

CUADERNO FIRP S201-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

SURFACTANTES EN SOLUCION ACUOSA

Jean-Louis SALAGER

LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES
REOLOGIA Y PROCESOS

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



Mérida-Venezuela
Versión # 2 (1993)

SURFACTANTES EN SOLUCIÓN ACUOSA

Contenido

1. SOLUCIONES DE SURFACTANTES	1
1.1 COMPUESTOS ANFIFILICOS.....	1
1.2. EFECTO HIDROFOBO EN SOLUCION ACUOSA.....	1
1.3. ACTIVIDAD SUPERFICIAL E INTERFACIAL.....	2
2. MICELAS Y CONCENTRACION MICELAR CRITICA (CMC)	3
3. FACTORES QUE INFLUENCIAN LA CMC	6
3.1. COMPETENCIA ENTRE INTERACCIONES.....	6
3.2.EFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL SURFACTANTE	7
3.2.1. LIPOFILO	7
3.2.2. HIDROFILO	8
3.3. EFECTO DEL AMBIENTE FISICO-QUIMICO.....	9
3.3.1 ELECTROLITOS	9
3.3.2. ALCOHOLES	10
3.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA	11
4. MODELOS PARA SOLUCIONES MICELARES	12
4.1. EQUILIBRIO MONOMERO-MICELA.....	12
4.1.1. MODELO DE PSEUDO-FASE.....	12
4.1.2. MODELO DE ACCION DE MASA.....	12
4.2. CMC DE SISTEMAS BINARIOS	13
5. SOLUBILIZACION CON SOLUCIONES DE SURFACTANTES	16
5.1. SOLUBILIZACION MICELAR.....	16
5.2. SURFACTANTES Y MACROMOLECULAS	17
5.3. MICROEMULSIONES, ESTRUCTURAS ALTA SOLUBILIZACION.....	19
6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	21
6.1. TEMPERATURA DE KRAFT (SURFACTANTES IONICOS)	21
6.2. PUNTO DE TURBIDEZ DE LOS SURFACTANTES NOIONICOS	21

1. SOLUCIONES DE SURFACTANTES

1.1 COMPUESTOS ANFIFILICOS

Las sustancias anfifílicas conocidas bajo el nombre de surfactantes pueden representarse esquemáticamente por la fórmula L-H. La parte lipofílica de la molécula (L) es en general un radical hidrocarbonado tal como el dodecil benceno o el tridecano. Por otra parte, H representa la parte hidrofílica o polar de la molécula, que es en general un grupo oxigenado.

Según el tipo de disociación del grupo hidrofílico en fase acuosa, se denominan surfactantes aniónicos (H = éstersulfato, sulfonato, carboxilato..); catiónicos (H = amonio cuaternario); noiónico (H = polímero de óxido de etileno..), o anfotérico, es decir a la vez aniónico y catiónico, como las betaínas o las taurinas (véase cuaderno FIRP 300).

A pesar de la gran variedad de sustancias que corresponden a la fórmula L-H, estas poseen numerosas propiedades en común; el comportamiento global de cada surfactante depende de la importancia relativa de estas dos tendencias H y L.

En todo caso una solución de anfífilo presentará siempre una particularidad, a saber que una de las partes del surfactante tendrá afinidad para el solvente mientras que la otra no.

1.2. EFECTO HIDROFOBO EN SOLUCION ACUOSA

Las moléculas anfifílicas presentan a menudo un fenómeno de autoasociación por interacción hidrófoba. Estudios precisos de conductividad indican que pueden formarse dímeros o trímeros en los cuales se minimiza la superficie de contacto entre las partes hidrófobas (L) y el solvente acuoso polar. Para los surfactantes de cadena lipofílica suficientemente larga, típicamente 10 ó más grupos metileno, puede existir una asociación a mayor escala, llamada micela. Dicho agregado puede contener varias decenas y aún centenas de moléculas.

En presencia de tal asociación del soluto, es de esperar que las soluciones micelares tengan propiedades particulares, semejantes en algún sentido a las soluciones coloidales de tipo macromolecular u otro.

1.3. ACTIVIDAD SUPERFICIAL E INTERFACIAL

A la superficie agua-aire, o a la interfase aceite-agua, se observa una brusca transición de polaridad, lo que es particularmente favorable para la orientación, perpendicularmente a la interfase, de las moléculas L-H; en esta situación el grupo hidrofílico H "baña" en la fase acuosa, mientras que el grupo lipofílico L, se encuentra en un ambiente no polar.

Aquí se discutirá solamente de la variación de la tensión superficial con la concentración del surfactante. En el caso de una interfase aceite-agua, el problema es más complejo, ya que el surfactante puede solubilizarse en las dos fases; sin embargo, los fenómenos son esencialmente los mismos.

La Fig. 1 indica la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante y posee todas las características del caso general. A partir del valor que corresponde al agua pura (72 mN/m ó dina/cm), se observa una disminución de la tensión superficial con el aumento de concentración de surfactante; en esta primera zona (I), la gran mayoría de las moléculas de surfactante se adsorben en la superficie agua-aire, y la concentración superficial crece rápidamente.

A partir de un cierto valor, la superficie está ocupada por una capa monomolecular de surfactante, y la tensión interfacial decrece linealmente con el logaritmo de la concentración; según la isoterma de Gibbs, esto indica que la concentración superficial permanece constante. En esta segunda zona (II) la superficie es por lo tanto saturada y las moléculas de surfactante que se añaden deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no-polar L.

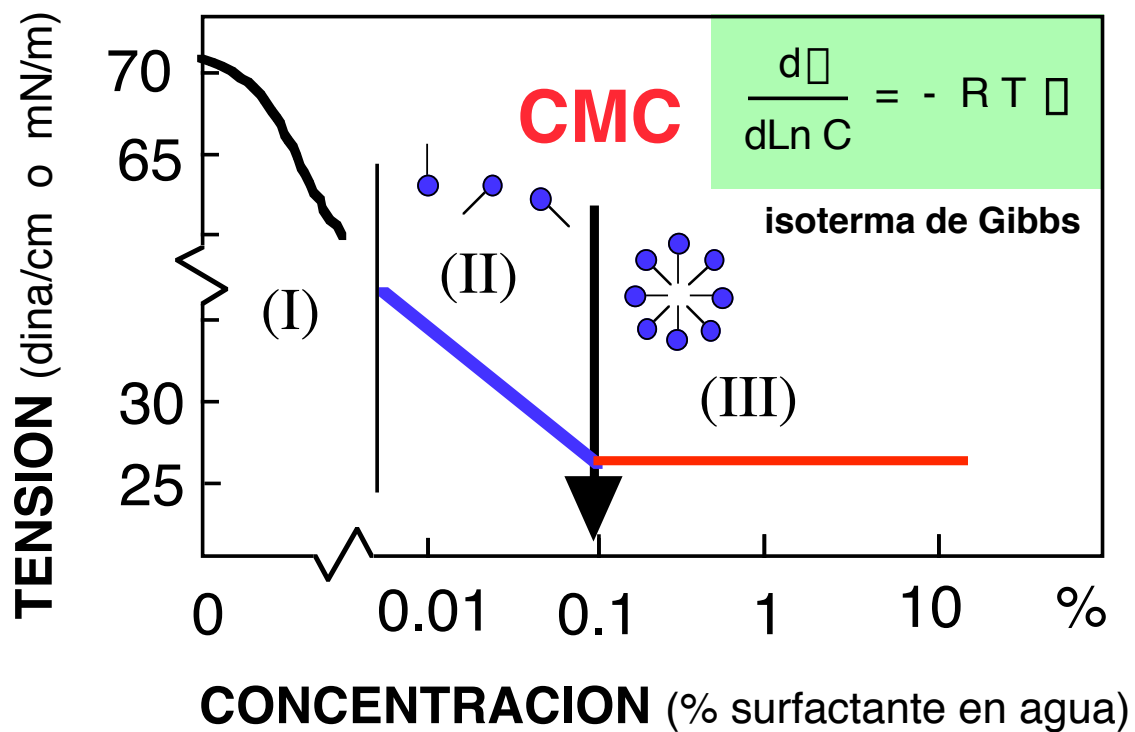


Fig. 1: La variación de la tensión superficial vs. la concentración de surfactante permite determinar la Concentración Micelar Crítica

2. MICELAS Y CONCENTRACION MICELAR CRITICA (CMC)

A partir de una cierta concentración, la fase acuosa se "satura" en moléculas individuales L-H, y se observa el cambio a la tercera zona (III) de la Fig. 1, en la cual la tensión superficial permanece constante. En esta región, cualquier molécula suplementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de "saturación" en fase acuosa, y su "solubilización" ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas.

Se usan comillas para los términos "saturación" y "solubilización" ya que se emplean en un sentido no convencional. Lo correcto sería decir que a partir de cierta concentración, las interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación.

En medio acuoso las micelas pueden agrupar varias decenas y aún algunos centenares de moléculas; la dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante y del ambiente físico-químico (Mukerjee, 1977; Mukerjee et al., 1977).

Se observa en el esquema de la Fig. 2 que la estructura micelar satisface la doble afinidad de las moléculas de surfactante.



Fig. 2: Micela: agregado de moléculas de surfactante

La concentración micelar crítica (abreviada CMC) corresponde a la transición entre las zonas II y III de la Fig. 1; no es en realidad un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí.

La concentración micelar crítica, que se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas, puede detectarse mediante numerosos métodos, ya que diversas propiedades presentan en esta zona una discontinuidad en su variación (Fig.3-4). Los métodos más empleados se basan sobre la variación de la tensión superficial (todos tipos de surfactantes) y de la conductividad electrolítica de las soluciones (sólo surfactantes iónicos).

También se usa a menudo la variación del coeficiente osmótico, el cual está relacionado con el descenso crioscópico (del punto de congelación). Por otra parte se verá a continuación que la solubilización micelar posee propiedades particulares, las cuales pueden también permitir detectar fácilmente la CMC mediante métodos ópticos basados sobre la turbidez o la transmitancia de luz visible.

Puesto que la transición no es siempre muy nítida, se obtiene en general la concentración micelar crítica al extrapolar las tendencias observadas encima y debajo de la zona de cambio de variación.

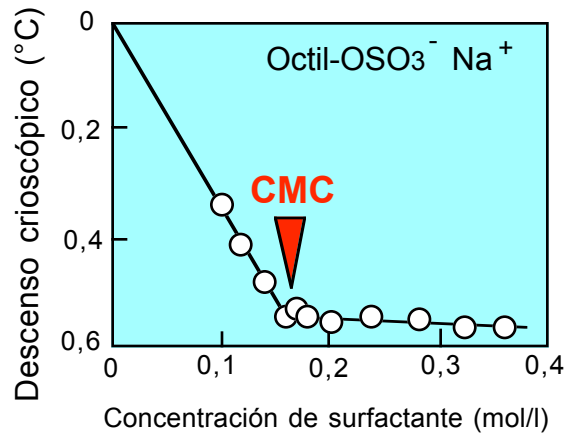


Fig. 3: Variación del descenso del punto de congelación en función de la concentración de surfactante

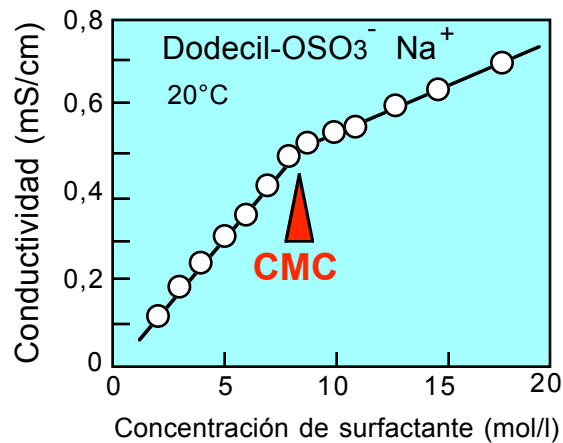


Fig. 4: Variación de la conductividad de una solución de surfactante en función de la concentración.

El adjetivo **crítico** sugiere que se trata de alguna forma de transición de fase, la cual puede asemejarse a una "microprecipitación". La literatura especializada contiene numerosos artículos sobre las micelas y sus posibles estructuras (Aniansson et al., 1976; Elworthy & Mysels, 1966; Murray & Hartley, 1935; Mysels et al. 1963; Shinoda & Hutchinson, 1962; Tondre et al., 1975. O'Connell y Brugman (1977) publicaron un análisis histórico-bibliográfico sobre el tema. En lo que concierne al presente texto, conviene destacar cuatro propiedades fundamentales:

- 1) Encima de la CMC, toda molécula adicional de surfactante se incorpora dentro de las micelas, y la concentración de surfactante en estado molecular "monomérico" o no asociado, queda prácticamente constante; sin embargo se debe destacar que el equilibrio monómero-micela es de tipo dinámico, es decir, que existe un intercambio permanente de moléculas entre las micelas y la fase acuosa (Aniansson & Wall, 1974; Aniansson et al., 1976).

- 2) La dimensión de las micelas (10-100 Å) y el número de moléculas por micela o número de agregación, depende del tipo de surfactante y del ambiente físico-químico (electrólito, alcohol, temperatura).
- 3) Las tensiones superficial e interfacial de un sistema que contiene un surfactante puro no varían cuando la concentración de este último sobrepasa su CMC; en otros términos, se puede decir que un exceso de micelas no cambia en nada la actividad superficial o interfacial. Sin embargo, la magnitud de los fenómenos de solubilización micelar varía con la cantidad de micelas (véase secciones siguientes).
- 4) Debajo de la CMC, las propiedades termodinámicas de las soluciones de surfactante (presión osmótica, descenso crioscópico, etc) siguen leyes ideales o regulares del mismo tipo que aquellas de las soluciones que contienen un soluto de gran dimensión molecular. Por el contrario, encima de la CMC se observa un comportamiento fuertemente no-ideal y una actividad casi constante; en ciertos casos extremos, se pueden aún obtener estructuras de tipo gel o cristal líquido, con apenas algunos porcentos de surfactantes, lo que indica que existen interacciones muy fuertes.

3. FACTORES QUE INFLUENCIAN LA CMC

3.1. COMPETENCIA ENTRE INTERACCIONES

La existencia de la CMC como fenómeno bien definido implica que existe una competencia entre varios tipos de interacciones, las cuales pueden clasificarse en las que favorecen y las que se oponen a la micelización.

Ya se mencionó que la minimización de las interacciones entre la parte lipofílica del surfactante y el agua corresponde al efecto hidrófobo que favorece la asociación de las moléculas en una micela. Cuando más importante la parte lipofílica o hidrófoba del surfactante, más fuerte la tendencia en formar micelas y por lo tanto más baja la CMC.

En cuanto a las interacciones que desfavorecen la formación de micelas, son de dos tipos. Primero aquellas que favorecen la solubilización monomolecular del surfactante en el agua, esencialmente por efecto de solvatación del grupo polar. Cuando más polar este grupo, menor la tendencia en formar micelas y por lo tanto mayor la CMC.

El segundo efecto desfavorable a la formación de micelas corresponde a las interacciones de tipo electrostático que resultan en una repulsión entre las partes hidrofílicas de las moléculas de surfactantes asociadas en las micelas. Si las fuerzas de repulsión son demasiado grandes, las moléculas no pueden acercarse suficientemente para que se produzca la interacción hidrófoba entre grupos lipofílicos.

Esto explica porque los surfactantes iónicos que poseen cargas netas en sus grupos hidrofílicos forman micelas mucho más difícilmente que los surfactantes no iónicos. Para un mismo grupo lipofílico la CMC de los surfactantes iónicos es típicamente 100 a 1000 veces mayor.

La tabla 1 indica la CMC de algunos surfactantes corrientes en agua. Como información adicional se notará que el número de agregación aumenta, en general cuando la CMC disminuye.

Debido a la importancia de la CMC como característica del surfactante, se han publicado muchos datos al respecto (Mukerjee & Mysels, 1971; Mittal, 1977; Schick, 1967; Rosen, 1978). Sin embargo conviene usar la mayor prudencia en utilizar estos datos ya que presentan muchas inconsistencias; los errores y discrepancias notadas provienen probablemente de impurezas incluidas en el surfactante particular o de un ambiente fisicoquímico diferente del agua.

TABLA 1. CMC de algunos surfactantes.

SURFACTANTE	CMC 10 ⁻⁶ mol/l
Octilfenol + 1 EO	45
Octilfenol + 2 EO	70
Octilfenol + 3 EO	105
Octilfenol + 4 EO	135
Octilfenol + 5 EO	180
Octilfenol + 7 EO	290
Octilfenol + 9 EO	325
n-Hexanol + 6 EO	74000
n-Octanol + 6 EO	11000
n-Decanol + 6 EO	860
n-Dodecanol + 6 EO	90
n-Tetradecanol + 6 EO	10
n-Hexadecanol + 6 EO	1.1

OJO
micro-mol/L

SURFACTANTE	CMC 10 ⁻³ mol/l
Octil sulfato Na	120
Decil sulfato Na	30
Dodecil sulfato Na	8
Tetradecil sulfato Na	2
Hexadecil sulfato Na	0.6
Octadecil sulfato Na	0.2
Dodecil sulfonato Na	9
Tetradecil sulfonato Na	2
Hexadecil sulfonato Na	0.5
Dodecil sulfato Li	9
Dodecil sulfato K	8
Dodecil sulfato Ca	3
Dodecil sulfato tetra butil amonio	1
Dodecil trimetil amonio bromuro	16
Tetradecil trimetil amonio bromuro	2
Hexadecil trimetil amonio bromuro	1
Hexadecil piridinio cloruro	0.9
Octadecil piridinio cloruro	0.2

OJO
mili-mol/L

3.2. EFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL SURFACTANTE

Como lo indica el razonamiento anterior, la CMC de un surfactante depende a la vez de su grupo hidrofílico (tipo, tamaño, contra-ión) y de su grupo lipofílico (longitud, ramificación).

3.2.1. LIPOFILO

En medio acuoso, la CMC decrece cuando el número de átomos de carbono del lipófilo del surfactante aumenta. La tendencia general para grupos lipofílicos lineales puede representarse mediante una expresión del tipo:

$$\log \text{CMC} = A - B N$$

donde N representa el número de grupos -CH₂- de la cadena lipofílica lineal; A es una constante que depende del hidrófilo, y B un factor de proporcionalidad cuyo valor es del orden de 0.5 para los surfactantes no-iónicos y de 0.3 para los iónicos. El grupo fenil tiene un efecto equivalente a aproximadamente tres grupos metileno. Rosen (1978) da valores de la constantes A y B para diferentes familias de surfactantes (véase tabla 2).

La ramificación del grupo lipofílico es un factor de primera importancia; en efecto se encontró que la CMC aumenta notablemente con la ramificación, lo que va al par con el aumento de la solubilidad en agua de los hidrocarburos con su ramificación.

La observación anterior también explica el hecho de que la relación entre el logaritmo de la CMC y el número de grupo metileno N cese de ser lineal para cadenas largas que tienden a doblarse sobre sí mismas y por lo tanto, ofrecen menos contacto con la fase acuosa.

3.2.2. HIDROFILO

En lo que se refiere al grupo hidrofílico se debe destacar primero que la CMC de los surfactantes noiónicos es en general mucho más baja que aquella de los iónicos conteniendo un grupo lipofílico equivalente. Eso se debe probablemente al hecho de que cada grupo óxido de etileno contiene dos metilenos, lo que reduce las repulsiones electrostáticas. Estas y las observaciones precedentes corroboran que la CMC es una medida, probablemente cuantitativa, del nivel de afinidad global de un surfactante para la fase acuosa.

Por otra parte el tipo de grupo hidrofílico y el contra-ión eventual, son ambos factores determinantes; en particular se notará que los surfactantes aniónicos de cationes divalentes tienen una CMC netamente más baja que aquellos de cationes monovalentes, probablemente por el hecho de que tienen una menor ionización.

La concentración micelar crítica de los surfactantes noiónicos en los cuales el hidrófilo es una cadena poli-óxido de etileno puede estimarse por la relación siguiente (Becher, 1967a)

$$\log \text{CMC} = A + B \text{EON}$$

donde EON es el número de grupos de óxido de etileno en la cadena hidrofílica; A es una constante característica del lipófilo; y B un factor multiplicativo del orden de 0.02-0.03, que depende entre otras cosas de la temperatura (véase Tabla 2).

Estas relaciones empíricas ratifican que la CMC está directamente enlazada al carácter hidrofílico-lipofílico del surfactante. Se encuentra que está ligada también con el número de agregación, o número de moléculas de surfactante por micela, aunque sea de manera menos rigurosa. Como regla general, el número de agregación aumenta con el carácter lipofílico del surfactante, es decir que varía de manera inversa a la CMC.

TABLA 2. Valores de CMC (mol/l)

SURFACTANTES IONICOS		log CMC = A + B N_{CH₂}	
Familia de Surfactante	Temp (°C)	A	B
Carboxilatos de Na	20	1.85	0.30
Carboxilatos de K	25	1.09	0.29
N-alkil-1-sulfatos de K ó Na	25	1.50	0.30
N-alkil-1-sulfonatos de K ó Na	25	1.50	0.30
N-alkil benceno sulfonatos de Na	55	1.60	0.29
N-alkil benceno sulfonatos de Na	70	1.30	0.27
N-alkil amonio cloruros	25	1.25	0.27
N-alkil trimetil amonio cloruros	25	1.70	0.30
N-alkil piridinio bromuros	30	1.70	0.31
SURFACTANTES NOIONICOS		log CMC = A + B EON	
Familia de Surfactante	Temp (°C)	A	B
N-dodecil alcohol-EON	23	- 4.4	0.046
N-dodecil alcohol-EON	55	- 4.8	0.013
p.ter octil fenol-EON	25	- 3.8	0.029
Nonil fenol-EON	25	- 4.3	0.020
N-hexadecil alcohol-EON	25	- 5.9	0.024

3.3. EFECTO DEL AMBIENTE FISICO-QUIMICO

Puesto que los electrólitos y los alcoholes pueden modificar el poder solubilizante de una solución acuosa, no es por lo tanto extraño que tengan una influencia sobre la CMC de los surfactantes. En realidad este efecto es muy importante, por las características particulares de las micelas.

En efecto la presencia de solutos en la fase acuosa puede modificar tanto las interacciones favorables como las desfavorables a la micelización.

3.3.1 ELECTROLITOS

La adición de electrólitos tiende a disminuir la solubilidad de muchas sustancias en agua, e incluso puede producir la precipitación en forma de fase sólida. En este sentido la adición de electrólito disminuye la solvatación de la parte hidrofílica del surfactante.

Por otra parte la adición de electrólito produce una mayor concentración de iones en la vecindad de la superficie de las micelas y por lo tanto resulta en un efecto de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas. Ambos tipos de efectos favorecen la formación de micelas, y de manera general se puede decir que la presencia de electrólitos tiende a disminuir la CMC; la Fig. 5 muestra la variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante para varias salinidades de la fase acuosa. Este efecto es más importante para los iones bivalentes que para los monovalente.

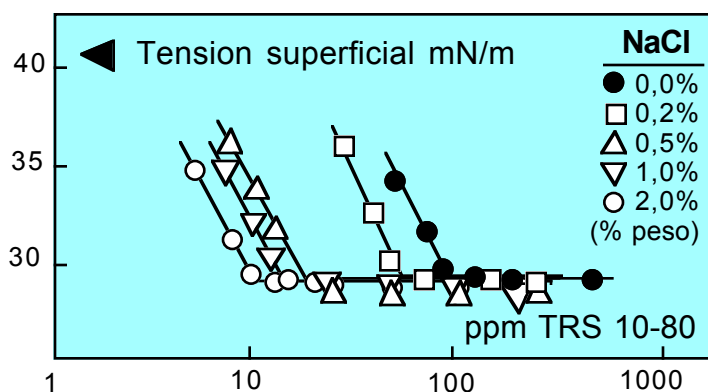


Fig. 5: Tensión superficial vs concentración de surfactante (WITCO TRS 10-80) para diferentes salinidades. Se aprecia la variación de la CMC con la concentración de electrólito.

Para los surfactantes aniónicos se puede representar el efecto de las sales monovalentes, tal como el cloruro de sodio, por la relación siguiente:

$$\log \text{CMC} = A - B \log S$$

donde S es la salinidad, y A y B dos parámetros que dependen del surfactante y del tipo de electrólito.

La disminución de la CMC se debe esencialmente a la reducción de espesor de la doble capa eléctrica que rodea las micelas, lo que produce una disminución de las fuerzas de repulsión entre grupos hidrofílicos vecinos, y como consecuencia permite la agregación a concentración de surfactante más baja.

Para los surfactantes no-iónicos u anfotéricos el efecto de los electrólitos es cualitativamente semejante, pero de magnitud notablemente menor. Se ha propuesto una relación del tipo siguiente:

$$\log \text{CMC} = A - B S$$

En este caso, la disminución de la CMC se atribuye a una reducción de la solubilidad del grupo hidrofílico por desolvatación, y por otra parte a un aumento de las interacciones entre el grupo lipofílico y la solución acuosa. La presencia de electrólito puede producir micelas no-esféricas y hasta cilíndricas.

3.3.2. ALCOHOL

Por razones prácticas, los surfactantes se usan a menudo junto con un alcohol, sea por el papel físico de éste o bien por su influencia físico-química.

Todos los alcoholes tienden a reducir la CMC (Fig. 6). Sin embargo su influencia depende por una parte del tipo de alcohol (peso molecular y ramificación) y por otra parte, de su concentración; es decir, que depende de sus características como co-surfactante.

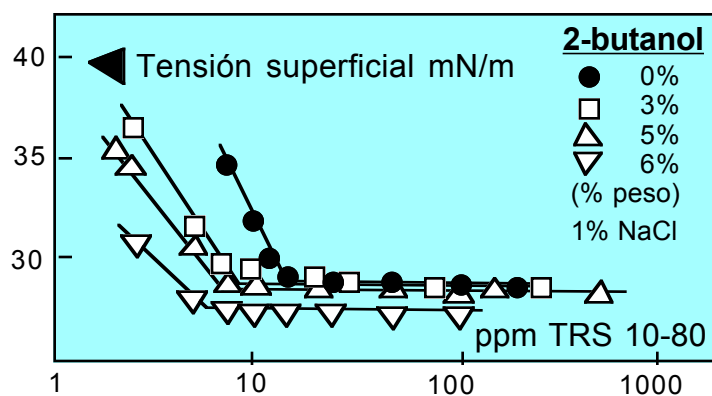


Fig.6: Tensión superficial vs concentración de surfactante (WITCO TRS 10-80) para diferentes concentraciones de 2-butanol. Se aprecia la variación de la CMC con la concentración del alcohol.

Para las sales sódicas de ácidos grasos lineales, y para bajas concentraciones de alcoholes primarios, Shinoda (1954) halló la relación siguiente, válida hasta una variación de la CMC de un orden de magnitud (Fig 7).

$$\text{CMC} = \text{CMC}^\circ - K C (A)$$

donde CMC° representa la CMC en ausencia de alcohol; $C (A)$ es la concentración de alcohol; y K es una constante de proporcionalidad dependiendo del tipo del alcohol (para un surfactante dado). Shinoda encontró que K crece con el número de carbonos del alcohol, es decir que cuando más lipofílico el alcohol, más importante el descenso de la CMC. Este fenómeno se explica por la formación de micelas mixtas surfactante-alcohol, en las cuales la inserción de las moléculas de alcohol permite reducir las fuerzas repulsivas entre los grupos hidrofílicos cargados de las moléculas vecinas de surfactante, lo que resulta en un descenso de la energía de formación de la micelas, y por lo tanto una reducción de la CMC.

Almgren y Swarup (1983) de una parte, y el equipo del Centro de Macromoléculas de Estrasburgo de otra parte (Zana et al., 1981; Yiv et al., 1981), han presentado recientemente un análisis exhaustivo de la influencia de los alcoholes y otros compuestos polares (co-surfactantes) sobre los sistemas micelares aniónicos y catiónicos, mediante métodos instrumentales muy sofisticados.

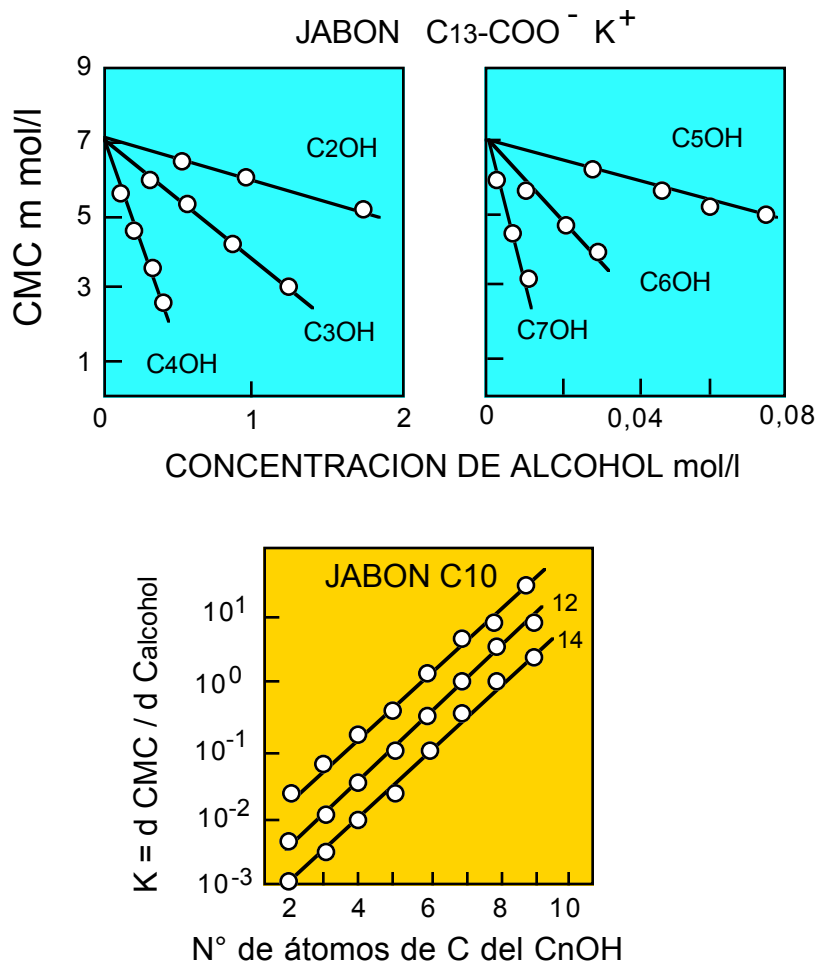


Fig. 7 Variación de la Concentración Micelar Crítica vs Concentración de Alcohol, y valor del coeficiente de cambio (Shinoda, 1954).

3.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para surfactantes iónicos, la CMC en solución agua-alcohol primero decrece y luego vuelve a crecer con la temperatura (Singh et al., 1979). Para surfactantes no iónicos, se observa un fenómeno semejante, con el mínimo cerca de 50°C (Crook, 1963). Los mismos autores discuten el porqué de la existencia de este mínimo de CMC en función de la temperatura.

Se debe esencialmente a dos efectos opuestos. De un lado, un aumento de temperatura produce una reducción de hidratación del grupo hidrofílico. Este efecto es aquel que produce el punto de turbidez de los surfactantes no iónicos y por lo tanto tiende a favorecer la micelización, es decir producir micelas a menor concentración (La CMC disminuye).

Por otra parte, un aumento de temperatura produce una desorganización creciente de las moléculas de agua que se encuentran cerca del grupo no polar; como consecuencia el desajuste agua-grupo no polar decrece, o en otros términos la compatibilidad aumenta, lo que desfavorece la formación de las micelas (CMC aumenta).

4. MODELOS PARA SOLUCIONES MICELARES

4.1. EQUILIBRIO MONOMERO-MICELA

El equilibrio dinámico entre las moléculas no-agregadas "monoméricas" y los agregados micelares, puede interpretarse mediante dos modelos de base: la separación de fase y la ley de acción de masa.

4.1.1. MODELO DE PSEUDO-FASE

En el primer modelo de Shinoda y Hutchinson (1962), se considera que la micela es una pseudo-fase, es decir, que la micelización se asemeja a una "microprecipitación". Este modelo supone de manera implícita que la actividad del surfactante permanece constante encima de la CMC, y que la concentración en especie monomérica corresponde a una saturación. La relación entre la concentración de surfactante en forma monomérica C_m , aquella en forma micelar C_M , y la concentración total C_T es por lo tanto:

$$C_m = C_T \text{ para } C_T < \text{CMC}$$

$$C_m = \text{CMC} \quad \text{y} \quad C_M = C_T - C_m \quad \text{para } C_T > \text{CMC}$$

Si este modelo corresponde a la realidad, las propiedades que dependen de la concentración monomérica no deberían variar cuando la concentración del surfactante sobrepase la CMC.

4.1.2. MODELO DE ACCION DE MASA

El segundo modelo (Phillips, 1955; Vold, 1950) se basa sobre la ley de acción de masa clásica, que rige el equilibrio químico entre "n" moléculas de monómero y una micela de orden "n". La constante de tal equilibrio se escribe

$$K = C_M a_M / (C_m a_m)^n$$

donde los "a" corresponden a los coeficientes de actividad.

Para ilustrar la variación respectiva de C_m y C_M en función de la concentración total C_T , se puede considerar un ejemplo hipotético en el cual los coeficientes de actividad son unitarios y el número de agregación es $n = 50$.

Sea C_T^* la concentración total para la cual la mitad del surfactante se encuentra en forma micelar, es decir:

$$2 C_m^* = 2 C_M^* = C_T^*$$

El cálculo clásico para el equilibrio químico llega a:

$$K = (C_T^* / 2)^{-49} \qquad 2 (C_M / C_T)^* = (2 C_m / C_T^*)^{+50}$$

La Fig. 8 indica la variación de la concentración en monómero (C_m / C_T^*), y el porcentaje de surfactante en forma micelar (C_M / C_T), en función de la concentración total; la concentración total se expresa relativa a C_T^* .

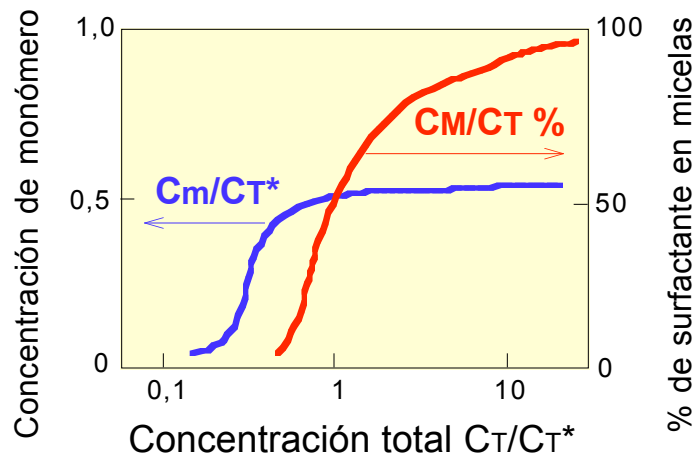


Fig. 8: Modelo de acción de masa.

Concentración del surfactante en forma monomérica, y porcentaje del surfactante en las micelas, en función de la concentración total. C_T^* representa la concentración total para la cual $C_m = C_M$.

El aspecto de las curvas indica que la CMC es probablemente muy cercana a C_T^* , y que la concentración de monómero C_m permanece esencialmente constante encima de la CMC. Para fijar las ideas se puede calcular que para que C_m llegue a alcanzar el doble de la CMC, la concentración total tendría que exceder 10^{15} CMC.

Es obvio que un modelo riguroso de acción de masa no puede ser tan simple como el anterior. Se deberá tener en cuenta los valores de los coeficientes de actividad, de la distribución del número de agregación "n", y de la disociación de los surfactantes iónicos (Mukerjee, 1977).

Aunque el modelo de acción de masa se preste a un tratamiento termodinámico análogo al de un proceso de polimerización, no es seguro que sus complejidades le permitan superar el modelo de separación de fase, en cuanto a la interpretación de los numerosos resultados experimentales. En efecto, con una distribución de número de agregación, la teoría introduce diversas constantes de equilibrio cuyos valores experimentales no se pudieron determinar hasta el momento.

Ciertos estudios soportan el modelo de acción de masa (Elworthy & Mysels, 1966; Mc Bain & Brady, 1943; Huff et al., 1951), mientras que otros favorecen el modelo de separación de fase (Hutchinson et al., 1955; Shinoda & Hutchinson, 1962; Trogus, 1977).

En la actualidad, no es posible decidirse de manera tajante por uno de esos modelos, puesto que las diferencias observadas pueden deberse a impurezas en los surfactantes utilizados, particularmente en los trabajos antiguos. En todo rigor, se deberían utilizar surfactantes isoméricamente puros, cuya obtención es extremadamente delicada. Para fines prácticos, se recordará que los dos modelos llevan a resultados muy vecinos, y que por lo tanto conviene utilizar aquel que se preste mejor al tipo de cálculo que se quiere realizar.

4.2. CMC DE SISTEMAS BINARIOS

En presencia de dos especies surfactantes (1) y (2), se obtiene un equilibrio entre dos variedades de monómeros y agregaciones micelares mixtas.

Diversos trabajos recientes recopilados y discutidos por Trogus (1977), han mostrado que el reparto de las moléculas surfactantes (1) y (2) entre la solución y las micelas, no se produce de manera proporcional a las fracciones molares respectivas. Se ha observado que las micelas tienden a incorporar una mayor proporción de la variedad surfactante más lipofílica, es decir, la de más baja CMC.

Mysels y Otter (1961) han encontrado que las fracciones molares en fases monoméricas "x" y las fracciones molares en fase micelar "y" están relacionadas por:

$$y_1/y_2 = (CMC_2/CMC_1)^\alpha x_1/x_2$$

en la cual α es un parámetro que depende de la variación de la CMC en función de la concentración en contra-iones.

Para fijar ideas, se puede tomar una mezcla binaria cuya composición molar consiste en 50% de dodecil benceno sulfonato (1) y 50% de hexadecil benceno sulfonato (2). Según las relaciones vistas en las secciones anteriores, la CMC_1 es 100 veces mayor que la CMC_2 ; por otra parte, se toma como valor típico $\alpha = 2$. En estas condiciones se obtiene:

$$y_1/y_2 = 10^{-4} x_1/x_2$$

Se puede calcular que cuando la concentración total alcanza la CMC de la mezcla, la fase monomérica contiene esencialmente 50% de cada especie, sin embargo las primeras micelas formadas están compuestas de 99,99% del surfactante más lipofílico (2).

Por otra parte, cuando la concentración total excede la CMC de la mezcla por un factor 1000 ó más, la mayoría del surfactante se encuentra en las micelas y por lo tanto éstas contienen esencialmente 50% de cada especie. Pero en este caso, la fase monomérica contiene 99,99% del surfactante más hidrofílico (1).

La Fig. 9 indica la CMC de mezcla y la composición de las micelas en función de la composición de la monomérica.

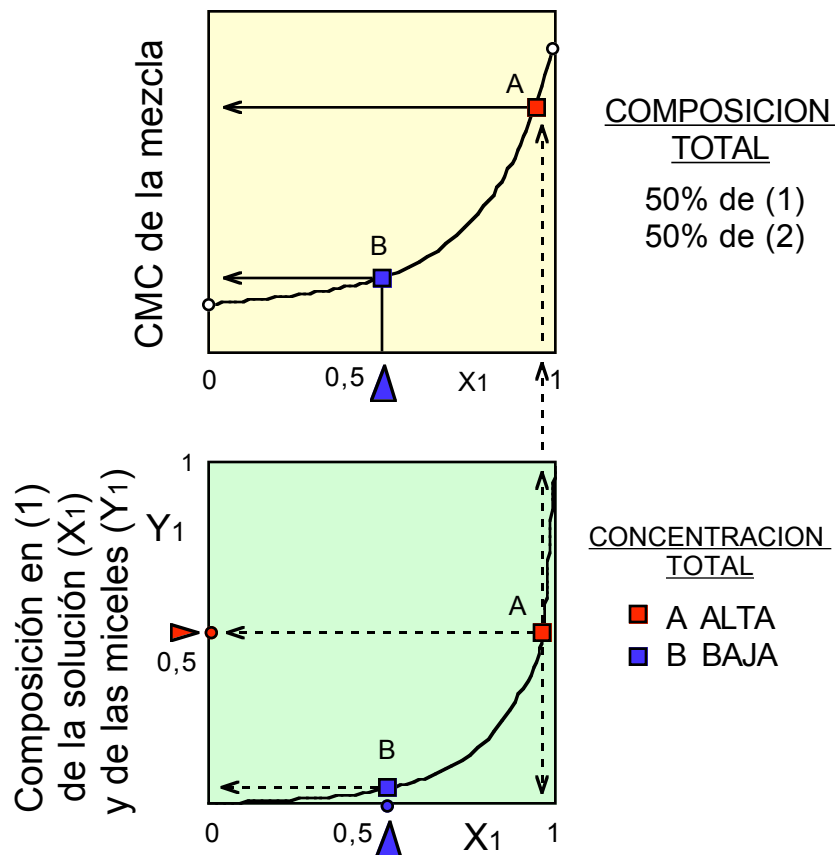


Fig. 9: Concentración Micelar Crítica de una mezcla binaria, y fracción del componente liviano en las micelas (Y_1) en función de la fracción del componente liviano en la fase (monómero) (X_1) [Salager, 1977].

Diversos autores (Lange & Beck, 1973; Mysels & Otter, 1961) han mostrado que la CMC de una mezcla binaria se podía expresar, en ciertos casos mediante una relación altamente no lineal:

$$CMC_{mezcla} = \frac{CMC_1 \cdot CMC_2}{[x_1(CMC_2) + x_2(CMC_1)]^{1/\alpha}}$$

Este tipo de relación, y otras similares, indican que la CMC de una mezcla binaria está siempre considerablemente más cerca de la CMC del surfactante más lipofílico, que lo que se obtendría al aplicar una regla lineal.

Si se toman de nuevo los valores del ejemplo numérico (1-2) anterior, se puede calcular que la CMC de una mezcla que contiene solamente 0,5% del surfactante más lipofílico (2), es apenas 5 veces superior a CMC_2 .

En otros términos un 0,5% de impureza (2) arrastra consigo una subestimación del valor CMC_1 por un factor 20.

CMC_1	= 100	(1) Puro
CMC_{mezcla}	= 5	(1) con 0,5% de (2)
CMC_2	= 1	(2) Puro

Se entiende porqué los valores experimentales de CMC presentan a menudo discrepancias, y porqué se deben considerar los datos relativamente antiguos con la mayor cautela.

En el caso de mezclas de surfactantes con CMCs vecinas, se observa que en general la CMC de las mezclas es inferior a las CMCs de los compuestos puros. Este efecto sinérgico se aplica particularmente a las mezclas de surfactantes aniónicos con noiónicos o catiónicos.

Las micelas de mezclas de surfactantes noiónicos muy diferentes en cuanto a su hidrofiliicidad, pueden presentar un alto número de agregación y formas alargadas. Se encontró que es posible manipular la dimensión y la forma de las micelas mixtas, y como consecuencia modificar su poder solubilizante, por lo menos en parte; las desviaciones a las reglas de mezcla de HLB pueden atribuirse a los efectos no-lineales observados con las mezclas de surfactantes aniónicos y noiónicos, y los efectos de los aditivos (Scamehorn et al., 1982).

5. SOLUBILIZACION CON SOLUCIONES DE SURFACTANTES

5.1. SOLUBILIZACION MICELAR

Cuando se añade a una solución acuosa de surfactante un tercer componente, tal como un alcohol o un hidrocarburo, los fenómenos observados dependen esencialmente de la presencia y del tipo de micelas.

Debajo de la CMC, la solubilidad del aditivo es esencialmente la misma que en agua pura. Por el contrario, encima de la CMC, se observa en general un aumento de solubilización del aditivo, que puede en ciertos casos lograr valores considerables.

La mayoría de los autores (Shinoda, 1967) hacen la diferencia entre cuatro tipos de solubilización, según la naturaleza del aditivo.

- a) En el caso de compuestos no-polares, tales como los hidrocarburos o los aceites, la solubilización se realiza en el interior lipofílico de las micelas (Fig. 10-a). Estas últimas pueden entonces hincharse hasta volverse "microgotas" de varios centenares de Angstroms, recubiertas de una capa de surfactante. Tales estructuras, las cuales se definen más adelante como "microemulsiones", pueden solubilizar una considerable cantidad de aceite.
- b) El segundo tipo de solubilización concierne los aditivos anfífilos, tales como los alcoholes. En este caso se trata de una co-micelización, es decir de la formación de micelas mixtas conteniendo los dos anfífilos (Fig. 10-b). En cierto modo se puede decir que el alcohol se comporta como un co-surfactante. En ciertos casos, la co-micelización produce micelas con gran poder de solubilización, el cual proviene de un efecto sinérgico. Se notará que una situación idéntica puede presentarse al mezclar dos o más surfactantes diferentes, lo que tiene una gran importancia práctica ya que los surfactantes comerciales son necesariamente mezclas de complejidad variable.
- c) El tercer tipo de solubilización corresponde a los aditivos insolubles a la vez en agua y en el interior lipofílico de las micelas. Parece que se adsorben en la superficie de la micela (Fig. 10-c). Este tipo de solubilización se asemeja a los fenómenos de depósito de partículas orgánicas o coloides en la superficie de las gotas de una macroemulsión.
- d) El último tipo de solubilización, es característico de las micelas de surfactantes noiónicos cuyo hidrófilo H consiste en una o varias cadenas de poli-oxietileno o poli-oxipropileno (Fig. 10-d). Parece que ciertos compuestos orgánicos pueden ser secuestrados en estas cadenas hidrofílicas, que pueden alcanzar a veces varias decenas de unidades de óxidos de etileno y actúan por lo tanto como agentes pseudo-quelatantes.

En los cuatro casos anteriores, se puede verificar fácilmente que se trata de una solubilización micelar al realizar una dilución de la solución. Cuando la concentración de surfactante decrece por debajo de la CMC, la desaparición de las micelas libera los aditivos que estas últimas solubilizaban, y se produce una separación de fases, que resulta en una turbidez o una precipitación.

Los mecanismos de solubilización micelar se estudian mediante diversos métodos tales como la ultracentrifugación, la difracción de rayos X o la difusión de neutrones y mediante la utilización de aditivos marcados o de sondas (Baumuller et al., 1983; Bostock, 1980; Cazabat et al., 1978, 1980; Danielsson et al., 1982; Datyner, 1978; Dvolaitzky et al., 1978; Sauterey et al., 1978; Schulman et al., 1959; Sjoblom & Friberg, 1978; Taupin et al., 1978).

Cuando la concentración de surfactante en la solución es relativamente elevada, a saber, del orden del por ciento en peso (miles de veces la CMC), las micelas pueden deformarse considerablemente para producir geles, cristales líquidos y microemulsiones.

Estos sistemas contienen cantidades comparables de solvente y de aditivo y por lo tanto no corresponden realmente al caso de las soluciones acuosas de este capítulo, sino más bien al comportamiento de fase de los sistemas surfactante-agua-aceite.

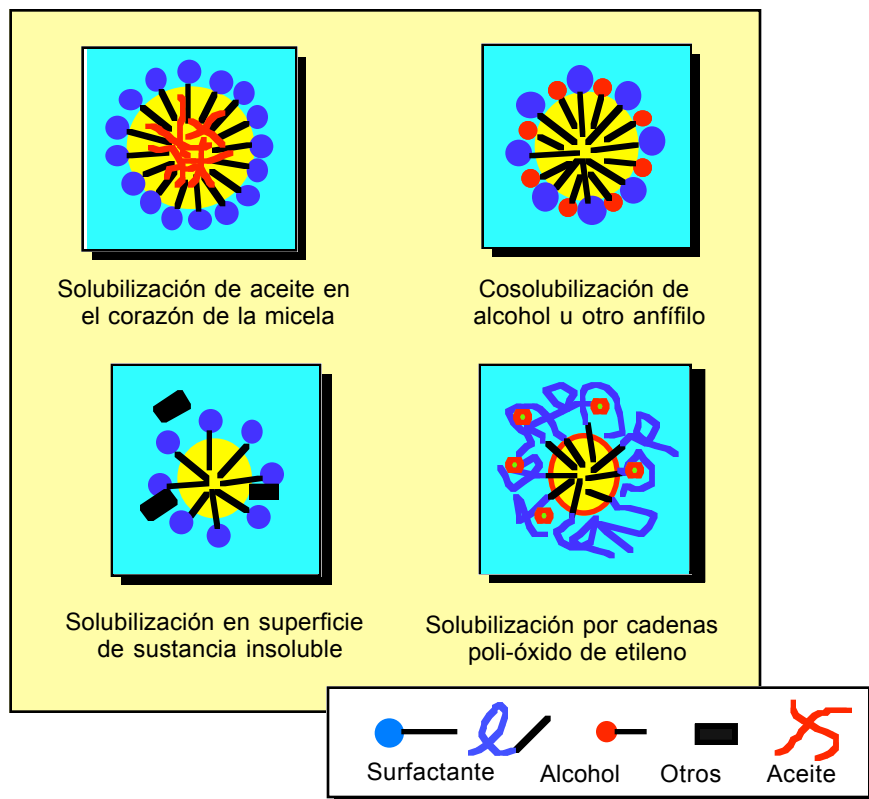


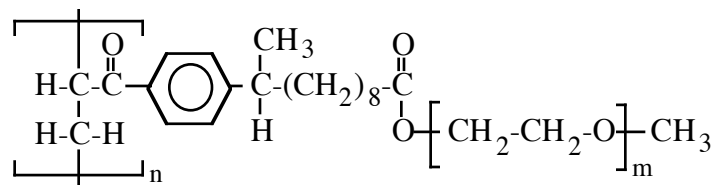
Fig. 10 : Los diferentes tipos de solubilización micelar.

5.2. SURFACTANTES Y MACROMOLECULAS

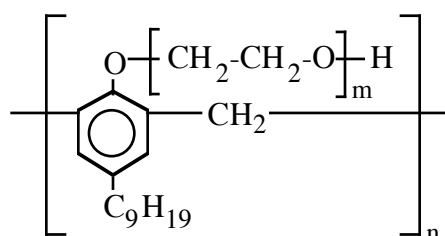
Además de los modelos anteriores, se han propuesto varios otros mecanismos de solubilización en solución, los cuales se aplican a casos particulares y específicos.

Un primer caso concierne los poli-surfactantes; estas sustancias se obtienen al injertar grupos hidrofílicos (sulfonatos, cadena polióxido de etileno...) sobre la columna vértebra de un polímero sintético que contiene sitios adecuados, tales como núcleos aromáticos, o grupos alcohol, fenol, o ácido carboxílico (Fig. 11).

Estos poli-surfactantes pueden tener un peso molecular de varias decenas de miles, pero permanecen solubles en agua gracias a sus numerosos grupos hidrofílicos. Tienen aplicaciones industriales, particularmente como dispersantes o como deshidratantes usados en la ruptura de emulsiones con aceites naturales o petróleo, por la amplia área que ocupan en la interfase. Se cree que estos poli-surfactantes son capaces de formar micelas intramoleculares, incluso a dilución infinita; tales micelas solubilizan las moléculas orgánicas de manera semejante a las micelas clásicas. Adicionalmente, pueden actuar como agentes pseudoquelatantes de moléculas complejas, tales como el colesterol, y tener eventualmente aplicaciones farmacéuticas.



Poli (metoxi-polietoxi-p-(acril fenil) undecanoato)

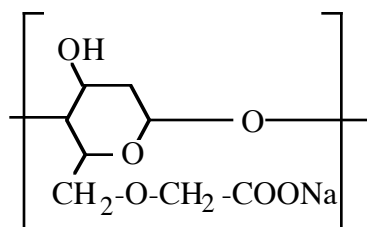


Poli ((m-nonil)-polietoxi-fenil metano)

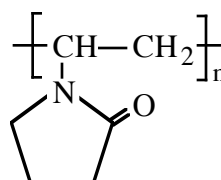
Fig. 11: Ejemplos de poli-surfactantes

Otro mecanismo particular tiene aplicación en la solubilización de grandes moléculas (polímeros sintéticos, proteínas) por surfactantes iónicos apropiados.

En este caso, las moléculas de surfactante se adsorben sobre la superficie de la macromolécula (del lado L) y la recubren parcialmente; como consecuencia, el complejo asociativo macromolécula-surfactante adsorbido, presenta suficientes grupos hidrofílicos para ser solubles en agua. La Fig. 12 muestra dos macromoléculas de este tipo e indica el mecanismo de solubilización.



Carboximetil celulosa (CMC)
sal de sodio



Polivinil pirolidona

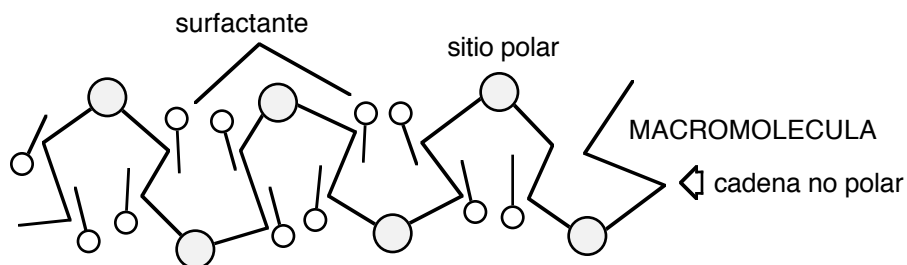


Fig. 12: Macromoléculas con grupos polares y mecanismo de co-solubilización por adsorción superficial de surfactante.

5.3. MICROEMULSIONES Y ESTRUCTURAS DE ALTA SOLUBILIZACION

Cuando una solución micelar solubiliza aceite, las micelas se hinchan y pueden llegar a diámetros de varios centenares de Angstroms. Se obtienen entonces microgotas de aceite recubiertas por una monocapa de surfactante, es decir, una microdispersión líquido-líquido, llamada prudentemente dispersión transparente W/O u O/W por ciertos autores, o con otras denominaciones exóticas tales como "hidro-micela oleopática", o más prosáicamente "aceite soluble" (Hoar & Schulman, 1943). Ahora, la mayoría de los autores (Shah et al., 1977; Shinoda & Friberg, 1975; Friberg, 1971) usan el término "microemulsión" para llamar tales sistemas.

Sin embargo, otros autores argumentan que las microemulsiones son fundamentalmente diferentes de las soluciones micelares (Prince, 1975, 1977; Shah, 1974). Razonan, que cuando el tamaño de la microgota sobrepasa 100 Å, es decir es mucho mayor que la longitud del grupo L del surfactante, el interior consiste esencialmente en aceite, y que las interacciones entre grupos L del surfactante, que fueron la razón de ser de la micela, son inexistentes o despreciables. Este segundo grupo prefiere definir las microemulsiones como dispersiones de microgotas de diámetro entre 0.01 y 0.2 micrómetro, estabilizadas por una capa de surfactante.

Esta controversia tiene esencialmente un carácter semántico, pero el propósito de la argumentación es más que todo evitar que se confunda esta estructura, tanto con las micelas, como con las macroemulsiones.

Es cierto que una microemulsión no es una solución micelar corriente. El tamaño de las microgotas y los argumentos de Prince (1975) no son las únicas diferencias. Para obtener una microemulsión se requiere una concentración de surfactante considerablemente superior a la CMC, y por otra parte las proporciones de agua y aceite deben ser del mismo orden de magnitud. Finalmente, se sabe ahora que la obtención de una microemulsión exige un cierto balance hidrofílico-lipofílico del anfifilo e incluso condiciones que reducen las interacciones entre las moléculas vecinas de surfactante (Shinoda & Friberg, 1975). Ninguno de los requerimientos anteriores se aplican a una solución micelar.

En cuanto a los argumentos a favor de la estructura de microdispersión, pueden también inducir un error. A pesar de llevar incluida la palabra emulsión, una microemulsión tiene características muy diferentes de una macroemulsión. Primero, es un sistema estable desde el punto de vista termodinámico, lo que implica que se forma espontáneamente, con un descenso de energía libre. Tal proceso implicaría una tensión interfacial negativa para una emulsión. Segundo, se comporta como una fase única; es transparente y presenta interfase definida al estar en equilibrio con agua y aceite.

Los procesos de "dilución" de una microemulsión son mucho más complejos que en el caso de una macroemulsión (Biais et al., 1981; Graciaa et al., 1976; Gerbacia, 1974; Rosano & Peiser, 1969). Tercero, puede pasar del tipo microgota de agua al tipo microgota de aceite de manera continua, sin la transición macroscópica en la inversión de una macroemulsión. Se ha discutido (Salager, 1980) que no es conveniente darle la denominación O/W ó W/O a las microemulsiones, ya que se puede obtener un mismo sistema al añadir agua a una microemulsión O/W, y al añadir aceite a una microemulsión W/O, lo que es paradójico si se tiene en mente una imagen de macroemulsión pero a menor escala.

Conviene mejor visualizar las microemulsiones como sistemas complejos de gran área interfacial entre microestructuras de agua y de aceite, tales como el esquema bicontinuo (Fig. 13) propuesto por Scriven (1976, 1977). Es justamente la gran área interfacial que hace que el surfactante puede disponer de un medio adecuado para satisfacer su afinidad dual, y por lo tanto producir un sistema con energía libre inferior a aquella de las fases separadas.

Se podría, por supuesto, obtener una gran área superficial con una macroemulsión que contenga gotas extremadamente pequeñas. Sin embargo, existe una relación entre la curvatura de la interfase y el balance hidrofílico-lipofílico del surfactante. Gotas extremadamente pequeñas implicarían una alta curvatura, es decir un surfactante netamente hidrofílico o netamente lipofílico. Se sabe que en tales condiciones, no se obtienen sistemas estables. El requerimiento de un balance hidrofílico-lipofílico equilibrado exige que la estructura tenga poca curvatura. En su turno eso implica que las interacciones entre moléculas vecinas de surfactantes estén relativamente débiles. Por eso las microemulsiones son más estables en presencia de alcohol y de electrólitos, cuyo efecto es reducir estas interacciones.

Ruckenstein y Chi (1975) han mostrado, en base a argumentos termodinámicos, que en ciertas circunstancias se puede formar una microemulsión, cuando el término de entropía de mezcla domina a los demás; han hallado el radio de la estructura y mostrado que su modelo predice la inversión de fase.

Gerbacia y Rosano (1973) han demostrado la importancia del alcohol. A la luz de los recientes trabajos de Bourrel y Chambu (1982 a,b) sobre el poder solubilizante, se puede relacionar la formación de microemulsiones con la estructura del anfifilo. Es solamente ahora, que se empieza a entender la estructura y la razón de ser de las microemulsiones; por eso, muchos de los trabajos publicados antes de los años setenta, tienden a inducir al lector en error. Por sus potenciales aplicaciones, particularmente en recuperación del petróleo, estas estructuras han despertado mucho interés en los últimos años, y numerosos grupos investigan sus propiedades y sus aplicaciones.

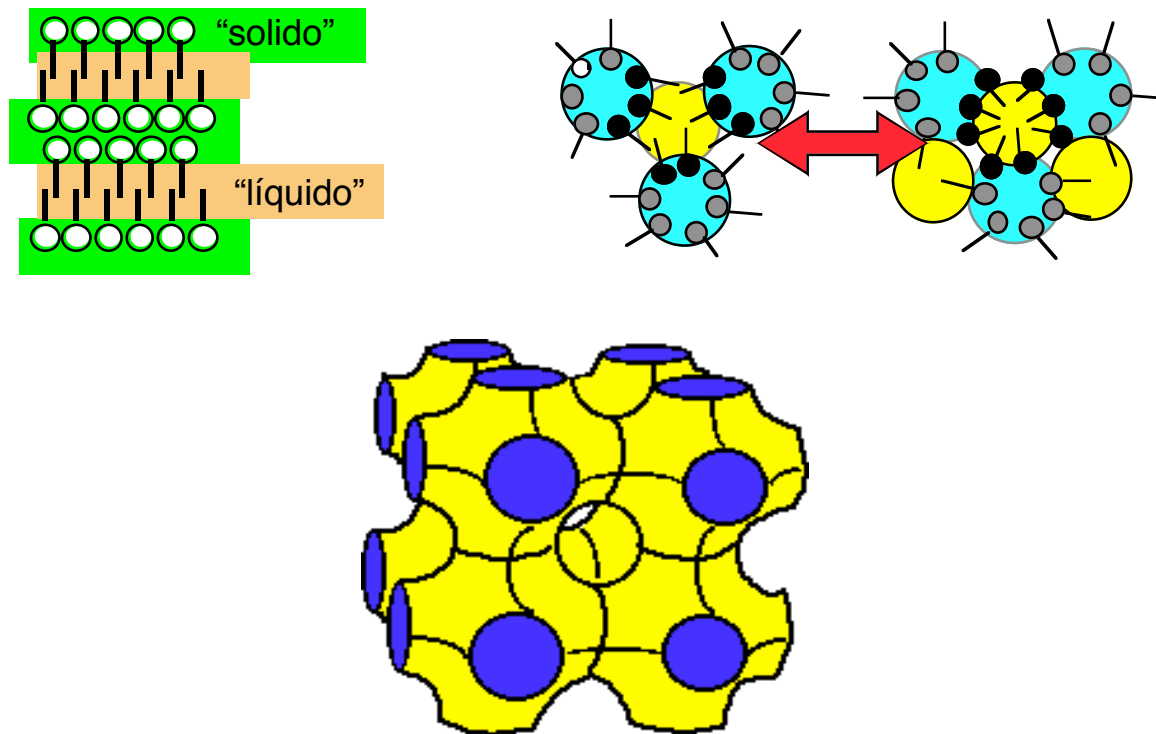


Fig. 13: Modelos de estructura para microemulsiones: Sistema lamelar, mezcla de micelas y micelas inversas, sistema bicontinuo (superficie de Schwartz).

6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

6.1. TEMPERATURA DE KRAFT (SURFACTANTES IONICOS)

Al aumentar la temperatura, la solubilidad de los surfactantes iónicos tienden a aumentar. Este aumento es relativamente lento (véase Fig. 14).

Sin embargo, a partir de una cierta temperatura, llamada temperatura de Kraft, se observa que la solubilidad aumenta muy rápidamente y puede llegar a una miscibilidad en todo el rango de composición unos pocos grados después.

Esto indica que el modo de solubilización del surfactante cambia a la temperatura de Kraft; de solubilización monomolecular, pasa a ser una solubilización micelar.

Por lo tanto la temperatura de Kraft corresponde al punto donde la solubilidad del surfactante alcanza su CMC. Debajo de la temperatura de Kraft, el surfactante no es bastante soluble para que esté en concentración suficiente como para formar micelas, y el equilibrio se hace entre una solución monomolecular y el surfactante sólido precipitado.

Ya que la temperatura de Kraft corresponde al punto de cruce de la curva de solubilidad y de la curva de CMC en función de la temperatura, depende de cualquier efecto susceptible de afectar al CMC. Así se observa que la temperatura de Kraft aumenta con la longitud del grupo lipofílico del surfactante. En cuanto al efecto de los electrólitos, es más difícil interpretar, ya que afectan tanto la CMC como la curva de solubilidad. Según el efecto que domina se produce un aumento de solubilidad (*salting-in*) que puede incluso llegar a una solubilización micelar, o una disminución de solubilidad (*salting-out*) que resulta en la precipitación de una parte del surfactante.

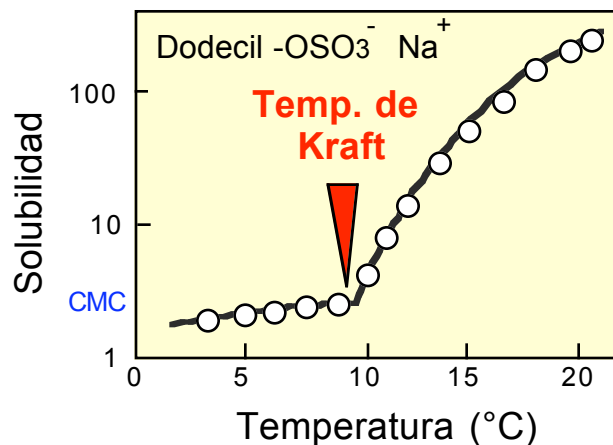


Fig. 14: Variación de la solubilidad de un surfactante en agua vs temperatura; en línea de puntillo se indica la extrapolación de la tendencia en el caso de no formarse micelas.

6.2. PUNTO DE TURBIDEZ DE LOS SURFACTANTES NOIONICOS

Al calentar progresivamente una solución de surfactante noiónico se puede observar una transición del comportamiento de fase en el llamado punto de turbidez (*cloud point*).

El experimento es muy simple; basta con aumentar lentamente (1 ó 2 °C/min) la temperatura de un tubo de ensayo que contenga una solución (por ejemplo al 1% de surfactante), y observar la transparencia de dicha solución (de preferencia con luz incidente a 90°). A cierta temperatura, llamada punto de turbidez, aparece una opalescencia. Con un poco de precauciones y comparando con un patrón, es posible determinar el punto de turbidez con una precisión de 1°C.

Si se sigue calentando encima del punto de turbidez, aparecen gotas que sedimentan y finalmente se produce una separación de fase. El punto de turbidez corresponde a la temperatura a la cual se inicia una transición de fase, separándose de la solución acuosa, una fase que contiene surfactante con un poco de agua.

El punto de turbidez es esencialmente independiente de la concentración de surfactante. Se explica este fenómeno de la manera siguiente. A medida que aumenta la temperatura, se van desolvatando las cadenas polióxido de etileno y como consecuencia se reduce la hidrofiliidad del surfactante. La CMC del surfactante disminuye y el número de agregación crece; las micelas aumentan de tamaño, y al llegar a cierto valor (centenares de Amgstrons) empiezan a interactuar con la luz, produciendo una turbidez. Si se sigue aumentando la temperatura, las micelas llegan a un tamaño suficiente (micrómetro) para que la gravedad las pueda sedimentar, produciéndose una separación de fase.

Cualquier efecto susceptible de favorecer ó desfavorecer la formación de micelas y el aumento de su tamaño tiende a afectar el punto de turbidez (véase Tabla 3). Los electrólitos disminuyen las interacciones parte hidrofílica/agua y tienden a rebajar la CMC; por lo tanto tienden a disminuir la temperatura a la cual se produce la separación de fase.

Lo mismo ocurre si la solución acuosa contiene un soluto apolar. Las moléculas de soluto (por ejemplo hidrocarburo) se solubilizan en el interior de las micelas, resultándose en una rebaja de energía libre y un aumento del tamaño de las micelas. Estos solutos favorecen también la separación de la fase polar rica en surfactante.

TABLA 3. Punto de turbidez de surfactantes noionicos.

Surfactante	Punto de Turbidez (°C)
Nonil Fenol 7.4 EO	22
Nonil Fenol 9.6 EO	60
Nonil Fenol 14 EO	92
Nonil Fenol 18 EO	110
Dodecil Fenol 9 EO	38
Dodecanol 10 EO	97
Nonil Fenol 9.6 EO (1%, 4%, 6%, 10%)	60, 59.5, 60, 62

Solución al 4% de Nonil fenol 9.6 EO saturada con un hidrocarburo.

Hidrocarburo	Punto de Turbidez (°C)
Ninguno	60
n-heptano	80
n-hexadecano	88
ciclohexano	45
Tolueno	1

Solución 0.01. M de nonil fenol 15 EO con 1.5 M de electrólito

Electrólito	Punto de Turbidez (°C)
Ninguno	100
Na Br	88
NaCl, KCl	70
1/2 Mg Cl ₂	80
1/2 Ca Cl ₂	76
1/2 Na ₂ SO ₄	27

REFERENCIAS

- ALMGREN M., & SWARUP S. [1983], *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 256.
- ANIANSSON E.A., & WALL S. [1974], *J. Phys. Chem.*, **78**, 1024.
- ANIANSSON E.A., WALL S., ALMGREN M., HOFFMAN H., KIELMAN I., ULBRICHT W., & ZANA R. [1976], *J. Phys. Chem.*, **80**, 905.
- BAUMULLER W., HOFFMAN H., ULBRICHT W., TONDRE ., & ZANA R. [1983], *J. Colloid Interface Sci.*, en prensa.
- BECHER P. [1967a], in "Non-Ionic Surfactants", M. J. Schick Ed., Cap. 15, Marcel Dekker.
- BIAIS J., BOTHOREL P., CLIN B., & LALANNE P. [1981], *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 136.
- BOSTOCK T. A., BOYLE M. H., MAC-DONALD M. P., & WOULD R. M. [1980], *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 368.
- BOURREL M., & CHAMBU C., [1982a], Paper SPE 10676, 3rd Joint SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa.
- BOURREL M., & CHAMBU C., [1982b], Presentado al Colloque Européen Récupération Assistée du Pétrole, Paris. nov.
- CAZABAT A. M., LAGUES M., LANGEVIN D., OBER R., & TAUPIN C. [1987], *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, Série B*, **287**, 25.
- CROOK E. H., FORDYCE D. B., & TREBBI G. F. [1963], *J. Phys. Chem.*, **67**, 1987.
- DANIELSSON I., FRIMAN R., & SJOBLOW J. [1982], *J. Colloid Interface Sci.*, **85**, 442.
- DATYNER A. [1978], *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 527.
- DVOLAITZKY M., GUYOT M., LAGUES M., LE PESANT J. P., OBER R., SAUTEREY C., & TAUPIN C. [1978], *J. Chem. Phys.*, **69**, 3279.
- ELWORTHY P. H., & MYSELS K. J. [1966], *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 331.
- FRIBERG S. [1971a], *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 576.
- FRIBERG S. [1971b], *Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 578.
- GERBACIA W. [1974], "Microemulsion Formation", Tesis de PhD, City University, New York.
- GERBACIA W., & ROSANO H. L. [1973], *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 242.
- GRACIAA A., LACHAISE J., MARTINEZ A., BOURREL M., & CHAMBU C. [1976], *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris Ser. B*, **282**, 547.
- HOAR T.P., & SHULMAN J.H. [1943], *Nature*, **152**, 102.
- HUFF H., Mc BAIN J. W., & BRADLEY A.P. (1951), *J. Phys. & Colloid Chem.*, **55**, 331.
- LANGE Von H., & BECK K.H. [1973], *Kolloid Z. und Z. Polymere*, **251**, 424 (alemán).
- MAC BAIN J.W. & BRADY A.P. [1943], *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2072.

- MITTAL K. L. Ed. [1977], "Micellization Solubilization and Microemulsions", 2 volúmenes, Plenum Press.
- MUKERJEE P. [1977], in "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", K. Mittal Ed., Plenum Press, **1**, 153 y **1**, 171.
- MUKERJEE P., & MYSEL S K. J. [1971], "Critical Micelle Concentration of aqueous Surfactant Systems", National Standard Ref. Data Ser., N° 36, Nat. Bureau of Standards EUA.
- MUKERJEE P., CARDINAL J. R. & DESAI N. R. [1977], in "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", K. Mittal Ed., Plenum Press, **1**, 241.
- MURRAY R. C., & HARTLEY G. S. [1935], Trans. Faraday Soc., **31**, 183.
- MYSELS K. J., & OTTER R. J. [1961], J. Colloid Sci., **16**, 474.
- MYSELS K. J., MUKERJEE P., & ABU-HAMDIYYAH M. [1963], J. Phys. Chem., **67**, 1943.
- O'CONNEL J. P., & BRUGMAN R. J. [1977], in "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", D. O. Shah y R. S. Schechter Eds., Academic Press, 339.
- PHILLIPS J. N. [1955], Trans. Faraday Soc., **51**, 561.
- PRINCE L. M. Ed. [1977], "Microemulsions: Theory and Practice", Academic Press.
- PRINCE L. M. [1975], J. Colloid Interface Sci., **52**, 182.
- ROSANO H. L., & PEISER R. C. [1969], Rev. Franc. Corps Gras, **16**, 249.
- ROSEN M. J. [1978], "Surfactants and Interfacial Phenomena", J. Wiley.
- RUCKENSTEIN E., & CHI J. C. [1975], J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **71**, 1650.
- SALAGER J. L. [1980], "Tensión Interfacial y Comportamiento Polifásico de los Sistemas: Surfactante-Agua-Hidrocarburo al Equilibrio", Trabajo de Ascenso, Informe FIRP N° 8008.
- SALAGER J. L. [1980], XXX Convención Nacional de ASOVAC, Acta Cient. Ven., **31**, Supl, 1, 203.
- SAUTEREY C., TAUPIN C., & DVOLAITSKY M. [1978], Comptes Rendus Acad. Sci. París, série C, **287**, 77.
- SCHICK M. J., Ed. [1967], "Nonionic Surfactants", Marcel Dekker.
- SCRIVEN L. E. [1976], Nature, **263**, 123.
- SCRIVEN L. E. [1977], in "Micellization, Solubilization, and Microemulsion", K. Mittal Ed., Plenum Press, 877.
- SHAH D. O. [1974], 48th Nat. Colloid Symposium, Austin, Texas, Junio.
- SHAH D. O., BANSAL V. K., CHAN K. S., & HSIEH W. C. [1977], in "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", D. O. Shah y R. S. Schechter Eds., Academic Press, 293.
- SHINODA K. [1954], J. Phys. Chem., **58**, 1136.
- SHINODA K. [1967b], J. Colloid Interface Sci., **24**, 4.
- SHINODA K., & FRIBERG S. [1975], Adv. Colloid Interface Sci., **4**, 281.
- SHINODA K., & HUTCHINSON E. [1962], J. Phys. Chem., **66**, 577.

- SHINODA K., Ed. [1967a], "Solvent Properties of Surfactants Solutions", Capítulos 1 y 2, Marcel Dekker.
- SHULMAN J. H., STOECKENIUS W., & PRINCE L. M. [1959], J. Phys. Chem., **63**, 1677.
- SINGH H. N., SWARUP S., & SALEEM S. M. [1979], J. Colloid Interface Sci., **68**, 128.
- SJOBLOM E., & FRIBERG S. [1978], J. Colloid Interface Sci., **67**, 16.
- TAUPIN C., COTTO J. P., & OBER R. [1978], J. Appl. Cryst., **11**, 613.
- TONDRE C., LANG J., & ZANA R. [1975], J. Colloid Interface Sci., **52**, 372.
- TROGUS F. [1977], Tesis de PhD, Univ. of Texas, Austin.
- VOLD M. [1950], J. Colloid Sci., **5**, 506.
- YIV S., ZANA R., ULBRICHT W., & HOFFMAN H. [1981], J. Colloid Interface Sci., **80**, 224.
- ZANA R., YIV S., STRAZIELLE C., & LIANOS P. [1981], J. Colloid Interface Sci., **80**, 208.

Título: Surfactantes en Solución Acuosa
Autor: Prof. Jean Louis Salager
Referencia: Cuaderno FIRP N° 201A
Versión # 2 (30/01/93)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadernos FIRP están destinados a docentes y estudiantes. Pueden descargarse y reproducirse solo para uso individual.

Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del editor (firp@ula.ve)

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947
e-mail : firp@ula.ve
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
<http://www.firp.ula.ve>