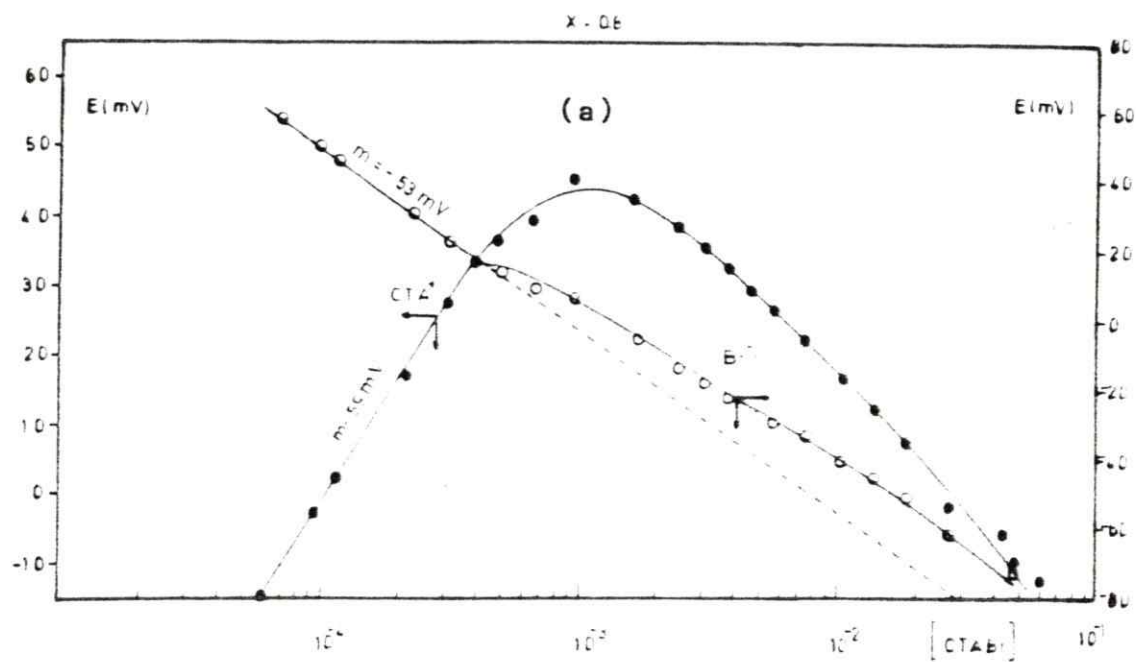


Fig. 5.2 Variación de potenciales de los electrodos de  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$  con el Log CTABr para a)  $X_{\text{ctab}} = 0,8$  y b)  $X_{\text{ctab}} = 0,6$ .

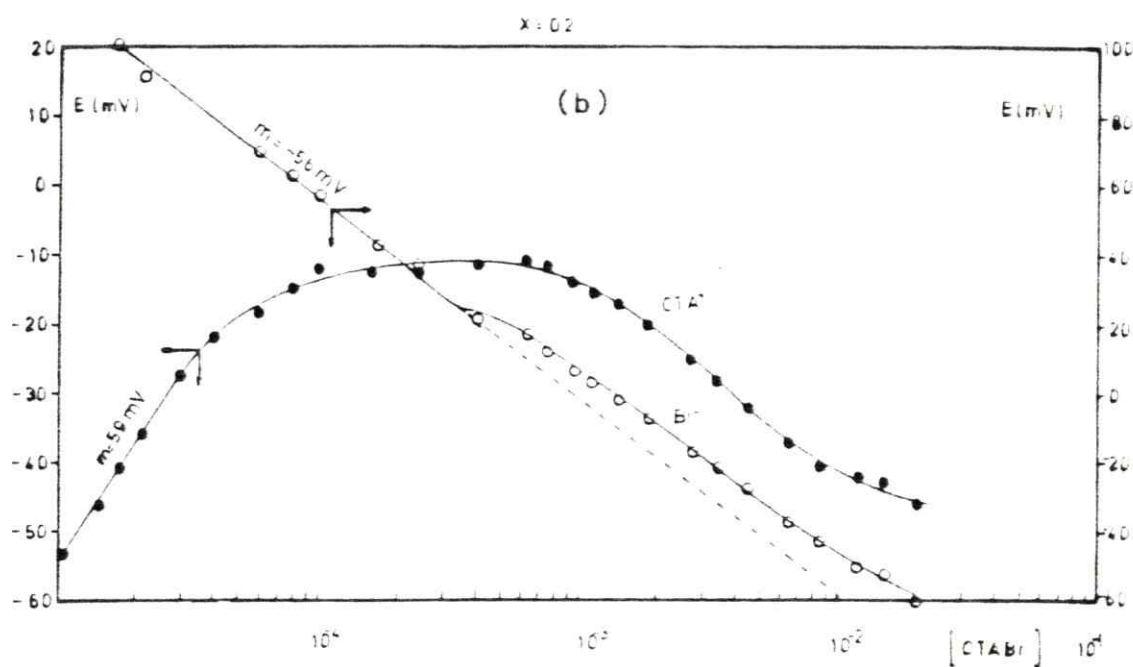
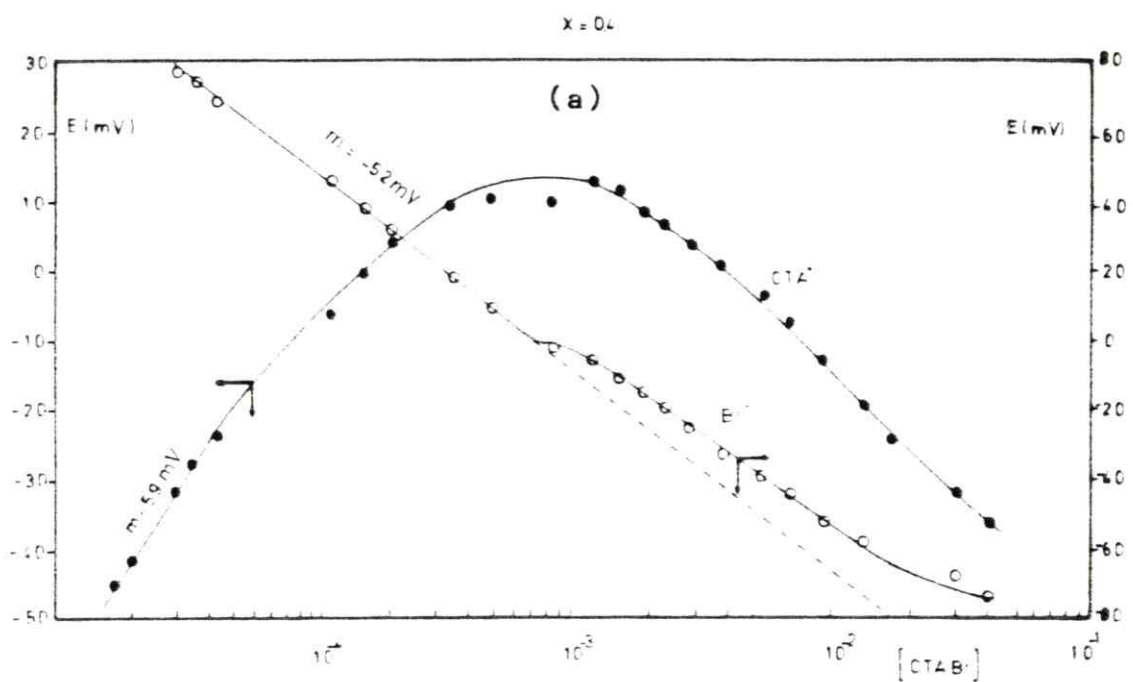


Fig 5.3 Variación de potenciales de los electrodos de  $\text{CTA}^+$  y  $\text{Br}^-$  con el Log CTABr para a)  $X_{\text{ctab}} = 0,4$  y b)  $X_{\text{ctab}} = 0,2$ .

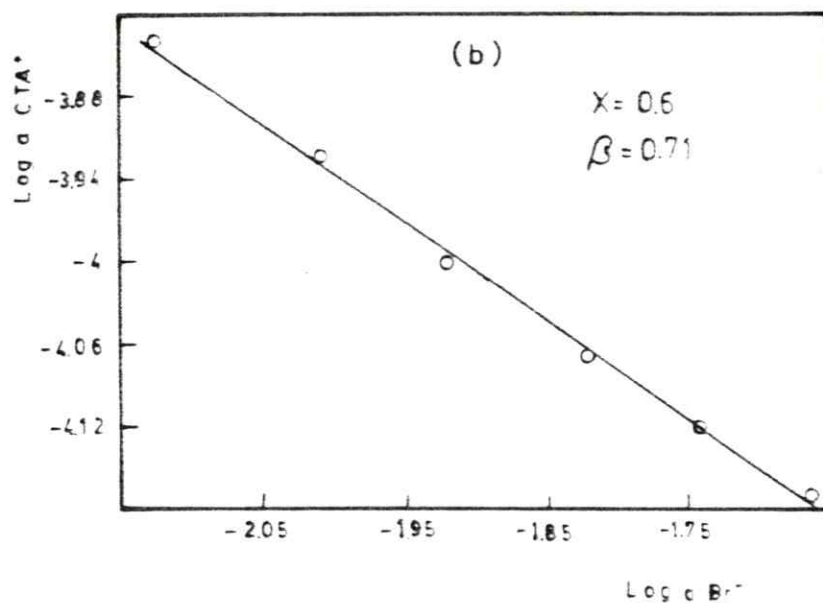
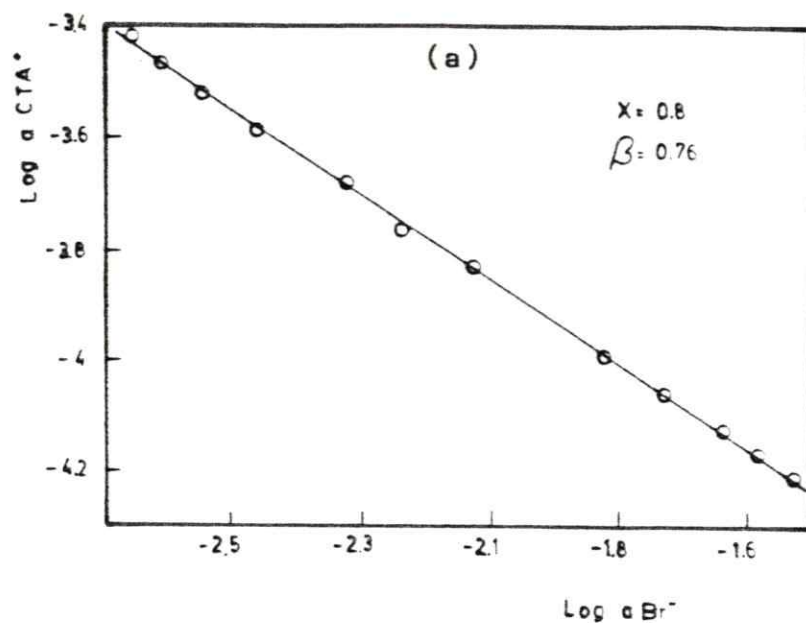


Fig 5.4 Grado de asociación de Br<sup>-</sup> a micelas mixtas de CTABr-Brij 35 obtenido por medición de actividades iónicas para a)  $X_{ctab} = 0,8$  y b)  $X_{ctab} = 0,6$ .

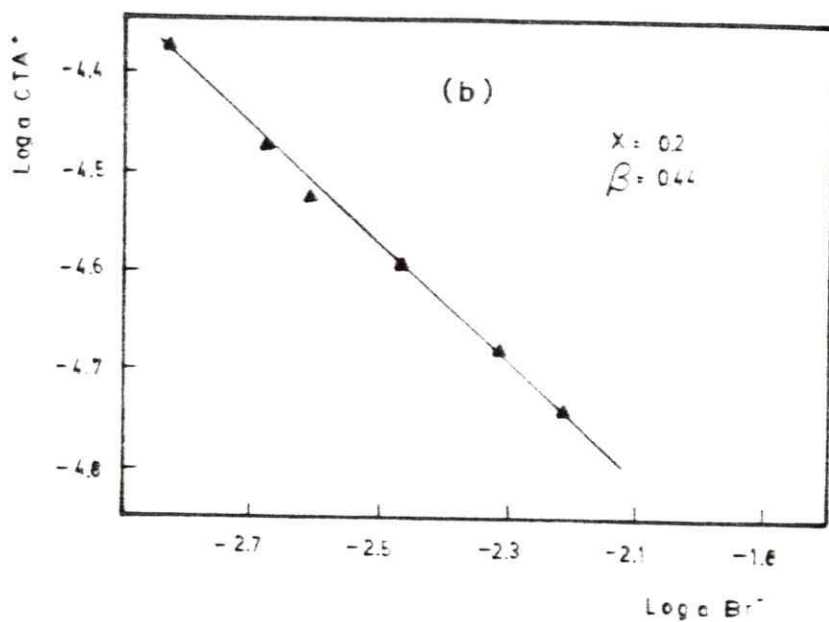
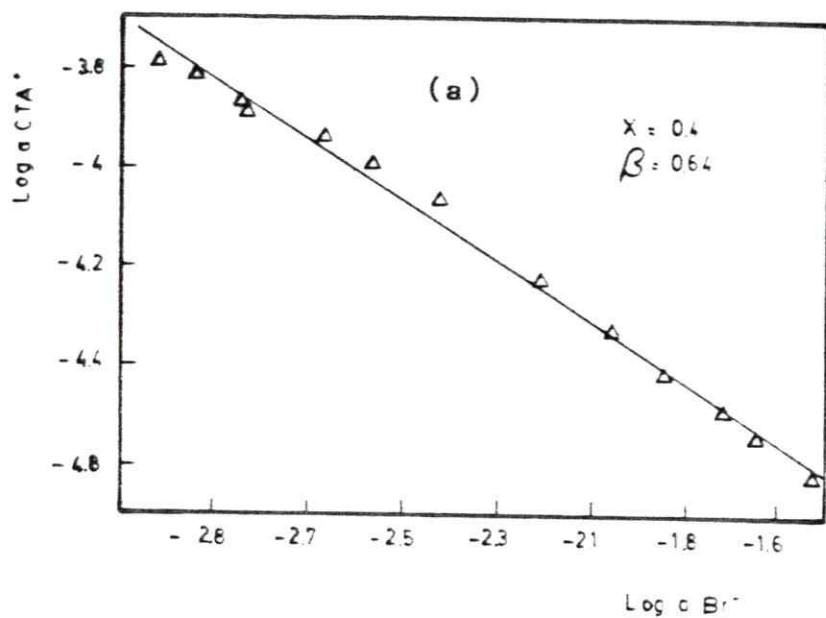


Fig 5.5 Grado de asociación de Br<sup>-</sup> a micelas mixtas de CTABr-Brij 35, obtenido por medición de actividades iónicas para a)  $X_{ctab} = 0,4$  y b)  $X_{ctab} = 0,2$ .

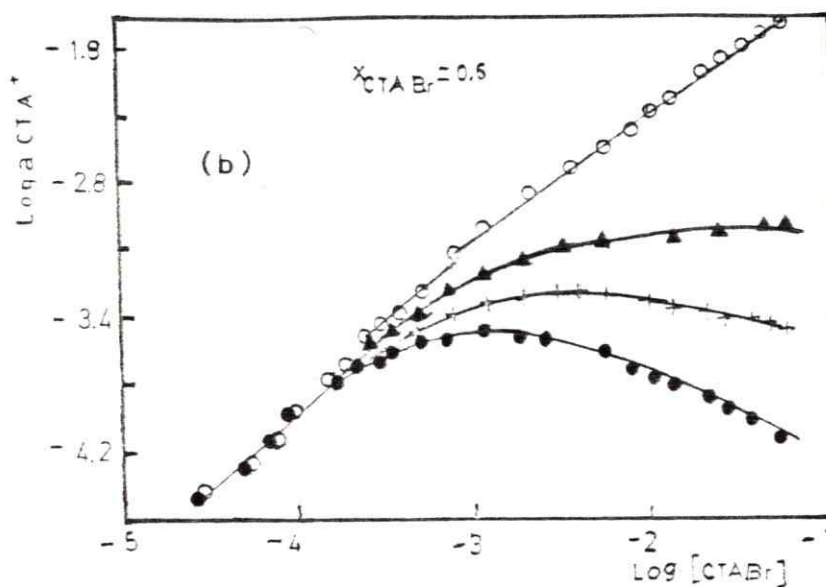
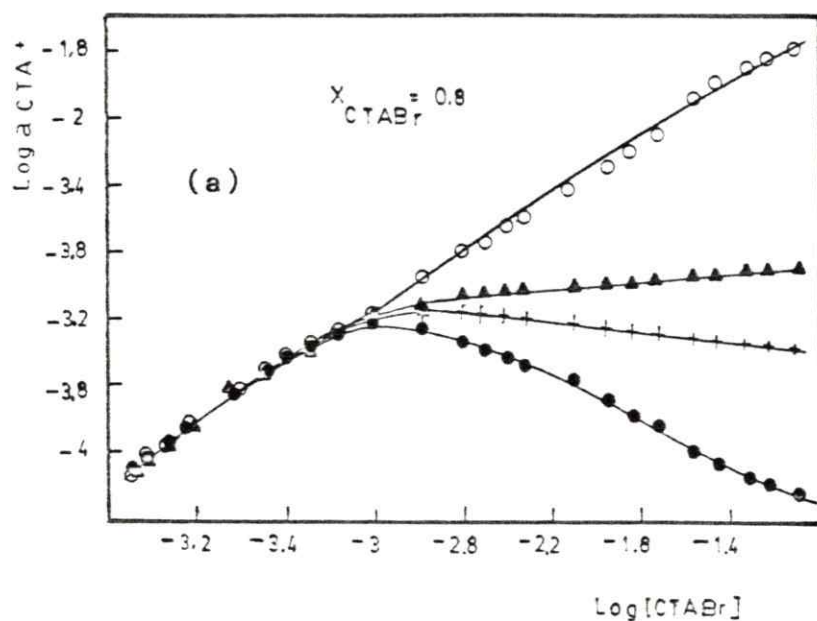


FIG 5.6 Variación del Log actividad iónica y media para (O) actividad de  $Br^-$ . (●) actividad de  $CTA^+$ , (▲) actividad media según ec. 4.17, (+) actividad media según ec. 4.16. para a)  $X_{ctab} = 0,8$  y b)  $X_{ctab} = 0,6$ , con el Log CTABr.



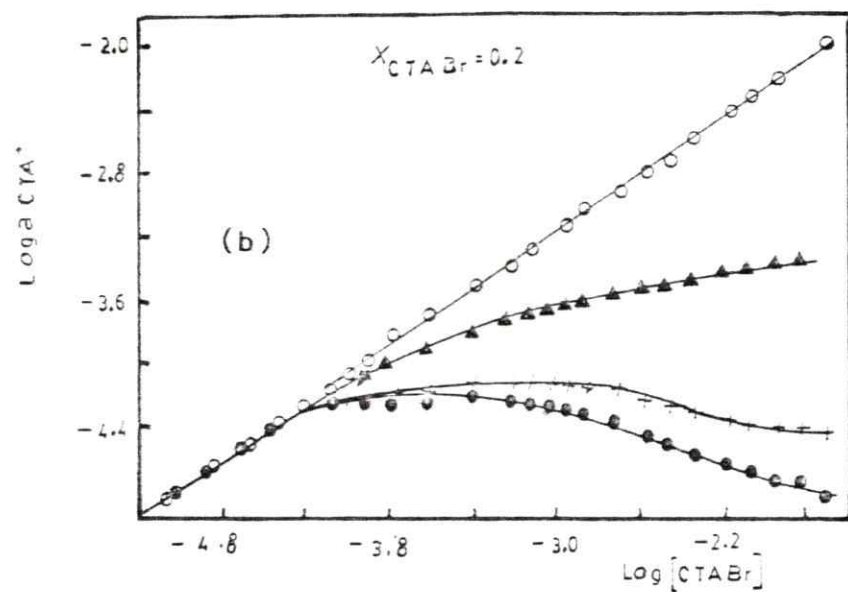
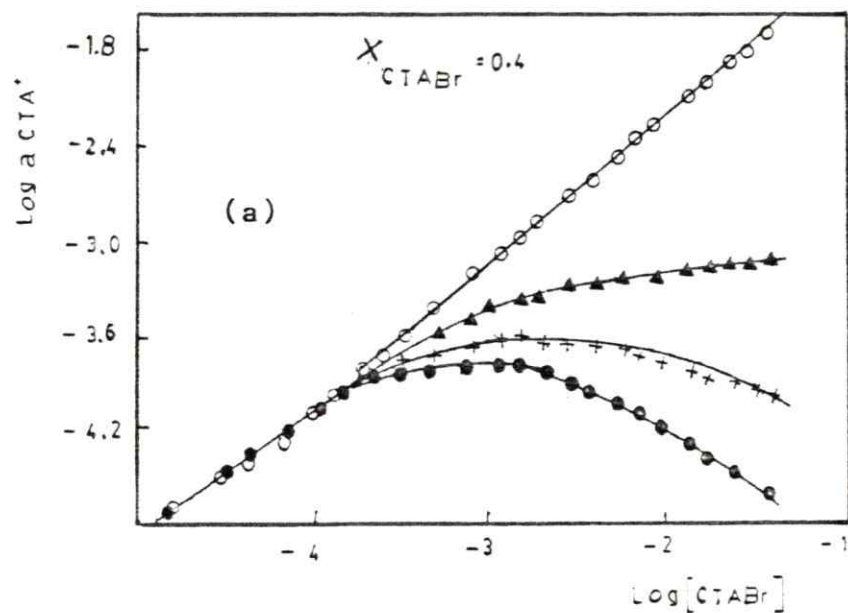


Fig 5.7 Variación de Log actividad iónica y media para (○) actividad de  $\text{Br}^-$ , (●) actividad de  $\text{CTA}^+$ , (▲) actividad media según ecuación 4.17, (+) actividad media según ec. 4.16 para a)  $X_{ctab} = 0,4$  y b)  $X_{ctab} = 0,2$ , con el Log de CTABr.

-----  
 VALORES DE  $K_i$  OBTENIDOS SEGUN Ec. 3.14  
 LONGITUDES DE ONDA (nm) DE MAXIMA ABSORCION  
 -----

		FENOLES					
		FENOL	METIL FENOL	ETIL FENOL	PROPIL FENOL	BUTIL FENOL	AMIL FENOL
X-CTAB							
	1,0	80,3	198,7	449,9	927,0	1546,0	5312,0
	0,8	74,9	160,1	351,1	870,0	1019,3	1778,5
	0,6	58,8	134,1	316,0	756,9	798,3	374,4
	0,4	50,5	106,0	236,2	488,7	575,0	0,0
	0,2	40,1	80,0	185,8	300,0	383,9	0,0
	0,0	31,7	31,5	128,0	300,0	208,0	0,0
LONG. ONDA	nm.	269,0	277,0	276,0	272,0	274,0	271,0
		FENOXIDOS					
X-CTAB							
	1,0	1159,1	2530,0	5005,7	9849,3	10801,0	0,0
	0,8	559,8	1275,0	2667,5	4990,0	5053,4	0,0
	0,6	347,0	599,9	1406,8	2723,5	1466,8	0,0
	0,4	148,0	307,9	601,9	1191,2	505,5	0,0
	0,2	35,0	70,3	150,8	269,4	0,0	0,0
	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
LONG. ONDA	nm.	287,0	295,0	294,0	295,0	292,0	292,0

-----

Tabla 5.1.  $K_i$  obtenidos a partir de la ecuación 3.14 y longitud de onda a la cual se leyeron cada sustrato ultrafiltrado.

-----  
 VALORES PARA  $\mu^{\circ}\text{UF}$  (Kcal/mol) NORMALIZADOS POR ECUACION

$$(\mu^{\circ}\text{abs})_t = -2440 + 0,66^* \mu^{\circ}\text{UF}$$

-----

FENOLES PARA SUSTITUIDOS

	FENOL	METIL FENOL	ETIL FENOL	PROPIL FENOL	BUTIL FENOL	AMIL FENOL
X-CTAB						
1,0	5,72	6,08	6,40	6,68	6,88	7,36
0,8	5,70	5,99	6,30	6,65	6,72	6,93
0,6	5,60	5,92	6,26	6,60	6,62	6,33
0,4	5,54	5,83	6,15	6,43	6,49	-
0,2	5,45	5,72	6,05	6,24	6,34	-
0,0	5,36	5,36	5,91	6,24	6,10	-

FENOXIDOS PARA SUSTITUIDOS

1,0	6,77	7,07	7,34	7,60	7,64	-
0,8	6,48	6,80	7,09	7,34	7,34	-
0,6	6,30	6,51	6,84	7,10	6,86	-
0,4	5,96	6,25	6,51	6,78	6,44	-
0,2	5,40	5,67	5,97	6,20	2,44	-
0,0	-	-	-	-	-	-

-----

Tabla 5.2. -  $\mu^{\circ}t$  normalizados según ecuación de Sepúlveda e Hirose (9).

X = 1			X = 0,8		
[CTABr]	E CTA(V)	E Br(v)	[ CTABr ]	E CTA(V)	E Br(V)
0,00005	-0,0215	0,049	0,000082	-0,0065	0,055
0,000072	-0,0115	0,049	0,000092	-0,004	0,051
0,00013	0,005	0,049	0,00012	0,003	0,046
0,00021	0,0155	0,038	0,00014	0,0075	0,042
0,0004	0,033	0,022	0,00023	0,02	0,03
0,000507	0,0415	0,0165	0,00032	0,0275	0,0225
0,000630	0,0475	0,014	0,0004	0,0335	0,017
0,000851	0,055	0,0055	0,000504	0,0365	0,0135
0,001230	0,0545	0,0015	0,000680	0,0395	0,0095
0,002041	0,053	-0,0015	0,000984	0,0455	0,006
0,003090	0,0485	-0,0075	0,001633	0,0425	-0,0055
0,003890	0,047	-0,0085	0,002472	0,0385	-0,014
0,004897	0,0455	-0,0115	0,003112	0,0355	-0,017
0,005754	0,043	-0,013	0,003918	0,0325	-0,0225
0,007079	0,0405	-0,017	0,004710	0,0295	-0,025
0,01	0,036	-0,0245	0,007639	0,0225	-0,033
0,013803	0,026	-0,0335	0,008	0,0265	-0,0285
0,017782	0,0245	-0,035	0,011043	0,017	-0,0405
0,022908	0,0205	-0,039	0,014226	0,012	-0,045
0,033884	0,0115	-0,049	0,018753	0,008	-0,051
0,042657	0,0065	-0,0535	0,027107	-0,0015	-0,062
0,060255	-0,0005	-0,0615	0,034283	-0,0055	-0,067
0,075857	-0,005	-0,0665	0,048204	-0,0095	-0,072
0,1	-0,0105	-0,073	0,059991	-0,012	-0,075
			0,08	-0,0145	-0,078

Tabla 5.3 (a). Potenciales (volt) de electrodos especificos para CTA<sup>+</sup> y Br<sup>-</sup> a distintas fracciones molares de micelas mixtas de CTA Brij 35.

X = 0,6			X = 0,4		
[CTABr]	E CTA (V)	E Br (V)	[CTABr]	E CTA (V)	E Br (V)
0,000025	-0,038	0,0825	0,000017	-0,045	0,085
0,000045	-0,027	0,0705	0,000029	-0,032	0,0765
0,000053	-0,023	0,0675	0,000034	-0,028	0,074
0,000064	-0,018	0,0635	0,000042	-0,0235	0,068
0,000177	0,0045	0,026	0,000120	-0,0065	0,05
0,000238	0,0095	0,0285	0,000162	-0,0005	0,0415
0,000300	0,0135	0,0235	0,000205	0,0035	0,0365
0,000378	0,0155	0,019	0,000252	0,0055	0,033
0,000510	0,019	0,0125	0,000340	0,009	0,026
0,000755	0,021	-0,0005	0,000492	0,01	0,018
0,001197	0,022	-0,0095	0,000816	0,01	0,0055
0,001897	0,0205	-0,0185	0,001236	0,0125	-0,0015
0,002334	0,018	-0,0235	0,001556	0,011	-0,006
0,002938	0,023	-0,024	0,001959	0,008	-0,011
0,003460	0,021	-0,028	0,002301	0,0065	-0,0115
0,004286	0,019	-0,0305	0,002831	0,0035	-0,02
0,005625	0,0165	-0,0355	0,004	0,0005	-0,0255
0,008168	0,0085	-0,04	0,005521	-0,004	-0,033
0,010669	0,0055	-0,046	0,007113	-0,0075	-0,039
0,013808	0,0035	-0,052	0,009163	-0,0135	-0,044
0,020330	-0,0015	-0,0585	0,013553	-0,0195	-0,052
0,025712	-0,006	-0,0635	0,017063	-0,0245	-0,0575
0,036153	-0,01	-0,069	0,024102	-0,029	-0,0645
0,045097	-0,013	-0,0735	0,030343	-0,032	-0,068
0,06	-0,016	-0,078	0,04	-0,0365	-0,0745

Tabla 5.3 (b). Potenciales (volt) de electrodos específicos para CTA<sup>+</sup> y Br<sup>-</sup> a distintas fracciones molares de micelas mixtas de CTA Brij 35.

---

X = 0,2

[CTABr]	E CTA (V)	E Br (V)
0,000010	-0,056	0,107
0,000014	-0,045	0,102
0,000017	-0,0405	0,101
0,000021	-0,036	0,091
0,000060	-0,018	0,068
0,000081	-0,015	0,0625
0,000102	-0,012	0,057
0,000126	-0,0125	0,0525
0,000170	-0,0135	0,0425
0,000246	-0,013	0,0355
0,000408	-0,011	0,0215
0,000618	-0,012	0,017
0,000778	-0,0125	0,012
0,000979	-0,014	0,007
0,001150	-0,0155	0,003
0,001415	-0,017	-0,002
0,002	-0,019	-0,008
0,002760	-0,025	-0,0165
0,003556	-0,028	-0,0205
0,004581	-0,032	-0,0285
0,006776	-0,037	-0,037
0,008531	-0,0405	-0,0425
0,012051	-0,042	-0,05
0,015171	-0,0425	-0,052
0,02	-0,046	-0,0615

---

Tabla 5.3 (c). Potenciales (volt) de electrodos especificos para CTA<sup>+</sup> y Br<sup>-</sup> a distintas fracciones molares de micelas mixtas de CTA Brij 35.



6.- BIBLIOGRAFIA.-

- 1.- Menger F., Account of Chemical Research. 12,4,1979.
- 2.- Bunton C.A., Salamé J., and Sepúlveda L., J.Org.Chem; 39,21,1974.-
- 3.- Bunton C.A., Cerichelli G., Ihara Y., and Sepúlveda L., J.Am.Chem.Soc., 101,9,1979.-
- 4.- Fendler J.H., and Fendler E.J., Catalysis in Micellar and Macromolecular System; Academic: New York 1975; Chapter 8.
- 5.- Conolly J.S., Photochem Conversion and Storage of solar Energy; Conolly; J.S., Ed. Academic New York, 1981.
- 6.- a) Attwood D., and Florence A.T.; Ed. "Surfactant System, their Chemistry, Pharmacy and Biology", Chapman and Hall. New York, 1983.  
b) Clementt, C.J. J.Chem. Soc. A. 1970, 2251.
- 7.- Mittal K.L., "Solution Chemistry of Surfactant"., Ed. Plenum Press. New York, 1979.
- 8.- Meyer M., and Sepúlveda L., J.Colloid Interface Sci., 1984, 99, 2.
- 9.- Hirose C., and Sepúlveda L., J.Phys.Chem. 1981, 85, 3689.
- 10.- Bunton, C.A. and Sepúlveda L., J.Phys.Chem. 1979, 83, 680.
- 11.- Mc Glashan, M.L. and Williamson A.G., Trans Faraday Soc., 57, 588, 1961.
- 12.- Cruickshank, A.J.B.; Gainey B.W. and Young C.L., Trans Fa-

- raday Soc., 64, 337, 1968.
- 13.- Mc Auliffe, C.; J. Phys. Chem., 70, 1267, 1966.
  - 14.- Bohon, R. L. and Claussen, W. F.; J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 1571.
  - 15.- Frank, H. S. and Evans, M. W., J. Phys. Chem., 13, 507, 1945.
  - 16.- Nemethy, G. and Sheraga H. A., J. Chem. Phys., 36, 3382, 1962.
  - 17.- Fendler, J. H. and Tundo P., Account of Chemical Research., 17, 3, 1984
  - 18.- Lissi, E. A.; Abuin, E. B.; Sepúlveda, L. and Quina, F. H.; J. Phys. Chem., 88, 81, 1984.
  - 19.- Nishikido, N. J., J. Colloid and Interface Sci., 60, 2, 1977.
  - 20.- Gamboa, C.; "Viscosidades en sistemas micelares", Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas., Fac. de Ciencias U. de Chile, Stgo., 1984.
  - 21.- Tanford, C.; "The Hydrophobic Effect"; Wiley-Interscience: New York, 1973.
  - 22.- Mittal, K. L.; "Micellization, Solubilization and Micro-emulsion". Vol 1., 1979.
  - 23.- Candau, S. and Zana, R., J. Colloid and Interface Sci., 84, 206, 1981.
  - 24.- Zana, R.; Picot, C. and Duplessix, R., J. Colloid Interface Sci., 93, 43, 1983.
  - 25.- Mazer, N. A.; Benedek, G. B. and Carey, M. C., J. phys. Chem., 80, 1075, 1976.
  - 26.- Ozeki, S. and Ikeda, S., J. Colloid Interface Sci.,

- 87,429,1982.
- 27.- Hoffman,H.;Platz,G.; Rehage,H. and Schorr,W., Adv. Colloid Interface Sci., 11,275,1982.
  - 28.- Turro,N.J.;Aikawa,M.and Yekta,A., J. Amer. Chem. Soc. 101, 772,1979.
  - 29.- Stigter,D. J.Phys.Chem., 78,2480,1974.
  - 30.- Shigehar,K., Bull.Chem.Soc.Japan.,38,1700,1965.
  - 31.- Stigter,D., J.Colloid and Interface Sci.,23,379,1967.
  - 32.- Stigter,D., J.Colloid and Interface Sci.,47,473,1974.
  - 33.- Stigter,D., J.Phys.Chem., 79,1008,1975.
  - 34.- Kwak,C.T., A.C.S. Symposium Series structure/Performance Relationships in Surfactant. Milton J.Rosen;Editor.1984
  - 35.- Romsted, L.S. Ph.D. Thesis, Indiana University, Blooming,IN,1975.
  - 36.- Jansson,M. and Stilbs,P., J.Phys.Chem.,89,4868,1985.
  - 37.- Jansson,M. and Stilbs,P., J.Phys.Chem.,91,113,1987.
  - 38.- Ribeiro,A.A. and Dennis,E.A.,J.Phys.Chem.,80,1746,1976.
  - 39.- Ribeiro,A.A. and Dennis,E.A.,J.Phys.Chem.,81,957,1977.
  - 40.- Kalyanasudram K. and Thomas,J.K., J. Phys. Chem., 80,1462,1976.
  - 41.- Sepúlveda,L.;Lissi,E. and Quina,F., Advances in Colloid and Interface Science,25,1986,1-57.
  - 42.- Cardinal,J.R. and Mukerjee,P., J. Phys, Chem., 82,1613,1978.
  - 43.- Irwin,W.;Osborne-Lee,R.; Schechter,R.; Wabe,W. and Bara

- kat, Y., *J. Colloid and Interface Sci.*, 108, 1, 1985.
- 44.- Kurzendorfer, C.P.; Shwenger, M.J. and Lange, H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 82, 962, 1978.
- 45.- McCoy, D.R. and Naylor, C.G., "Second Recovery of Hydrocarbons" U.S. Patent N°4288344, 1981.
- 46.- Hienkamp, P.E.; Tomkins, D.C.; Byth, N.H. and Tompson, J.C.; "Surfactant Compositions Useful in Enhanced Oil Recovery Process", *Eur. Patent Appl.* 32.072.
- 47.- Sepúlveda, L. y Hernández, M., Unidad de investigación, Resultados no publicados.
- 48.- Maeda, T.; Ikeda, M.; Shibahara, M.; Haruta, T. and Satake, I., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 54, 94, 1981.
- 49.- Jonsson, B. and Wenneström, H., *J. Colloid and Interface Sci.*, 80, 482, 1981.
- 50.- Bunton, C.A.; and Sepúlveda, L., *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 680.
- 51.- Shinoda, K. In "Colloid Surfactants"; Shinoda, K., Tamamushi, T., Nakawawa, T., Isemura, T., Eds.; Academic Press: New York, 1963.
- 52.- Referencia 21, capítulo sexto, pag. 43.-
- 53.- Menger, F.M., Jerkunica, J.M. and Johnston, J.C.; *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4676.
- 54.- Fernandez, M.S and Fromherz, P., *J. Phys. Chem.* 81, 1755, (1975).
- 55.- Bunton, C.A. and Minch, J.M.; *J. Phys. Chem.* 1974, 78, 1480.
- 56.- Sepúlveda, L. and Cortés, J.; *J. Phys. Chem.*; 1985, 89, 5232.

- 57.- Paredes, S., Tribout, M. and Sepúlveda, L.; J. Phys. Chem.;  
1984, 88, 1871.
- 58.- Robinson, R.A. and Stokes, R.H.; "Electrolyte Solution",  
Butterworths Scientifics Publications, London, 1963.
- 59.- Sasaki, T; Hattori, M; Sasaki, J; Nukina, K.,  
Bull. Chem. Japan., 48, 1397, 1975.
- 60.- Davies, J.T. and Riedal, E.K., "Interfacial Phenomena",  
Academic Press, New York, 1961.
- 61.- Leibner, J.E., and Jacobus, J.; J. Phys. Chem.;  
1977, 81, 130.
- 62.- Rathman, J.F. and Scamerhorn, J.F.; J. Phys. Chem.;  
1984, 88, 5807.